VII CONGRESSO
da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de
Biodiesel

Empreendedorismo e Inovação: Construindo um Futuro Competitivo para o Biodiesel

04 a 07 de novembro de 2019

Costão do Santinho Resort,
Florianópolis – SC



ANAIS

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

HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS E BIOQUEROSENE

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

SUMÁRIO

TEMÁTICA: Armazenamento, Estabilidade e Prolemas Associados……..31

Biodiesel de óleo de babaçu: avaliação da estabilidade oxidativa na presença de antioxidantes naturais e sintéticos…….....……32
Avaliação do potencial antioxidante de compostos derivados do LCC em biodiesel de óleo residual……..35
Atividade Antioxidante de derivados do Líquido da Casca da Castanha de caju no Biodiesel de Babaçu……..37
Crescimento microbiano em combustíveis diesel S10 e S500 com diferentes teores de água durante estocagem simulada…….39
Utilização da radiação ultravioleta para inativação de microrganismos em combustível diesel B10 com diferentes concentrações de enxofre e água…….…….41
Estudo cinético por calorimetria exploratória diferencial pressurizada usando método isotérmico…….……43
Efeito catalítico de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja avaliado pelos métodos Rancimat e PetroOxy……....45
Avaliação do efeito catalítico de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja por P-DSC……..47
Utilização de radiação ultravioleta na eliminação de microrganismos presentes em blendas óleo diesel/biodiesel……..……49
Potencial de degradação e identificação molecular de microorganismos isolados de blendas de óleo diesel/biodiesel, após incidência de radiação ultraviolet……..51
Estudo comparativo da estabilidade oxidativa na presença de aditivos verdes e sintéticos do Biodiesel metílico de soja…….....54
Avaliação da corrosão de aço carbono em misturas de combustíveis contendo teores crescentes de biocombustíveis…….….56
Aditivos anticongelantes para biodiesel produzidos a partir da reciclagem química de artefatos de acrílico pós-uso……...….58
Copolímeros derivados de anidrido maleico como aditivos anticongelantes para biocombustíveis…….....60
Acrylic esters copolymers as biofuels cold flow improver additives……..….62
Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel comercial utilizando aditivos fenólicos……...….64
Síntese de aditivos antioxidantes para biodiesel via modificação química de óleo de olive…….....…66
Síntese de aditivos antioxidantes derivados do óleo de oliva e do óleo de cártamo…….……68
Estudos sobre a influência de contaminantes inorgânicos no comportamento do biodiesel a 100ºC ao longo do tempo……..…70
Espectroscopia de absorção molecular na região do UV/Visível como ferramenta para

acompanhamento do estado de degradação do biodiesel……..…72
Impacto da adição de biodiesel ao óleo diesel marítimo: deterioração microbiana……...……..74
Síntese de aminas e amidas obtidas através da modificação química do biodiesel de soja com potencial utilização como aditivo Antioxidante e Biocida……..…..76
Teor de água e o limite para a biodeterioração do biodiesel durante estocagem simulada…….....78
Clioquinol: uma alternativa para o controle de fungos deteriogênicos de biodiesel.....81
Ação antimicrobiana de compostos a base de estanho em biodiesel sobre microrganismos deteriogênicos de diesel-biodiesel……83
Análise de esteróides livres e conjugados em biodiesel e misturas biodiesel/diesel……86
Ecotoxicidade da água livre de um tanque de estocagem (B10) após tratamento com biocida……...88
Antimicrobianos para uso em misturas Diesel-biodiesel. Parte 1: Testes de susceptibilidade em caldo.....90
Antimicrobianos para uso em misturas Diesel-biodiesel. Parte 2: Testes de efetividade em sistemas óleo/ água.....92
Revestimento a base de resina epóxi/TiO2 para proteção de superfícies metálicas…….94
Revestimento superfícies de aço de baixo carbono com chá verde (*Camellia sinensis)* como alternativa para a proteção contra corrosão em ambientes em contato com o diesel……....96
Avaliação da degradação do biodiesel durante armazenamento em frasco de vidro âmbar, usando técnicas de análise térmica……....98
Avaliação de antioxidantes naturais na estabilidade de biodiesel de soja……..100
Influência de contaminantes inorgânicos na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e na sua corrosividade em relação ao aço carbon……...102
Aminas aromáticas como antioxidantes para a estabilidade oxidativa de biodiesel utilizando o método PetroOxy……104
Estudo da Estabilidade Oxidativa pelo Método Rancimat do Biodiesel Aditivado com Aminas Aromáticas…….....……106
Estudo da variação mássica por corrosão do aço AISI 304 em função do tempo no processo de armazenagem do Biodiesel e Diesel S30……....108
Avaliação de antioxidantes naturais e sintéticos em estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de dendê…….…110
Variações das propriedades físico-químicas de amostras B5, B10, B15 e B20 (diesel A S10 e biodiesel de soja não conforme) em função da temperatura, umidade e tempo de estocagem em frascos âmbar de polietileno……..……....112
Estabilidade de blendas de diesel e biodiesel de soja/gordura animal em armazenamento com baixa e alta umidade……114

TEMÁTICA: Caracterização e controle de qualidade……...……116

Avaliação de propriedades físico-químicas de óleos residuais bovinos e de frangos e do biodiesel metílico e etílico obtidos por catálise básica……..….117
Cinética de degradação do biodiesel de babaçu dopado com antioxidantes por Calorimetria

Exploratória Diferencial……..119
Blendas de Biodiesel de Óleo de Babaçu e Óleo de Fritura: produção e caracterização……121
Determinação da densidade e viscosidade das misturas biodiesel de babaçu/óleo residual…….....123
Avaliação do óleo e biodiesel de soja (*Glycine max*) a partir de parâmetros físico-químicos……..125
Caracterização do biodiesel obtido a partir de oleaginosas do gênero *Citrus*……127
Extração e caracterização do óleo da borra de café residual, para produção de biodiesel……..129
Produção e caracterização de biodiesel do óleo da borra residual de café……..…131
Seletividade e simulação através de modelos matemáticos para transposição de escala na obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos em cromatografia líquida semipreparativa de alta eficiência……..133
Produção e caracterização de qualidade do biodiesel produzido a partir da polpa de coco verde……...……135
Influência da quantidade de catalisador na transesterificação de óleo de coco e peixe em função da viscosidade…….137
Avaliação da viscosidade da blenda de biodiesel de óleo de coco e de peixe……139
Influência da blenda de óleo de soja residual e óleo de mamona sobre a viscosidade do biodiesel……..141
Influência da blenda de óleo de soja residual e óleo de mamona sobre o índice de iodo do biodiesel……..143
Análise do índice de acidez da blenda de biodiesel de óleo de coco e peixe……..145
Avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel metílico derivado do óleo de Cártamo (*Carthamus tinctorius L.*)…….147
Estudo da fração lipídica da semente de Cártamo (*Carthamus tinctorius L.*) como potencial matéria-prima para produção de biodiesel……..149
Destilação simulada do óleo diesel e suas misturas BX: um método alternativo a ASTM D86……..151
Extratos de *Callisthene fasciculata* como antioxidantes para biodiesel…….153
Thermal analysis of biodiesel produced from waste cooking oil (WCO)……...155
Desenvolvimento de método de cromatografia líquida para identificação e quantificação simultânea dos principais produtos da transesterificação de óleo de soja……..157
Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação térmica do biodiesel de moringa……...159
Determinação de antioxidantes (Alfatocoferol, BHT e TBHQ) em amostras de biodiesel e avaliação de oxidação acelerada…….161
Validação e aplicação da técnica de cromatografia gasosa com coluna curta e fator resposta para a análise de biodiesel de diferentes matérias primas……...163
Otimização de uma metodologia analítica para a determinação dos produtos da esterificação do glicerol com ácido acético……...…165
Metodologias cromatográficas para a identificação de triacilglicerídeos interesterificados utilizados na produção de biodiesel……167
Utilização da fibra de coco para redução do teor de água na produção do biodísel……169
Caracterização química e energética da semente do pinhão-manso após dois anos em

estoque……171
Calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada no estudo da temperatura de congelamento de misturas de ésteres leves de óleo de amêndoa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) com o querosene de aviação fossil……173
Obtenção de resina alquídica utilizando glicerol e retalhos de tecido de poliéster……175
Tratamento de óleo residual com borra de café para a produção de biodiesel……..…177
Viscosidade de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão……...179
Índice de acidez de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão……...181
Ponto de fulgor de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão……...…183
Poder calorífico de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão……...185
Scale up of semipreparative liquid chromatography in isolating acylglycerol-rich fractions……...187
Biodiesel como indicador de adulteração de gasolinas……...189
Caracterização físico-química do óleo de níger (*Guizotia abyssinica*) proveniente de extração mecânica……..…191
Validação de método alternativo para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)……..…193
Densidade de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão……...195
Caracterização físico-química do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) visando à viabilidade na produção de biodiesel……197
Avaliação do potencial do azeite de dendê para fazer biodiesel com diferentes proporções de metilato de potássio……..…199
Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de Murumuru (*Astrocaryum farinosum*)……...201
Caracterização físico-química do óleo de açaí (*Euterpe oleracea*)……....203
Caracterização físico-química do Biodiesel de Óleo de Buriti……...205
Determinação da precisão intermediária do ensaio de teor de éster conforme a norma EN 14103……...207
Controle de qualidade de óleo diesel S500 B10……209
Controle de qualidade de óleo diesel S10 B10……...211
Controle de qualidade de óleo diesel S500 B8……...213
Controle de qualidade de óleo diesel S10 B8……215
Controle de qualidade de óleo diesel S500 B7……...217
Controle de qualidade de óleo diesel S10 B7……..…219
Controle de qualidade de óleo diesel S500 B6……...221
Controle de qualidade de óleo diesel S10 B6……..…223
Controle da qualidade do biodiesel utilizado para a mistura B8……225
Controle da qualidade do biodiesel utilizado para a mistura B7……227
Controle da qualidade do biodiesel utilizado para a mistura B6……229
Determinação da precisão intermediária do ensaio de índice de acidez conforme a norma ASTM D664……231

Determinação da precisão intermediária do ensaio de glicerol livre e total conforme a norma ASTM D6……233
Quantificação de biodiesel em amostras comerciais de B10 por cromatografia de fase gasosa……..235
Purificação de biodiesel metílico de soja através da filtração por membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim.....237
Determinação de cálcio em Biodiesel por voltametria usando microemulsão como preparação da amostra.....239
Análise de Glicerol no monitoramento da reação de transesterificação do óleo de babaçu em biodiesel.....241
Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação de sódio em biodiesel.....244

TEMÁTICA: Coprodutos e bioprodutos……246

Tratamento da água residual do processo de produção de Biodiesel por fotocatálise heterogênea…….247
Avaliação do potencial adsorvente e calorífico da fibra do coco verde, além da extração de óleo da polpa do coco verde para produção de biodiesel…….....249
Utilização da borra de café como matéria-prima e filtro para resíduos da produção de biodiesel……..251
Modificação química do biodiesel etílico de soja para obtenção de aditivo lubrificante antidesgaste e de extrema pressão……...253
Obtenção de aditivo antioxidante para biodiesel a partir da fração lipídica da semente de Seringueira (*Hevea brasiliensis*)…….…255
Utilização de óleos residuais derivados da soja para produção de aditivo antioxidante para biodiesel……..257
Síntese e avaliação da atividade antioxidante de um composto fenólico alquilado compatível ao biodiesel…….…259
Utilização de biodiesel metílico para produção de biolubrificantes fenólicos……261
Utilização de biodiesel metílico para produção de biolubrificantes aromáticos…….263
Modificação química de biodiesel etílico para obtenção de novos produtos industriais: lubrificantes sólidos……265
Síntese de aditivos antioxidantes derivados de ácidos graxos livres dos óleos de soja e de seringueira……...267
Produção de aditivo antioxidante para biodiesel a partir ésteres graxos da semente de cártamo (*Carthamus tinctorius L.)*……269
Caracterização bioquímica da enzima β-glicosidase produzida por *Aspergillus tubingensis* AN1257 em fermentação em estado sólido (FES) utilizando palha de milho como fonte de carbono……...……....271
Conversão de glicerol bruto em etanol……...273

Utilização da glicerina bruta, oriunda da produção de biodiesel, como potencial matéria-prima para a produção de etanol, com análise da eficiência da fibra de coco, como possível purificador da glicerina bruta……..……275
Complexos Clorados de Antimônio como Catalisadores Alternativos para a Obtenção de Acetais de Glicerol……..277
Uso de complexos organoestânicos em glicerólise de triacilglicerídeos do óleo de soja…….....279
Coproduto do Crambe na ensilagem do capim-elefante aumenta os teores de matéria seca e favorece a fermentação……...282
Farelo de crambe na ensilagem do capim-elefante: menores perdas fermentativas e maior qualidade das silagens produzidas……..285
Silagens de cana-de-açúcar adicionadas de farelo de crambe…….287
Produção de etanol e população de leveduras em silagens de cana-de-açúcar adicionadas de torta de macaúba…….289
Treatment of waste cooking oil using alternative adsorbent - Sugarcange bagasse fly ash……...291
Avaliação do potencial adsorvente de cascas de arroz in natura no tratamento de óleo residual……293
Utilização do sabugo de milho carbonizado como adsorvente de ácidos graxo livres de óleo residual de fritura……295
Co-produtos da produção do biodiesel aplicados na geração de biogás em bioreatores de fluxo continuo……...297
Aproveitamento biotecnológico do glicerol proveniente da produção de biodiesel na geração de biometano e 1,3-propanodiol……..299
Co-digestão anaeróbia do glicerol bruto da produção do biodiesel sob condições termofílicas
Aplicação de nanopartículas de Fe3O4 como aditivo economicamente sustentável na biodigestão do glicerol bruto da fabricação do biodiesel……301
Aplicação de nanopartículas de Fe3O4 como aditivo economicamente sustentável na biodigestão do glicerol bruto da fabricação do biodiesel.....303
Análise do potencial energético e determinação do poder calorífico dos resíduos da amêndoa (*Terminalia catappa Linn*).....305
Análises imediata e elementar dos resíduos da amêndoa (*Terminalia catappa Linn*)……307
Potencial energético do coproduto do abacate: tegumento e amêndoa……...309
Caracterização físico-química do coproduto do biodiesel da polpa do abacate: endocarpo e tegumento……311
Produção e análise do *syngas* a partir do sabugo de Milho……....313
Potencial energético do biocarvão de pirólise a partir da borra de café…….315
Caracterização do óleo obtido a partir de pirólise de resíduos Plásticos……....317
Estudo das rotas de síntese para a produção de monoéteres alquílicos de glycerol……....319
Produção de aditivos à base de éteres do glicerol para melhoria de propriedades de fluxo a frio……...321
Síntese de cetais e acetais de glicerol através do uso de CO2 como catalisador ácido comutável……323
Obtenção de resina alquídica utilizando glicerol e ácido tereftálico derivado de retalhos de tecidos de poliéster……..325

Obtenção de lubrificante utilizando glicerol e retalho de poliamida……..327
Obtenção de resina alquídica utilizando glicerol e retalhos de tecido de poliéster……..…329
Uso do extrato da torta de crambe na germinação de sementes……...…331
Aplicação foliar de bioproduto da torta de Canola em alface…….333
Valorização de co-produto da cadeia do biodiesel: Extração de peroxidase da casca da soja……..335
Obtenção de nanofibras de celulose como coproduto da cadeia produtiva de dendê: avaliação cinética e morfológica…….337
Utilização do glicerol para a produção de monododecil-éter de glicerol via catálise heterogênea…….339
Esterificação do glicerol advindo da produção do biodiesel com ácido oleico usando carbono mesoporoso funcionalizado com –SO3H como catalisador……...….341
Avaliação das propriedades físico-químicas da glicerina proveniente da produção de biodiesel e o efeito na obtenção de derivados……....343
Produção de biogás a partir do efluente da extração do óleo de palma (*POME*)……...345
Estudo cinético de síntese de alcoóis graxos por hidrogenação de ésteres e ácidos graxos de palma usando Re/TiO2……347
Obtenção de alcoóis graxos através de hidrogenação de ésteres de palma usando catalisador de Re-10%Nb2O5/Al2O3……...349
Estimação de parâmetros cinéticos da hidrogenação de ésteres de soja catalisado por ReNb2O5……351
Produção de aminas antioxidantes por modificação de ésteres metílicos de ácidos graxos de canola na presença de aminas primárias…….353
Potencial de valorização energética do glicerol por meio da co-combustão com carvão mineral e biomassa no sul do Brasil…….355
Rota alternativa para produção de mono e diglicerídeos a partir do óleo de Milho……...358
Estudo do potencial da torta de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) como fertilizante para o cultivo de orquídea……..360
Obtenção do solketal através da reação de cetalização do glicerol utilizando catalisadores à base de nióbio suportados em argilominerais…….362
Avaliação da modelagem de um biorreator real utilizado para obtenção de etanol a partir de glicerol bruto……...364
Modification on ricinoleic acid towards new biolubricants……....366
Produção de ácido cítrico por fungos filamentosos a partir de glicerina bruta, coproduto do biodiesel……..368
Seleção de bactérias para produção de ácidos orgânicos a partir de glicerina bruta……..370
Aproveitamento de coproduto do biodiesel por biotransformação…….373
Estudos de obtenção de ésteres polihidroxilados visando agregação de valor aos coprodutos da indústria de biodiesel.....375
Lovastatin production from *Aspergillus terreus* cultivation on cottonseed and jatropha cake substrates…….377
Simulação computacional da produção de Solketal em uma coluna de destilação reativa utilizando glicerina de plantas de biodiesel.....379
Avaliação da suplementação de alcalinidade na codigestão de lixiviado de aterro industrial e glicerina em biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado……381

Potencial de utilização da glicerina bruta em pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto……..…383
Produção de biogás através da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glycerol……385
Estudo da modificação por transesterificação e epoxidação do óleo vegetal residual visando o uso como biolubrificante…….387
Aplicação de catalisadores à base de estanho (V) na conversão de gicerol em insumos químicos de valor agregado.....389

TEMÁTICA: Hidrocarbonetos Renováveis e Bioquerosene……..391

Potencial do bió-óleo da biomassa da cana energia para a produção de hidrocarbonetos……...…392
Avaliação Do Óleo Da Semente Da Piaçava (*Attalea Funifera Martius)* Para Produção De Hidrocarbonetos Renováveis……..394
Avaliação de bio-óleo e gases não-condensáveis obtidos da pirólise da borra ácida do óleo de soja……..396
Produção de hidrocarbonetos através do hidroprocessamento do óleo e éster metílico utilizando catalisadores de níquel suportado em alumina e nióbia…….398
Produção de hidrocarbonetos através do hidroprocessamento do éster metílico e ácidos graxos utilizando zeólitas Beta e HY……..400
Síntese e aplicação de zeólitas hierárquicas na produção de hidrocarbonetos a partir de etanol: estudo estatístico…….402
Estudo Termogravimétrico do Óleo e Biodiesel de Babaçu (*Orbygnia phalerata*) com Pd/C para Produção de Hidrocarbonetos Renováveis……..404
Hidrocarbonetos renováveis obtidos por meio da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba utilizando materiais mesoporosos……...…406
Identificação dos Impactos Ambientais de uma Planta Piloto Descentralizada de Combustíveis Sintéticos de Aviação……..408
Avaliação do ponto de congelamento de misturas de ésteres leves de óleo de palmiste (*Elaeis guineensis*) com o querosene de aviação mineral através de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....411
Uso dos coprodutos para produção de Bioquerosene de Aviação……..413
Certificação de novos querosenes de aviação: regulação e desafios……..415
Crescimento do fungo *Hormoconis resinae* (F087) *(Jet fuel fungus): comportamento na presença de bioquerosene*……...417
Comparação composicional e físico-química de uma biogasolina oriunda do craqueamento térmico catalítico de óleo de fritura com uma gasolina tipo c (gasolina comum)……..420
Estudo da variação de matérias primas no processo de craqueamento térmico……..422
Aspectos cinéticos e termodinâmicos da produção de levulinato de etila a partir da esterificação etílica supercrítica do ácido levulínico……..424

Produção de biodiesel por pirólise catalítica de óleo de mamona usando aluminas e sílicas……..426
Produção de biocombustível a partir de macrófita aquática……...428
Avaliação do processo de pirólise para obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir dos resíduos do açaí (*Euterpe oleracea* M.)……..430
Síntese de hidrocarbonetos renováveis a partir da polpa da Macaúba……433
Microalgas como matéria prima para a produção de compostos lipídicos precursores de combustíveis verdes……435
Pirólise da microalga *Nannochloropsis oculata* para a produção de diesel verde……..438
Variações das propriedades físico-químicas de amostras B5, B10, B15 e B20 (diesel S10 e biodiesel de soja) em função da temperatura, umidade e tempo de estocagem……..…440

TEMÁTICA: Matérias-primas…….442

Crescimento e desenvolvimento de genótipos de macaúba cultivados nos tabuleiros Litorâneos do Piauí.....443
Crescimento e desenvolvimento de genótipos de macaúba no Cariri Cearense.....445
Avaliação da atividade fotocatalítica do TiO2 na esterificação de ácidos graxos de óleos residuais para a produção de biodiesel.....447
Avaliação da tolerância de dois acessos de *Jatropha curcas* L. ao estresse térmico.....449
Analise da fluorescência da clorofila *a* (OJIP) como ferramenta de seleção fisiológica de plantas de pinhão manso tolerantes a seca.....451
Obtenção de lipídeos por meio de Microalgas.....453
Avaliação de genótipos de canola na região do Cerrado.....455
Biofertilizantes de microalgas: Desafios para uma produção competitiva e sustentável.....457
Estimativa de parâmetros genéticos de pinhão-manso para produção de biodiesel via REML/BLUP.....459
Diversidade genética entre genótipos de cártamo com base em análise multivariada.....461
Análise de trilha para produtividade de óleo em genótipos de cártamo.....463
Biodiesel de óleo vegetal de mamona: uma revisão.....465
Análise do perfil químico de óleos vegetais em processos de fritura por imersão.....467
Tropicalização da canola no Sul de Minas.....469
Desempenho agronômico de híbridos de canola cultivados em Minas Gerais.....471
Extração mecânica de óleo de chia (*Salvia hispanica* L.), desacidificação por extração líquido-líquido e produção de biodiesel.....473
Separação da gordura do efluente de um laticínio e produção de biodiesel.....475
Quantificação do teor de lipídeos em diferentes lotes de microalgas através de dois métodos de extração.....477
Avaliação do rendimento de lipídeos extraídos de microalgas em diferentes tempos de homogeneização da biomassa e sob ação de alterações físico-químicas.....479
Influência das enzimas celulase e protease na extração de óleo de girassol.....481
Avaliação da produtividade de alguns cultivares de *Brassica napus* nas condições da Ucrânia para a produção de biodiesel.....483
Desempenho agronômico de híbridos de canola no Campo das Vertentes, MG.....485

Modelo Sigmoidal de Boltzmann na descrição do crescimento da planta de mamoneira BRS Energia.....487
Avaliação da estabilidade oxidativa e do poder calorífico superior do óleo de sementes de piaçava (*Attalea funifera* Martius).....489
Seleção simultânea em progênies de macaúba baseada na performance agronômica, estabilidade e adaptabilidade.....491
Estimativas De Parâmetros Genéticos Em Famílias Segregantes De Macaúba.....493
Estimativas de Parâmetros Genéticos em genótipos de Canola na Região do Cerrado.....495
Produtividade de canola no Sul de Minas Gerais.....497
Estudo comparativo entre extração de óleo de cártamo *(Carthamus Tinctorius L.*) por soxhlet e ultrassom como matéria prima para a produção de biodiesel.....499
Estudo comparativo entre extração de óleo de cártamo por soxhlet e ultrassom como matéria prima para a produção de biodiesel.....501
Microalga para produção de PUFA e biodiesel.....503
Biodiesel de microalga: *Chaetoceros muelleri*.....505
Biodiesel de microalga: *Chlamydomonas sagittula*.....507
Microalga de esgoto para produção de biodiesel.....509
Biodiesel de microalga: *Nannochloropsis oculata*.....511
Scenedesmus acuminatus e *Westella botryoides* como fontes graxas para produção de biodiesel.....513
Transesterificação direta e caracterização do perfil de FAME das microalgas.....515
Identificação dos picos de FAME da microalga *Muriella decolor* por correlação do tempo de retenção relativo ao éster metílico do ácido esteárico.....517
Chlorella minutissima como fonte de matéria prima graxa para produção de biodiesel.....519
Estimativas de parâmetros genéticos em macaúba via modelos mistos REML/BLUP.....521
Potencial para produção de biodiesel de algas verdes da ordem *Chlorellales* cultivadas em meio de baixo custo.....523
Utilização da borra de café como matéria-prima para resíduos da produção de biodiesel.....526
Respostas fisiológicas de acessos de pinhão manso em duas condições de cultivo.....528
Análise de trilha para produtividade de grãos em canola no Cerrado.....530
Diversidade genética entre genótipos de macaúba com base em marcadores moleculares.....532
Potencial produtivo de genótipos de macaúba nos primeiros anos de produção.....534
Seleção genômica no melhoramento do pinhão-manso: precisão do modelo entre safras.....536
Biomorfología del fruto y características del aceite de pulpa de coco Mbokayá con potencial para la producción de biodiesel en Paraguay.....539
Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel.....541
Eficiência de extração e determinação de acidez de óleo de polpa de macaúba em processo aquoso.....543
Acurácia e eficiência da seleção genômica para ganhos na produtividade de grãos em pinhão-manso.....545
Seleção genômica para ganhos na produtividade de grãos em pinhão-manso.....547
Fortalecimento do Biodiesel Através do Uso do Óleo de Girassol.....549
Extração e caracterização físico-química do óleo da semente de mamão (*Carioca Papaya L.*) obtido através de solvente orgânico.....551

Efeito da *Moringa oleífera* Lam. na floculação de microalgas.....553
Matrizes energéticas nativas e introduzidas no Brasil para produção de biodiesel.....555
Biodiesel de Cártamo: Por um Sertão Verde e Produtivo……...558
Influência da adubação nitrogenada na anatomia vascular de cártamoPlant Development and Seed/Oil Productivity in Safflower under Water Stress……..560
Plant Development and Seed/Oil Productivity in Safflower under Water Stress.....562
Produtividade de sementes e teor de óleo de C*arthamus tinctorius*L. cultivado no Semiárido Nordestino.....564
Matrizes vegetais potenciais para a produção de biodiesel no Norte-Nordeste.....566
Bioprospecção de microalgas e avaliação de crescimento de *Chlorella* sp., microalga nativa da região litorânea tropical……..568
Seleção de genótipos de pinhão-manso para produção de biodiesel.....570
Diversidade genética entre genótipos de pinhão-manso com base em marcadores moleculares.....572
Extração, por diferentes técnicas, do óleo da semente de mamão (Carioca Papaya L.): uma fonte alternativa na produção de biodiesel.....574
Caracterização físico-química do óleo de nim (Azadirachta indica A. Juss).....576
Estresse hídrico afeta a produtividade de grãos e óleo de girassol.....578
Acúmulo de matéria seca e rendimento da canola em ambientes com excesso hídrico periódico.....580
Produtividade da canola sobressemeada a soja.....582
Teor e rendimento em óleo de genótipos de canola em solo com e sem drenagem do excesso hídrico.....584
Determinação da biometria, análise de umidade e material volátil de sementes de pinhão-bravo (*Jatropha mollissima* (Pohl) Baill) e seu desenvolvimento inicial.....586
Caracterização da biometria, teor de umidade e extração de compostos voláteis de sementes de pinhão de purga (*Jatropha ribifolia* (Pohl) Baill.).....588
Crescimento inicial de pinhão manso cultivadas em solo arenoso na Costa do Descobrimento-BA.....590
Características Agronômicas de três cultivares desoja nas condições edafoclimáticas da região Extremo Sul da Bahia.....592
Acúmulo de matéria seca de diferentes cultivares de soja na região Extremo Sul da Bahia……...594
Índices fisiológicos de diferentes cultivares de soja na região Extremo Sul da Bahia.....596
Fenologia de diferentes cultivares de soja na região extremo Sul da Bahia.....598
Índice de área foliar de diferentes cultivares de soja na região Extremo Sul da Bahia.....600
Otimização Multivariada da Produção de Biodiesel por Rota Etílica.....602
Inoculação com *Azospirillum brasilense* na germinação e vigor de sementes de soja.....604
Germinação e vigor de sementes de soja inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*.....606
Teste de envelhecimento acelerado em sementes de crambe……608
Retardamento da secagem na qualidade fisiológica de sementes de soja.....610
Osmotic adjustment of *Glycine max* plants during water stress acclimation.....612
Screening of soybean genotypes with elevated drought tolerance…….614
Estimativa de diversidade genética entre genótipos da macaúba por meio de análise multivariada.....616
Fertilizantes foliares com potencial para indução de resistência no desenvolvimento do crambe.....618
Avaliação de macronutrientes na parte aérea da chia sob doses de calcário…….……620
Teor de micronutrientes da chia em função de doses de calcário.....622
Matéria seca de plântula de chia sob o manejo da calagem.....624

Teor de óleo de chia em função de épocas de semeadura e doses de fósforo no segundo ano agrícola.....626
Índice de velocidade de emergência de sementes de chia em função de épocas de semeadura e doses de fósforo.....628
Teor de macronutrientes na cultura da chia em função do manejo de adubação.....630
Influência da adubação no teor de micronutrientes da chia.....632
Teor de óleo da chia em função de doses de nitrogênio……634
Doses de nitrogênio na produtividade da cultura da chia……...636
Redução da perda de rendimento de óleo de canola cultivada em solo com excesso hídrico drenado.....638
Accumulation of photosynthetic pigments in oleaginous crops under water deprivation.....640
Water demand of *Vigna unguiculata* plants under drought in soils from Piauí state.....642
Babaçu: do biocombustível às comunidades tradicionais.....645
Potencialidades do Tucumã e Inajá para a produção de Biocombustíveis.....647
Uso de soluções saturadas no teste de envelhecimento acelerado em sementes de crambe...649
Germinação e vigor de sementes de algodão sob estresse salino……...…651
Estresse térmico pós-colheita e a qualidade fisiológica de sementes de soja.....653
Qualidade fisiológica e sanitária de cultivares de soja.....655
Influência de diferentes regimes de cultivo na produção de biomassa da microalga.....657
Desenvolvimento de fotobiorreatores tipo *Flat Panel* para o cultivo superintensivo de microalgas.....659
Estudo da transferência de CO2 por borbulhamento para o cultivo de microalgas em laboratório.....661
Sementes de algodão deslintadas com ácido sulfúrico concentrado.....664
Potencial produtivo de variedades de algodão colorido (*Gossypium hirsutum* l.).....666
Evolução do número de frutos do algodoeiro submetidos a diferentes espaçamentos e densidades.....668
Deslintamento de sementes de algodão por via química e sua influência na quantidade e qualidade do oleo……670
Potencial de produção de biodiesel por *Chlorella fusca* LEB 111 cultivada em água do mar.....672
Condicionamento fisiológico em sementes de soja na tolerância ao estresse salino durante a germinação.....674
Temperatura e luz na germinação e vigor de sementes de *Crambe abyssinica* Hochst.....676
Efeito do estresse salino na germinação de sementes de girasol……678
Germinação de sementes de soja submetidas ao estresse salino……680
Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de algodão.....682
Condutividade elétrica em sementes de soja para estimativa da qualidade fisiológica.....684
Teste de condutividade elétrica em função da quantidade……..686
Qualidade de sementes de crambe (*Crambe abyssinica* Hostch) submetidas a diferentes métodos de secagem.....688
Métodos de secagem na qualidade do óleo de crambe (*Crambe abyssinica* Hostch).....690
Matérias-primas para a produção de biodiesel no Rio Grande do Sul: uma revisão.....692
Biodiesel de óleo vegetal de farelo de arroz: Uma Revisão……..694
Avaliação da produção do *Crambe abyssinica Hochst* em diferentes dosagens de adubação Orgânica……696
Avaliação morfológica e do teor de óleo da semente de cártamo (Carthamus tinctoruis L.).....698
Selection of cowpea genotypes with elevated potential to grown under water restriction.....700

Screening of promising cowpea genotypes with elevated performance to cultivate in a semiarid region.....703
Agua De Producción De Petróleo Para Irrigación De Soya: Características Fenológicas y Productividad.....705
Extração e caracterização do óleo de microalgas para futuras aplicações na produção de biodiesel e outras aplicações no mercado.....707
Avaliação do efeito das condições de armazenamento de frutos, no processo de extração de sementes de macaúba.....709
Rendimento de óleo em *Amaranthus* spp. em diferentes manejos de adubação.....711
Potencial do nabo forrageiro para a produção de biodiesel.....713
Condutividade hidráulica de raízes em mudas de Pinhão-manso, cultivadas sob déficit hídrico ou irrigação.....715
Padronização de método psicrométrico para monitoramento contínuo de potencial hídrico em plantas jovens de Pinhão-manso.....717
Avaliação ponto de fluidez e da viscosidade de biodieseis metílicos derivados de óleos e gorduras.....719
Estudo da influência da qualidade da matéria prima no processo de obtenção de biocombustíveis.....721
Obtenção de óleo de microalga *Muriella decolor* por extração sequencial com CO2 supercrítico e cossolvente.....723
Extração de óleo do gérmen de milho usando propano pressurizado.....725
Extração de óleo do gérmen de milho usando scCO2+cossolventes.....727
Potencial da canola para a produção de biodiesel.....729
Estudo do potencial do óleo de Nim (*Azadirachta Indica* A. Juss) como matéria-prima para produção de Ésteres Metílicos.....731
Verificação da potencialidade da biomassa da microalga *Scenedesmus* sp. para produção de biodiesel.....733
A presença de aeração e sua relação no rendimento de biomassa e lipídeos no cultivo da microalga *Scenedesmus* sp.....735
Produção de biodiesel a partir da palmeira nativa do cerrado (Syagrus flexuosa).....737
Pachira aquatica Aubl and Magonia pubescens A St-Hil as fatty acid source: physical-chemical properties of crude oils, methyl-esters and bio-oils.....739
Áreas de maior potencial para a expansão da produção de canola no Brasil.....741
Análise morfológica e teor de óleo de sementes de crambe e girasol.....743
Crescimento e produtividade de girassol (*Helianthus annuus*) com diferentes doses de adubo orgânico.....745
Caracterização Morfológica das Sementes de Níger (*Guizotia abyssinica*) e Canola *(Brassica napus L. var oleífera)*.....747
Caracterização do óleo de Moringa Oleífera lam. como fonte de matéria prima para produção de biodiesel e possível utilização da torta como coproduto.....749
Caracterização físico-química de Óleo de Andiroba (*Carapa guianense*).....751
Potencialidade do óleo de coco (*Cocos Nucifera* L.) para produção de biodiesel.....753
Eficiência de extração mecânica de grãos de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) em diferentes passagens na extratora.....755
Caracterização físico-química do Biodiesel de óleo de coco-da-baía (*Cocos nucifera L).*.....757
Uso do Método Scrum na otimização operacional, no desenvolvimento de protótipo para cultivo de microalgas.....759
Deslintamento com ácido sulfúrico concentrado e seus efeitos sobre a qualidade de sementes de algodão.....761
Produtividade do algodoeiro em diferentes arranjos populacionais.....763

Determinação da eficiência do deslintamento de sementes de algodão por análise de imagens.....765
Diâmetro de estipe do dendezeiro sob diferentes fatores de disponibilidade de água no solo.....767
Diâmetro de copa do dendezeiro sob diferentes fatores de disponibilidade de água no solo.....769
Altura de plantas do dendezeiro sob diferentes fatores de disponibilidade de água no solo.....771
Produção de biomassa de *Tetradesmus obliquus* através de cultivo heterotrófico.....773
Obtenção de extratos lipídicos da microalga *Muriella decolor* em diferentes solventes e a conversão desses em ésteres metílicos de ácidos graxos.....775
Rendimento de extração da microalga *Choricystis minor* var. *minor* utilizando gases pressurizados com e sem adição de cossolventes (etanol e hexano).....777
Acutodesmus obliquus como matéria-prima oleaginosa para produção de biodiesel.....780
Cinética de secagem de sementes de canola.....782
Qualidade fisiológica durante o armazenamento de sementes de algodão repassadas na mesa densimétrica.....784
Biologia Sintética para Biodiesel: Oportunidades tecnológicas.....786
Otimização do processo de extração de óleo a partir da semente de *Crambe abyssinica Hochst* para produção de biodiesel.....788
Plasticidade de componentes do rendimento de grãos em canola.....790
Desempenho de híbridos de canola no centro sul do Estado do Paraná.....792
Hidrólise catalítica do óleo de soja sobre sólidos ácidos.....794
Análise da qualidade fisiológica de sementes de *Moringa oleífera* Lam. Submetidas à deterioração controlada…….....796
Métodos de hidratação para avaliação da qualidade fisiológica de sementes de soja……798
Desempenho de sementes de soja: influência do vigor de sementes.....800
Densidades de plantio na qualidade de sementes de canola.....802
Germinação e vigor de sementes de canola produzidas com diferentes doses de nitrogênio e enxofre.....804
Avaliação do efeito das condições de cultivo na produção de biomassa e lipídeos da diatomácea *HALAMPHORA coffeaeformis*.....806
Produtividade da canola em função de doses de nitrogênio e enxofre.....809
Germinação de sementes de cártamo: influência da luz e temperaturas.....811
Subsídios para tolerância à seca: mudanças fotoquímicas em plantas de pinhão-manso.....813
Diversidade genética em genótipos de *Jatropha curcas* submetidos ao deficit hídrico.....815
Anatomia do xilema foliar em diferentes genótipos de *Jatropha curcas* L. sob déficit hídrico.....817
Pesquisas com *Jatropha curcas* L. na Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC, Ilhéus, Bahia, Brasil.....819
Utilização da argila e biomassa da casca de banana como adsorventes pararedução do índice de acidez do óleo de fritura residual visando a produção de biodiesel.....821
Evolução da Incidência de Mofo Branco em diferentes híbridos de canola.....823
Acúmulo térmico de híbridos de canola em duas épocas de semeadura.....825
Cultivo da microalga *Scenedesmus* sp. em diferentes variáveis de cultivo, para extração e quantificação de lipídeos.....827
Cultivo de microalgas em pequena escala visando otimização para aumento de biomassa e produção de lipídeos.....829
Solventes alternativos para desacidificação do óleo de polpa de Macaúba por extração

líquido-líquido para produção de biodiesel.....831
Reesterificação de Óleo Ácido de Macaúba Visando a Produção de Biodiesel…….833
Óleo da semente de tomate como fonte potencial para produção de biodiesel……...835
Produção de Biodiesel com *Moringa oleífera* no Laboratório G-Óleo da UFLA.....837

TEMÁTICA: Políticas públicas e desenvolvimento sustentável……...839

Programa para Desenvolvimento em Energias Renováveis da Rede Federal das Instituições de Ensino da Região Sul……..840
Programa para Desenvolvimento em Energias Renováveis da Rede Federal dos Institutos Federais de Ensino dos Estados do Rio de Janeiro e de São Paulo, ofertas de cursos relacionados a matriz de Biodiesel……..842
Programa para Desenvolvimento em Energias Renováveis da Rede Federal dos Institutos Federais de Ensino da Região Nordeste……..844
Biofertilizantes e Entraves na Legislação Brasileira……...846
O estudo da evolução de pesquisa em biodiesel no Brasil……..848
Políticas Públicas do Biodiesel no Brasil: uma análise em sua cadeia produtiva…….....850
Dinâmicas do mercado de biodiesel no Brasil: Uma análise estratégica do Marco Regulatório na visão das Usinas com Selo Combustível Social…….852
Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Energias Renováveis e Biocombustíveis: o biodiesel como destaque na Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (2016-2022)…….854
Evolução da produtividade científica em biodiesel no Brasil de 2005 a 2019……...856
Implantação do Campo Experimental “Expedito Parente” no Extremo Sul da Bahia……857
Análise de rejeitos da produção de biodiesel da microalga *Nannochloropsis oculata*…..….859
Panorama Nacional do Bioquerosene de Aviação (BioQAV)……....861
Comparação entre estimativas da emissão de gases de efeito estufa na produção de biodiesel no Brasil……..863
Estudo de caso: parceria entre usinas produtoras de biodiesel e empresa produtora de macaúba *(Acrocomia aculeata)* no âmbito do Selo Combustível Social……...865
Sistema silvipastoril como opção de desenvolvimento econômico sustentável para produção de biodiesel no Vale do Paraíba: protagonismo da palmeira macaúba……...867
As políticas de consumo obrigatório de biocombustíveis dos Estados Unidos e União Europeia e os impactos para o biodiesel……..…869
Cenários de ampliação da demanda de biodiesel e processamento de soja no Brasil……871
O Big push da palma de óleo na Amazônia brasileira: trabalho decente como modelo de negócio sustentável…….873
Tendências tecnológicas e de exportação de óleo bruto de babaçu……875
Projeção do óleo de palma na produção de biodiesel no marco regulatório B15 em 2023 e o entrante programa do RenovaBio……...…877
Contribuição dos combustíveis sustentáveis de aviação no alinhamento de políticas

públicas……...879
Potencial de Obtenção de Óleo de Macaúba em Áreas de Reserva Legal Recuperadas Com Palmeiras Macaúba (*Acrocomia aculeata*) no Vale do Jequitinhonha……...881
LCA of macauba production system: a potential perennial energy crop……....883
A Política Nacional de Biocombustiveis (RenovaBIO): Uma Compa.....885
Programa de Produção Sustentável da Palma de Óleo no Brasil - Avanços e Desafios.....887
Panorama da participação da Agricultura Familiar no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel –PNPB.....889

TEMÁTICA: Produção de Biodiesel……891

Avaliação do rendimento da transesterificação de triacilglicerídeos para a produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos a base de sílica rejeito, KF e óxido de ferro magnético……....892
Estudo e caracterização dos processos de purificação, por via seca, a partir do óleo residual e a produção de biodiesel metílico……894
Estudo das variáveis de processo na produção do biodiesel de óleo de sementes de Fruta do Conde (*Annona squamosa L.)*……896
Análise da influência de variáveis no processo de purificação via úmida do biodiesel de pinha (*Annona squamosa L.)*……898
Metodologias de tratamento de óleo residual para produção de biodiesel……900
Produção de biodiesel de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.)……...902
Otimização do processo de transesterificação para produção de biodiesel das oleaginosas do gênero *Citrus*.....904
Produção de biodiesel utilizando a catalise heterogênea através do método sol – gel hidrolítico tendo como matéria prima o óleo residual……..906
Fatty acid methyl esters (FAMEs) synthesis catalyzed by soluble Eversa Transform 2.0 lipase immobilized on polyurethane polymeric support……...908
Obtenção de diesel verde via destilação fracionada do bio-óleo obtido no craqueamento termocatalítico do óleo de pupunhab (*Beactris gasipaes*)……..910
Monitoramento de acilglicerídeos no processo de produção de biodiesel……..912
Hidrodesoxigenação de óleo de palma utilizando catalisadores multifuncionais a base de níquel……...914
Efeito da temperatura em processo sequencial não catalítico utilizando sementes de crambe (*Crambe abissynica* H.) e metil acetato como acil acceptor……...916
Utilização de óleo de palma para a síntese enzimática de biodiesel etílico……918
Estudo paramétrico das condições reacionais de esterificação-transesterificação simultânea de óleo não comestível utilizando catalisador à base de carbono sulfonado……...920
Novedoso y económico proceso para disminuir en forma simultánea el contendio de monoglicéridos y glucósidos esteroles de biodiesel de soja o palma……..…922
Produção de Biodiesel Através de Transesterificação Etílica……924

Otimização da produção de biodiesel por catálise ácida *in situ* da biomassa seca de *Choricystis minor var. minor* via metodologia de superfície de resposta utilizando H3PO4 como catalisador……..……..926
Otimização da produção de biodiesel por transesterificação direta da biomassa seca de *Choricystis minor* var. *minor* via metodologia de superfície de resposta……...928
Estudo da separação de fases na produção de biodiesel em um tanque vertical agitado utilizando fluidodinâmica computacional……..…….930
Desempenho de complexos organoestânicos em esterificação de ácido oleico com glycerol……....932
Produção de biodiesel envolvendo misturas dos óleos de soja e de mamona após processo de interesterificação…….934
Extração de lipases provenientes de microalgas para uso na produção de biodiesel……..936
Síntese de biodiesel por esterificação do ácido oleico catalisado pelo Bi2Ce2O7 obtido através de moagem de alta energia…….938
Transesterificação do óleo de soja para produção do biodiesel sobre catalisador do tipo Al-SBA-15.....940
Obtenção de catalisador heterogêneo a partir das folhas do abacaxi (*Ananás comosus)* cv. Vitória e aplicação na síntese de biodiesel……..942
Síntese catalisadores heterogêneos utilizando como matéria-prima o rejeito do beneficiamento mineral visando a produção de biodiesel.....944
Estudo do processo de produção do Biodiesel obtido a partir de óleo de fritura residual e sebo bovino utilizando a transesterificação etílica básica……...946
Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de Biodiesel…...948
Estudo da produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de palma refinado por via etanólica utilizando catálise homogênea e heterogênea.....950
Produção do biodiesel metílico do mesocarpo da macaúba.....952
Síntese de catalisador de carbono obtido de farelo de crambe e otimização do processo de sulfonação.....954
Produção de biodiesel pela reação de transesterificação do óleo de pinhão manso por meio do biocatalisador Eversa Transform 2.0.....956
Análise Paramétrica de Processo da Produção do Biodiesel a partir do Etanol por Simulação Computacional.....958
Produção de biodiesel etílico a partir do óleo de coco.....960
Obtenção de ésteres graxos de banha suína e óleo residual de fritura por catálise homogênea com gliceróxido de sódio.....962
Produção e caracterização de biodiesel por transesterificação etílica.....964
Esterificação do ácido láurico catalisada por argilominerais ativados com ácido Fosfórico.....966
Produção de Biodiesel de Babaçu (*Orbygnia phalerata*) por Transesterificação via Catálise Homogênea.....968
Síntese de biodiesel via esterificação catalisada por SO4 2-/TiO2 suportado em metacaulim do Amazonas.....970
Síntese de biodiesel via esterificação catalisada por lodo de estação de tratamento de água de Manaus.....972
Produção de Biodiesel a partir do óleo de algodão via Catálise Heterogênea: Otimização dos Parâmetros Reacionais.....974

Simulation and optimization of biodiesel production process using acid oil and a reactive distillation column.....976
Síntese enzimática heterogênea do biodiesel a partir do óleo de pinhão-manso.....978
Etanólise de óleo microalgal por catálise heterogênea: comparação entre catalisadores químico e bioquímico.....980
Transesterificação do óleo microbiano de fungo filamentoso utilizando catalisador heterogêneo obtido a partir de resíduo de casca de ovo.....982
Aplicação de óxido de nióbio impregnado com sódio na etanólise do óleo de babaçu: verificação da heterogeneidade do catalisador em bateladas consecutivas.....984
Transesterificação *in situ* de biomassa oleaginosa de microalgas marinhas via catálise heterogênea: uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel.....986
Produção de etanol de segunda geração utilizando β-glicosidase do *Bacillus polymyxa* para substituição do metanol na produção do biodiesel.....988
De subprodutos da indústria sucroalcooleira a biodiesel: utilização de vinhaça emelaço como meio de cultivo para fungos filamentosos e conversão a ésteres etílicos.....990
Estudo da influência do TiO2 Misto com CaO como catalisador para produção de biodiesel por transesterificação por óleo de soja.....992
Influência da quantidade de catalisador no rendimento da transesterificação metílica de óleo de arroz.....994
Composição do biodiesel produzido via transesterificação metílica de óleo de farelo de arroz.....996
Produção de ésteres etílicos utilizando sistema tubular de fluxo contínuo em condições sub e/ou supercríticas.....998
Aplicação de sistema autocatalítico de fluxo contínuo para a produção de ésteres de ácido levulínico em condições sub e supercríticas.....1000
Produção de biodiesel utilizando como catalisador a Al-SBA-15 modificada com óxido de zircônio.....1002
Design de biodiesel - otimização da composição de ésteres a partir da densidade e da viscosidade.....1004
Otimização dos parâmetros experimentais da síntese do biodiesel em uma aula de química experimental.....1006
Zircônia sulfatada aplicada como catalisador para reação de transesterificação etílica do óleo de soja.....1008
MoO3 policristalino ou orientado aplicado como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel.....1010
Influência da estrutura do MoO3 na produção catalítica de biodiesel por transesterificação etílica.....1012
Compósito MoO3/bentonita aplicado na transesterificação etílica do óleo de soja.....1014
Óleo de cozinha usado, soja, algodão, milho e girassol para produção de biodiesel utilizando o nanocatalisador magnético Ni0,5Zn0,5Fe2O4 sintetizado em escala piloto.....1016
Biodiesel de óleo residual de cozinha catalisado com óxido misto de ZnO/CuO.....1018
Optimization of the supercritical transesterification and esterification reactions of acid oils with etanol.....1021
Assessment of ethyl transesterification of soybean oil catalyzed by zinc monoglycerolate at 180 °C.....1023
Tratamento de óleo residual com fibra de coco seca para a produção de biodiesel.....1025

Simulação do Processo de Purificação do Biodiesel: Um Estudo Comparativo entre a Glicerina e Água.....1027
Modelagem e Simulação da Produção Enzimática de Biodiesel a partir de Óleo de Soja...1029
Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja catalisada por etilenoglicóxido de sódio.....1031
Cinética de Transesterificação Metilica vs. Etílica de Óleo de Soja em condições de Isoumidade reacional.....1033
Cultivo da microalga *Chorella sorokiniana* com vinhaça visando a obtenção de lipídios para a produção de biodiesel.....1035
Produção e caracterização de biodiesel a partir de microalgas do gênero *Scenedesmus*.....1037
Produção de biodiesel a partir da macrófita *Salvinia molesta*.....1039
Utilização de biossólido para o cultivo da microalga *Chlorella sorokiniana* e produção de biodiesel.....1041
Revisão da produção de biodiesel usando blend de óleo de abacate e de soja.....1043
Effects of supercritical ethyl transesterification and esterification reactions parameters on the decomposition of acid oils.....1044
Análise comparativa na produção de biodiesel a partir de óleo de amêndoa da macaúba usando etanol e metanol.....1045
Otimização das condições do sistema de membranas para a produção e purificação do biodiesel.....1047
Multifuncionalidade do estearato de zinco em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação simultâneas.....1049
Processo híbrido de esterificação e transesterificação etílica de óleos ácidos catalisados por estearato de zinco.....1051
Preparação de sólidos catalíticos baseados em tungstênio para reações de esterificação por processos heterogêneos.....1053
Estudo de processos conjugados para produção de Biodiesel a partir do Óleo da Amêndoa do Tucumã.....1055
Avaliação química de duas espécies de microalgas para produção de Biocombustíveis.....1057
Produção de biodiesel a partir de óleos residuais por esterificação e transesterificação em uma única coluna de destilação reativa.....1059
Projeto de uma miniusina piloto de baixo custo para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha usado.....1061
Estudo do efeito do etanol na síntese do biodiesel com óleo residual de Castanha do Brasil via catálise ácida e indução por micro-ondas.....1065
Síntesis de biodiesel por esterificación y transesterificación simultánea de aceite de pulpa de coco *Acrocomia aculeata* de elevada acidez con La-ZnO como catalizador.....1067
Cenários de produção e uso de biodiesel no Brasil.....1069
Estudo do pH para o tratamento da água de lavagem de reatores de biodiesel com o uso de fibra de carbono ativado.....1071
Influencia da temperatura no processo de adsorção , empregando fibra de carbono ativada, para o tratamento da água de lavagem de reatores de biodiesel.....1073
Avaliação da cinética de adsorção da fbra de carbono ativada, para o tratamento da água de lavagem de reatores de biodiesel.....1075
Avaliação da massa da fibra de carbono ativada na adsorção da glicerina livre e total do biodiesel produzido via transesterificação.....1077

Estudo do efeito da massa da fibra de carbono ativada na adsorção dos compostos saponificados gerados na produção de biodiesel.....1079
Avaliação do índice de acidez do biodiesel após purificação com fibra de carbono Ativada.....1081
Biocatalisador com Suporte Impresso em 3D para a Síntese de Produção de Biodiesel por Hidroesterificação.....1083
Efeito da temperatura sobre a esterificação de ácido oleico com acetato de metila catalisada por zeólita ZSM-5 comercial para produção de biodiesel.....1085
Produção de ésteres em reator contínuo a partir do óleo de polpa de macaúba e acetato de metila em condições pressurizadas.....1087
Uso de catalisador heterogêneo com atividade ácida e de condições pressurizadas para produção de ésteres a partir do óleo de polpa de macaúba e acetato de metila.....1089
Produção do biodiesel por transesterificação do óleo de soja em reator batelada utilizando MoO3 impregnado em argilas.....1091
Esterificação metílica do ácido oleico utilizando compósito de RGO-WO3 como Catalisador.....1093
Síntese, caracterização e avaliação catalítica da sílica mesoporosa WO3/Al-SBA-15.....1095
Efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade catalítica do óxido de cálcio para a produção de biodiesel.....1097
Avaliação do efeito do mecanismo de agitação reacional e da presença de fase secundária do sistema Ni0,5Zn0,5Fe2O4 quando aplicado como catalisador na produção de biodiesel.....1099
Síntese e avaliação catalítica da hidroxiapatita modificada com ferro.....1101
Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como catalisadores na esterificação do ácido oleico.....1103
Produção de Biodiesel pela Hidroesterificação Enzimática do Óleo bruto de Palma com Lipase de *Carica papaya*.....1105
Síntese do catalisador dolomita-KI suportado em sílica para produção de biodiese.....1108
Obtenção do biodiesel a partir de ácidos graxos via reação de esterificação utilizando catalisadores á base de nióbio suportado em materiais lamelares.....1110
Produção de Biodiesel pela Hidroesterificação Enzimática do Óleo Residual de Fritura com a Lipase de *Carica papaya*.....1112
Síntese de Ésteres de Ácidos Graxos pela Hidroesterificação Enzimática do Óleo Bruto de Palma com a Lipase de *Carica papaya*.....1114
Síntese de Ésteres Metílicos por Interesterificação Enzimática a partir de Óleo de Gordura Residual e Acetato de Metila.....1116
Avaliação catalítica de óxidos mistos K/Ca-Al na reação de transesterificação do óleo de soja e metanol na produção de ésteres metílicos.....1118
Catalisadores de sílica mesoporosa contendo zircônia sulfatada para produção de Biodiesel.....1120
Transesterificação etílica do óleo de soja utilizando catalisadores heterogêneos.....1122
Aplicação do catalisador MoO3/Al2O3-SBA-15 na reação de transesterificação do óleo de soja.....1124
Catalisador heterogêneo Al2O3-CeO2-SBA-15 aplicado na reação de transesterificação do óleo de soja.....1126

Avaliação do catalisador La2O3-H-MCM-22 na produção de biodiesel.....1128
Simulação do Processo de Produção do Biodiesel em uma Planta Semi Piloto utilizando o Software ProSimPlus.....1130
Produção de Biodiesel a Partir de Lipases de Fungos Isolados de Bagaço de Cana-de-Açúcar.....1132
Síntese de biodiesel via transesterificação utilizando os catalisadores CTA-MCM-41 e 10% MoO3 /MCM-41.....1134
Obtenção e Caracterização Físico-Química De Ésteres Etílicos e Metílicos Produzidos a Partir Do Óleo De Buriti (Mauritia Flexuosa).....1136
Verificação comparativa de rendimentos em fase biodiesel de reações com sebo bovino em catálise homogênea com proporções mistas (KOH/NaOH/CH3OH/CH3CH2OH).....1138
Produção de biodiesel *in situ* utilizando microalga *Scenedesmus* sp.....1140
Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel a partir de compostos derivados da hidrocalumita.....1142

TEMÁTICA: Uso de Biodiesel……....1144

Avaliação de um gerador Diesel abastecido com B50 produzido a partir do óleo de tabaco energético – Condições de mantenabilidade envolvidas……...1145
Obtenção de biodiesel de macaúba e caracterização de misturas de biodiesel-diesel…..…1147
Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleo de pinhão manso……...1149
Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleos residuais de frituras……1151
Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleos residuais de frituras……1153
Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleo de pinhão manso…….....1155
Utilização de hidrogênio e biodiesel como combustíveis para grupo geradores diesel para geração sustentável de energia elétrica……1157
Avaliação da qualidade do ar em ambiente semifechado (terminal urbano) e aberto (museu histórico) em Londrina/PR: *Black Carbon* associado a MP1,0 e MP2,5 devido a combustão de misturas de biodiesel/diesel B10……...1159
Análise das emissões de gases e consumo específico de um grupo motor-gerador abastecido com misturas diesel, biodiesel e etanol……1161
Avaliação de desempenho do biodiesel como protetivo temporário contra a corrosão em metais……....1163
Consumo e torque de um motor ciclo diesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão……1165
Potência e consumo de um motor ciclo diesel com diferentes proporções de biodiesel de algodão……...…1167
Emissões de gases de um motor ciclo diesel com diferentes proporções de biodiesel de algodão……..1169
The Effect of Low Sulphur Biodiesel on the Electrical Properties of Automotive Elastomeric Compound Reinforced with Bio Renewable Rice Husk Ash (RHA)……...1171

Análise preliminar de resposta permanente e transitória de um grupo gerador movido a diferentes concentrações de diesel/biodiesel…….1173
Análise de viabilidade de sistemas de geração de energia elétrica com biodiesel para Geração Distribuída…….1175
Avaliação da formação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) provenientes da combustão de diesel S10 e misturas de diesel S10/biodiesel em coluna de absorção em sistema piloto de descarga molhada.....1177
Avaliação da formação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) provenientes da combustão de diesel S500 e misturas de diesel S500/biodiesel em coluna de absorção em sistema piloto de descarga molhada……..…1179

Armazenamento, Estabilidade e Problemas Associados



Biodiesel de óleo de babaçu: avaliação da estabilidade oxidativa na presença de antioxidantes naturais e sintéticos

Vinícius Sousa Pinheiro (UFC, viniciussouss@gmail.com), Nelly Vanessa Pérez Rangel (UFC, nellyvanessaperez@gmail.com), Camila Barbosa Fernandes (UFC, camila3.bf@hotmail.com), Tiago Rocha Nogueira (UFC, trnogueira@outlook.com.br), Jackson de Queiroz Malveira (NUTEC, jackson.malveira@nutec.ce.gov.br), Rosali Barbosa Marques (NUTEC, rosalimarquess@gmail.com), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br)

Palavras Chave: *Coco babaçu, Rancimat, cardanol, ácido anacárdico, ionol, naugalube*

1 - Introdução

Com o advento das questões ambientais e da preocupação com as consequências do uso dos combustíveis fósseis, cada vez mais entrou em discussão uma alternativa que conciliasse o suprimento energético com o desenvolvimento sustentável. No Brasil, de início, fora introduzida uma Medida Provisória para produção e venda do biodiesel, um combustível proveniente de fonte renovável, praticamente livre de enxofre (LEE et al, 2004), que futuramente viria a se tornar a Lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005, introduzindo o biodiesel efetivamente na matriz energética brasileira.

Sendo obtido a partir da reação de transesterificação, na qual reagem moléculas de triglicerídeo e de álcool com catalisador apropriado para formação de glicerol e ésteres alquílicos (MEHER, 2006), o biodiesel apresenta-se como uma solução viável e sustentável para adição/substituição dos derivados do petróleo. Entretanto, por ser proveniente da biomassa, este biocombustível acaba sendo suscetível à oxidação, degradando em condições favorecidas por calor e luz, gerando radicais livres, peróxidos e hidroperóxidos (FRANKEL, 1980; SILVA, 1999).

Portanto, a pesquisa teve como foco caracterizar o biodiesel de óleo de coco babaçu, produzido para avaliar se está conforme com os limites estabelecidos pela Resolução nº 45 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) de 25 de agosto de 2014 e Resolução nº 798 de 01 de agosto de 2019, bem como discutir a estabilidade oxidativa mediante ensaio de oxidação acelerada (Rancimat) do biodiesel puro e aditivado, com antioxidantes naturais provenientes do Líquido da Casca da Castanha de caju (cardanol e ácido anacárdico) e sintéticos (ionol e naugalube), na proporção de 500 $mg.kg^{-1}$. A avaliação do óleo de coco babaçu para produção de biodiesel e do potencial antioxidante dos componentes do LCC configuram um incentivo a uma biomassa de destaque no Nordeste brasileiro (EMBRAPA, 1984; PAIVA, 2000).

2 - Material e Métodos

O óleo de babaçu foi adquirido no comércio local da cidade de Teresina-Piauí. O biodiesel de óleo de babaçu foi produzido por transesterificação de catálise básica. As Equações 1 e 2 foram utilizadas para cálculo da massa de KOH (catalisador) e do volume de metanol, respectivamente:

$$m_{KOH} = 1{,}5\%(M) * \frac{1}{teor_{KOH}} \qquad \text{(Equação 1)}$$

$$V_{CH_3OH} = 2 * \left[\frac{(IS-IA)*MM_{CH3OH}*M}{MM_{KOH}*1000*d_{CH3OH}}\right] \qquad \text{(Equação 2)}$$

Em que M é a massa de óleo medida em gramas, $teor_{KOH}$ o teor mínimo de KOH, IS e IA os índices de saponificação e acidez, respectivamente, MM_{CH3OH} e MM_{KOH} as massas molares do metanol e do KOH, respectivamente, e d_{CH3OH} a densidade do metanol.

A massa de óleo medida foi submetida a um aquecimento (60-65 ºC) em banho maria. Feito isto, a solução alcóolica (metanol + KOH) foi inserida e o balão fechado sob sistema de refluxo, Figura 1. A reação ocorreu por uma hora e o produto reacional inserido em funil de separação. Após separação das fases (biodiesel e glicerina), a glicerina foi retirada e o biodiesel lavado com água deionizada com o quantitativo referente a 10% da massa de óleo utilizada, repetidas vezes, até que fosse atingido pH 7. O controle da alcalinidade foi feito com fitas indicadoras de pH.

Fig. 1. Reação de preparação do biodiesel de babaçu



Após a etapa de lavagem o biodiesel foi seco em chapa aquecedora à 90-95 ºC, sob agitação constante, durante 20-30 minutos, até a remoção da água, sendo perceptível pela mudança da aparência do biodiesel, passando de turvo para límpido. Por último, foi realizada uma desumidificação para retirada dos traços restantes de umidade, em que o biodiesel foi filtrado com sulfato de sódio anidro.

3 - Resultados e Discussão

Para caracterização do biodiesel foram avaliados os seguintes parâmetros: índice de acidez, densidade, viscosidade cinemática, teor de ésteres e estabilidade oxidativa. Na Tabela 1 estão especificados os resultados obtidos para o biodiesel de óleo de coco babaçu produzido neste trabalho.

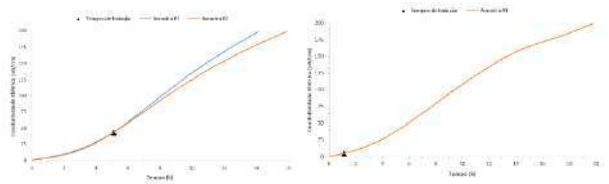
Tabela 1. Resultados do biodiesel de óleo de babaçu

Parâmetros	Experimental	Faixa de valores aceitos pela ANP
IA[1] (mg KOH/g)	0,204	< 0,50
VC[2] (mm²/s)	3,132	3,0 - 6,0
DE[3] (kg/m³)	870,75	850-900
TE[4] (%)	98	> 96,5

[1]Índice de acidez; [2]Viscosidade cinemática; [3]Densidade; [4]Teor de ésteres.

É possível avaliar com um bom enquadramento experimental nos valores requeridos pela ANP, sendo então considerado um rendimento satisfatório. Resta então julgar a estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu puro, Figura 2, e aditivado com os antioxidantes cardanol, ácido anacárdico, ionol e naugalube.

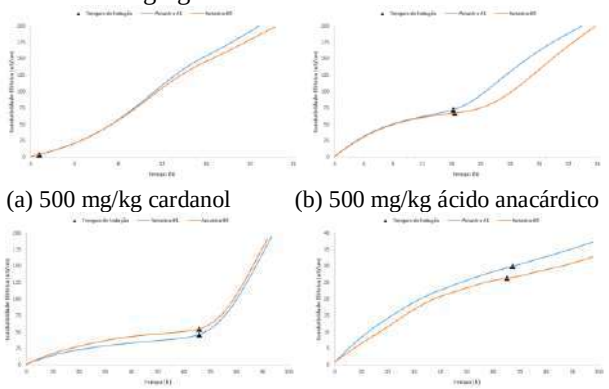
Fig. 2. Estabilidade do biodiesel de babaçu puro



(a) Puro 1 (b) Puro 2

Por meio dos resultados apresentados na Figura 2 é possível verificar uma baixa resistência ao processo de oxidação acelerada via Rancimat – (a) Puro 1: 5,03 horas e (b) Puro 2: 1,13 horas, fazendo-se necessária a aditivação do biodiesel com um antioxidante. Cabe salientar que as amostras Puro 1 e 2 foram produzidas a partir de óleos de babaçu de marcas distintas. Na Figura 3 estão representados os gráficos dos ensaios dos diferentes antioxidantes.

Fig. 3. Estabilidade do biodiesel de babaçu aditivado a 500 mg/kg de diferentes antioxidantes

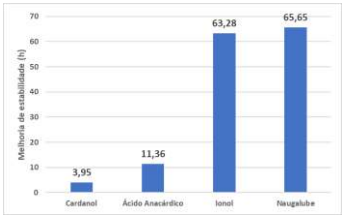


(a) 500 mg/kg cardanol (b) 500 mg/kg ácido anacárdico

(c) 500mg/kg ionol (d) 500mg/kg naugalube

Para uma avaliação geral, a Figura 4 traz um comparativo do percentual de melhoria, em horas, da resistência ao processo de oxidação, após adição dos antioxidantes, sendo Melhoria = EA – EP, no qual EA e EP são as estabilidades do biodiesel aditivado e puro, respectivamente.

Fig. 4. Melhoria da estabilidade *versus* antioxidante



Conforme o exposto, é possível avaliar que dentre os antioxidantes investigados, os de melhor desempenho foram o ionol e o naugalube, sendo este último o melhor dos sintéticos. Quanto aos naturais, o ácido anacárdico apresentou performance considerável, elevando a estabilidade oxidativa em 11,36 horas.

4 – Conclusões

Por análise dos resultados obtidos é possível inferir que, o biodiesel de óleo de coco babaçu apresentou conformidade para os parâmetros índice de acidez, viscosidade cinemática, massa específica e teor de ésteres. No entanto, as amostras de biodiesel sem antioxidante (Puro 1 e 2) não obtiveram o valor mínimo estabelecido pela Resolução ANP 798/2019, para o parâmetro estabilidade oxidativa, que é de 12 horas. Quanto aos antioxidantes, ionol e naugalube apresentaram os melhores potenciais no retardo à oxidação, obtendo-se 65,41 e 65,61 horas, respectivamente. Com relação aos aditivos naturais, extraídos do LCC, o ácido anacárdico apresentou-se como um potencial antioxidante, aumentando a estabilidade do biodiesel para 16,39 horas, abrindo possibilidade de investigação futura para novas proporções de aditivação.

5 – Agradecimentos

CNPq (406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17) e FINEP pelo apoio financeiro e ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL) – UFC pelo antioxidante naugalube.

6 - Bibliografia

ANP. **Biodiesel**, c2019. Produção e Fornecimento de Biocombustíveis. Disponível em: http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel?view=default. Acesso em: 10 de ago. de 2019.

EMBRAPA. **Babaçu**: Programa Nacional de Pesquisa. 1984.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in lipid research**, v. 19, n. 1-2, p. 1-22, 1980.

LEE, S. Win; HERAGE, T.; YOUNG, B. Emission reduction potential from the combustion of soy methyl ester fuel blended with petroleum distillate fuel. **Fuel**, v. 83, n. 11-12, p. 1607-1613, 2004.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. Vidya; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a

review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

PAIVA, F.F. de A.; GARRUTI, D. dos S.; SILVA NETO, R.M. da. **Aproveitamento Industrial do caju**. Fortaleza: Embrapa-CNPAT/SEBRAE/CE, 2000.

SILVA, Francisco AM; BORGES, M. Fernanda M.; FERREIRA, Margarida A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

Avaliação do potencial antioxidante de compostos derivados do LCC em biodiesel de óleo residual

Nelly Vanessa Pérez Rangel (UFC, nellyvanessaperez@gmail.com), Vinícius Sousa Pinheiro (UFC, viniciussouss@gmail.com), Rosali Barbosa Marques (NUTEC LARBIO, rosalimarquess@gmail.com), Jackson de Queiroz Malveira (NUTEC LARBIO, jackson.malveira@nutec.ce.gov.br), Ada Amélia Sanders Lopes (ada@unilab.edu.br), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br)

Palavras Chave: *Óleo residual, cardanol, naugalube, período de indução, Rancimat.*

1 - Introdução

O biodiesel representa diferentes benefícios tanto para o desempenho e longevidade do motor, por este ser um ótimo lubrificante; assim como para o ambiente por ser derivado de fonte renovável (Sundus, Fazal and Masjuki, 2017).

Para aumentar a produção do biodiesel é preciso diminuir o custo de produção, o qual pode variar consideravelmente dependendo do tipo de matéria-prima utilizada. O uso do óleo de fritura residual (OFR) para produzir biodiesel é uma maneira eficaz de reduzir o custo da matéria-prima. Além disso, o OFR para a produção de biodiesel tem benefícios adicionais, tais como: tratamento de um produto residual e a previsão de um uso eficiente de um resíduo. No entanto, é necessário notar que os óleos residuais têm propriedades diferentes, quando comparadas as dos óleos refinados. Neste aspecto, a alta temperatura dos processos de fritura e a água dos alimentos aceleram a hidrólise dos triglicerídeos e aumentam o teor de ácidos graxos livres no óleo (Al-Hasan, 2013; Deyab and Keera, 2016).

A estabilidade oxidativa é um dos parâmetros de maior importância no momento de avaliar a qualidade do biodiesel, já que o mesmo indica se são atingidas as condições mínimas para manter as características físico-químicas ao longo do período de armazenamento e prévio a sua utilização; por isto, o objetivo de este trabalho foi o estudo da influência da adição de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo residual de fritura, sendo para este fim usados: cardanol hidrogenado, cardanol fosforado e naugalube, em concentrações de 500 $mg.kg^{-1}$. A estabilidade à oxidação foi determinada segundo a norma europeia EN 14112:2003 e observando-se o que estabelece a Resolução nº 798/2019 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 - Material e Métodos

Reação de transesterificação

Para a reação de transesterificação utilizou-se alcóxido de potássio, sob agitação magnética, a temperatura de 60 °C (± 5 °), por 1 hora. A razão molar foi de l:6 (óleo de fritura residual: álcool metílico). Tal como se amostra na Figura 1, o produto da reação foi transferido para um funil de decantação, para que a separação das fases e posterior remoção da glicerina ocorresse.

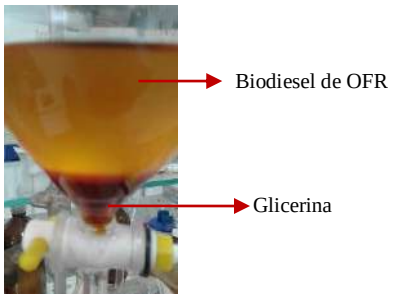


Figura 1. Separação das fases, biodiesel de OFR e glicerina.

Após separação das fases prosseguiu-se com a etapa de lavagem do biodiesel de OFR, com água destilada, até obtenção do pH ≅ 7,0. Posteriormente, o biodiesel foi submetido ao processo de secagem por 20-30 minutos na chapa aquecedora a 90 °C, sob agitação. Na sequência, foi realizada a etapa de filtração com sulfato de sódio anidro, para remoção da umidade residual. O biodiesel de OFR apresentou aspecto límpido e isento de impurezas. A etapa seguinte foi o processo de aditivação com os antioxidantes, cardanol hidrogenado, cardanol fosforado e naugalube, na concentração de 500 $mg.kg^{-1}$, e execução do teste de oxidação acelerada pelo método Rancimat.

Teste de oxidação acelerada

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de OFR foi usado o equipamento Rancimat 873 (Metrohm Instruments, Suíça), Figura 2. De acordo com a EN 14112:2003, 3 g da amostra foram aquecidas a 110 ° C e submetidas ao fluxo de ar de 10 $L.h^{-1}$. Os compostos voláteis gerados na oxidação foram carreados para a célula que contém água Milli-Q e a condutividade foi monitorada. O aumento da condutividade ao longo do tempo foi utilizado para estimar o período de indução (PI) das amostras de biodiesel de OFR com e sem antioxidante.



Figura 2. Equipamento Rancimat, oxidação acelerada.

A etapa de aditivação foi realizada por meio de misturas, na qual foram preparadas as amostras: biodiesel,

biodiesel/cardanol hidrogenado 500 mg.kg^{-1}, biodiesel/cardanol fosforado 500 mg.kg^{-1} e biodiesel/ naugalube 500 mg.kg^{-1}, Figura 3. Os experimentos foram realizados em duplicata.

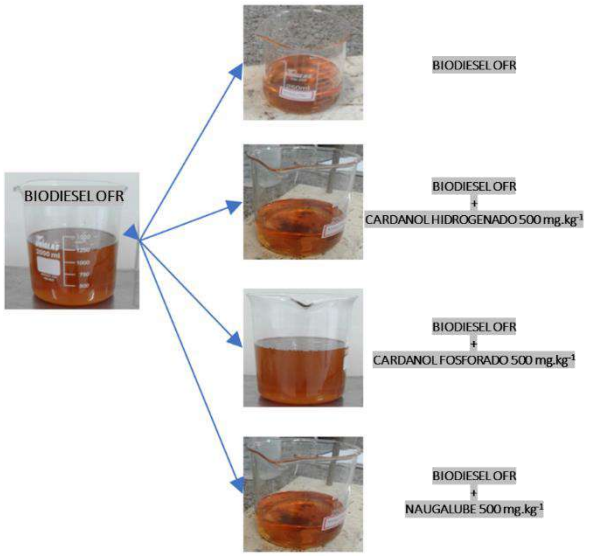


Figura 3. Amostras para serem avaliadas no Rancimat.

3 - Resultados e Discussão

Com o uso do equipamento Rancimat foram obtidos os valores do PI para as amostras de biodiesel de OFR com e sem antioxidantes. Na Figura 4 estão apresentadas as curvas tempo (h) *versus* condutividade (µS/cm) para cada uma das amostras.

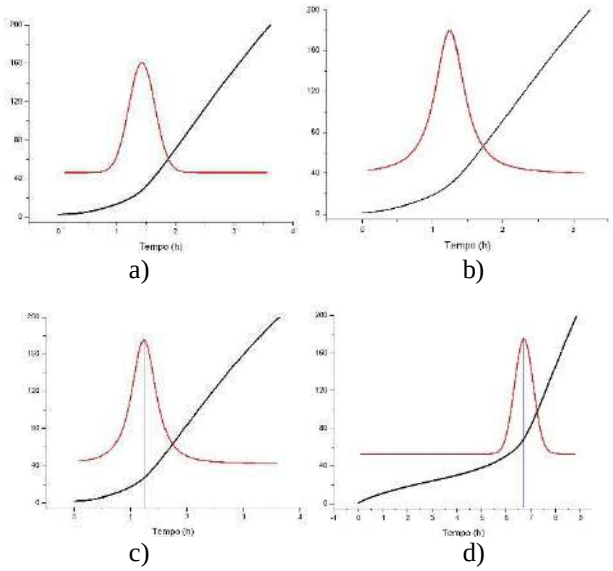


Figura 4. Períodos de Indução para: a) biodiesel OFR, b) biodiesel OFR + cardanol hidrogenado 500 mg.kg^{-1}, c) biodiesel OFR + cardanol fosforado 500 mg.kg^{-1} e d) biodiesel OFR + naugalube 500 mg.kg^{-1}.

O biodiesel de OFR apresentou um PI de 1,34±0,11, o qual se apresenta como não conforme de acordo com a Resolução ANP nº 45/2014. As amostras de biodiesel OFR + antioxidante apresentaram a seguinte ordem de estabilidade: **1º)** biodiesel OFR + naugalube 500 mg.kg^{-1} e **2º)** biodiesel OFR + cardanol hidrogenado 500 mg.kg^{-1} e biodiesel OFR + cardanol fosforado 500 mg.kg^{-1}, com PI de 6,63±0,16, 1,25±,01 e 1,28±0,06, respectivamente.

Os compostos cardanol hidrogenado e cardanol fosforado não apresentaram potencial antioxidante para o biodiesel de OFR, quando utilizados na concentração de 500 mg.kg^{-1}. Com relação ao antioxidante naugalube, a adição de 500 mg.kg^{-1} proporcionou um aumento do PI de quase cinco vezes. No entanto, esta concentração não foi capaz de atingir o limite estabelecido pela Resolução ANP nº 798/2019 (12 horas), sendo necessário investigações futuras com concentrações mais altas.

4 – Conclusões

De acordo com os resultados pode-se inferir que o óleo de fritura residual (OFR) possui potencial para produção de biodiesel. No entanto, para que este possa atender à exigência da Resolução ANP nº 798/2019, deverá ser adicionado ao processo de produção a etapa de aditivação. Dos antioxidantes avaliados somente o naugalube apresentou potencial antioxidante, porém, a concentração de 500 mg.kg^{-1} ainda não foi suficiente para atingir o limite estabelecido pela Resolução ANP nº 798/2019.

5 – Agradecimentos

CNPq (406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17) e FINEP pelo apoio financeiro e ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL) – UFC pelo antioxidante naugalube.

6 - Bibliografia

SUNDUS, F., FAZAL, M. A. AND MASJUKI, H. H. (2017) 'Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 70(November 2016), pp. 399–412. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.217.

AL-HASAN, M. I. (2013) 'Biodiesel production from waste frying oil and its application to a diesel engine', *Transport*. Taylor & Francis, 28(3), pp. 276–289. doi: 10.3846/16484142.2013.830644.

DEYAB, M. A. AND KEERA, S. T. (2016) 'On corrosion and corrosion inhibition of carbon steel in stored biodiesel: electrochemical (AC and DC) studies', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Elsevier B.V., 68, pp. 187–191. doi: 10.1016/j.jtice.2016.08.035.

SUNDUS, F., FAZAL, M. A. AND MASJUKI, H. H. (2017) 'Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 70(November 2016), pp. 399–412. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.217.

EN14112. Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Stability (Accelerated Oxidation Test). 2003.

RESOLUÇÃO Nº 798, DE 1º DE AGOSTO DE 2019 Publicado em: 02/08/2019, Edição: 148, Seção: 1 | Página: 49. DOU Diário Oficial da União. ISSN 1677-7042.

Atividade Antioxidante de derivados do Líquido da Casca da Castanha de caju no Biodiesel de Babaçu

Igor de Mesquita Figueredo (UFC, igor.figueredo@gpsa.ufc.br), Nelly Vanessa Pérez Rangel (UFC, nellyvanessaperez@gmail.com), Tiago Rocha Nogueira (UFC, trnogueira@outlook.com.br), Francisco Murilo Tavares de Luna (UFC, murilo@gpsa.ufc.br), Célio Loureiro Cavalcante Jr. (UFC, celio@gpsa.ufc.br), Tassio Lessa do Nascimento (tassio.lessa@ifrn.edu.br), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br)

Palavras Chave: *Óleo de babaçu, LCC, ácido anacárdico, cardanol hidrogenado.*

1 - Introdução

O Caju (*Anacardium occidentale* L.) é um fruto abundante na região Nordeste do Brasil, muito utilizado para a produção de alimentos. O Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC) é um produto secundário, obtido durante o processo de beneficiamento da amêndoa. O LCC é rico em compostos fenólicos e tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores (Mazzetto et al., 2012; Maia et al., 2015; Rios et al., 2016).

O biodiesel é uma alternativa natural ao diesel mineral, porém com baixa estabilidade à oxidação (KUMAR, 2017). Por isso, a partir da Resolução ANP 798/2019, todo biodiesel produzido no Brasil deve ser aditivado com antioxidantes, de modo a atingir o valor mínimo de 12 h para o período de indução (PI). Assim, a busca por antioxidantes biodegradáveis e que não contribuam para a emissão de gases poluentes pode ser uma alternativa para o uso cada vez mais sustentável do biodiesel.

De modo a atender aos requisitos da RANP 798/2019, o objetivo desse trabalho foi avaliar, via método Rancimat (norma EN 14112), a atividade antioxidante de compostos fenólicos derivados do LCC (cardanol DECP (CP), cardanol hidrogenado (CH) e anacardato de cálcio (ACa)) no biodiesel de babaçu.

2 - Material e Métodos

O procedimento experimental foi desenvolvido no Laboratório de Referência em Biocombustíveis (LARBIO) da Universidade Federal do Ceará (UFC). O biodiesel de babaçu foi produzido a partir da reação de transesterificação, em duas etapas, do óleo de babaçu. Na primeira etapa, 100 g de óleo vegetal reagiram com 35,8 ml de metanol e 1,74 g de KOH como catalisador. Na segunda etapa, após retirar todo o volume de glicerina produzida, adicionou-se ao sistema reacional, 5,4 ml de metanol e 0,26 g de KOH. Ambas as etapas ocorreram durante 1 hora, à temperatura de 60 °C. Após as duas etapas, os ésteres metílicos foram lavados e filtrados e, após a caracterização físico-química, foram denominados biodiesel.

Os compostos fenólicos foram obtidos a partir do LCC cedido pela CIONE (Brasil). A obtenção do cardanol foi através de purificação em coluna cromatográfica, utilizando-se sílica gel como fase estacionária e hexano como solvente. O procedimento de obtenção do CH e CP foi conforme relatado por Rios et al. (2016). A obtenção de ACa foi realizada de acordo com o trabalho de Paramashivappa et al. (2001).

Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas químicas dos antioxidantes utilizados.

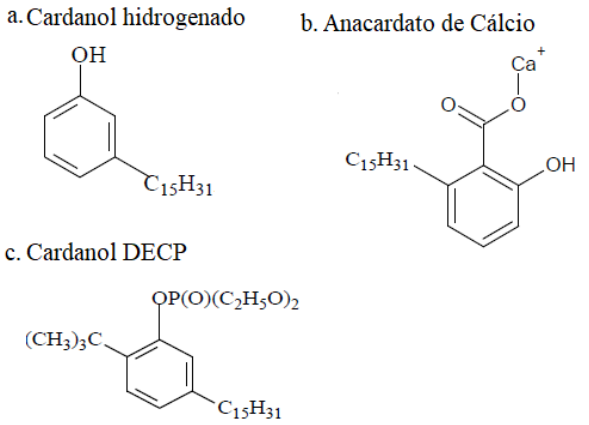


Figura 1. Estruturas químicas dos antioxidantes utilizados no biodiesel de babaçu: a. CH; b. ACa; e c. CP.

O biodiesel foi dopado com 1000 mg/kg de cada antioxidante e levado à agitação constante por 24 horas, de forma a garantir uma maior homogeneidade. Após tal período, os testes foram realizados, em duplicata, no equipamento Rancimat (Metrohm, Suíça), de acordo com as recomendações da norma EN 14112.

3 - Resultados e Discussão

A caracterização físico-química do biodiesel de babaçu foi realizada de acordo com as normas da Resolução ANP 45/2014. A Tabela 1 apresenta os resultados.

Tabela 1. Caracterização físico-química do biodiesel de babaçu puro, de acordo com RANP 45/2014.

Propriedade	Resultado	Limite ANP	Norma
Índice de acidez, mgKOH/g	0,37	< 0,5	SMAOFD 2.201
Viscosidade cinemática a 40 °C, mm^2/s	2,85	3,0 – 6,0	ASTM D7042
Massa específica a 20 °C, kg/m^3	871	850 – 900	ASTM D7042
Ponto de fluidez, °C	-6	*	ASTM D97
Teor de éster, %	97,81	> 96,5	ABNT 15764

* A ANP não estabelece um limite para o ponto de fluidez de biodieseis.

Observa-se que, com exceção da viscosidade cinemática a 40 °C, todas as propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu estão de acordo com RANP 45/2014. A

justificativa para a baixa viscosidade do biodiesel é o alto teor de ésteres metílicos saturados, com destaque para o éster derivado do ácido láurico (C12:0), conforme reportado por Paula et al. (2019).

Em relação à avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu e suas misturas, os resultados estão expostos na Tabela 2 e na Figura 2:

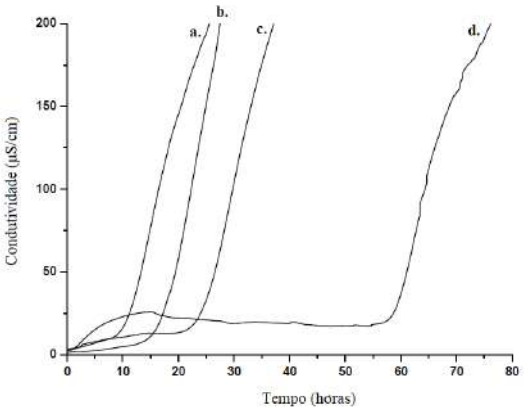


Figura 2. Gráfico de Tempo (horas) *versus* Condutividade (µS/cm): a. Biodiesel puro; b. CH; c. CP; d. ACa.

Tabela 2. Resultados do método Rancimat do biodiesel puro e suas misturas com o CH, CP e ACa (1000 mg/kg).

Amostra	Período de indução (PI)
Biodiesel puro	10,36 ± 0,72
Cardanol hidrogenado	17,04 ± 1,54
Cardanol DECP	26,18 ± 1,82
Anacardato de Cálcio	58,31 ± 3,12

Observa-se, da Tabela 2, que o biodiesel de babaçu sem antioxidantes não atingiu o limite mínimo de 12 h exigido pela ANP. Contudo, a adição de 1000 mg/kg de cada composto fenólico derivado do LCC superou tal limite. Além disso, os resultados de Rancimat mostram que a mistura de biodiesel de babaçu com o ACa é a mais eficiente em retardar a oxidação do biocombustível, seguido pelo CP e pelo CH.

Porém, devido à alta polaridade da molécula de ACa, tal composto apresenta baixa solubilidade no biodiesel, formando uma solução heterogênea e gerando precipitação de compostos sólidos. Essa incompatibilidade entre o substrato e seu aditivo provavelmente gera cinzas e pode provocar efeitos nocivos ao funcionamento do motor. Assim, de acordo com a RANP 798/2019, mesmo apresentando elevada melhora à estabilidade do biodiesel de babaçu, o ACa não deve ser indicado para utilização na concentração de 1000 mg/kg. O uso de algum composto que possa aumentar a solubilidade do ACa pode viabilizar seu uso como aditivo no biodiesel de babaçu.

No que se refere ao CP e ao CH, nenhum dos dois compostos apresentou a formação de precipitado e foram eficientes em retardar a oxidação do biodiesel de babaçu (PI > 12 h). Sendo o CP o mais eficiente, provavelmente devido ao seu mecanismo de reação. Segundo Mazzetto et al., (2012), o cardanol DECP age como antioxidante secundário, decompondo os peróxidos e hidroperóxidos. Já o cardanol hidrogenado age como antioxidante primário, doando o átomo de hidrogênio da hidroxila (OH) para os radicais peróxidos formados na etapa de propagação da oxidação (VARATHARAJAN e PUSHPARANI, 2018).

4 – Conclusões

O óleo de babaçu pode ser utilizado para produzir biodiesel que atenda às especificações da ANP. Quanto aos aditivos para melhorar a estabilidade do biocombustível, os compostos fenólicos derivados do LCC são eficientes em retardar a oxidação do biodiesel. Dentre os três derivados do LCC testados, o ACa foi o que apresentou melhor resultado, porém, na concentração de 1000 mg/kg, não solubilizou completamente no biodiesel, não atendendo ao requisito exigido pela RANP 798/2019. Já entre o CP e o CH, o CP apresentou resultado melhor do que o CH para ser utilizado como aditivo antioxidante no biodiesel de babaçu.

5 – Agradecimentos

CNPq (406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17) e FINEP pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, RANP 45/2014.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, RANP 798/2019.

CHEN, Y.H.; LUO, Y.M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. Fuel Process. Technol. **2011**, 92, 1387-1393.

MAIA, F.J.N.; RIBEIRO, F.W.P.; RANGEL, J.H.G.; LOMONACO, D.; LUNA, F.M.T., LIMA-NETO, P.; CORREIA, A.N.; MAZZETTO, S.E. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. Ind. Crop. Prod. **2015**, 67, 281-286.

MAZZETTO, S.E.; OLIVEIRA, L.D.M; LOMONACO, D.; VELOSO, P.A. Antiwear and antioxidante studies of cardanol phosphate Ester additives. Braz. J. Chem. Eng. **2012**, 29, 3, 519-524.

KUMAR, N. Oxidative Stability of Biodiesel: Causes, effects and prevention. Fuel **2017**, 190, 328-350.

TEIXEIRA, M.A. Babassu – A new approach of an ancient Brazilian biomass. Biomass and Bioenergy **2008**, 32, 857-864.

PARAMASHIVAPPA, R.; Kumar, P.P.; Vithayathil,P.J; Rao A., S. Novel method for isolation of major phenolic constituents from Cashew (Anacardium occidentale L.) Nut Shell Liquid. J. Agric. Food Chem. **2001**. 49, 2548-2551.

PAULA, R.S.F; FIGUEREDO, I.M.; VIEIRA, R.S.; NASCIMENTO, T.L.; CAVALCANTE, C.L.; MACHADO, Y.L; RIOS, M.A.S. Castor–babassu biodiesel blends: estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimetry using the Borchardt and Daniels method. SN Applied Science **2019**, 1, 884.

RIOS, M.A.S; BATISTA, F.S.C.L.; SALES, F.A.M.; MAZZETTO, S.E. Phosphorus cardanol: chemical characterization and thermal stability. Scientia Plena **2016**, 12, 3.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D.S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews **2018**, 82, 2017-2028.

Crescimento microbiano em combustíveis diesel S10 e S500 com diferentes teores de água durante estocagem simulada

Marcos Antonio Polinarski (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE), polinarski.marcos@gmail.com), Andressa Caroline Neves (UNIOESTE, andressacarolineves@gmail.com), Fábio Rogério Rosado (UFPR, fabiorosado.bio@gmail.com), Adriana Fiorini Rosado (UFPR, drifiorini@gmail.com), Helton José Alves (Universidade Federal do Paraná – UFPR, helquimica@gmail.com).

Palavras Chave: *Microrganismos, armazenamento, contaminação microbiana.*

1 - Introdução

As diminuições dos teores de enxofre no óleo diesel, ainda que associadas a melhoria da qualidade do ar, podem promover mudanças em suas propriedades, como a redução da densidade, condutividade elétrica e lubricidade (Knothe, Steidley, 2006). Atualmente, no Brasil, dois tipos de óleo diesel são comercializados para uso rodoviário. O diesel com até 500 mg kg-1 de enxofre (S500) e com até 10 mg kg-1 (S10) (ANP, 2013). Com a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, foram estabelecidos percentuais mínimos deste biocombustível ao diesel fóssil. Atualmente a porcentagem exigida é de 10%, com mandatório para 11% a partir dos próximos meses. A introdução do biodiesel, assim como as reduções dos teores de enxofre, apresenta vantagens numa perspectiva ambiental. No entanto, características como a baixa estabilidade química, presença de ácidos graxos de cadeia longa e capacidade de absorver água, tornam o biodiesel mais suscetível à contaminação microbiana (Jakeria et al., 2014; Azambuja et al., 2017).

A presença de enxofre pode ser um inibidor ao crescimento de microrganismos e que as mudanças nas propriedades físicas e químicas promovidas pela dessulfurização podem criar condições para o desenvolvimento microbiológico (Dodos *et al.*, 2011; Azambuja *et al.*, 2017). Gaylard, Bento e Kelley (1999) defendem que o teor de 1% de água é suficiente para iniciar crescimento microbiano no diesel, onde até microlitros de água são suficientes para iniciar tal atividade biológica.

A qualidade final do combustível depende de diversos fatores, como a origem do petróleo processado, processos durante o refino (hidrotratamento), tipo e origem da matéria prima utilizada (no caso de biodiesel) e principalmente as condições de estocagem, pois é nela que o combustível se torna mais susceptível a degradação (Azambuja *et al.*, 2016).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o crescimento microbiano de combustível diesel S10 e S500 com diferentes concentrações de água durante estocagem simulada por 70 dias.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) e no Núcleo Experimental de Microbiologia Avançada (NEMA) da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina. Os combustíveis utilizados foram adquiridos em posto de combustível na cidade de Palotina, PR. Considerando o objetivo deste trabalho, as amostras de diesel variaram quanto ao seu teor de enxofre (S10 e S500) e quanto ao teor de água (comercial, 5% e 10%). Nesse sentido, foram preparadas seis diferentes amostras, conforme tabela 1.

Tabela 1. Composição aproximada das amostras avaliadas quanto ao teor de enxofre e água.

Amostra combustível	Especificações		
	Biodiesel (%)	Enxofre (ppm)	Água (%)
S10 C	10	10	-
S10 5%			5
S10 10%			10
S500 C		500	-
S500 5%			5
S500 10%			10

As amostras foram armazenadas em frascos schott estéreis com um volume total de 250 ml e posteriormente acondicionadas em local escuro, em temperatura ambiente e sem umidade por um período de 70 dias. Uma alíquota de 10 ml de cada amostra foi coletada anterior ao armazenamento e após 30, 45 e 70 dias de armazenamento. As alíquotas coletadas foram adicionadas em 90 ml de meio de cultura Luria Bertani (LB), que posteriormente foram levadas em incubadora shaker com agitação de 135 rpm, temperatura de 35ºC, por um período de 18 horas.

Após esse período uma alíquota de 20 ml foi retirada do meio de cultura e centrifugada por 20 minutos à 3400 rpm. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e a biomassa microbiana foi suspendida em água salina (0,9%). As amostras foram homogeneizadas em vortex durante 60 segundos e foi realizada a leitura da absorbância da amostra em espectrofotômetro UV 5300PC na região de comprimento de onda de 600 nm.

A leitura em espectrofotômetro permite avaliar a o aumento ou diminuição da absorbância que, por sua vez, reflete na concentração de células de microrganismos presentes no meio (Neves, 2018).

3 - Resultados e Discussão

Após 30, 45 e 70 dias de estocagem, foi possível verificar a turvação do meio líquido LB, principalmente nas amostras com 10% de água adicionada. Neves (2018) destaca que a turvação em meios de cultura líquidos está relacionado a presença de microrganismos, onde o aumento da presença bacteriana impede a passagem da luz, ocasionando a turvação ou opacidade no meio. Em 30 dias de estocagem percebeu-se que tanto as amostras com diesel

S10 e S500 apresentaram turvação mais acentuada onde havia maiores teores de água, sendo que as amostras sem água adicionada não houve turvação visível, o que pode indicar menor proliferação de microrganismos (Figura 1).



Figura 1. Suspensão bacteriana referente às amostras de diesel S10 e S500 com adição de água após 30 dias de estocagem simulada.

Entretanto, após 70 dias de estocagem, percebeu-se que para a amostra de diesel S10 5% não houve turvação do meio, indicando baixa quantidade de biomassa microbiana, que foi comprovada por meio da leitura de absorbância que foi de 0,434, enquanto que para o mesmo teor de água e período de estocagem, a absorbância para o diesel com maior quantidade de enxofre foi de 1,532. Para Azambuja e colaboradores (2017) a remoção de compostos sulfurados no combustível não afeta diretamente sua suscetibilidade à contaminação microbiana. Os resultados encontrados para este trabalho corroboram para tal afirmação, uma vez que a adição de água parece ter mais influência na proliferação de microrganismos em diesel com maior quantidade de enxofre (Figura 2).

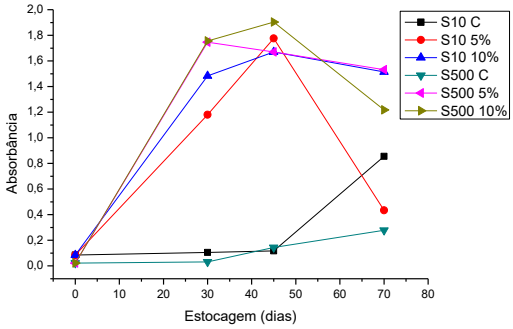


Figura 2. Medida de absorbância ao longo de 70 dias para as amostras de combustível diesel S10 e S500 com diferentes teores de água.

No início da estocagem a leitura de absorbância para as amostras diesel S10 e S500 resultaram em 0,85 e 0,22. Entretanto, após 30 de estocagem simulada, foi possível observar o aumento da absorbância para todas as composições de combustível, sendo que as amostras com maiores teores de água e enxofre (S500 5% e S500 10%) apresentaram maiores valores de absorbância.

Após 70 dias de estocagem, a amostra com maior absorbância foi a S500 5%, enquanto a menor foi S500 C, com valores de 1,532 e 0,278 respectivamente.

Com excessão da amostra S10 C, todas as demais tiveram um decréscimo na absorbância após 45 dias de estocagem. A maior absorbância medida foi de 1,903, após 45 dias de estocagem, referente à amostra S500 10%, com combustível contendo 500 mg kg^{-1} e 10% de água adicionada. No entanto, após 70 dias de estocagem, a absorbância desta amostra caiu para 1,218. Esta diminuição pode estar associada a redução dos nutrientes presentes no óleo diesel, uma vez que os hidrocarbonetos presentes no combustível servem como fonte de nutrientes, aos quais muitos microrganismos possuem a capacidade de metabolizar (Azambuja, 2017).

Verificou-se que para as amostras sem adição de água, o diesel S500 foi menos suscetível à contaminação microbiana. No entanto, ao adicionar diferentes teores de água, o diesel S500 apresentou maior contaminação que o S10 após 30 e 45 de estocagem.

4 – Conclusões

A partir dos experimentos realizados conclui-se que, em condições normais de estocagem, o diesel S10 apresenta maior proliferação de microrganismos. Entretanto, a adição de água favorece a proliferação dos mesmos independente da concentração de enxofre.

5 – Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

6 - Bibliografia

ANP. **Resolução nº 50, de 23.12.2013 – DOU 24.12.2013,** 2013. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013. Acesso em 14 de junho de 2019.

AZAMBUJA, A. O. et al. Microbial community composition in Brazilian stored diesel fuel of varying sulfur content, using high-throughput sequencing. *Fuel*, **2017**, v. 189, p. 340-349.

DODOS, G. S.; KONSTANTAKOS T.; LONGINOS S.; ZANNIKOS F. 2011. Effects os microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels. In: *International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece***. 2011.**

GAYLARDE, C. C., BENTO, F. M., KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. *Revista de Microbiologia*, **1999** v. 30m p. 01-10.

JAKERIA M. R., FAZAL M.A., HASEEB A. S. M. A. 2014. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renew Sustainable Energy* **2014**, 30: 154-63.

KNOTHE G, STEIDLEY K. R. Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity. *Energy Fuel*. **2005**, 19:1192-1200.

NEVES, A. C. Avaliação da radiação ultravioleta na inativação de microrganismos presentes em óleo diesel. 2014. 56 p. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura)* - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, **2018**.

Utilização da radiação ultravioleta para inativação de microrganismos em combustível diesel B10 com diferentes concentrações de enxofre e água

Marcos Antonio Polinarski (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE), polinarski.marcos@gmail.com), Andressa Caroline Neves (UNIOESTE, andressacarolineves@gmail.com), Fábio Rogério Rosado (Universidade Federal do Paraná - UFPR, fabiorosado.bio@gmail.com), Adriana Fiorini Rosado (UFPR, drifiorini@gmail.com), Helton José Alves (UFPR, helquimica@gmail.com).

Palavras Chave: *Biodiesel, Contaminação microbiana, inativação.*

1 - Introdução

O óleo diesel comercializado em território nacional possui, atualmente, adição de 10% de biodiesel, com projeção de 11% para os próximos meses. No entanto, a adição deste biocombustível ao combustível fóssil o torna mais vulnerável, diminuindo sua estabilidade química e aumentando a capacidade de retenção de água (Jakeria et al., 2014).

Nesse sentido, considerando as características higroscópicas e a presença de ácidos graxos de cadeia longa do biodiesel, o combustível se torna mais susceptível a contaminação por microrganismos (Azambuja *et al*., 2017). A presença de bactérias, fungos e/ou leveduras no óleo combustível podem ocasionar no bloqueio de tubulações, válvulas, filtros e mangueiras, promover a corrosão de tanques e linhas de armazenamento, e iniciar a produção de sedimentos biológicos (Gaylarde et al., 1999).

Além disso, outro fator associado a proliferação de microrganismos no diesel diz respeito às diminuições dos teores de enxofre, uma vez que este possui tióis, tiofenos e derivados de sulfeto que são considerados compostos com ação antimicrobiana (Azambuja, 2016). Baixas concentrações deste elemento parecem aumentar a biodegradabilidade do combustível, bem como favorecer a atividade microbiana, promovendo mudanças em sua estabilidade química (Passman, 2012; Dodos *et al.,* 2011; Azambuja *et al., 2017*).

Com as diminuições dos níveis de enxofre e aumento do porcentual de biodiesel ao diesel fóssil, discussões acerca das propriedades físico-químicas têm sido levantadas. Isso ocorre devido ao fato de que menores teores de enxofre e maiores teores de biodiesel fazem com o diesel torne-se mais vulnerável à processos de degradação, principalmente de origem microbiológica que podem causar alterações nas propriedades físicas e químicas, comprometendo a qualidade final do produto (Azambuja *et al*., 2017).

Uma forma de conter e/ou diminuir a contaminação microbiana e os efeitos negativos atrelados a ela, é a utilização de métodos físicos e químicos para controle microbiológico, tais como: limpeza dos tanques de armazenamento, drenagem da água acumulada, filtragem e centrifugação dos combustíveis, aplicação de biocidas e aditivos químicos. (Zimmer, 2014). Ainda que eficientes, a aplicação desses métodos pode acarretar altos custos na aquisição de materiais e/ou manutenção, além do risco de alteração nas propriedades do combustível.

Diante do exposto, a busca por métodos alternativos de controle microbiológico para o combustível se justifica. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi utilizar radiação ultravioleta como método de controle microbiológico em combustíveis diesel S10 e S500 com adição de água de modo a avaliar e influência do enxofre e teores de água na proliferação e inativação de combustíveis.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) e no Núcleo Experimental de Microbiologia Avançada (NEMA). Os combustíveis diesel S10 e S500 foram adquiridos em postos de combustível na cidade de Palotina – PR com teor de 10% de biodiesel.

Em frascos schott previamente esterilizados em autoclave (121ºC por 15 minutos) foram adicionados um volume de 190 ml de diesel S10 e S500 e 10 ml de água Milli-q. A adição de água foi realizada de modo a simular um ambiente de alta contaminação microbiana, uma vez que esta é fundamental para proliferação de bactérias em combustível diesel. Os combustíveis foram armazenados por um período de 70 dias em local livre de luz, umidade e a temperatura ambiente de modo de simular uma estocagem. Após os 70 dias as amostras foram levadas a um reator de radiação ultravioleta composto por uma lâmpada ultravioleta de 55w e comprimento de onda de 253nm, conforme figura 1.

As amostras de diesel S10 e S500 com 5% de água adicionada foram submetidas à radiação ultravioleta por um período de 75 minutos, onde a cada 15 minutos foram coletados 10ml de amostra para avaliação da atividade microbiológica.

A avaliação da atividade microbiológica das amostras dos combustíveis foi realizada em diferentes momentos, durante a estocagem simulada (antes da estocagem, após 30, 45 e 70 dias) e durante o ensaio no reator ultravioleta (antes do contato com a radiação, após 15, 30, 45, 60 e 75 minutos de exposição à radiação ultravioleta) e ocorreu por meio da adaptação do método de turbidimetria, uma vez que o aumento e/ou diminuição da absorbância está associada à maior ou menor presença de microrganismos (Neves, 2018).

Para tanto, uma alíquota de 10ml de cada combustível foi adicionada em 90 ml de meio de cultura Luria Bertani (LB) e levadas a incubadora shaker à 35ºC, a 130 rpm por 18 horas. Após esse período 20 ml do meio de cultura foram retirados e levados à centrifuga por 20 minutos com velocidade de 3400 rpm. O sobrenadante foi descartado e a biomassa microbiana foi suspendida em água salina (0,9%) e homogeneizadas em vortex por 60 segundos. Posteriormente foi realizada a leitura da absorbância da amostra em espectrofotômetro UV 5300PC na região de comprimento de onda de 600 nm.

3 - Resultados e Discussão

Notou-se que no início da estocagem o diesel com menor teor de enxofre apresentou maior concentração de microrganismos, entretanto ao final dos 70 dias a concentração de microrganismos foi inferior ao do início da estocagem (Figura 1). Esse fato pode estar associado à degradação dos hidrocarbonetos e ésteres presentes no combustível, uma vez que os microrganismos os utilizam como fonte de nutrientes (ZIMMER, 2014).

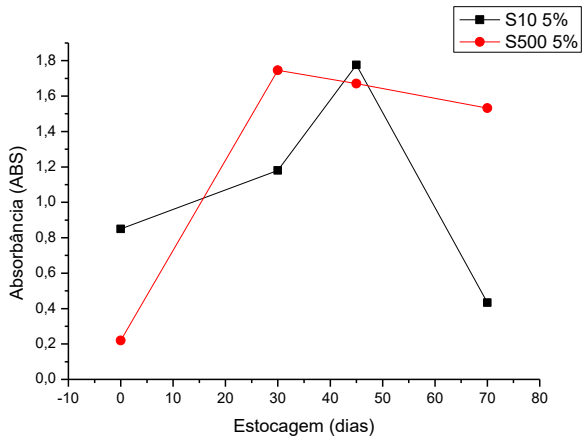


Figura 1. Absorbância durante a estocagem simulada do diesel S10 e S500.

Além disso, a presença de microrganismos foi mais intensa no combustível com maior teor de enxofre após 30, 45 e 70 dias de estocagem, o que coloca em discussão as afirmações de que a presença de enxofre inibe o crescimento microbiológico. No entanto, deve-se levar em consideração a adição de água, que promove um ambiente propício para a proliferação de microrganismos.

Antes da incidência da radiação ultravioleta sobre os combustíveis, a leitura de absorbância para o diesel S10 e S500 foram de 0,434 e 1,532 respectivamente. Após 1 hora de incidência da radiação a absorbância foi de 0,105 para S10 e 0,751 para S500. Notou-se que tanto para o combustível S10 quanto para o S500 houve apenas diminuições da absorbância conforme aumento de contato com a radiação ultravioleta (Figura 2).

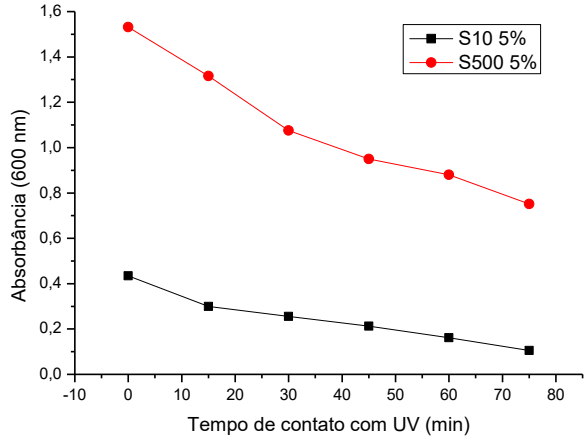


Figura 2. Absorbância dos combustíveis S10 e S500 após 0, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos de incidência à radiação UV.

Neves (2018) submeteu amostras de combustível S10 sem adição de água à radiação ultravioleta por um período de 60 minutos e avaliou que após esse tempo houve uma redução de 78% da presença de microrganismos. Para este trabalho, após 75 minutos de incidência à UV a redução foi de 75,8% e 49% para combustível S10 e S500, respectivamente, com adição de 10ml de água. Tais resultados apontam a eficiência da radiação ultravioleta na inativação de microrganismos em combustíveis diesel. Entretanto para obter maior faixa de inativação microbiana, Neves (2018) recomenda tempo de contato máximo do combustível com a radiação UV de 360 minutos.

4 – Conclusões

A partir dos testes envolvendo amostras de combustível diesel S10 e S500, pode-se verificar que baixos teores de enxofre não tendem a influenciar a proliferação microbiana quando o combustível contém elevados teores de água, sendo a presença de água o fator de maior contribuição para a presença de microrganismos. Além disso, pode-se afirmar a utilização da radiação ultravioleta pode ser vista como uma forma promissora de controle microbiológico em combustíveis diesel Bx.

5 – Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

6 - Bibliografia

AZAMBUJA, A. O., *et al*. Effect of sulfur content on microbial composition and biodegradation of a Brazilian diesel and biodiesel blend (B10). **Energy & Fuels**, v. 31, p. 12305-12316, 2017.

DODOS, G. S. *et al*. 2011. Effects os microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels. In: **International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece.** 2011.

GAYLARDE, C. C., BENTO, F. M., KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. **Revista de Microbiologia,** v. 30m p. 01-10, 1999.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 30, 154–163, 2014.

NEVES, A. C. **Avaliação da radiação ultravioleta na inativação de microrganismos presentes em óleo diesel.** 2014. 56 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

PASSMAN, F.; DOBRANIC, J. Relative biodegradability of B-100 biodiesel and conventional low sulfur diesel fuels. In: **Proceedings of the 9th international conference on the stability and handling of liquid fuels, Sitges, Spain**. p. 18-22. 2005.

ZIMMER, A. R. **Monitoramento e controle da contaminação microbiana durante o armazenamento simulado de misturas diesel/biodiesel com uso de biocida.** 2014, 241 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

Estudo cinético por calorimetria exploratória diferencial pressurizada usando método isotérmico

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), Ary da Silva Maia (UFPB, arymaia@quimica.ufpb.br), Antonio Gouveia de Souza (UFPB, agouveiasouza@gmail.com)

Palavras Chave: *Estabilidade oxidativa, Estudo cinético,,P-DSC.*

1 - Introdução

As reações de oxidação do biodiesel são de natureza exotérmica, isto é, elas liberam calor à medida que a reação progride e a taxa de liberação de calor é proporcional à velocidade da reação (ULKOWSKI M, MUSIALIK M , LITWINIENKO, 2005; ASTM E 2070, 2008) Essas reações podem ser acompanhadas por análise térmica. O DSC é útil na medição do calor total de uma reação e na determinação da velocidade da reação em função do tempo ou da temperatura.

Estudos detalhados sobre estabilidade oxidativa de óleos e biodiesel utilizando as técnicas DSC/P-DSC são descritos por Tan e Man (2002), Litwinienko (2005). Estas técnicas permitem utilizar o modo isotérmico ou não isotérmico. Para os cálculos dos parâmetros cinéticos de oxidação utilizando o modo não-isotérmico, com taxas de aquecimento constante, a literatura (LITWINIENKO; KASPRZYCKA-GUTTMAN, 1998; LITWINIENKO; KASPRZYCKA-GUTTMAN; STUDZIKY, 1997; SIMON; KOLMAN, 2001) tem utilizado principalmente o método de Ozawa/Flynn/Wall, normatizado pela ASTM E 698 (2011). Os estudos de modelagem cinética utilizando o método isotérmico são obtidos normalmente a partir do tempo de indução oxidativa na respectiva temperatura constante (RODRIGUES et al, 2009; PARDAUIL et al., 2011; LITWINIENKO, 2001; SBIRRAZZUOLI; GIRAULT; ELÉGANT, 1997).

Dados cinéticos são essenciais para predizer a estabilidade oxidativa de biodiesel em diferentes temperaturas de processamento, condições armazenamento e distribuição (TAN et al., 2011). Nesse sentido, objetiva-se investigar a aplicação do P-DSC no modo isotérmico, segundo a norma ASTM E 2070 – 08, na determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do biodiesel de soja na presença dos sais de ferro, manganês, cobre, cromo e cobalto.

2 - Material e Métodos

Foram adicionados nitratos de metais de transição ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$; $Cr(NO_3)_3.9H_2O$; $Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Co(NO_3)_2.6H_2O$; $Mn(NO_3)_2.XH_2O$ na concentração de 0,25 $mg.L^{-1}$ ao biodiesel. As amostras de biodiesel contendo metal foram analisadas em um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA-Intruments, modelo DSC 2920. As curvas calorimétricas foram obtidas nas temperaturas de isotermas de 90, 95, 100, 105 e 110 °C, com pressão de 700 kPa, sob atmosfera de oxigênio. Para tanto, foi utilizada a seguinte programação de aquecimento: a taxa de aquecimento inicial de 10 °C min^{-1} foi mantida até 10 °C abaixo do patamar, seguida por uma taxa de 2 °C min^{-1}, até atingir a isoterma, em atmosfera de nitrogênio com pressão 700 kPa. Quando a temperatura de isoterma foi atingida o nitrogênio foi substituído pelo oxigênio, mantendo-se a pressão, com tempo estimado de 2 minutos para a troca dos gases.

Os parâmetros cinéticos foram determinados seguindo a metodologia da norma ASTM E 2070 – 08 - Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods. Determinou-se o Tempo de Indução Oxidativa a Altas Pressões (HPOIT) e um gráfico do ln (HPOIT) versus 1/T foi construído para determinar a energia de ativação.

$$\ln[HPOIT] = \frac{E}{RT} + c$$

3 - Resultados e Discussão

As curvas P-DSC nas isotermas de 90, 95, 100, 105 e 110 ºC mostram a relação entre o processo oxidativo e a temperatura.

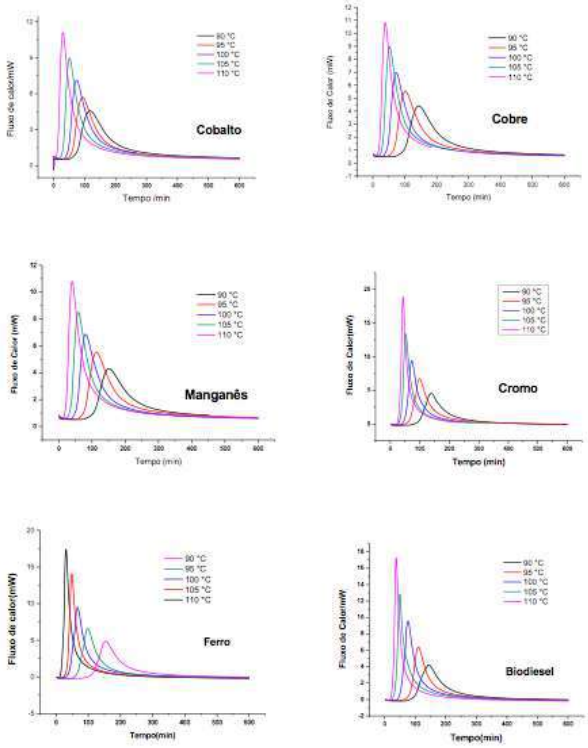


Figura 1. Curvas isotermas de P-DSC nas temperaturas de 90, 95, 100, 105 e 110 °C.

Observou-se um aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura. Isso ocorre devido à maior quantidade de energia absorvida, que resulta no rompimento mais rápido da ligação do hidrogênio alílico da molécula do éster insaturado e no aumento das reações de oxi-redução influenciadas pelos íons metálicos. Isso resulta na formação de um número maior de radicais susceptíveis à reação com o oxigênio molecular, desencadeando o processo oxidativo em um menor intervalo de tempo em relação às temperaturas inferiores.

Esse método apresentou um bom ajuste, com exceção da amostra contendo íons de cobalto que apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,85715. Para as demais amostras o R^2 foi maior que 0,95. Isto significa que mais que 95% da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão linear.

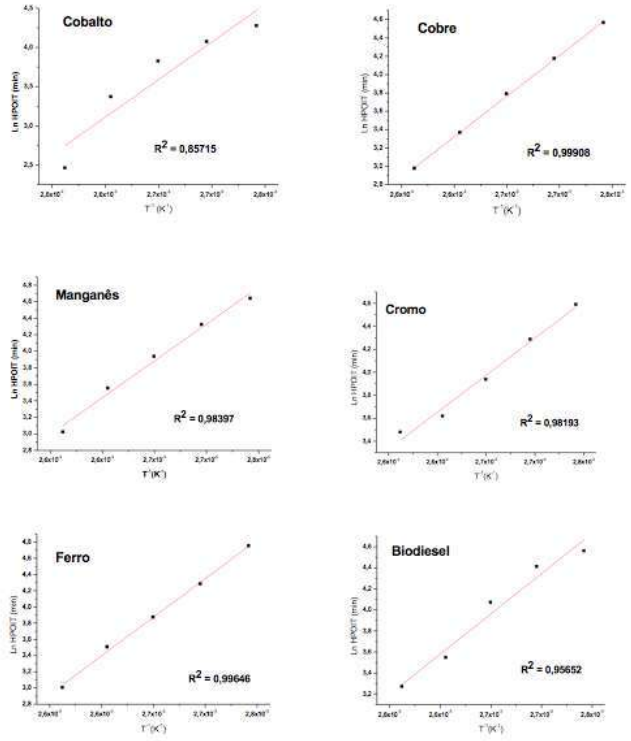


Figura 2. Curvas Ln HPOIT versus T^{-1}.

Os valores de energia obtidos são da mesma ordem de grandeza aos encontrados na literatura. A energia de ativação obtida por Liwinienko et al. (1997) do ácido linoleico puro foi de 70,4 kJ.mol^{-1} e a obtida por Rodrigues Filho (2009) foi de 150,6 kJ.mol^{-1} para o biodiesel de algodão.

Tabela 1. Energia de ativação obtida obtida pelo método ASTM E 2070 – 08 para amostras de biodiesel com metais.

Amostras	Ea (kJ mol^{-1})
Cobalto	99,8±20,0
Cobre	92,4 ± 1,4
Manganês	92,6 ± 5,9
Cromo	67,0 ± 4,5
Ferro	98,9 ± 2,9
Biodiesel	79,4 ± 8,4

4 – Conclusões

As curvas isotérmicas apresentaram aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura. As modelagens cinéticas pelos métodos B e C apresentaram bons ajustes lineares, com resultados satisfatórios de energia de ativação.

5 – Agradecimentos

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

6 - Bibliografia

ASTM E 2070 - 08 - Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods. doi: 10.1520/E2070-08.

Litwinienko G. Analysis of lipid oxidation by differential scanning calorimetry. In: Analysis of Lipid Oxidation. Eds. A. Kamal-Edin, J. Pokorny, AOCS Press, Champaign, IL (USA) 2005, pp. 152–193.

Litwinienko G, Kasprzycka-Guttman T, A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil. Thermochimica Acta 1998, 319:185-191.

Liwinienko G, Kasprzycka-Guttman T, Studzinki M. Effects of selected phenol derivatives on the autoxidation of linolenic acid investigated by DSC non-isothermal methods. Thermochimica Acta 1997, 307, 97-106.

Simon P, Kolman L. DSC study of oxidation induction periods. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2001, 64:813-820.

Tan CP, Man YBC. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. Trends Food Sci Technol. 2002, 13:312–318.

Tan CP, Man YBC, Selamat J, Yusoffc MSA. Application of Arrhenius Kinetics to Evaluate Oxidative Stability in Vegetable Oils by Isothermal Differential Scanning Calorimetry. JAOCS 2011, 78:1133–1138.

Ulkowski M, Musialik M , Litwinienko G. Use of differential scanning calorimetry to study lipid oxidation. 1. Oxidative stability of lecithin and linolenic acid. J. Agric. Food Chem. 2005, 53: 9073−7.

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

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

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

1 - Introdução

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

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

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

O efeito catalítico de cada metal é distinto e depende de fatores tais como estado de oxidação, potencial redox, tipo de solventes, disponibilidade de oxigênio, presença de hidroperóxidos, tipo de complexo formado, entre outros. O mecanismo mais simples para a catálise de metal envolve a transferência de elétrons de uma ligação dupla dos lipídios a um íon metálico ou, mais geralmente, a partir do hidrogênio (bis-)alílico em moléculas lipídicas, levando à formação de radical. Em alguns casos, ocorre a formação de complexos ativados com O_2.

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

2 - Material e Métodos

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

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

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

3 - Resultados e Discussão

Pequenas concentrações Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+} e Cu^{2+} reduziram significativamente o período de indução pelos métodos Rancimat e PetroOxy (Figuras 1 e 2), evidenciando a influência catalítica dos metais sobre a oxidação do biodiesel, mesmo em pequenas concentrações.

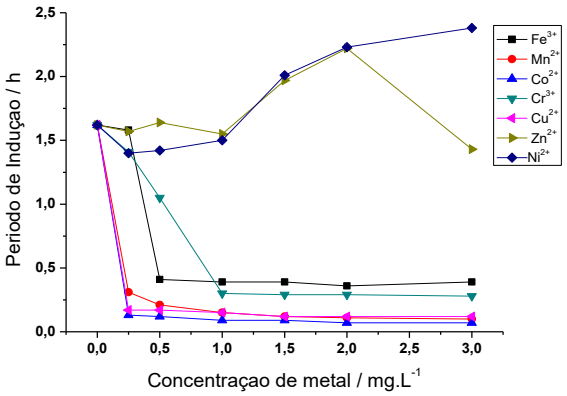


Figura 1. Efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por Rancimat.

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

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

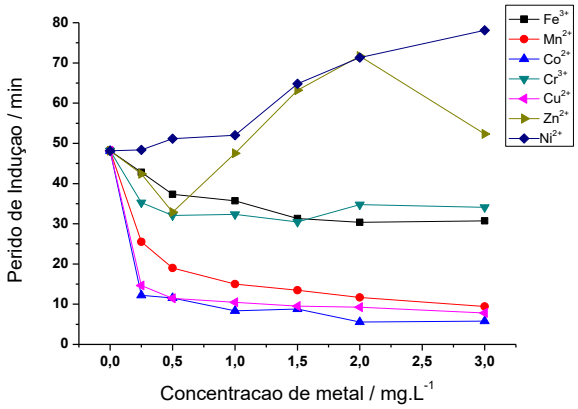


Figura 2. efeito da concentração dos metais de transição na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja por petrooxy.

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

Apenas os íons metálicos Zn^{2+} e Ni^{2+} tiveram um comportamento diferenciado dos demais, levando a um aumento do período de indução. Isto pode estar relacionado com a ausência de níveis intermediários do estado de oxidação entre 2+ e 0, diferentemente dos outros íons metálicos estudados (Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} e Cu^{2+}), que apresentam maior diversidade de estados de oxidação.

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

Os estudos realizados por Siddharth e Sharma, 2011a; Siddharth e Sharma, 2011b e Sarin et al., 2010 encontraram o efeito catalítico mais forte para o Cu^{2+}, seguido do Co^{2+}, Mn^{2+}. O Ni^{2+} e Fe^{3+} tiverem efeito catalítico semelhantes. Os resultados apresentados por esses pesquisadores para cada metal estão de acordo com os resultados mostrados no presente trabalho, exceto para o níquel. Por esses estudos o biodiesel contendo níquel apresentou efeito catalítico semelhante ao biodiesel contendo ferro.

Segundo a literatura, diferentes fatores podem ser responsáveis pelo efeito catalítico dos metais na oxidação. Apesar disso, não há nenhuma razão clara para os comportamentos diferentes. Acredita-se que a variação observada nas Figuras 1 e 2 pode estar relacionada com a coordenação do metal em solução. Nos complexos de esfera externa, o fluxo de elétrons é diretamente da camada de valência do metal para o grupo-alvo; a transferência de elétrons é rápida e seletiva. Complexos de esfera interna envolvem ligantes ligados ao metal e o fluxo de elétrons é através dos ligantes, sendo lenta e menos exigentes Santos et al., 2011). No presente caso, observou-se que os metais trivalentes levam a uma menor redução do período de indução do que os bivalentes. Isto pode ser atribuído à maior atração exercida pelos cátions trivalentes, levando à formação de complexos de esfera interna com uma menor atividade catalítica. Neste sentido, cátions bivalentes podem formar complexos de esfera externa, com rápida transferência de elétrons e, consequentemente, uma maior redução do período de indução (Santos et al., 2011).

4 – Conclusões

Pequenas concentrações dos metais Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+} reduziram o período de indução do biodiesel de soja. Cu^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+} foram os metais que tiveram efeito catalítico mais forte e os metais Zn^{2+} e Ni^{2+} tiveram um comportamento diferenciado, apresentando um aumento do período de indução.

5 – Agradecimentos

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

6 - Bibliografia

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

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

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

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

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

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 Nº 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 ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$; $Cr(NO_3)_3.9H_2O$; $Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Co(NO_3)_2.6H_2O$; $Mn(NO_3)_2.XH_2O$; $Zn(NO_3)_2.6H_2O$; $Ni(NO_3)_2.H_2O$) foram dissolvidos em etanol e adicionados ao biodiesel de soja nas concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 $mg.L^{-1}$. Nenhuma turbidez foi observada após esta adição.

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^{-1}, pressão inicial de 700 kPa, sob atmosfera de oxigênio, na faixa de temperatura ambiente até 600 ºC. 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).

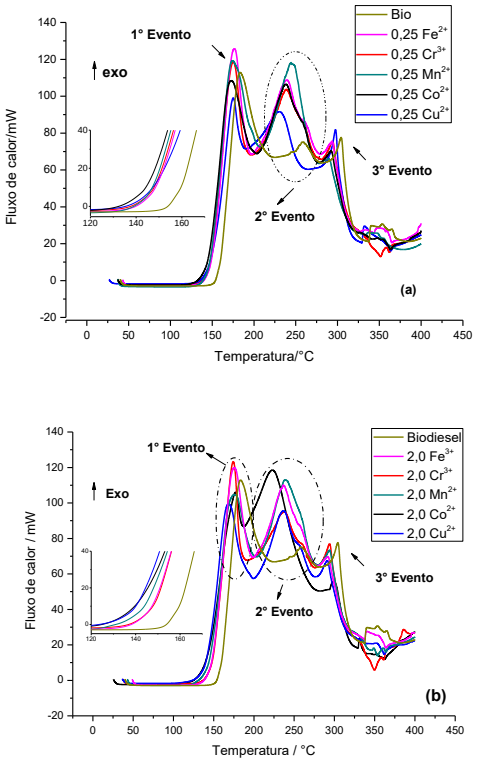


Figura 1. Curvas P-DSC dinâmicas de biodiesel contaminado com (a) 0,25 $mg.L^{-1}$ de metal (b) 2,0 $mg.L^{-1}$ de metal.

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 $mg.L^{-1}$ para 2,0 $mg.L^{-1}$ 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 mono-olefinas), 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).

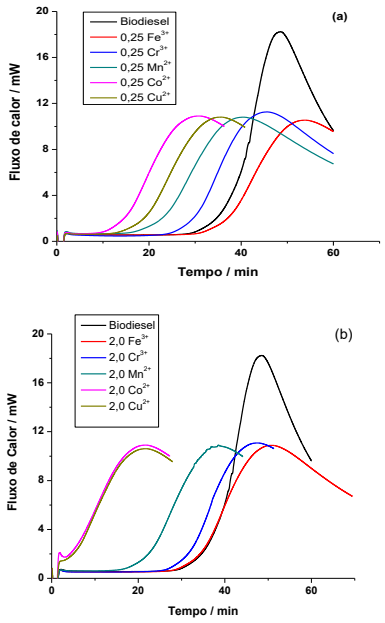


Figura 2. Curvas por P-DSC isotérmicas de biodiesel contaminado com (a) 0,25 mg.L^{-1} de metal (b) 2,0 mg.L^{-1} do sal.

Observa-se a mesma seqüência 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 ºC 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]	Δ%	Metal	[0,25]	[2,0]	Δ%
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.

Utilização de radiação ultravioleta na eliminação de microrganismos presentes em blendas óleo diesel/biodiesel

Andressa Caroline Neves (UNIOESTE - PR, andressacarolineves@gmail.com); Marcos Antonio Polinarski (UNIOESTE – PR, polinarski.marcos@gmail.com); Fábio Rogério Rosado (UFPR – Setor Palotina, fabiorosado.bio@gmail.com); Adriana Fiorini (UFPR – Setor Palotina, drifiorini@gmail.com); Edson Antonio da Silva (UNIOESTE – PR, edsondeq@hotmail.com); Helton José Alves (UFPR – Setor Palotina, helquimica@gmail.com).

Palavras Chave: *biodegradação; contaminação microbiológica; radiação UV.*

1 - Introdução

O óleo diesel é um dos principais combustíveis utilizados no Brasil, atuando especialmente nos setores industriais e rodoviários. Contudo, esse combustível é obtido de fontes não renováveis, e seu uso está diretamente ligado ao aumento das emissões antrópicas de dióxido de carbono e enxofre. Nesse sentido, o incentivo ao uso de biocombustíveis se torna cada vez mais relevante. O biodiesel é obtido a partir de fontes renováveis que auxilia na redução das emissões dos gases de efeito estufa. Atualmente o percentual de biodiesel ao óleo diesel é de 11%. Diferente do óleo diesel, o biodiesel apresenta uma quantidade elevada de ligações insaturadas, sítios ativos carboxílicos que conferem caráter higroscópico ao combustível, tornando-o suscetível a degradações (Caliskan, 2017; Patel e Sankhavara, 2017).

Durante o armazenamento de combustíveis, pode ocorrer degradações microbiológicas, onde na presença de umidade, oxigênio, luz e temperatura fornece um ambiente favorável à proliferação de microrganismos, sendo que a biomassa resultante do processo de degradação, ocasiona diversos problemas no motor. Algumas alternativas têm sido utilizadas para contornar este tipo de problema, como o caso dos aditivos químicos, porém apresentam desvantagem, como o aumento do custo do produto final e a geração de resíduos (Beker *et al*., 2016).

Diante disso, a necessidade de novos métodos a serem utilizados como forma de controle microbiológico se justifica. A radiação ultravioleta vem como alternativa de controle, visto que sua ação atua diretamente na inativação de microrganismos, apresentando ação germicida e/ou bactericida, que ocasionam lesões irreversíveis impedindo a reprodução dos microrganismos. Com a redução destes microrganismos é possível aumentar o tempo de estocagem de óleo diesel, favorecendo a distribuição e comercialização

Perante isto, este trabalho tem como objetivo inativar microrganismos presentes em óleo diesel, utilizando radiação ultravioleta a fim de eliminar e/ou retardar o crescimento microbiológico.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná – UFPR. As amostras de óleo diesel S10 – B8 foram coletadas em posto de abastecimento na cidade de Palotina/PR, nos meses de novembro e dezembro de 2017. As amostras coletadas foram adicionadas num reator composto por lâmpadas germicidas de radiação ultravioleta (40W) com um sistema de circulação (Figura 1).

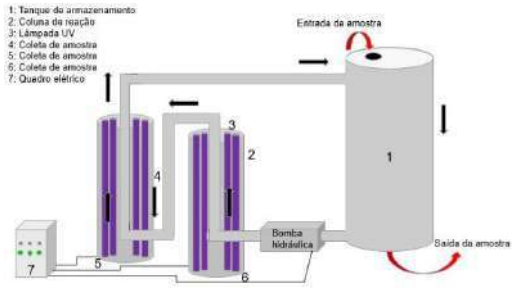


Figura 1. Esquema gráfico do reator de radiação ultravioleta.

Nos ensaios A/B ocorreu a inoculação de microrganismos isolado previamente do próprio óleo diesel, com objetivo de simular um cenário de alta concentração microbiológica. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.Erro! Fonte de referência não encontrada.** demonstra os diferentes ensaios realizados no reator e as condições experimentais.

Tabela 1. Condições experimentais dos ensaios.

Ensaio	Volume de diesel (L^{-1})	Inóculo	Circulação	Tempo (min)
A	40	SIM	SIM	120
B		SIM	NÃO	240
C	40	NÃO	SIM	360
D		**NÃO**	**NÃO**	**360**

Avaliação da atividade microbiológica: A quantificação dos microrganismos ocorreu pela técnica de microgota e método espectrofotométrico, com objetivo de identificar a diminuição e/ou eliminação dos microrganismos presentes.
Avaliação físico-química: A fim de verificar alterações físico-químicas promovidas pela radiação UV, foram avaliadas a massa específica à 20°C e viscosidade cinemática à 20°C.

3 - Resultados e Discussão

Na Figura 2 é representado os valores de absorbância dos diferentes ensaios no decorrer do tempo de exposição à radiação UV.

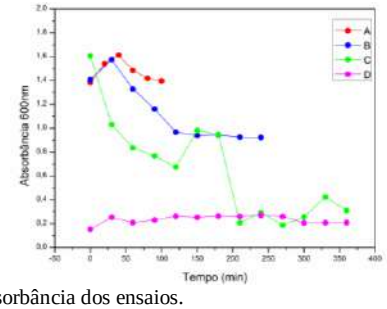


Figura 2. Absorbância dos ensaios.

A turvação do meio de cultura determina a intensidade de microrganismos presentes no meio. Os ensaios que tiveram a adição de inóculo (A e B) apresentaram valores elevados de absorbância e com leve diminuição ao final do ensaio. O ensaio C apresentou redução em relação ao tempo de exposição, passando de 1,606nm para 0,310nm, após 360min. O ensaio D apresentou valores baixos de absorbância durante todo experimento.

Os ensaios que apresentaram diminuição na absorbância estão relacionados com a diminuição da concentração celular de microrganismos presentes. Quando correlacionado com a quantificação de células vivas, técnica de microgota (Figura 3), é possível verificar a diminuição dos microrganismos presentes nas amostras.

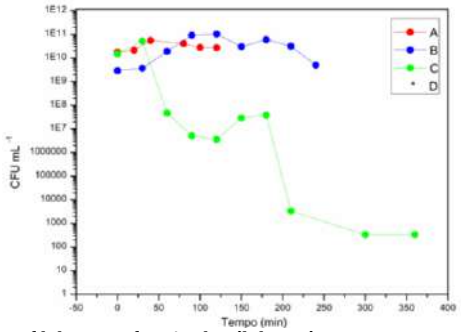


Figura 3. Perfil de quantificação de células viáveis nos ensaios.
* o ensaio D não apresentou colônias viáveis na contagem

Para os ensaios A e B foram utilizados inóculo ao início do ensaio A, visando um cenário de alta concentração microbiológica. Para o ensaio A, que foi realizado com circulação, não houve diminuição da carga de microrganismos. Como na amostra havia uma maior concentração de água, ocorreu a proliferação dos microrganismos, passando de $1{,}78x10^{10}$ UFC mL^{-1} em 0 minutos, para $2{,}72x10^{10}$ UFC mL^{-1} em 120 minutos. No ensaio B, realizado sem circulação, apresentou o mesmo perfil do ensaio A, sendo que ao fim de 240 minutos a concentração de microrganismo permaneceu elevada, chegando a $5{,}00x10^{9}$ UFC mL^{-1}.

Nos ensaios que não foram utilizados inóculo (C e D) a concentração inicial de microrganismos foi de $1{,}50x10^{10}$ UFC mL^{-1}, e após 360 minutos a quantidade de microrganismos chegou a $3{,}33x10^{2}$ UFC mL^{-1}. Para o ensaio D, a concentração inicial foi de zero e se manteve assim durante todo o tempo de ensaio. Ao final do ensaio C ainda se encontrou microrganismos, com isso foi realizado o ensaio D, sem circulação do sistema, a fim de verificar se o contato da radiação seria maior para completa inativação. Porém no tempo 0 minutos do ensaio D não foi encontrado células vivas, e no decorrer de 360 minutos de experimento, não houve a detecção de microrganismos presentes.

A diferença de tempo para inativação destes microrganismos se deve ao período de coleta do óleo diesel de cada ensaio, a presença de água nas amostras e aos diferentes tipos de microrganismos presentes nas amostras.

Na análise físico-química, a viscosidade cinemática (Figura 4) apresentou valores superiores a norma da ANP apenas nos ensaios onde se teve a adição de inóculo, devido a presença de água. Onde ao adicionar água ao óleo, houve a formação de uma emulsão, tratando-se de emulsões de líquidos diferentes, a viscosidade tende a apresentar maiores valores, do que quando em fases individuais (Bastos, 2014).

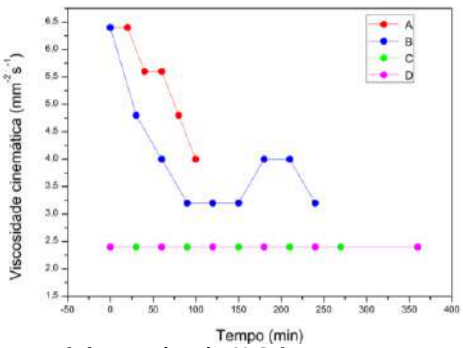


Figura 4. Viscosidade cinemática à 20° C dos ensaios

Para massa específica à 20° C, amostras dos ensaios B, C e D permaneceram dentro dos limites especificados pela ANP, mesmo após 360 minutos de contato com radiação UV. Contudo no ensaio A, que constituiu na utilização de inóculo ao início do processo, ocorreu um aumento na concentração de água presente no óleo diesel e consequentemente o aumento da massa específica. Decorrente disto, a densidade passou dos limites específicos no tempo 0 minutos, contudo após 120 minutos de circulação e radiação ultravioleta, os valores de densidade passaram a limites correspondente a normatização.

4 – Conclusões

O ensaio que demonstrou melhor resultado foi o ensaio C. Este ensaio apresentou diminuição da concentração microbiológica após 360 minutos de contato com radiação UV. Somente nos ensaios com a adição de inóculo ocorreu alterações nas propriedades físico-químicas do óleo diesel comercial.

Com isso pode-se concluir que cada amostra coletada apresenta um perfil diferenciado em relação ao tempo de inativação. Nos ensaios realizados com inóculo, pode-se concluir que ocorreu uma maior proliferação de microrganismos, em decorrência da maior concentração de água, proveniente do inóculo.

5 – Agradecimentos

(CAPES) - Código de Financiamento 001.

6 - Bibliografia

Caliskan, H. Environmental and enviroeconomic researches on diesel engines with diesel and biodiesel fuels. Journal of Cleaner Production, 2017, 154, 125-129.

Patel, Rupesh L.; Sankhavara, C. D. Biodiesel production from Karanja oil and its use in diesel engine: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 71, 464-474.

Beker, S. A., da Silva, Y. P., Bücker, F., Cazarolli, J. C., de Quadros, P. D., Peralba, M. D. C. R. & Bento, F. M. Effect of different concentrations of tert-butylhydroquinone (TBHQ) on microbial growth and chemical stability of soybean biodiesel during simulated storage. Fuel, 2016, 184, 701-707.

Bastos, F. A. Estudos relativos a biodiesel:(i) determinação de metóxido de sódio por termometria, (ii) estudo da influência do líquido da castanha de caju na estabilidade oxidativa de diferentes tipos de biodiesel. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade estadual de Campinas. 2014.

Potencial de degradação e identificação molecular de microorganismos isolados de blendas de óleo diesel/biodiesel, após incidência de radiação ultravioleta

Andressa Caroline Neves (UNIOESTE - PR, andressacarolineves@gmail.com); Marcos Antonio Polinarski (UNIOESTE – PR, polinarski.marcos@gmail.com); Fábio Rogério Rosado (UFPR – Setor Palotina, fabiorosado.bio@gmail.com); Adriana Fiorini (UFPR – Setor Palotina, drifiorini@gmail.com); Edson Antonio da Silva (UNIOESTE – PR, edsondeq@hotmail.com); Helton José Alves (UFPR – Setor Palotina, helquimica@gmail.com).

Palavras Chave: *Biodegradabilidade, bactérias, radiação uv.*

1 - Introdução

Todo tipo de combustível está apto a contaminações microbiológicas, ocasionando diversas alterações nas propriedades físico-químicas, principalmente na formação de um material particulados, chamado borra, que se sedimenta no fundo dos tanques de armazenamento e transporte (Neves, 2018).

O biodiesel apresenta uma maior predisposição à oxidação do que no óleo diesel, em função da presença de ligações insaturadas nas moléculas provenientes das matérias-primas utilizadas na produção, elevada reatividade com ar e alta higroscopicidade. O teor de água é uma das principais propriedades que favorece a proliferação de microrganismos, onde o seu aumento e em contato com oxigênio, luz e temperatura promove um ambiente favorável a multiplicação de microrganismos (Fu *et al*., 2016).

O alto potencial de biodegradabilidade é uma das principais vantagens da utilização do biodiesel ao óleo diesel, contudo, esta mesma biodegradabilidade acarreta uma maior suscetibilidade de degradações e contaminações microbiológicas ao combustível, principalmente durante transporte e armazenamento (Buker *et al*., 2011).

Bactérias anaeróbias e aeróbias, fungos e leveduras são os principais microorganismos com capacidade de contaminação microbiologia. Os microrganismos utilizam os hidrocarbonetos presentes na cadeia do óleo diesel e biodiesel como fonte de nutrientes, contudo, alguns microrganismos não metabolizam os hidrocarbonetos, mas consegue utilizar os ésteres de ácidos graxos do biodiesel e metabolitos secundários de outros microrganismos como fonte de nutrientes (Neves, 2018).

A radiação UV-C está associada à sua ação germicida e/ou bactericida, com elevada energia de radiação, apresenta ações carcinogênicas e mutagênicas nos microrganismos. Quando a radiação atinge importantes grupamento bioquímicos ocasiona lesões irreversíveis e impede a reprodução de microrganismos (Neves, 2018).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a incidência de radiação UV em amostras de óleo diesel, com a finalidade de isolar microrganismos antes e após a radiação UV, realizar a identificação molecular e avaliar o potencial de degradação desses microrganismos em diferentes blendas em óleo diesel/biodiesel.

2 - Material e Métodos

O presente trabalho foi realizado no Núcleo Experimental de Micologia (NEMA) e Laboratório de Materiais (LABMATER) ambos da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. O sequenciamento genético foi realizado pela empresa ACTGene Análises Moleculares LTDA, Alvorada-RS.

Foram coletadas 4 amostras de óleo diesel em diferentes meses do ano de 2017 (Junho, setembro, novembro e dezembro). Amostras de óleo diesel S10 foram submetidas a radiação ultravioleta por diferentes tempos de exposição (0, 60, 120, 240 e 360min). As lâmpadas utilizadas foram de UV-C germicida com comprimento de onda de 253nm.

Sequenciamento genético: Foi realizado o sequenciamento genético das amostras antes e após a exposição à radiação UV. O DNA genômico das amostras foram enviados para a empresa ACTGene para sequenciamento.

Avaliação da biodegradabilidade: O teste de biodegradabilidade consiste na utilização do indicador redox 2,6-diclorofenaol indolfenol (DCPIP), que se baseia na oxidação de uma fonte de carbono, sendo utilizado para determinar a capacidade de um microrganismo biodegradar hidrocarbonetos. Este procedimento foi adaptado de Vaz (2010), foram utilizados microrganismos isolados de óleo diesel e avaliado diferentes blendas de óleo diesel/biodiesel (20, 40, 60 e 100%). Microrganismos isolados antes e após a radiação UV, foram inoculados em meio de cultura Bushnell Hass (BH) e incubados à 30° C. Após as amostras foram centrifugados a 5.000rpm por 10 minutos, descartado sobrenadante e o sedimento ressuspendido em solução tampão fosfato pH 7,2. Foram utilizadas microplacas de acrílicos esterilizadas, com 96 poços. Adicionou-se 25µL de solução bacteriana; 170µL de meio de cultura BH; 6µL do indicador DCPIP; 4µL de diferentes blendas de óleo diesel com biodiesel (20, 40, 60 e 100%). Constituiu também um controle positivo e um controle negativo. As placas foram incubadas à 30° C em estufa, as leituras foram realizadas com 24, 48 e 96 horas.

3 - Resultados e Discussão

Em trabalhos realizados no grupo de pesquisa (Neves, 2018) foi possível identificar que o uso de radiação UV para eliminação de microrganismos presentes em óleo diesel/biodiesel, não altera as propriedades físico-químicas do combustível em até 360 minutos de exposição à radiação UV, contudo, quando a concentração de água é elevada, tal fator favorece a proliferação de microrganismos, e promove uma maior degradação microbiológica

Foi realizado a comparação dos dados obtidos pelo sequenciamento genético com os dados contidos no banco de dados do GenBank. Com a análise foi possível identificar os gêneros de microrganismos presentes antes e após os ensaios com radiação UV (Tabela 1).

A alteração dos tipos de gêneros identificados antes e após a radiação UV, pode ser explicada pela maior facilidade de inibição dos grupos iniciais pela radiação ultravioleta, permanecendo os grupos que apresentam maior resistência.

Tabela 1. Identificação de microrganismos isolados nos diferentes ensaios.

Amostras	Espécie referência	% de ID**
Ensaio A Tempo 0'	Staphylococcus warneri	98%
Ensaio A Tempo 60'	Staphylococcus sp Staphylococcus pasteuri	97% 97%
Ensaio B Tempo 0'	Clostridium sp Paraclostridium bifermentans	96% 96%
Ensaio B Tempo 120'	Enterococcus sp. Enterococcus qallinarum	99% 99%
Ensaio C Tempo 0'	Clostridium sp Paraclostrodium bifermentans	98% 98%
Ensaio C Tempo 240'	Enterobacter sp. Enterobacter ludwigii	97% 97%
Ensaio D Tempo 0'	Acinetobacter sp. Acinetobacter baumannii	97% 97%
Ensaio D Tempo 210'	Bacillus sp. Bacillus cereus	97% 97%

A diferença de microrganismos antes e após a radiação UV pode ser explicada também, pela competição de nutrientes, onde alguns gêneros iniciais apresentam maior facilidade em aproveitar os hidrocarbonetos do combustível como fonte de nutrientes, sendo este um fator que limita e conduz a degradação e o crescimento microbiológico.

Todos os gêneros identificados neste trabalho, já foram relatados na literatura, como microrganismos presentes em óleo diesel, biodiesel e blendas. Microrganismos estes que promovem a formação de compostos que causam problemas associados a: bloqueio de tubulações, filtros e válvulas; formação de sedimentos; corrosões; incrustações e degradação do combustível.

Na avaliação de biodegradabilidade, as leituras foram identificadas pela descoloração do corante 2,6-diclorofenaol indolfenol (DCPIP), onde a oxidação do meio é determinada pela mudança da cor azul para incolor. Em 24 horas, os microrganismos isolados dos ensaios A e D degradaram o biodiesel puro (100%). Para demais blendas, a degradação se iniciou após 48 horas (Tabela 3), onde os microrganismos dos ensaios A e D degradaram as blendas 20, 40 e 60%.

Tabela 2. Resultado do teste de biodegradabilidade após 24 horas

	Porcentagem de biodiesel/óleo diesel									
Isolados	C+	20	20	40	40	60	60	100	100	C-
A T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	+	+	**C-**
A T60'	**C+**	-	-	-	-	-	-	+	+	**C-**
B T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
B T120'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
C T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
CT240'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
D T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	+	+	**C-**
DT360'	**C+**	-	-	-	-	-	-	+	+	**C-**

* C+: controle positivo; C-: controle negative

Tabela 3. Resultado do teste de biodegradabilidade após 48 horas

	Porcentagem de biodiesel/óleo diesel									
Isolados	C+	20	20	40	40	60	60	100	100	C-
A T0'	**C+**	+	+	+	+	-	-	+	+	**C-**
A T60'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**
B T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
B T120'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
C T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
CT240'	**C+**	-	-	-	-	-	-	-	-	**C-**
D T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	+	+	**C-**
DT360'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**

* C+: controle positivo; C-: controle negativo.

Já em 96 horas (Tabela 4), os demais microrganismos mostraram potencial de degradação para todas as blendas e o biodiesel puro.

Tabela 4. Resultado do teste de biodegradabilidade após 96 horas

	Porcentagem de biodiesel/óleo diesel									
Isolados	C+	20	20	40	40	60	60	100	100	C-
A T0'	**C+**	+	+	+	+	-	-	+	+	**C-**
A T60'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**
B T0'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**
B T120'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**
C T0'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**
CT240'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**
D T0'	**C+**	-	-	-	-	-	-	+	+	**C-**
DT360'	**C+**	+	+	+	+	+	+	+	+	**C-**

* C+: controle positivo; C-: controle negativo

Este teste de avaliação de biodegradabilidade demonstrou que diferentes microrganismos apresentam diferentes tempo e capacidade de biodegradar blendas de óleo diesel/ biodiesel e o biodiesel puro.

Foi possível verificar que para alguns tipos de microrganismos (ensaios A e D), ocorreu a degradação do biodiesel puro. Indicando que esses tipos de microrganismos apresentam maior facilidade de degradação. Mesmo após 48 horas, os mesmos microrganismos continuaram a degradar as diferentes blendas, indicando uma maior facilidade em utilizar os hidrocarbonetos do combustível como fonte de nutrientes.

4 – Conclusões

A partir da identificação molecular foi possível verificar que a degradação do combustível ocorre por uma série de microrganismos, sendo Staphylococcus sp. e Bacillus sp. uma das mais frequentes. Entretanto a incidência de radiação ultravioleta pode diminuir a variedade de bactérias que promovem tal degradação. Para o biodiesel puro percebeu-se que a velocidade de degradação foi maior do que para àqueles que haviam diesel adicionado, reafirmando sua fragilidade quanto à estabilidade química.

5 – Agradecimentos

(CAPES) - Código de Financiamento 001.

6 - Bibliografia

Neves, A.C. Avaliação da radiação ultravioleta na inativação de microrganismos presentes em óleo diesel. Programa de Pós-Graduação em Eng. De Energia na Agricultura. **Dissertação**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2018.

Fu, J., Turn, S. Q., Takushi, B. M., Kawamata, C. L. Storage and oxidation stabilities of biodiesel derived from waste cooking oil. **Fuel**, v. 167, p. 89-97, 2016.

Bücker, F., Santestevan, N. A., Roesch, L. F., Jacques, R. J. S., Peralba, M. D. C. R., Camargo, F. A. O., & Bento, F. M. Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, p. 172-178, 2011.

VAZ, F. S. Bactérias Degradadoras de Biodiesel, Diesel e Misturas em Tanques de Armazenamento. Programa de Pós-Graduação em Medicina Tropical. **Dissertação**. Universidade Federal de Goiás. 2010.

Estudo comparativo da estabilidade oxidativa na presença de aditivos verdes e sintéticos do Biodiesel metílico de soja

Renato de Oliveira Soares (INT/LACOR, renato.soares@int.gov.br) Vânia Mori (INT/LACOR, vania.mori@int.gov.br) Luiz Roberto Martins Pedroso (INT/LACOR, luiz.pedroso@int.gov.br) Maurício Guimarães da Fonseca (INT/LACOR, mauricio.guimaraes@int.gov.br) Vera Lucia Dionizio Resende (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, vera.resende@int.gov.br**)** Monique Ribeiro de Jesus (INT/LACOR, monique.jesus@int.gov.br) e Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (INT/LACOR, eduardo.cavalcanti@int.gov.br**).**

Palavras Chave: estabilidade oxidativa, aditivos antioxidantes comerciais e verdes.

1 - Introdução

Umas grandes vantagens do biodiesel em relação ao diesel derivado do petróleo é o aspecto ambiental, bem como o seu caráter de ser um combustível obtido de fontes renováveis, isto é, de derivados de produtos agrícolas e pecuários, como por exemplo, a soja, o algodão, o girassol e a gordura animal[1]. Cabe destacar que dependendo da matéria prima a partir do qual é fabricado, verifica-se uma baixa estabilidade à oxidação, para aqueles biodieseis ricos em ésteres derivados de ácidos graxos insaturados, como os biodieseis produzidas a partir das três matérias primas oleaginosas acima citadas[2]. Enquanto o diesel de petróleo durante o seu armazenamento exibe leve tendência á oxidação, notadamente a temperaturas abaixo de 100ºC, o biodiesel produzido de soja, por exemplo, que hoje domina o mercado brasileiro reage de forma autocatalítica com o oxigênio do ar. Trata-se de um processo irreversível, que é acompanhado pela geração de subprodutos primários e secundários, com sérios impactos na qualidade do produto. Destacamos por exemplo, a formação de radicais ácidos livres e a de poligômeros e gomas. Como resultado temos dois conjuntos de desdobramentos indesejáveis. O primeiro envolvendo a acidificação do biodiesel, capaz de resultar no estabelecimento de processos de corrosão nos tanques, de ataques a componentes veiculares, como os sistemas de injeção eletrônica. Um segundo grupo, igualmente danoso, envolve a formação de micelas poliméricas, que se aglutinam sob a forma de borras orgânicas ou abióticas, capazes de obstruir bombas de combustíveis e de entupir filtros[3].

A evolução do processo oxidativo, pode ser minimizada, inibida ou retardada pela ação de antioxidantes, sejam: i) originalmente presentes no produto, como no caso do alfa-tocoferol que dependendo das temperatura de produção do biodiesel de soja, podem mesmo em proporções residuais permanecer no biodiesel produzido, ou ii) intencionalmente adicionados como, os antioxidantes sintéticos, de origem fenólica derivados da nafta, como butil-hidroxi tolueno (BHT) e o tercbutilhidroquinona (TBHQ). Face aos elevados custos e concentrações exigidas desses últimos, antioxidantes alternativos derivados de produtos naturais, também conhecidos como antioxidantes verdes têm pela frente um vasto mercado para uso. Por isso, muitos estudos vêm sendo feitos na busca de antioxidantes alternativos para o biodiesel, como os antioxidantes verdes, como por exemplo, óleos extraídos de sementes e vegetais tais como extratos de *Camellia sinensis*, tanino, cravo-da-índia, dentre outros. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a estabilidade do biodiesel B100 na presença de aditivos verdes como o extrato de *Camellia sinensis* e comparar a sua eficiência com os aditivos sintéticos BHT e aditivos comerciais Ant1, Ant2, Ant3 e Ant4. Cabe salientar estudos promissores com extratos de *Camellia sinensis* com biodieseis na condição de como fabricados foram reportados[4]. Pretende-se com o trabalho em tela validar da eficiência do aditivo de *Camellia sinensis* comparativamente com aditivos antioxidantes sintéticos de mercado, como veremos a seguir.

2 - Material e Métodos

Para esse trabalho foi utilizado um Biodiesel B100 lacrado e nitrogenado por 60 dias a partir da data de entrega. Para o aditivo verde foi utilizado *Camellia sinensis* e Aditivos sintéticos o BHT, Ant1, Ant2, Ant3 e Ant4. A validação da eficiência antioxidante ao longo do tempo dos aditivos verdes como extrato de *Camellia sinensis* na concentração de 1000 mg/kg foi efetuada comparativamente com os aditivos comerciais sintéticos tais como Ant1, Ant2, Ant3 e Ant4 na concentração de 500 mg/kg e 1000 mg/kg de BHT. Para isso foi utilizado o equipamento Rancimat que determinação da eficiência de cada um através da técnica de oxidação acelerada (Norma EN 14112:2016) estabelecida pela ANP. A mesma consiste na determinação da capacidade antioxidante ainda presente no biodiesel ao ser submetido a um fluxo de ar aquecido a 110ºC e insuflado a uma vazão de 10L/h, conforme indicado na Figura 1 a seguir.



Figura 1. Foto do equipamento Rancimat utilizado e ilustração do processo de oxidação acelerada induzido na amostra e curva típica de exibição do resultado final da estabilidade oxidativa indicado pelo Período de Indução (PI).

3 - Resultados e Discussão

Os resultados de estabilidade oxidativa foram utilizados para a determinação do tempo de indução e determinação das melhores concentrações de antioxidantes nas amostras de biodiesel. O período de indução indica o tempo em horas em que o biodiesel resiste ao processo de oxidação que é evidenciado pelo aumento brusco da condutividade.

Os resultados obtidos da estabilidade oxidativa do Biodiesel mostram um crescimento da estabilidade dos Aditivos Verdes e sintéticos.

Tabela 1. Resultado da estabilidade Oxidativa

Amostras	Estabilidade Oxidativa (h)	
	Média	Desvio (%)
B100 após 60 dias	6,25	2,04
B100 após 60 dias + 500 mg/kg Ant1	9,74	0,15
B100 após 60 dias + 500 mg/kg Ant2	11,32	2,62
B100 após 60 dias + 500 mg/kg Ant3	13,02	1,47
B100 após 60 dias + 500 mg/kg Ant4	10,67	0,6
B100 após 60 dias + 1000 mg/kg *Camellia sinensis*	10,85	0,46
B100 após 60 dias + 1000 mg/kg BHT	8,36	1,1

Os resultados mostraram um pequeno aumento do IEO do B110 com a adição dos aditivos. O aumento do IEO do Ant3 foi de 6,25h para 13,02h, se mostrando mais eficiente entre os outros 4 aditivos.
A tabela 2 mostra os resultados dos IEOs das soluções da tabela com 1000 mg/Kg.

Tabela 2. Resultado da estabilidade Oxidativa das soluções com 1000 mg/kg de *Camellia sinensis.*

Amostras	Estabilidade Oxidativa (h)	
	Média	Desvio (%)
B100 após 60 dias + 500 mg/kg Ant1 + 1000 mg/kg *Camellia sinensis*	11,94	0,3
B100 após 60 dias + 500 mg/kg Ant2 + 1000 mg/kg *Camellia sinensis*	16,38	0,22
B100 após 60 dias + 500 mg/kg Ant3 + 1000 mg/kg *Camellia sinensis*	13,88	0,56
B100 depois de 60 dias + 500 mg/kg Ant4 + 1000 mg/kg *Camellia sinensis*	15,09	0,14

Os resultados apontam aumento dos IOEs em todas as soluções com a presença do extrato de *Camellia sinensis*, sendo que o maior resultado foi interação do An2 com o antioxidante verde, onde o IOE passou de 11,32h (tabela 1) para 16,38h (tabela 2).
A mistura do B100 puro com 1000 mg/kg de *Camellia sinensis* se mostrou mais eficiente do que 1000 mg/kg de BHT aditivo sintético usado comercialmente. Isso mostra que o antioxidante verde é mais eficiente que o BHT.

4 – Conclusões

O antioxidante verde (*Camellia sinensis)* apresentou uma eficiência quando utilizado com outros antioxidantes comerciais, podendo elevar a durabilidade do biodiesel. O extrato de *Camellia sinensis* além de ser um antioxidante verde é de fácil extração e possui um baixo custo.

5 – Agradecimentos

Ao INT pelo apoio de infraestrutura e laboratorial. Aos colegas do LACOR/INT pelo suporte.

6 – Bibliografia

[1]CAVALCANTI, E. Estabilidade do biodiesel e misturas. Revista Biodieselbr, Ano 3, Nº 13, p. 71-73, 2009.
[2]KUCEK, K. T. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2004.
[3]DUNN R. O. Effect of Oxidation Under Accelerated on Fuel Properties of Methyl Soyate (Biodiesel). Journal of the American Oil Chemists Society, v 79, p 915 -920, 2002.
[4]CORDEIRO, Angela Maria Tribuzy de Magalhães. Desenvolvimento de bioaditivos antioxidantes para otimização da estabilidade oxidativa de óleos comestíveis. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Química e Bioquímica de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
[5] PERES, Rafel Silveira. Propriedades Anticorrosivas de Camadas de Proteção à base de taninos. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

Avaliação da corrosão de aço carbono em misturas de combustíveis contendo teores crescentes de biocombustíveis

Monique Ribeiro de Jesus (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Mauricio Guimarães da Fonseca (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, mauricio.guimaraes@int.gov.br), Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, eduardo.cavalcanti@int.gov.br), Vera Lucia Dionizio Resende (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, vera.resende@int.gov.br) e Vânia Mori (Instituto Nacional de Tecnologia – INT, vania.mori@int.gov.br)

Palavras Chave: *biodiesel, estabilidade oxidativa, compatibilidade de materiais, corrosão e aço carbono*

1 - Introdução

O mundo moderno está à procura de materiais que sejam ambientalmente favoráveis, ou seja, que contribuam para a preservação do meio ambiente, da vida em si. O biodiesel tem sido considerado com uma interessante fonte de energia, pois se torna uma melhor alternativa quando comparado aos combustíveis fósseis utilizados regularmente. O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel, composto de mono-ésteres de alquila de ácidos graxos, preparados a partir vários tipos de óleos vegetais ou gordura animal, com diferentes composições em ácidos graxos. Pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esta última, mais utilizada, consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com o álcool, e por um catalisador (Mishra et al., 2017).

As fontes para produção de biodiesel são portadoras de características químicas, as quais são incorporadas pelo biodiesel durante o processo de obtenção. Alguns exemplos são as oleaginosas, como a soja, Neste caso o biodiesel apresentam uma significativa quantidade de ácidos graxos com alto grau de insaturação, que facilitam a sua oxidação (Verma et al., 2016). Trata-se de uma característica indesejável posto que pode gerar uma série de problemas pós-produção, como a formação de radicais livres e oligômeros. Outros fatores que influenciam na sua qualidade no que tange a sua performance ao longo da estocagem são o índice de acidez e o viscosidade, dentre outros. Cabe salientar que o mesmo pode vir contaminado contaminado, por enxofre e água, o que pode torná-lo potencialmente corrosivo (Miksic et al., 2007).

Em relação ao material utilizado para o armazenamento do combustível, esse é de extrema importância, pois o mesmo deve não favorecer a perda de estabilidade do biodiesel, como por exemplo metais e ligas amarelas, que catalisam a sua oxidação. Sob o ponto de vista da compatibilidade de materiais frente à corrosão para aplicações em tancagem e peças automotivas diversos estudos já comprovaram que latão e cobre são os que mais sofrem por corrosão quando em contato com biodiesel de soja, seja através do mecanismo de *pitting* ou até mesmo envolvendo processo de formação de depósitos (Geller et al., 2008).

2 - Material e Métodos

Foram realizados ensaios de imersão total de acordo com procedimento interno do Laboratório de Corrosão e Degradação do Instituto Nacional de Tecnologia (LACOR-INT) POQ ME 209 R08 LACOR e as normas VDA-230-207 (2013), ASTM G1-03(2011). A metodologia foi adaptada para 60 dias. Os cupons foram medidos com paquímetro digital calibrado, para a determinação da área superficial de contato com o meio, limpos com acetona em banho de ultrassom durante 15 minutos e pesados em balança analítica digital calibrada, com precisão de 0,01mg, para determinação de sua massa inicial.

Foram preparados meios de diesel BR com 20 e 30 % de biodiesel de soja (B20 E B30). Em seguida, os cupons foram imersos nas células de ensaio contendo 800 mL dos meios, este foram preparados em duplicata. Um conjunto permaneceu em temperatura ambiente e o outro conjunto foi acondicionado em estufa a 43°C. Foram realizadas trocas dos meios a cada 15 dias e retiradas células para analise com 30 e 60 dias. Os cupons foram retirados do meio de imersão, e realizar as analises dos meios da estabilidade oxidativa, índice de acidez, teor de água e perda de massa dos cupons. Após esse período a decapagem dos cupons foi realizada com imersão em solução de Clark durante 60 segundos. Em seguida, os cupons foram lavados com água destilada e após com acetona, secos com secador e acondicionados em dessecador por 45 minutos. Após este tempo, os cupons foram pesados em balança analítica digital calibrada, com precisão de 0,01mg.



Figura 1: Exemplo de celulas de ensaio e do experimento a 43°C.

3 - Resultados e Discussão

Nesse estudo foram realizados estudos baseados principalmente nas análises de corrosão de corpo de prova e estabilidade oxidativa por Rancimat relacionados ao uso de biodiesel, B20 e B30 em duas temperaturas diferentes, temperatura ambiente e estufa a 43°C.

Na Tabela 1 e 2 encontram-se as taxas de corrosão do aço carbono após o ensaio de imersão nos diferentes meios, respectivamente em temperatura ambiente e a 43°C. Observamos que as taxas de corrosão apresentadas são insignificantes (<0,01mm/ano), demonstrando uma excelente resistência à corrosão do aço carbono. Comparando os resultados constatamos uma velocidade de

corrosão relativamente desprezível. Cabe salientar que apesar de terem sido encontradas taxas de corrosão relativamente desprezíveis, as taxas relativas aos corpos de prova imersos a 43°C foi relativamente mais elevada do que as taxas de corrosão observadas nos corpos de prova na temperatura ambiente.

Tabela 1. Taxa de corrosão em temperatura ambiente

Taxa de corrosão (mm/ano)	T30	T60
B100	4,5 x10^{-4}	1,7 x10^{-4}
B20	2,4 x10^{-4}	1,14 x10^{-3}
B30	2,5 x10^{-4}	1,2 x10^{-4}

Tabela 2. Taxa de corrosão em 43 ºC

Taxa de corrosão (mm/ano)	T30	T60
B100	3,7x10^{-4}	6,8 x10^{-4}
B20	5,5x10^{-4}	6,6 x10^{-4}
B30	3,0 x10^{-4}	9,0 x10^{-4}

Em relação aos estudos de estabilidade oxidativa foram obtidos os seguintes resultados, exemplificados nos gráficos 1 e 2, a seguir.



Gráfico 1. Resultado de análise de estabilidade oxidativa por Rancimat à temperatura ambiente.



Gráfico 2. Resultado de análise de estabilidade oxidativa por Rancimat a 43°C.

Em relação aos estudos de corrosão, verificou-se que os resultados dos mesmos foram considerados irrelevantes baseados na tabela de valores de engenharia de corrosão (Fontana, 1986).

Quanto aos estudos de estabilidade relativa por Rancimat, verificou-se que o uso da temperatura de 43°C quando comparado às analises das amostras a temperatura ambiente não ocasionou um aumento considerado na degradação do biodiesel.

4 – Conclusões

Esse estudo demonstrou que o aço carbono pode ser considerado um material compatível para estar em contato com o biocombustível, biodiesel, pois não houve corrosão considerada no material.

Em relação a estabilidade oxidativa utilizando diferentes temperaturas, temperatura ambiente e a 43°C, verificou-se que não houve um aumento na degradação de biocombustível na análise de estabilidade oxidativa por Rancimat. Sendo então, necessário que se realizem mais estudos com temperaturas mais elevadas para se verificar a partir de quanto, o fator temperatura se torna relevante no processo de degradação de biocombustíveis.

5 – Agradecimentos

INT – Instituto Nacional de Tecnologia, MCTIC/PCI/CNPq e SIBRATEC/FINEP

6 - Bibliografia

ALVES, S. M.; DUTRA-PEREIRA, F. K.; BICUDO, T. C. “Influence of stainless steel corrosion on biodiesel oxidative stability during storage”. *Fuel* **2019**, 249, 73-79.

FONTANA, M. G. Corrosion Engineering 3a ed, MacGraw-Hill, NY 1986.

GELLER, D. P.; ADAMS, T. T.; GOODRUM, W. J.; PENDERGRASS, J. “Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity”, *Fuel* **2008**, 87, 92-102.

MIKSIC, B.; KAHRSHAN, M.; FURMAN, A.; WUERTZ, B.; ROGAN, I. “Biodegradable VPCI building block for biofuels”. *Goriva Maziva* **2007**, 46, 403-418.

MISHRA, G. W.; GOSWAMI, R. “A review of production, properties and advantages of biodiesel”. *Biofuels* **2017**, 273-289.

VERMA, D.; RAJ, J.; PAL, A.; JAIN, M. “A critical review on production of biodiesel from various feedstocks”. *Journal of scientific and Innovative Research*. **2016**, 5(2), 51-58.

Aditivos anticongelantes para biodiesel produzidos a partir da reciclagem química de artefatos de acrílico pós-uso

Arthur Hiroshi Matsuchita (UFPR-LEQUIPE, arthurmtsuchita@gmail.com), Gabrielle de Souza (UFPR-LEQUIPE, gabrielledesoouza@gmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR-LEQUIPE, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR-LEQUIPE, mafco@quimica.ufpr.br).

Palavras Chave: *Biodiesel; aditivos anticongelantes; metacrilato de dodecila, reciclagem química, PMMA.*

1 - Introdução

Dentre as inúmeras vantagens do uso do biodiesel uma vantagem adicional se observa na grande diversidade de fontes vegetais e de gorduras animais disponíveis para a sua produção. No entanto, por se tratar de uma mistura de ésteres graxos, quando o biodiesel é submetido a baixas temperaturas sua viscosidade aumenta gradativamente a ponto de atingir a total solidificação, o que pode dificultar o funcionamento e até mesmo danificar equipamentos e motores. Este comportamento está diretamente relacionado à composição química do biodiesel, ou seja, aos teores de ésteres graxos saturados e insaturados que, por sua vez, está diretamente relacionado à natureza da matéria prima.

Com relação ao comportamento frente a baixas temperaturas, a queda da temperatura ambiente promove o aumento progressivo da viscosidade do óleo e favorece a interação intermolecular até que os primeiros cristais começam a surgir no combustível, promovendo o início da turvação (o ponto de névoa – CP – *Cloud Point*), seguida pelo progressivo crescimento dos cristais até promoverem o entupimento de filtros padronizados, sob condições de fluxo específicas (o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio – CFPP – *Cold Filter Plugging Point*) e, por fim, os cristais atingem tamanho suficiente para aprisionar o óleo no retículo cristalino e impedir seu escoamento (o ponto de fluidez – PP – *Pour Point*), conhecida também como temperatura de congelamento. O uso de aditivos anticongelantes visa afetar o processo de cristalização para reduzir a temperatura de solidificação do biodiesel reduzindo as restrições de uso e comercialização, com consequente ampliação do mercado.

Várias regiões do Brasil apresentação clima mais ameno e, sazonalmente, enfrentam temperaturas muito inferiores à do ponto de fluidez do biodiesel de soja puro e também do B100 comercial, fruto de mistura de matérias-primas. Sabe-se que na região sul, por exemplo, temperaturas muito baixas são facilmente alcançadas anualmente nos períodos de outono e inverno, fazendo com que o uso do biodiesel seja prejudicado também devido à alta viscosidade que atinge antes da completa solidificação. Sendo assim, compostos que reduzam o PP, CP e CFPP são importantes para que este biocombustível possa ser usado em todas as regiões independente da temperatura ambiente.

Algumas classes de polímeros podem ser usadas para esta finalidade, como alguns polimetacrilatos. Os monômeros – matérias-primas para a produção desses polímeros – podem ser obtidos através de um processo de reciclagem de artefatos descartados após o uso. Em lugar do descarte (geralmente realizado de forma inadequada), esses plásticos podem ser reutilizados sendo submetidos a um processo de modificação química (reciclagem química) que permite a produção de novos polímeros sem o uso de matéria-prima virgem oriunda do refino de petróleo.

No caso dos artefatos acrílicos feitos com poli(metacrilato de metila) (PMMA), este polímero sintético pode ser degradado gerando polímeros de menor massa molar e/ou produzindo seu monômero de partida, o metacrilato de metila (MMA) que, por sua vez, é material de partida para a obtenção de outros monômeros metacrílicos que darão origem a outros polímeros para diversas aplicações, incluindo aditivos poliméricos anticongelantes para biodiesel puro e sua misturas.

Dentre os processos estudados para a degradação do PMMA está a degradação térmica, em altas temperaturas (> 400°C) para despolimerização, formando frações mais leves compostas por monômero e polímero de menor massa molar. Alternativamente, a degradação termo-oxidativa, combina o uso de oxigênio para a geração de radicais livres no polímero, acelerando sua decomposição (HIRATA et al., 1984). A combinação da degradação térmica em altas temperaturas com a degradação termo-oxidativa, utilizando ar atmosférico, foi estudada neste trabalho visando aperfeiçoar o processo de despolimerização do PMMA para a produção de MMA.

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa que visa desenvolver aditivos poliméricos anticongelantes para o biodiesel de forma a possibilitar a produção, o armazenamento, o transporte e a ampla utilização de biodiesel, independente da época do ano e da matéria-prima que lhe deu origem. Neste trabalho, também, a reciclagem química de artefatos de acrílico pós-uso foi aperfeiçoada para a produção de monômeros metacrílicos usados como material de partida na síntese dos aditivos poliméricos. Foram sintetizados homopolímeros e copolímeros contendo metacrilato de dodecila e de octila, que foram avaliados como aditivos anticongelantes para biodiesel metílico comercial (B100) e para as blendas B10 e B20.

2 - Material e Métodos

Primeiramente a degradação do PMMA foi estudada em solução com óleo mineral, e também na ausência de solvente, em variadas temperaturas (200 a 280°C) e tempos de reação (30min a 8h), em balão acoplado à aparelhagem de destilação. O monômero produzido (MMA) foi destilado do meio reacional, ao longo do processo, e o resíduo que restou no balão, foi purificado por solubilização em diclorometano (DCM) e precipitação em metanol (MeOH), em todos os experimentos.

Para estudar a degradação termo-oxidativa, os experimentos descritos foram repetidos com ar atmosférico sendo bombeado para o interior do reator (em valores de fluxo de 100mL/min a 500mL/min. Todos os experimentos foram realizados na mesma escala de trabalho.

A síntese dos monômeros de metacrilato de alquila (metacrilato de dodecila – DDMA, e metacrilato de octila – OCMA) foi realizada por reações de transesterificação em balões de fundo redondo acoplados à aparelhagem de destilação simples e agitação magnética. Foram utilizados o metacrilato de metila (MMA), álcoois graxos, ácido p-toluenossulfônico como catalisador e hidroquinona como inibidor de polimerização. Após 20h a 95ºC foi realizada destilação a vácuo para a retirada do metanol formado e do MMA que não reagiu. Os metacrilatos de alquila sintetizados foram purificados por solubilização em hexano, percolação em coluna com florisil e rotaevaporação.

As reações de polimerização radicalar, em solução, dos metacrilatos DDMA e OCMA, ocorreram em balão acoplado a condensador de refluxo. Os monômeros foram solubilizados em tolueno e acrescidos de peróxido de benzoíla. A reação que se processou em atmosfera inerte (de N_2) por 17h a 90ºC. Os polímeros foram purificados por precipitação da solução, em DCM, sobre MeOH.

Todos os produtos obtidos foram caracterizados por FTIR e NMR de ^{1}H e ^{13}C.

3 - Resultados e Discussão

A decomposição termo-oxidativa do PMMA foi realizada em diferentes condições de reação, incluindo a presença e ausência de solventes, sendo monitorada pelas características do PMMA residual (massa e massa molar) e pela quantidade de MMA recuperada no processo. Os melhores resultados foram obtidos a 220ºC durante 80 min com fluxo de ar de 100mL/min. Essa temperatura é cerca de 200ºC mais baixa que as temperaturas relatadas na literatura para a decomposição térmica do PMMA. Com a introdução de oxigênio do ar no reator, observou-se 93% de eficiência na degradação do PMMA de elevada massa molar (Mn = 152.029, Mw = 301.411), com uma recuperação de monômero muito eficiente, chegando a 71% e produzindo um PMMA residual de baixa massa molar Mn = 15.995, Mw = 30.009) medida por Cromatografia de permeação em Gel. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se fluxo de ar de 100mL/min, sendo que, valores superiores a 300mL/min promoveram muita perda de MMA, por arraste. O estudo de degradação do PMMA foi avaliado em maior escala tendo sido comprovada a eficiência da recuperação de MMA. Foi também confirmada a pureza do monômero, assim como a viabilidade do processo como um todo, através do sucesso da polimerização em massa, via radicalar, realizada com o MMA obtido.

Metacrilato de dodecila e metacrilato de octila foram obtidos, a partir de MMA, após adequação das condições experimentais, passando a utilizar excesso de MMA (ao final recuperado e reutilizado) e proporções adequadas de hidroquinona e PTSA, o que resultou em monômeros puros e com excelentes rendimentos.

DDMA e OCMA foram utilizados na produção dos correspondentes homopolímeros poli(metacrilato de dodecila) – PDDMA e poli(metacrilato de octila) – POCMA, ambos em 85% de rendimento e elevada pureza, e também combinados para a formação do copolímero correspondente poli(metacrilato de dodecila–*co*–metacrilato de octila) – PDOCMA, obtido em 75% de rendimento.

Os aditivos poliméricos sintetizados foram avaliados com relação à capacidade de melhorar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel puro (B100) e de blendas B10 e B20 por redução das temperaturas correspondentes ao ponto de névoa (CP) e ao ponto de fluidez (PP) destes combustíveis usando pequena quantidade de aditivo, apenas 1000ppm. O B100 utilizado foi fornecido pela Potencial Biodiesel/PR e se trata de uma amostra de biodiesel metílico comercial, sem nenhum aditivo, que foi utilizado também na preparação das blendas B10 e B20. As medidas de CP e PP foram realizadas em um equipamento Tanaka *Mini Pour/Cloud Point Tester* MPC-102L, no LEQUIPE/UFPR.

Apesar dos demais aditivos testados não terem promovido reduções significativas no ponto de névoa e na temperatura em que as amostras de biocombustível se solidificaram, o poli(metacrilato de dodecila) – PDDMA – apresentou bons resultados já no biodiesel puro, e resultados ainda melhores foram obtidos nas blendas B10 e B20, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Resultados do desempenho do aditivo PDDMA sobre o CP e PP de amostras de biocombustíveis.

Biocombus-tível	Sem aditivo		Aditivado com PDDMA[a]	
	CP (ºC)[b]	PP (ºC)[b]	CP (ºC)[b]	PP (ºC)[b]
B100	2,0	1,0	2,0	-7,0
B10	-7,0	-15,0	-8,0	-30,0
B20	-7,0	-12,0	-7,0	-23,0

[a]1000 ppm; [b]média de triplicata (+/- 1ºC).

4 – Conclusões

No estudo da degradação termo-oxidativa do PMMA, observou-se a necessidade do controle do fluxo de ar para manter os patamares ideais para uma boa produção de MMA e reprodutibilidade dos resultados. A metodologia foi assim aperfeiçoada, uma vez que altos rendimentos de produção de metacrilato de metila puro foram alcançados em apenas 90 minutos e em temperaturas cerca de 200ºC mais baixas do que as relatadas na literatura.

A partir do metacrilato de metila (MMA) foram produzidos, por transesterificação, metacrilato de dodecila (DDMA) e metacrilato de octila (OCMA), com alto grau de pureza e elevados rendimentos (85 a 95%).

Dentre os aditivos poliméricos anticongelantes sintetizados, o que mais se destacou foi o PDDMA que reduziu o PP das três amostras de biocombustível. Além de reduzir o PP do B100 para -7,0ºC, foi ainda mais eficiente para as blendas biodiesel-diesel, retardando a solidificação do B10 para -30ºC e do B20 para -23ºC, o que corresponde a excelentes resultados, considerando as temperaturas de inverno do sul do Brasil, e garantindo o aumento da participação do biodiesel na matriz energética brasileira.

5 – Agradecimentos

MCTIC, FINEP, UFPR, CNPq, DQUI/UFPR, LEQUIPE/UFPR, CEPESQ/UFPR, Potencial Biodiesel.

6 - Bibliografia

HIRATA, T.; KASHIWAGI, T.; BROWN, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. *Macromolecules* **1984**, 18, 1410-1418.

MUNIZ-WYPYCH, A. S. Desenvolvimento de aditivos bifuncionais de ação antioxidante e anticongelante para biodiesel. Tese de Doutorado. UFPR. **2016**.

Copolímeros derivados de anidrido maleico como aditivos anticongelantes para biocombustíveis

Fernando Augusto Ferraz (UFPR, fernangusto@yahoo.com.br), Aline Silva Muniz (UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Francielle Lima Silva (UFPR, fran.limas@hotmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR–LEQUIPE, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR–LEQUIPE, mafco@quimica.ufpr.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, aditivos poliméricos, propriedades de fluxo a frio, ponto de fluidez, anidrido maleico.*

1 - Introdução

Nos últimos anos, o biodiesel tem se mostrado um combustível alternativo para o petrodiesel que, além da possibilidade de redução do consumo de combustíveis fósseis, apresenta inúmeras vantangens além de ser proveniente de fontes renováveis e reduzir os níveis de poluição ambiental. Apesar destas vantagens, várias desvantagens têm limitado a aplicação do biodiesel, como combustível para motores diesel. Dentre elas estão as propriedades de fluxo a frio, muito suscetíveis à composição de triacilglicerídeos da matéria-prima.

A redução da temperatura ambiente promove a cristalização gradativa do biodiesel. Durante o processo de resfriamento do óleo combustível, três estágios específicos são característicos deste processo: o ponto de névoa (CP – *Cloud Point*), que é a temperatura onde se observa a formação dos primeiros cristais; o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP – *Cold Filter Plugging Point*), que é a temperatura na qual o óleo combustível perde a filtrabilidade pelo progressivo crescimento dos cristais, pois estes promovem o entupimento de filtros padronizados, sob condições de fluxo específicas e, por fim, o resfriamento faz com que o combustível não consiga mais fluir, atingindo o denominado ponto de fluidez – PP – *Pour Point*), pois os cristais atingem tamanho e organização suficientes para aprisionar o óleo nos retículos cristalinos e impedir seu escoamento.

Para resolver este problema, o uso de aditivos poliméricos tem se mostrado a melhor alternativa. Apesar do grande avanço dos aditivos comerciais, estes materiais são muito seletivos, e não apresentam o mesmo desempenho para todos os óleos, devido às diferentes composições do biodiesel e de suas misturas. Entretanto, aditivos poliméricos têm apresentado resultados bastante satisfatórios. Neste sentido, este trabalho descreve a síntese de copolímeros de anidrido maleico modificados para atuarem na redução do ponto de névoa (CP) e do ponto de fluidez (PP) de biodiesel e de misturas biodiesel-diesel, promovendo melhorias nas propriedades de fluxo a frio.

2 - Material e Métodos

Nas reações de copolimerização do anidrido maleico (MAn) foram utilizados diferentes 10-undecenoato de alquila e realizadas na proporção molar de 2:1, em tolueno, peróxido de benzoíla como iniciador sob atmosfera inerte (N_2) durante 24h, a 80°C. Os copolímeros foram purificados por solubilização em clorofórmio e precipitação em etanol a frio, seco em estufa a 40°C até massa constante.

A obtenção de uma grande variedade de copolímeros foram obtidos por modificação química do copolímero pré-formado através da esterificação das unidades repetitivas de anidrido maleico presentes nos diferentes poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de alquila) utilizando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador, álcoois de diferentes tamanhos de cadeia (na proporção molar 4:1), sob refluxo de xileno durante 24h. O produto foi purificado por solubilização em clorofórmio e precipitação em metanol e seco em estufa a vácuo (40°C).

Todos os produtos foram caracterizados por FTIR e NMR de ^{1}H e ^{13}C. Para a determinação da proporção entre os comonômeros contida nos copolímeros, utilizou-se a técnica de volumetria de neutralização, onde as amostras de polímero foram solubilizadas em isopropanol:tolueno 1:1 (V/V) foram tituladas com solução etanólica padronizada de KOH 0,1 mol/L, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

A avaliação do desempenho dos polímeros como aditivos foi realizada através da determinação do ponto de fluidez (CP) e do ponto de névoa (PP), seguindo as normas ASTM D6749 e ASTM D7683, respectivamente. Amostras aditivadas (1000 ppm) e não aditivadas utilizando biodiesel metílico comercial puro (B100 - Petrobras), assim como em misturas B10 e B20 biodiesel-diesel (óleo diesel S10), foram avaliadas no equipamento Tanaka *Mini Pour/Cloud Point Tester* MPC-102L, no LEQUIPE/UFPR.

3 - Resultados e Discussão

Para a utilização como aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio de biodiesel, seis copolímeros inéditos foram sintetizados, envolvendo reações do anidrido maleico com 10-undecenoato de alquila. Esses copolímeros foram modificados pela reação de esterificação das unidades de anidrido maleico (Figura 1).

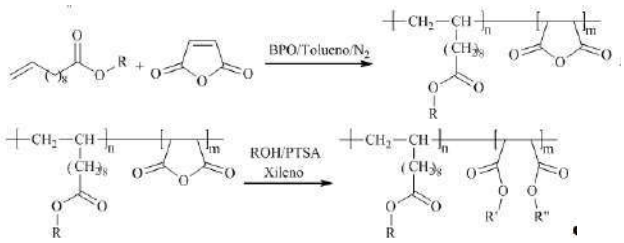


Figura 1. Esquema reacional da obtenção dos aditivos poliméricos derivados de copolímeros de anidrido maleico modificados.

Todos os copolímeros modificados foram analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC), usando THF como eluente. Os valores de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão, assim como os resultados do grau de esterificação, que foi determinado por volumetria de

neutralização, foram devidamente obtidos para caracterização dos produtos.

Os resultados de GPC indicaram que os copolímeros possuem baixas massas molares. O teor de carbonilas esterificadas das unidades de anidrido maleico, determinado por titulação ácido-base mostrou que os copolímeros esterificados apresentaram entre 56 e 83% das carboxilas na forma de éster, dependendo do álcool usado na esterificação.

O teste de desempenho dos copolímeros como aditivos redutores do ponto de névoa (CP) e do ponto de fluidez (PP) foi realizado no em biodiesel metílico comercial (B100) e misturas (B20 e B10). A Tabela 1 mostra os valores de ponto de névoa e de ponto de fluidez obtidos para os combustíveis aditivados na concentração de 1000 ppm.

Tabela 1. Determinação do ponto de névoa (CP) e do ponto de fluidez (PP) das amostras de biodiesel metílico comercial B100 e das blendas B20 e B10.

(a)	B100*		B20**		B10***	
	CP (°C)	PP (°C)	CP (°C)	PP (°C)	CP (°C)	PP (°C)
Sem aditivo	4	4	-10	-11	-12	-12
MABUC8	2	2	-11	-11	-12	-13
MABUC12	1	0	-11	-16	-13	-30
MABUC14	1	-1	-12	-13	-15	-16
MAOCC8	3	3	-10	-10	-12	-13
MAOCC12	2	2	-14	-15	-14	-17
MAOCC14	1	1	-12	-13	-15	-16
MADDC8	4	4	-11	-11	-12	-13
MADDC12	2	2	-12	-22	-13	-29
MADDC14	2	1	-12	-13	-15	-18
MATDC8	3	3	-10	-10	-13	-13
MATDC12	1	1	-11	-16	-13	-24
MATDC14	1	0	-13	-13	-15	-19
MAHDC8	4	3	-10	-10	-12	-13
MAHDC12	2	1	-11	-12	-14	-20
MAHDC14	2	1	-12	-13	-15	-17
MAODC8	3	3	-12	-11	-13	-13
MAODC12	2	2	-12	-12	-14	-17
MAODC14	2	1	-12	-12	-15	-15

*B100: Biodiesel metílico comercial; **B20: 20% de Biodiesel metílico comercial e 80% de óleo diesel S10; ***B10: 10% de Biodiesel metílico comercial e 90% de óleo diesel S10.

O biodiesel metílico comercial (B100) não aditivado apresentou valores altos de ponto de névoa e ponto de fluidez (CP e PP = 4°C), o que corresponde a uma propriedade de fluxo a frio ruim. A análise por CG-FID, para a determinação da composição de ácidos graxos, apresentou um teor de ésteres saturados consideravelmente superior ao encontrado no óleo de soja puro, indicando que a matéria-prima utilizada para a produção deste biodiesel apresentava uma considerável porção de origem animal, além do óleo vegetal, o que explica os valores elevados de CP e PP.

Independente do tamanho do grupamento pendente nas unidades undecenoato, os copolímeros que apresentam unidades de anidrido maleico esterificadas com C_{12} e C14 apresentaram os melhores desempenhos sobre o ponto de fluidez, porém os melhores resultados foram obtidos com os copolímeros contendo maleato de dodecila, principalmente sobre o ponto de fluidez do B10.

Apesar dos aditivos desenvolvidos não terem apresentado resultados muito significativos sobre as propriedades de fluxo a frio do biodiesel puro, mostraram bom potencial para utilização como aditivos melhoradores de fluxo a frio das blendas B10 e B20 e excelentes resultados em alguns casos. Alguns aditivos apresentaram atividade no biodiesel B100, reduzindo o ponto de fluidez para -1°C. Na mistura B20, o PP foi reduzido para -22°C e valores de PP de -29°C e -30°C foram alcançados na mistura B10, mostrando-se ótimas opções para a utilização também na etapa de armazenamento.

4 – Conclusões

Neste trabalho, os diversos copolímeros inéditos foram desenvolvidos para o estudo como aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio de biodiesel de diferentes fontes e teve o desempenho avaliado sobre o biodiesel metílico comercial (PETROBRAS) e suas misturas com óleo diesel S10. Alguns copolímeros se mostraram ativos sobre o ponto de fluidez do biodiesel comercial puro (B100), no entanto a maioria dos aditivos apresentou reduções significativas no ponto de fluidez das misturas B10 e B20. Alguns dos novos copolímeros derivados de anidrido maleico apresentaram excelentes resultados, com destaque para o MABUC12, que reduziu o PP do B10 para -30 °C, assim como o aditivo MADDC12 que reduziu o PP do B10 para -29 °C e que também apresentou excelente desempenho sobre a blenda B20, com redução do PP para -22 °C, na concentração de apenas 1000 ppm. Estes resultados são de grande importância devido ao aumento gradativo do percentual de biodiesel na mistura biodiesel/diesel comercializada no Brasil.

5 – Agradecimentos

MCTIC, FINEP, UFPR, CNPq, DQUI/UFPR, LEQUIPE/UFPR, CEPESQ/UFPR, Lab. de RMN/UFPR, REPAR/PETROBRAS.

6 - Bibliografia

CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2002**.

J.-H. Ng; K. Ng; S. Gan, *Clean Technol. Envir.* **2010**, *12*, 459-493.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; BARBOSA, R. V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3671.

Acrylic esters copolymers as biofuels cold flow improver additives

Aline Silva Muniz (UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Fernando Augusto Ferraz (UFPR, fernangusto@yahoo.com.br), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Valéria Gonçalves Costa (INT, valeria.costa@int.gov.br), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR–LEQUIPE, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR–LEQUIPE, mafco@quimica.ufpr.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, acrylic esters copolymers, biofuels, polymeric cold flow improver additives.*

1 - Introduction

New sources of clean and sustainable energy generation have been investigated in recent years as there is a growing concern to reduce environmental pollution as well as to reduce greenhouse gas emissions that contribute to global warming (Muniz et al., 2016). Renewable energy research has been encouraged by the Brazilian government, which is directly related to the growth of research so that these sources are used in Brazil and in the world. Therefore, several raw materials that fit into the renewable concept have been investigated and explored (Muniz et al., 2016). The performance of biodiesel in low temperatures can be affected throughout the year, as well as its commercial viability. Problems can occur during the biodiesel storage in colder regions, such as formation of solid deposits in tanks and ducts, which fractionates the fuel and can change its physicochemical properties (Figure 1).

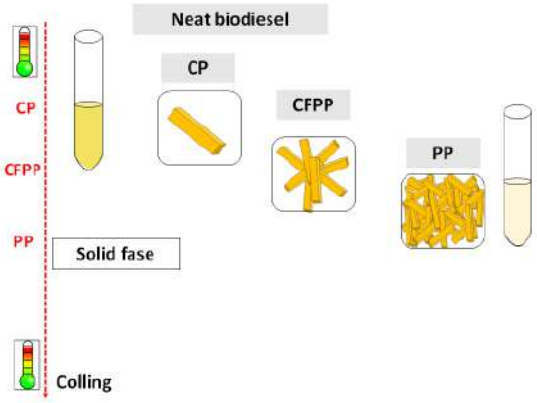


Figure 1. Pictorial representation of the biodiesel cooling behavior.

The use of biodiesel in regions with cold climates leads to problems during the operation of the engines, because the formed crystals can cause the clogging of filters and injection systems, which hinders the pumping and transport of the oil in addition to compromising the flow in pipes and vehicle filters (Altaie et al., 2015). This work investigated the copolymerization of acrylic acid with tetradecyl methacrylate, obtaining different copolymers by esterification of these acid copolymers using aliphatic alcohols, with the aim of reducing the pour point (PP) of soybean biodiesel. The additives were tested in soybean methyl biodiesel (B100) and biodiesel/diesel blends B20, at different concentrations.

2 - Material and Methods

Poly(acrylic acid-co-tetradecyl methacrylate) was obtained by radical copolymerization of acrylic acid with tetradecyl methacrylate (molar ratio = 1:1). The propanone was used as solvent, under reflux and magnetic stirring under N_2 for 20 h using BPO as the initiator. The product was precipitated in cold water, dried in a vacuum oven at 40°C.

The esterification of poly(acrylic acid-co-tetradecyl methacrylate) was carried out using p-toluenesulfonic acid as catalyst, saturated fatty alcohol (C_{12} to C_{18}) and xylene as solvent. The flask was coupled to a Dean-Stark and kept under reflux and magnetic stirring for 24 h. The product was purified twice in chloroform/ethanol system.

The characterization was carried out by ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, GPC and TGA. All analyzes were performed at the Chemistry Department of UFPR and at the LEQUIPE/UFPR and CEPESQ/UFPR research laboratories.

The evaluation of the copolymers performance as an additive was carried out by determining the pour point of samples B100 (pure methyl soybean biodiesel) and biodiesel-diesel blend B20 (20% methyl soybean biodiesel + 80% diesel oil) with and without additives in concentrations 25, 50, 100, 500 and 1000 ppm. The samples were analyzed according to ASTM D6749 standard in the MPC-102L Mini-Pour/Cloud Point Tester at the LEQUIPE/ UFPR.

3 - Results and Discussion

The monomers copolymerization can be confirmed by FTIR spectra, due to the disappearance of the characteristic vinyl double bond characteristic on monomers and absent on copolymers (C=C; 1633cm^{-1}).

The degree of the copolymer esterification was determined by acid-base titration, verifying the complete conversion of the acid groups into ester groups. The FTIR spectra of these copolymers esters presented the same profile and showed the esterification of the poly(acrylic acid) chain, as they did not show signs acid hydroxyls on region of 3600 to 3000 cm^{-1}, as well as ester carbonyl signals at 1740 cm^{-1}.

The synthesized products were analyzed by ^{1}HNMR, showing signs of carbon-bound hydrogen neighboring the ester carbonyl (4.04 ppm; O-CH_2 -CH_2 -R) present in the copolymeric alkyl (meth)acrylates, indicating esterified products; signals at 0.91 ppm relative to the terminal methyl and at 1.29 ppm the methylene signals from the alkyl group pending in the polymer chain, confirming the formation of polymer products.

The molar mass (<Mn> and <Mw>) of the esterified products was determined by gel permeation chromatography. The formation of monodisperse (PD = 1.1) and low molar mass polymers (below 50,000) which showed that the control of molar mass by the solvent was efficient, as well as the use of benzoyl peroxide as initiator.

The performance of the copolymers as cold flow enhancers was evaluated based on their ability to improve soybean biodiesel pour point (B100) as well as their blends B20 with petrodiesel showed in Figures 2 and 3.

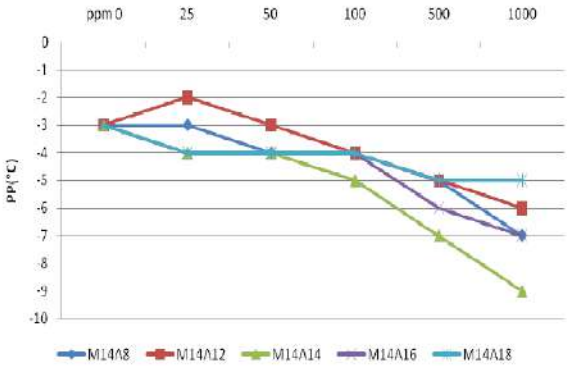


Figure 2. Effect of the polymeric additives as pour point depressant on B100 (average of triplicates of values, +/- 1ºC).

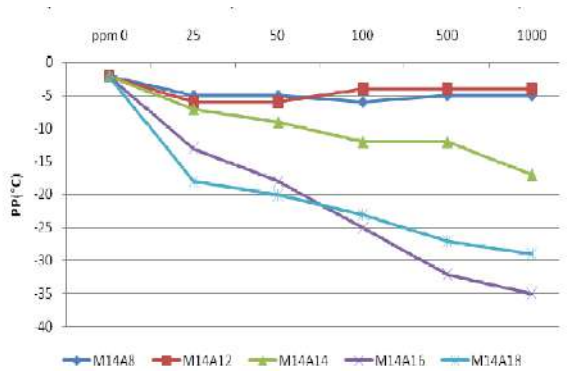


Figure 3. Effect of the polymeric additives as pour point depressant on B20 (average of triplicates of values, +/-1ºC).

For soybean methyl biodiesel B100, the best additive was M14A14, which when added at 1000 ppm showed a reduction in pour point of -3 ° C to -9 ° C which for B100 corresponds to an excellent result.

For the B20 blends, the best performance additives were the M14A16 (1000 ppm, -35°C) and M14A18 (1000 ppm, -29°C) copolymers, which, considering brazilian climatic conditions, showed excellent performance until even in very low concentrations, 25 ppm (M14A16: PP = -13°C, and M14A18: PP = -18°C).

4 – Conclusions

The reaction conditions investigated for the synthesis of the polymers showed that the method chosen for the control of molar mass in solution by radicalar mechanism, gave products with low molar mass, as desired, as well as the reactions of esterification of the same gave products totally esterified.

The performance of the additives allows the incorporation of a much larger amount of soybean biodiesel in the Brazilian diesel, allowing the use of B20 in Brazil which increases the national market for biodiesel.

The feasibility of increasing the insertion of biodiesel in the Brazilian energy matrix, either by encouraging the use of B100 or by increasing the biodiesel content in blends with diesel oil, results in the use of increasing amounts of biodiesel, which favors aggregation of value to the national raw materials, develops the national industry, expands the generation of employment and income in its production chain, with a distinct social character, with positive effects in family agriculture, besides being a renewable energy source that favors the reduction of emissions of gases responsible for the greenhouse effect.

Thus, this work shows its great contribution to the increasing use of biodiesel in the energy matrix, not only Brazilian, but also worldwide, providing excellent antifreeze additives for various types of biodiesel, as well as for their mixtures with petrodiesel.

5 – Acknowledgments

MCTIC, FINEP, UFPR, CNPq, CAPES, DQUI/UFPR, LEQUIPE/UFPR, CEPESQ/UFPR, Lab. de RMN/UFPR, REPAR/PETROBRAS.

6 - References

ALTAIE, M. A. H. *et al*. Cold flow and fuel properties of methyl oleate and palm-oil methyl ester blends. *Fuel* **2015**, 160, 238.

MUNIZ, A. S. *et al.*, Poly(alkyl acrylates) as Pour Point Improversfor Biofuels. *Macromolecular Symposia* **2016**, 368, 40-48.

MUNIZ-WYPYCH, A. S. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. **2012**.

Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel comercial utilizando aditivos fenólicos

Aline Silva Muniz (UFG/UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG, marithiza@hotmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, *arso@ufpr.br)*, Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *antioxidantes fenólicos, biodiesel, estabiliade oxidativa*

1 - Introdução

O biodiesel vem se destacando cada vez mais como matriz energética brasileira, devido à ampliação das zonas urbanas, bem como a necessidade em reduzir a poluição ambiental. (Knothe *et.al.* 2007)

Pesquisas envolvendo a estabilidade oxidativa do biodiesel têm mostrado que a instabilidade oxidativa do mesmo e suas misturas é um agravante à inclusão e ampliação do uso deste na matriz energética nacional e internacional. Com o escopo em diminuir este problema, tem-se desenvolvido aditivos antioxidantes para serem adicionados ao biodiesel e retardar as reações de oxidação. (Muniz *et.al*. 2017)

Para que um antioxidante seja eficiente é necessário que em seu mecanismo ele interrompa a formação do radical, por apresentar em sua estrutura grupamentos funcionais que doam radical hidrogênio para a molécula oxidada e se estabiliza por ressonância. (Focke, *et.al*.2014).

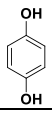
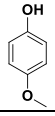
Compostos fenólicos aromáticos, que possuem hidroxilas nas posições orto-para que desloquem elétrons no interior do núcleo benzênico, estabilizando o radical formado, o que aumenta a atividade antioxidante, são conhecidos como bons antioxidantes. (Muniz *et.al*. 2016)

Baseado nessas estruturas esse trabalho escolheu fenol (FN), p-metoxifenol(PMF), hidroquinona (HQ) e catecol (CT), para avaliar o retardamento da oxidação em biodiesel, como eles não são amplamente utilizados para avaliar o comportamento da estabilidade do biodiesel, trazem uma nova aplicação para estes compostos como aditivos para biodiesel.

2 - Material e Métodos

Os aditivos comerciais (Tabela 1) fenol (FN), p-metoxifenol (PMF), hidroquinona (HQ) e catecol (CT), foram avaliados como melhoradores da estabilidade oxidativa do biodiesel comercial, utilizando Rancimat para envelhecimento do mesmo.

Tabela 1: Aditivos comerciais utilizados nesse trabalho

fenol	hidroquinon	p-metoxifenol	catecol
			

- Metrohm 743 Rancimat

As análises foram realizadas de acordo com a norma EN 14112. O método Rancimat foi usado para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel comercial sem adição de aditivos e com adição de aditivos em diferentes concentrações.

A Figura 1 mostra o esquema do equipamento Rancimat. As amostras foram pesadas (3 g) no tubo de reação que foi conectado ao recipiente de medição, que contém a célula de medição de condutividade imersa em água destilada (50 mL).

O tubo de reação é encaixado no bloco de aquecimento (110 °C + ΔT = 1,4°C) e com fluxo de ar constante (10 L/ h), com o passar do tempo, a oxidação do combustível se inicia e os compostos voláteis formados são direcionados para o recipiente coletor através do fluxo de ar. A condutividade da água destilada é monitorada e o período de indução (IP) é determinado pela "curva onset".

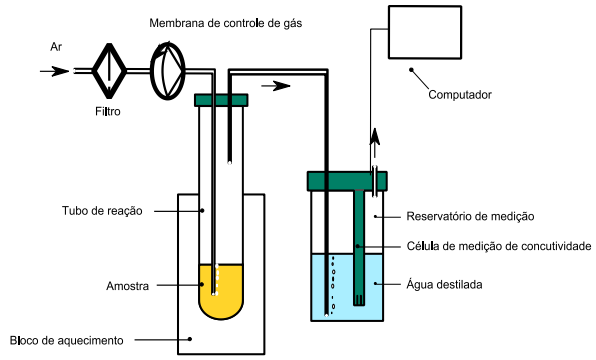


Figura 1: Esquema do equipamento Metrohm Rancimat

3 - Resultados e Discussão

O desempenho frente à estabilidade oxidativa dos aditivos comerciais foi avaliado utilizando o equipamento da Metrohm 743 Rancimat em conformidade com a Norma EN 14112.

De acordo com a Resolução da ANP, o biodiesel precisa apresentar uma estabilidade oxidativa mínima, expressa pelo período de indução (IP) igual ou superior a 8 horas, medido obrigatoriamente pelo Método Rancimat.

Os aditivos comerciais foram testados em biodiesel comercial puro (IP = 7 h) nas concentrações de 5000; 2000; 1000; 500; 250 ppm. Foi possível observar excelentes resultados frente à estabilidade oxidativa.

A Figura 3 mostra a média das duplicatas das análises de estabilidade oxidativa, utilizando o equipamento Metrohm

743 Rancimat, em diferentes concentrações dos aditivos comerciais: fenol (FN), p-metoxifenol(PMF), hidroquinona (HQ) e catecol (CT) em amostras de biodiesel comercial.

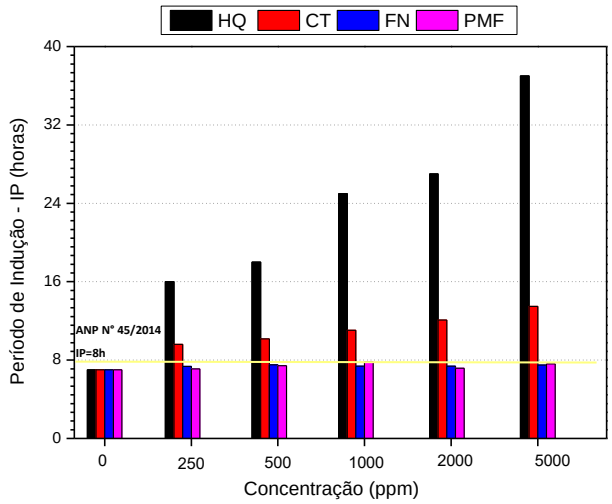


Figura 3: Efeito dos antioxidantes (hidroquinona- HQ, catecol - CT, fenol –FN, p-metoxifenol (PMF) na estabilidade oxidativa do biodiesel comercial.

Os aditivos comerciais mostraram comportamento semelhante para aumentar a estabilidade oxidativa, em diferentes concentrações.

Dentre os compostos orgânicos escolhidos para serem testados neste trabalho, a hidroquinona foi a que mais se destacou frente à ação antioxidante para o biodiesel comercial onde com a adição de 5000ppm da mesma aumentou o período de indução (IP) no biodiesel comercial de 7h para 38h, sendo eficiente até em baixas concentrações como, por exemplo, 250ppm o biodiesel-B100 alcançou uma estabilidade oxidativa de 16h, se enquadrando à Resolução da ANP N° 45 (8 h).

4 – Conclusões

Os aditivos FN, PMF, HQ e CT foram escolhidos para terem suas atividades testadas como melhoradores da estabilidade oxidativa do biodiesel comercial pois na literatura não se encontra muitos relatos sobre a utilização desses em biodiesel.

A eficiência dos aditivos HQ e CT foi significativamente boa se comparada a dos PMF e FN, o que mostra que as duas hidroxilas livres aumentam a estabilidade oxidativa em relação a uma só.

Em Rancimat o ideal é que o aditivo seja pouco volátil, ou seja, tenha alta massa molar, isso foi confirmado, pois a TBHQ ficou mais tempo no tubo reacional melhorando a estabilidade oxidativa do biodiesel em relação aos demais, que possivelmente foram arrastados (pelo arraste de vapor) para fora do tubo reacional.

Utilizando PetroOxy o aditivo pode ter massa molar menor e pode ser volátil, pois o método não afeta a eficiência do aditivo, o que foi confirmado pela maior estabilidade quando se utilizou a HQ em relação a TBHQ.

5 – Agradecimentos

FAPEG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos ao Centro de RMN/UFG, IQ/UFG, DQ/UFPR, ao MCTIC, à RBTB e à FINEP.

6 - Bibliografia

DE SOUSA, L. S., DE MOURA, C. V. R., DE OLIVEIRA, J. E., DE MOURA, E. M., Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. *Fuel*, **2014**, 134, 420-428.

FOCKE, W. W., WESTHUIZEN, I. V. D., GROBLER, A. B. L., NSHOANE, K. T., REDDY, J. K., LUYT, A. S., The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*,**2012**, 94, 227-233.

KNOTHE, G., Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, **2007**, 88, 669-677.

MUNIZ A. S., DA COSTA M. M., OLIVEIRA A. R. S., NEU P. M., SCHOBER S., MITTELBACH M., RAMOS L. P., CÉSAR-OLIVEIRA M. A. F., Phenolic compounds obtained from alkyl oleates as additives to improve the oxidative stability of methyl rapeseed biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2017**, 119, 170-179.

Síntese de aditivos antioxidantes para biodiesel via modificação química de óleo de oliva

Aline Silva Muniz (UFG/UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Yasmin Vieira (LEQUIPE-DQUI/UFPR, vieirayasmin95@gmail.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, *arso@ufpr.br),* Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *hidroquinona, antioxidantes, biodiesel.*

1 - Introdução

Com o crescimento da população mundial assim como o crescimento do mercado automobilístico a sociedade e o meio ambiente tem sido impactados, uma vez que a maioria dos combustíveis usados como fonte de energia para os veículos automotivos são de origem fóssil e altamente poluentes. Pesquisas na área de biocombustíveis têm encontrado no biodiesel uma das melhores alternativas para solucionar o problema.

Apesar de todo o progresso obtido até então em pesquisas com o biodiesel sintetizado a partir de óleos vegetais, alguns obstáculos ainda dificultam sua implementação como substituto dos combustíveis fósseis. Dentre elas, destaca-se a oxidação a que esse biocombustível fica sujeito durante seu transporte e estocagem. As insaturações presentes na molécula de óleo a tornam instável, permitindo que o oxigênio atmosférico, luz e o calor atuem na formação de radicais livres – os quais alteram as propriedades do biodiesel e o tornam impróprio para uso. Os aditivos antioxidantes – principalmente os originados de compostos fenólicos – têm sido desenvolvidos, então, com o objetivo de retardar ao máximo esse processo de oxidação e aumentar o tempo de prateleira do combustível.

2 - Material e Métodos

O aditivo foi obtido através de uma reação com óleo de oliva, utilizando hidroquinona e ácido metanossulfônico (MSA) como catalisador, baseado nas reações descritas por Muniz *et.al.* (2017).

O meio reacional foi mantido sob atmosfera inerte, a temperatura ambiente e sob agitação magnética constante. As condições de reação se encontram detalhadas na Tabela 1. Os produtos de cada reação foram purificados por solubilização em clorofórmio e extrações com água destilada, em funil de separação. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e submetida à evaporação sob pressão reduzida para a retirada do solvente.

Tabela 1. Condições experimentais da síntese do aditivo antioxidante.

EXPERIMENTO	RM[a]	Tempo[b]
OHQ1	1:2:3	8
OHQ2	1:3:4,5	14
OHQ3	1:4:6	20

[a] razão molar óleo:hidroquinona:ácido metanossulfônico; [b] tempo de reação em horas.

Os aditivos obtidos e purificados foram analisados por espectrometria no infravermelho (FTIR) em filme líquido sobre célula de KBr, na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}.

Para a determinação da condição ótima de reação foram feitas análises por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^{1}H NMR, 400 MHz) utilizando-se solução de cerca de 40mg de aditivo em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) e TMS.

O método Rancimat foi usado para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel comercial sem adição de aditivos e com adição de aditivos em diferentes concentrações. As análises foram realizadas de acordo com a norma EN 14112.

3 - Resultados e Discussão

O planejamento experimental contendo as variáveis razão molar (óleo:hidroquinona:ácido metanossulfônico) e tempo de reação permitiu avaliar os efeitos das variáveis independentes e de suas possíveis interações sobre a síntese do aditivo antioxidante.

Ao término de cada reação, as respostas analisadas foram o rendimento mássico (R) e a inserção do composto fenólico na molécula de óleo, ou seja, a conversão (C) de cada reação. Os resultados se encontram na Tabela 2.

A partir dos rendimentos mássicos encontrados (R), pode-se inferir que as reações com maiores quantidades de hidroquinona e ácido metanossulfônico juntos foram as que apresentaram as menores perdas, sendo maiores que 80%. Isso se deve ao fato de que, com o aumento das quantidades de reagentes, aumenta-se a velocidade da reação e sua taxa de ocorrência, além de haver uma redução da viscosidade do meio reacional, que poderia causar perdas durante o processo de purificação.

Todos os espectros no infravermelho foram comparados entre si e com o espectro do óleo de oliva puro para determinar se houve reação e quais foram às condições reacionais que proporcionaram maior inserção da hidroquinona na molécula do óleo.

Tabela 2. Rendimentos mássicos e conversões das reações de síntese do aditivo antioxidante.

Experimento	RM[a]	Tempo[b]	R[c] (%)	C[d] (%)
OHQ1	1:2:3	8	71,5	24,1
OHQ2	1:3:4,5	14	85,5	54,7
OHQ3	1:4:6	20	83,5	62,1

[a]razão molar óleo:hidroquinona:ácido metanossulfônico; [b] tempo de reação, em horas; [c] rendimento mássico das reações de síntese de aditivo antioxidante, expresso em porcentagem; [d] conversão da reação, expressa em porcentagem.

Todos os espectros mostraram basicamente o mesmo perfil, variando apenas quanto à intensidade da banda de hidroxila formada na faixa de comprimento de onda de 3700 a 3300 cm^{-1} e quanto à ausência do estiramento na região de comprimento de onda de 3000 cm^{-1} – desaparecimento este que demonstra ausência de ligação dupla entre carbonos (C=C), evidenciando que a hidroquinona reagiu com o óleo, como desejado.

A análise dos espectros de ^{1}H NMR permitiu comprovar a ocorrência das reações e determinar suas conversões. Através desses espectros, observou-se que, apesar de não ter apresentado o melhor rendimento mássico, o OHQ3 foi o que apresentou maior conversão, com resultado de 62,1% de inserção de hidroquinona no óleo.

Desse modo, pode-se inferir que a combinação de razão molar 1 mol óleo : 4 mol hidroquinona : 6 mol de MSA e 20 horas de reação constituem as condições ótimas de síntese desse aditivo mais substituído.

De acordo com a Resolução da ANP, o biodiesel precisa apresentar uma estabilidade oxidativa mínima, expressa pelo período de indução (IP) igual ou superior a 8 horas, medido obrigatoriamente pelo Método Rancimat.

Os aditivos foram testados em biodiesel comercial puro (IP = 7 h) nas concentrações de 5000; 2000; 1000; 500; 250 ppm. Foi possível observar excelentes resultados frente à estabilidade oxidativa.

A Figura 3 mostra a média das duplicatas das análises de estabilidade oxidativa, utilizando o equipamento Metrohm 743 Rancimat, em diferentes concentrações dos aditivos OHQ1, OHQ2 e OHQ3.

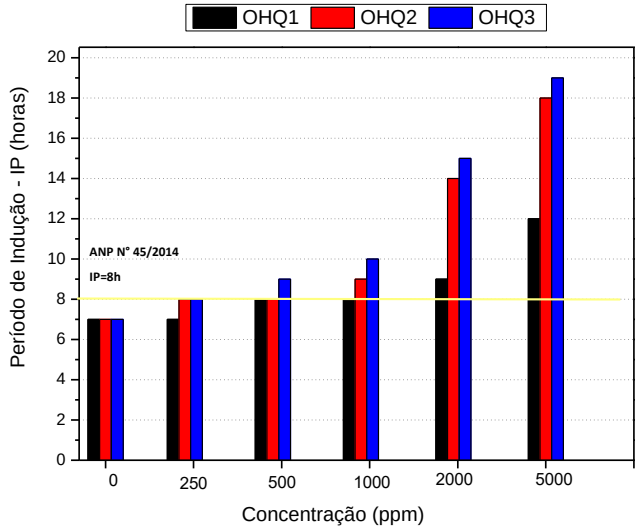


Figura 3: *Efeito dos antioxidantes (OHQ1 - hidroquinona-HQ, catecol - CT, fenol –FN, p-metoxifenol (PMF) na estabilidade oxidativa do biodiesel comercial.*

Os aditivos aqui denominados OHQ1, OHQ2 e OHQ3 possuem 24%, 54% e 62% de hidroquinona respectivamente em sua composição.

Analisando o gráfico do período de indução - IP é possível constatar que utilizando 500ppm destes aditivos o biodiesel B100 já alcançou 8h de estabilidade oxidativa que é exigido na norma EN 14112. Dentre os três aditivos o OHQ3 que é o mais substituído com hidroquinona apresentou a melhor atividade frente à estabilidade oxidativa do B100 sendo que com 5000ppm de aditivo alcançou valores de estabilidade oxidativa de 19h.

Com a análise comparativa entre os três aditivos foi possível traçar uma ordem crescente de estabilidade o que acompanha a ordem crescente de substituição que é possível confirmar na Figura 3. Sendo assim uma ordem crescente de eficiência dos aditivos: OHQ1 (24%) < OHQ2 (54%) < OHQ3 (64%), o que está relacionada não só à presença de grupamentos fenólicos, mas com o grau de substituição na molécula de triacilglicerol presente no óleo de oliva. Sendo assim é possível afirmar que os aditivos que apresentam um maior teor de hidroquinona em sua composição são mais ativos frente à estabilidade oxidativa.

A imobilização da hidroquinona nas cadeias insaturadas de mesma natureza do biocombustível aumenta a solubilidade do composto difenólico no biodiesel favorecendo a ação antioxidante.

4 – Conclusões

A inclusão do biodiesel na matriz energética nacional e internacional tem se mostrado cada vez mais benéfica. Esse biocombustível substitui os combustíveis de origem fóssil de modo ecológico – evitando o agravamento de problemas ambientais, como o efeito estufa - e ainda permite o desenvolvimento das mais variadas competências no âmbito econômico dentro do território nacional, como a agricultura familiar, a geração de empregos e o investimento em tecnologias, ampliando a visibilidade do país no cenário econômico mundial.

Esse trabalho, portanto, enaltece a importância da inclusão e ampliação do uso do biodiesel como combustível alternativo, fornecendo uma técnica de síntese de aditivos antioxidantes para esse biocombustível em suas mais variadas misturas, de modo a contribuir para que sua eficiência seja maximizada.

5 – Agradecimentos

FAPEG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos ao Centro de RMN/UFG, IQ/UFG, DQ/UFPR, ao MCTIC, à RBTB e à FINEP.

6 - Bibliografia

MUNIZ A. S., DA COSTA M. M., OLIVEIRA A. R. S., NEU P. M., SCHOBER S., MITTELBACH M., RAMOS L. P., CÉSAR-OLIVEIRA M. A. F., Phenolic compounds obtained from alkyl oleates as additives to improve the oxidative stability of methyl rapeseed biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2017**, 119, 170-179.

WALTER W. F., ISBE V. D., WESTHUIZENA A. B., LOFTÉ G. K. T., NSHOANEA J. K., REDDYB A. S. LUYTC., The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*, **2012**, 94, 227-233.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. ;Manual de Biodiesel. Edgard Blucher: São Paulo (2006).

Síntese de aditivos antioxidantes derivados do óleo de oliva e do óleo de cártamo

Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Maríthiza Gonçalves Vieira (LAMES/UFG, marithiza@hotmail.com), Angelo R. S. Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave:aditivos antioxidantes, estabilidade oxidativa, hidroquinona, óleo de oliva e óleo da seringueira.

1 - Introdução

Apesar de todos os benefícios proporcionados ao meio ambiente pela substituição dos derivados de petróleo pelo biodiesel, ainda existem alguns obstáculos que dificultam sua utilização total e definitiva como combustível automotivo. Dentre elas, destaca-se a oxidação a que esse biocombustível fica sujeito durante seu transporte e estocagem. O oxigênio, luz e o calor atuam, respectivamente, como iniciadores e catalisadores de reações que dão origem aos radicais no biodiesel, de modo que sua exposição a esses elementos potencializa essas reações. Esses radicais se recombinam, formando cadeias poliméricas e/ou outros compostos que alteram a viscosidade e outras propriedades desse combustível, tornando-o impróprio para o uso.

A adição de compostos antioxidantes ao biodiesel apresenta, portanto, importância fundamental, pois eles têm como objetivo retardar a oxidação do biodiesel. Esses compostos, geralmente da classe dos aromáticos, agem contraria à formação desses radicais, aumentando o tempo de prateleira deste biocombustível.

Sendo assim, nesse trabalho foi investigado a modificação química na estrutura dos triacilglicerídeos presentes nos óleos de oliva e cártamo, através da adição de hidroquinona (aditivo fenólico), de forma a avaliar a solubilidade assim como o desempenho dos mesmos frente a estabiliadade oxidativa do biodiesel comercial quando adicionado diferentes concentrações destes aditivos.

2 - Material e Métodos

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados óleo de oliva (10 mmol), hidroquinona (40 mmol), ácido metanossulfônico – MSA (60 mmol). O meio reacional imerso em um banho de água em temperatura ambiente (20-25 ºC) foi deaerado por fluxo de nitrogênio gasoso durante 15 minutos e mantido sob atmosfera inerte (N_2) durante 20h de reação.

Ao final da reação, o meio reacional foi precipitado em água destilada contendo gelo picado e acrescido de clorofórmio (10 mL) para a extração do produto da fase aquosa.

A fase orgânica foi separada em funil de separação e reprecipitada em água destilada quatro vezes. A fase orgânica contendo o produto foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o clorofórmio foi retirado utilizando um evaporador rotatório. O produto oleoso foi seco em estufa à vácuo até peso constante. O mesmo procedimento foi realizado utilizando o óleo de cártamo.

O biodiesel utilizado para testar a atividade antioxidante do produto sintetizado foi adquirido do distribuidor Condomínio Tescan (Senador Canedo - GO). O aditivo foi diluído nas proporções 250, 500, 1000, 2000 e 5000 ppm.

3 - Resultados e Discussão

Com o escopo de melhorar a solubilidade da hidroquinona biodiesel comercial, foram sintetizados aditivos derivados de compostos que compõem a matriz de biodiesel, uma vez que por ela ser um difenol possui uma boa resposta como aditivo antioxidante, mas devido à alta polaridade e por apresentar baixa solubilidade em biodiesel dificulta sua aplicação para este fim.

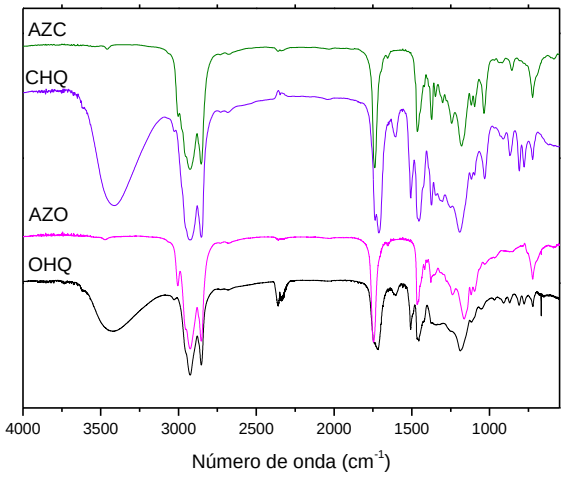


Figura 2: Espectros de infravermelho do OC (óleo de cártamo), OL(óleo de oliva), OHQ (aditivo oliva hidroquinona) e CHQ (aditivo cártamo hidroquinona).

Através dos espectros de FTIR (Figura 2) dos produtos obtidos por adição de hidroquinona tanto no óleo de oliva quanto no óleo de cártamo, foi possível observar a formação dos produtos de alquilação dos derivados fenólicos, uma vez que mostraram, dentre outras bandas, a presença de hidroxila livre na região de estiramento axial (OH; 3412 cm^{-1}); ausência de estiramentos C-sp^2 (C=C, 2998 cm^{-1}) presentes nos dois óleos vegetais e ausente nos produtos; estiramento C-Hsp^3 intensos, referentes às ligações hidrocarbônicas (C-H, 2922 cm^{-1}); presença da carbonila de éster (C=O, 1735 cm^{-1}) porém alargada o que indica a hidrólise parcial do triacilglicerídeo, banda de absorção de anéis aromáticos (C=C do anel, 1602 cm^{-1} e 1508 cm^{-1}); vibração de dobramento, sinal largo e fraco, presente em fenóis (C-OH, 1453 cm^{-1}), vibrações de estiramentos carbono oxigênio com ligações simples (C-O, 1040 cm^{-1}), movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos metilenos em uma cadeia aberta longa (CH_2, 720 cm^{-1}).

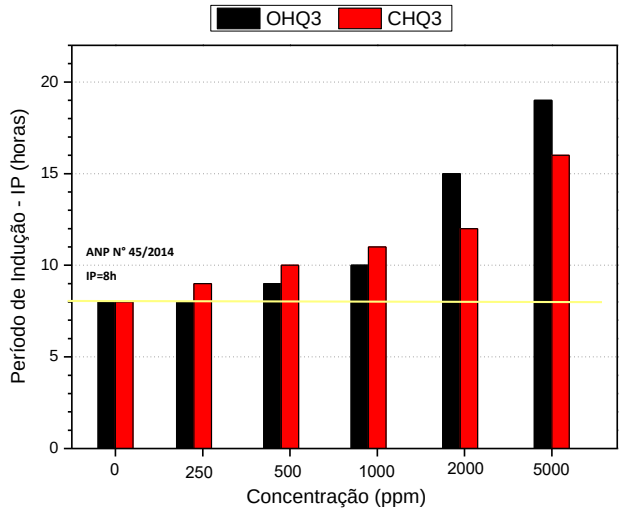


Figura 3: Efeito do antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel.

Analisando o gráfico do período de indução - IP é possível constatar que utilizando 500ppm destes aditivos o biodiesel B100 já alcançou 8h de estabilidade oxidativa que é exigido na norma EN 14112.

Os aditivos sintetizados foram compatíveis com o biodiesel em todas as concentrações utilizadas. O biodiesel sem adição de aditivo apresentou 8 horas de estabilidade oxidativa, ao adicionar o aditivo obtido utilizando óleo de cártamo e hidroquinona (CHQ) a estabilidade oxidativa melhorou e significativamente atingindo um período de indução (PI) de 16 horas utilizando 5000 ppm de aditivo.

Dentre os dois aditivos o derivado de óleo de oliva OHQ apresentou uma melhor atividade frente a estabilidade oxidativa do B100 sendo que com 5000ppm de aditivo alcançou valores de estabilidade oxidativa de 19h. Isso se deve ao fato da composição química dos dois óleos serem diferentes. No óleo de oliva a presença majoritária de oleico, cerca de 74%, do que linoleico, aproximadamente 10%, impede que, durante a alquilação ocorra reações paralelas e competitivas. Já o óleo de cártamo apresenta predominantemente o linoleico (77%), sendo assim a reação de adição da hidroquinona compete com a formação de estoliídeos devido ao meio ácido.

Com a análise comparativa entre os dois aditivos sendo que OHQ e o CHQ foi possível traçar uma ordem crescente de estabilidade. Sendo assim uma ordem crescente de eficiência dos aditivos: OHQ <CHQ o que está relacionada não só à presença de grupamentos fenólicos, mas com o grau de substituição na molécula de triacilglicerol presente no óleo de oliva e no óleo de cártamo.

4 – Conclusões

A imobilização da hidroquinona nas cadeias insaturadas dos óleos vegetais de diferentes composições, aumenta a solubilidade do composto difenólico no biodiesel favorecendo a ação antioxidante.

O grande percentual de ácidos graxos insaturados presente no óleo de cártamo e no óleo de oliva os caracteriza como biocombustíveis que irão apresentar uma uma baixa estabilidade oxidativa assim como altos pontos de fluidez e névoa, tornando inviável para produção de biodiesel, devido a isso a modificação química na estrutura dos triacilglicerídeos adicionando um composto antioxidante, o qual permitiu obter um produto compatível ao biodiesel em concentrações distintas, eficaz na atividade antioxidante e estável para armazenamento foi o mais viável a fim de agregar valor a matérias primas que a principio foram descartadas para serem utilizadas na cadeia produtiva do biodiesel.

5 – Agradecimentos

FAPEG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos ao Centro de RMN/UFG, IQ/UFG, DQ/UFPR, ao MCTIC, à RBTB e à FINEP.

6 - Bibliografia

HAMAMCI, C. et al. Biodiesel production via transesterification from safflower (Carthamus tinctorius L.) seed oil. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 33, n. 6, p. 512–520, 2011.

KUMAR, N. et al. Optimization of safflower oil transesterification using the Taguchi approach. **Petroleum Science**, v. 14, n. 4, p. 798–805, 2017.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. July 2017, p. 2017–2028, 2018.

Estudos sobre a influência de contaminantes inorgânicos no comportamento do biodiesel a 100ºC ao longo do tempo

Mauricio Guimarães da Fonseca (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, mauricio.guimaraes@int.gov.br), Monique Ribeiro de Jesus (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, monique.jesus@int.gov.br), Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, eduardo.cavalcanti@int.gov.br), Vania Mori (Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Vania.mori@int.gov.br), Vera Lucia Dionizio Resende (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, vera.resende@int.gov.br), Renato de oliveira Soares (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, renato.soares@int.gov.br), Luiz Roberto Martins Pedroso (Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Luiz.pedroso@int.gov.br).

Palavras Chave: Estabilidade oxidativa, biodiesel, teor de água e índice de acidez.

1 - Introdução

Na busca de melhores condições tecnológicas para o desenvolvimento de novas fontes de energia alternativa, diversos grupos de pesquisa têm trabalhado nesta linha de investigação. A busca dessas novas fontes levou ao desenvolvimento de fontes que usam a energia produzida pela natureza, eólica, por exemplo, assim como também desenvolveu compostos que são uma fonte de energia renovável, que podem vir a ser muito bem empregadas, como alternativa aos combustíveis fósseis, tais como biodiesel que é um combustível menos poluente e que pode vir a ser produzido a partir de sementes de oleaginosas, por exemplo, permitindo não só o uso de seu óleo, como o resíduo da semente como fonte de geração de energia.

Outro ramo que tem sido desenvolvido é o de novos materiais que servem como tanque de automóveis, por exemplo, que vão desde materiais metálicos até o uso de plásticos, tais como polietileno. Baseado nesses fatores, estudos de corrosão tem sido realizados para verificar a compatibilidade destes materiais com os combustíveis em uso.

são compostos higroscópicos, tem a tendência de absorver água, assim como durante a oxidação dos mesmos, são encontrados vários tipos de compostos, tais como, ácidos graxos que contribuem no processo de corrosão de materiais. Baseado nesses fatores, diversas metodologias vem sendo desenvolvidas na tentativa de estudar o comportamento dos materiais de tanques automobilísticos em relação ao biodiesel, dentre esses estudos destacam-se os relacionados ao processo de corrosão desses materiais.

O objetivo desse trabalho foi de verificar o quanto contaminantes afetam o comportamento a biodiesel

2 - Material e Métodos

Foi inicialmente preparado o biodiesel B100 utilizando como antioxidante TBHQ. A partir deste foram preparadas as soluções tendo como contaminantes: água, cloreto e ácido. Esses meios foram adicionados a reatores que foram condicionados em estufa a 100º C. E as amostras foram retiradas para análise nos períodos de 30 e de 60 dias para que pudessem ser realizadas as análises de estabilidade oxidativa por Rancimat, determinação de teor de água e do índice de acidez.

A Figura 1 ilustra os recipientes de aço inox revestidos por um copo de teflon utilzados para estudos de envelhecimento a 100ºC por 60 dias.



Figura 1. Sistema de recipientes de aço inox revestidos por um copo de teflon utilzados para estudos de envelhecimento a 100ºC por 60 dias.

A metodologia utilizada para determinação da estabildade oxidativa foi segundo a norma BS EN 15751:2014 e BS 2000 – 574: 2014, utilzando-se o 893 Professional Biodiesel Rancimat – Metrohm

Em relação ao procedimento de teor de água por Karl Fischer foi realizado segundo a norma ABNT NBR 5758:2010 no equipamento 756 Coloumeter e 728 Stirrer, ambos da Metrohm.

O índice de acidez foi determinado segundo a norma ABNT NBR 14448 no equipamento 905 Titrando e 801 Stirrer.

3 - Resultados e Discussão

Em relação aos contaminantes utilizados verificou-se que os mesmos, tais como aumento de acidez do meio, água e adição de cloreto influenciaram na degradação do biodiesel.

O índice de acidez especificamente não variou muito em relação ao tempo de estocagem, como pode ser verificado na gráfico 1 abaixo:

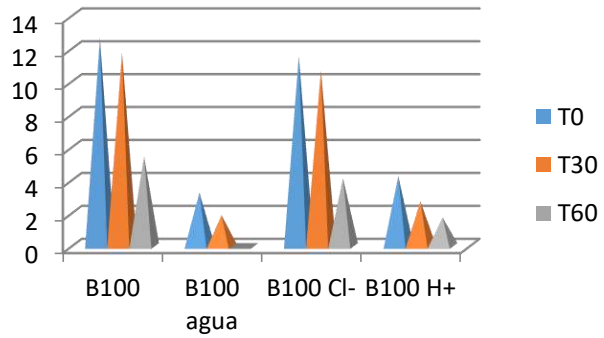


Gráfico 1: Valores obtidos para índice de acidez.

O mesmo fenômeno, pouca alteração em relação aos resultados obtidos na análise de Karl Fischer, foram obtidos na análise de biodiesel e seus contaminantes após os tempos previstos inicialmente de estocagem de 30 e de 60 dias, conforme pode ser observado na tabela1 abaixo:

Tabela 1: Resultados obtidos na análise de Karl Fischer

	B100	**B100 contaminado com água**	**B100 contaminado com cloreto**	**B100 contaminado com ácido**
0 dias	0,0314	0,1160	0,0432	0,0392
30 dias	0,0527	0,1120	0,0505	0,0470
60 dias	0,0755	0,1231	0,0636	0,0537

Em relação a oxidação do biodiesel, verificou-se que o mesmo foi se decompondo, conforme esperado devido a estocagem ao longo de tempo, sob a temperatura de 100º C. Os resultados obtidos através da análise por Rancimat, são exibidos no gráfico 2, abaixo:

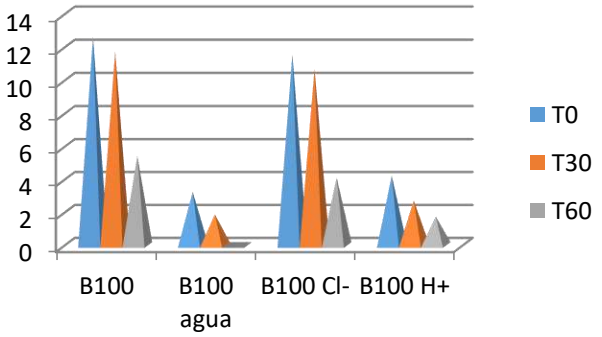


Gráfico 2: Resultados obtidos através da análise de estabilidade oxidativa por Rancimat.

Esse estudo comprovou o quanto o biodiesel é sensível, principalmente em relação a sua estabilidade quando o mesmo é condicionado em elevadas temperaturas, assim como quando entra em contato com substâncias que facilitam a sua decomposição, assim como água e meio ácido. O anion cloreto não influenciou significativamente o envelhecimento do biodiesel a 100ºC

.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos através deste estudo demonstram a fragilidade do biodiesel estudado, estando o mesmo suscetível aos mais diversos fatoree, sendo importante considerar sempre as condições de armazenagem, temperatura, assim como em relação ao material que estará em contato com este para que não só se obtenha um biodiesel de qualidade no momento da produção, bem como ao longo do tempo, de forma que se viabilize a sua entrega, facilite a sua comercialização.

5 – Agradecimentos

Ao INT – Instituto Nacional de Tecnologia, MCTIC/PCI/CNPq e SIBRATEC/FINEP

6 - Bibliografia

Calderon, J.A.; Baena, L.M.; Lenis, J. “Possibilities of corrosion assessments of metals in biodiesel using EIS.”. *Cien. Tecn. Fut.* 5 (4), 85-86, **2014**

Kaminsk, J.; Kurzdotwiski, K.J. “Use of impedance spectroscopy on test corrosion resistance of carbon steel and stainless steel in water biodiesel configuration.”. *J. Corros. Meas*. 6, B35-B39, **2008**

Jnicek, V.; Diblikova, L.; Pazderova, M. “Modelling of galvanic corrosion based on potenciodynamic polarization measurements under a thin layer of electrolyte.”. *Materiaux & Techniques* 103 (5), 132-136, **2015**

Xin J; Imahara H; Saka S. “Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant”. *Fuel* 88, 282-6, **2009**

Das L. M.; Bora D. K.; Pradhan S.; Naik M.K.; Naik S.N. ” Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil.” *Fuel* 88, 2315-2318, **2009**

Espectroscopia de absorção molecular na região do UV/Visível como ferramenta para acompanhamento do estado de degradação do biodiesel

Lívia de Souza Schaumlöffel (LACOURO/UFRGS, liviass@ufrgs.br), Lucas Fernandes Pontes (LACOURO/UFRGS, lucasfpontes_10@hotmail.com), Luiz Antonio Mazzini Fontoura (ULBRA, lmazzini@uol.com.br), Mariliz Gutterres (LACOURO/UFRGS, mariliz@enq.ufrgs.br)

Palavras Chave: *biodiesel, espectroscopia UV-Vis, estabilidade oxidativa.*

1 - Introdução

O biodiesel como combustível renovável está consolidado na matriz energética brasileira, presente em 10% do diesel comercializado. No entanto, apresenta ainda limitações quanto a sua estabilidade durante o armazenamento. Como o biodiesel é composto por uma mistura de ésteres graxos com alto teor de cadeias insaturadas, está sujeito a processos oxidativos que são acelerados devido a exposição a altas temperaturas, luz, presença de metais e água. Produtos da degradação podem causar corrosão e entupimento de filtros e sistemas de injeção. Assim, para evitar danos aos sistemas de combustão automotivo, é importante o acompanhamento do estado oxidativo do biodiesel (SCHAUMLÖFFEL et al., 2019). A estabilidade oxidativa geralmente é baseada em ensaios de oxidação acelerada (DANTAS et al., 2011). Entre eles, o período de indução, obtido pelo ensaio de Rancimat, é o método padrão para avaliar a estabilidade do biodiesel conforme a legislação brasileira (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014). No entanto, outras propriedades físico-químicas podem ser usadas para acompanhar e estudar a degradação do biodiesel, como índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, densidade e viscosidade. Além disso, outras técnicas como análise térmica e espectroscopias de absorção molecular e fluorescência têm sido usadas como métodos alternativos de avaliar a estabilidade oxidativa de óleos e biodieseis.

A espectroscopia no UV-Vis estuda as mudanças nos níveis de energia eletrônica dentro da molécula, principalmente aquelas decorrentes da transferência de elétrons de orbitais π ou não-ligantes. Entre outras informações, pode indicar a presença de sistemas de elétrons π, insaturações conjugadas, compostos aromáticos e sistemas conjugados com elétrons não-ligantes. Desta maneira, a formação de produtos da degradação do biodiesel, pode ser acompanhada pela espectroscopia no UV-Vis devido a formação de dienos, trienos e tretraenos conjungados que absorvem em comprimentos de onda de 232, 256, 279, 300 e 315 nm.

A estabilidade à oxidação do biodiesel é influenciada pela composição da mistura que o compõe, diminuindo quando maiores teores de linoleato e linolenato estão presentes. Assim, biodieseis oriundos de diferentes fontes de óleos vegetais e gorduras animais apresentam estabilidades oxidativas variadas.

O objetivo desse trabalho foi acompanhar a degradação do biodiesel oriundo de soja e de sebo bovino por meio de ensaios de oxidação acelerada e espectroscopia no UV-Vis.

2 - Material e Métodos

O biodiesel utilizado foi obtido através da transesterificação das diferentes matérias-primas por meio da metodologia em duas etapas (Transesterification Double Step Process - TDSP) (SAMIOS et al., 2009) com fração molar óleo:metanol de 1:10 na primeira etapa e de 1:15 na segunda. Foi utilizado 1,2% em massa de KOH na primeira etapa e 7% de H_2SO_4 na segunda. Em ambas etapas a mistura reacional foi mantida a 65 ºC, sob agitação constante e refluxo por 60 e 90 min, respectivamente. Após a reação, o biodiesel foi separado da glicerina e lavado com água destilada por 3 vezes. Após, os compostos voláteis foram removidos por rotaevaporação a 70°C.

Os ensaios de oxidação acelerada foram realizados em estufa a 110±5 °C, onde 5 mL de cada biodiesel foram colocados em tubos de ensaio e em intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas de 100 uL foram retiradas e armazenadas a -4 °C para posterior análise.

Os espectros de UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro PG Instruments - T80. As medições foram feitas na faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm, com medidas a cada 2 nm. As amostras de biodiesel foram diluídas em hexano na razão de 1:300 (v/v) e colocadas em cubetas de quartzo de 1 cm de percurso ótico. Os espectros foram obtidos em triplicata para cada amostra.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o espectro obtido para o biodiesel de soja e a Figura 2 para o biodiesel de sebo. Para ambos biodieseis ocorre aumento da absorbância com o decorrer da degradação.

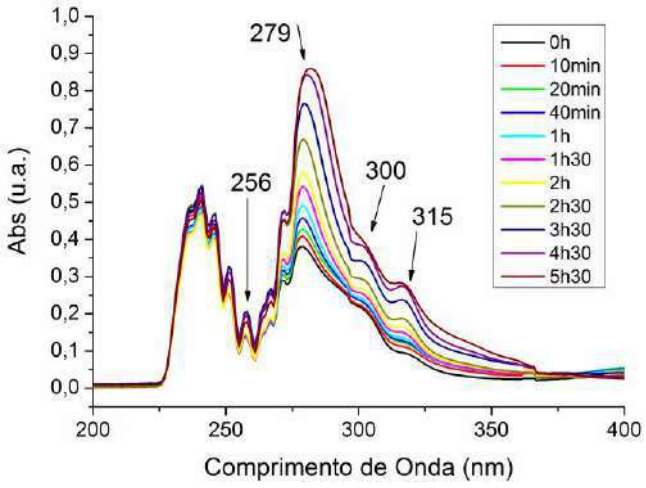


Figura 1. Espectros eletrônicos do biodiesel de soja com tempos de degradação de 0 a 5h30min.

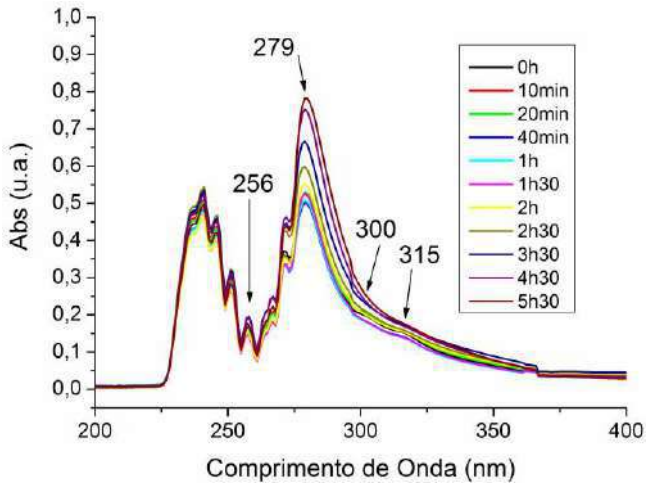


Figura 2. Espectros eletrônicos do biodiesel de sebo com tempos de degradação de 0 a 5h30min.

O avanço da oxidação pode ser acompanhado nos comprimentos de onda de 256 nm e 279 nm tanto para o biodiesel de soja como de sebo (Figura 3). De acordo com a literatura, os dienos conjugados, produtos primários da oxidação, absorvem em 232 nm, devido às transições π→π* (DANTAS et al., 2011). Neste trabalho identificamos aumento de absorbância que pode ser relacionado à formação desses compostos em 256 nm. Produtos secundários de oxidação com ligação dupla conjugada na molécula, como aldeídos ou cetonas insaturados apresentam picos de absorção em 279 nm, também atribuído às transições π→π*.

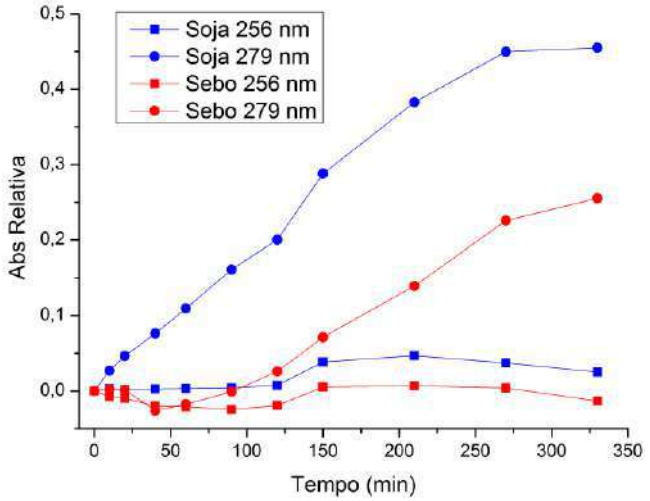


Figura 3. Pontos de máxima absorbância a 256 e 279 nm para amostras de biodiesel de sebo e soja.

A literatura reporta que as absorbâncias em torno de 300 e 315 nm estão relacionadas à formação de tetraenos conjugados (MAGALHÃES et al., 2014). A formação desses compostos teria como fonte principal a oxidação do linoleato durante a degradação da amostra. Confirmando esses resultados, neste trabalho o biodiesel de soja apresentou aumento da absorbância nessa região com o aumento do tempo de degradação. No biodiesel de sebo, por sua vez, o aumento na absorbância na mesma região foi bastante moderado, como pode ser visto na Figura 4, indicado uma maior estabilidade, o que pode ser atribuído ao menor teor de ésteres insaturados.

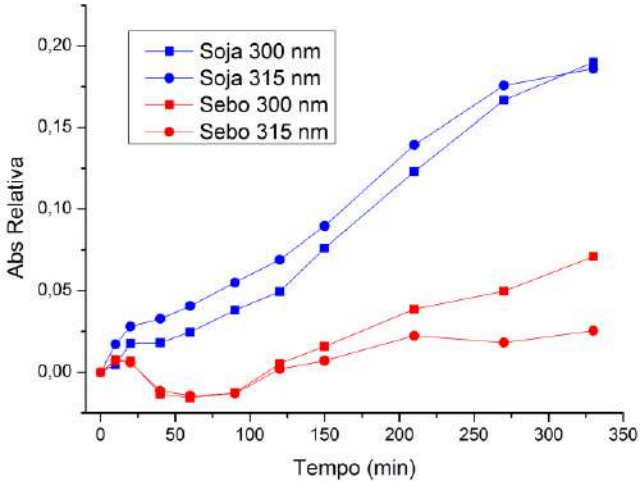


Figura 4. Pontos de máxima absorbância a 300 e 315 nm para amostras de biodiesel de sebo e soja.

4 – Conclusões

A espectroscopia de absorção molecular no UV/Visível foi empregada no acompanhamento da degradação acelerada de biodieseis derivados de óleo de soja e de sebo bovino. O aumento da absorbância de transições π→π* é indicativo do grau de degradação. Como esperado, as alterações no espectro eletrônico foram mais acentuadas no biodiesel de soja, mais rico em ésteres poli-insaturados como o linoleato e o linolenato.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Capes e Finep pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014**.

DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773–778, 2011.

MAGALHÃES, K. F. et al. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. **Fuel**, v. 119, p. 120–128, 2014.

SAMIOS, D. et al. A Transesterification Double Step Process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 599–605, 2009.

SCHAUMLÖFFEL, L. de S. et al. Direct and simultaneous determination of four phenolic antioxidants in biodiesel using differential pulse voltammetry assisted by artificial neural networks and variable selection by decision trees. **Fuel**, v. 236, p. 803–810, 2019.

Impacto da adição de biodiesel ao óleo diesel marítimo: deterioração microbiana

Thais Livramento Silva (LABBIO-UFRGS thais.livramentos@gmail.com); Idalba Souza dos Santos (idalbaengenharia@yahoo.com.br); Camila Rocha Louzeiro (camilarlouzeiro@gmail.com); Juliana Aguilar Guimarães (aguilarjuliana@hotmail.com); Juciana Clarice Cazarolli (jucianacazarolli@gmail.com); Mariane Rodrigues Lobato (LABBIO-UFRGS marianelobato88@gmail.com); Fátima Menezes Bento (LABBIO-UFRGS fatima.bento@ufrgs.br)

Palavras Chave: *biodiesel, diesel naval, lodo biológico.*

1 - Introdução

Os biocombustíveis são alternativas de natureza renovável e que geram menos impacto quanto à liberação de poluentes atmosféricos (Othman et al., 2017; Sakthivel et al., 2018). No Brasil, os biocombustíveis estão sendo incorporados à matriz energética do país desde 2008, por meio de leis que determinam a obrigatoriedade de sua adição (ANP, 2019). Segundo a ANP, o diesel rodoviário (classificado como diesel B) recebe a adição obrigatória mínima de 11% e máxima de 15% de biodiesel. O diesel marítimo (classificado como diesel A) ainda não recebeu a obrigatoriedade da adição de biodiesel, mas com a política de expansão do marco legal estabelecido com o RENOVABIO, em breve teremos que conhecer como se comportará a mistura quanto à estabilidade ao armazenamento. As vantagens e suscetibilidades do uso de biodiesel em diesel rodoviário já são bem conhecidas (Bento et al., 2016). Segundo a literatura, a Marinha Americana já testou uma isoparafina sintetizada (SIP-76), misturada ao diesel marítimo (NATO F-76), na tentativa de reduzir a dependência de recursos fósseis, sem a necessidade de nenhuma modificação ao equipamento existente (Fu et al., 2019). No Brasil, Prucole, (2014) avaliaram amostras de diesel naval nas misturas de 2,5 e 10% de biodiesel de soja quanto à combustão. A higroscopicidade do biodiesel e as condições de estocagem dentro das embarcações para a mistura (Bx) devem ser investigadas, considerando os ambientes marítimos (alto teor de umidade) e flutuações de temperatura (Fu et al., 2019). A incorporação de água pode ocorrer por problemas de vedação ou pela condensação da umidade nas paredes dos caminhões e tanques. O contato direto com a água livre que se forma favorece o crescimento de microrganismos (presentes no ar e no combustível naturalmente), que é constatado pela presença de biofilmes que se formam na interface óleo-água ou ficam aderidos às paredes do tanque, comprometendo a qualidade final do combustível. O objetivo do trabalho foi avaliar o impacto da adição de 10 e 20% de biodiesel ao óleo diesel marítimo, com relação à formação de lodo de origem biológica, utilizando-se como inóculo uma amostra do biofilme formado diretamente de tanques de armazenamento de uma embarcação (condição real).

2 - Material e Métodos

Foram utilizadas amostras de biodiesel produzido a partir de soja comercial. O óleo diesel marítimo foi coletado diretamente do tanque de uma embarcação no Rio de Janeiro, acondicionado e enviado ao LABBIO-RS em frascos de 100 mL. As misturas de biodiesel (10 e 20%) com diesel naval, foi preparada no laboratório.

A formação de lodo biológico foi conduzida em frascos de vidro previamente esterilizados, utilizando-se uma fase aquosa e uma fase oleosa. Os experimentos foram classificados quanto à fase oleosa utilizada, sendo que em todos os casos, foi utilizado como fase aquosa o meio mineral Bushnell & Haas (1941). Foram utilizadas as condições de fase oleosa: óleo diesel marítimo puro e com as misturas correspondentes de 10 e 20% de biodiesel. Os frascos contendo a fase aquosa foram esterilizados em autoclave por 15 minutos, a 121ºC e 1atm, antes de ser adicionada a fase oleosa. Os combustíveis foram esterilizados por filtração em membrana filtrante de acetato de celulose de 0,22 µm, da Millipore. O experimento foi realizado em triplicata, sob a temperatura ambiente com repetições destrutivas, sendo avaliado após 7, 14, 21 e 28 dias. Para comparação dos experimentos, foi utilizado um controle (sem adição do inóculo) estéril.

Foi utilizado 150 µL de um inóculo não caracterizado (conforme preconizado na Norma ASTM E1259-16) de um biofilme formado na interface da amostra enviada diretamente de um tanque de estocagem de uma embarcação com óleo diesel marítimo.

Foram realizadas medidas de pH da fase aquosa, visando a detecção da natureza de possíveis metabólitos (ácida e/ou básica), determinadas à temperatura ambiente com auxílio de um pHmetro digital modelo DM-32 da Digimed.

Medidas da tensão superficial foram determinadas em um medidor de tensão superficial digital (Gibertini Digital Tensiometer, Milão, Itália), utilizando-se o método da placa de Wilhelmy. Para a medida, foram utilizados cerca de 10 mL de fase aquosa, após a filtração, na ausência de biomassa. Para a calibração do aparelho, utilizou-se como padrões líquidos água destilada (72,0 $mN.m^{-1}$) e etanol (24,0 $mN.m^{-1}$).

Foi realizada a detecção de enzimas envolvidas na etapa de degradação do biodiesel, como a lipase, produzidas pelos microrganismos presentes no inóculo. Assim, alíquotas de 2 µL da fase aquosa, de todos os tempos amostrais, foram colocados sobre a superfície de meio de cultura com o meio rodamina B (Kouker G. & Jaeger K.E., 1987) e a interpretação se deu através da leitura da placa em um transluminador da marca Bother.

A biomassa formada na interface óleo-água em cada tempo, foi registrada com fotografias do microcosmo (fase óleo-interface-fase aquosa).

Foram preparados discos de papel filtro (marca J Prolab, gramatura 80, espessura 205 µm, porosidade 14 µm), que foram mantidos em estufa a 30°C, por 48 horas. Após esse período, foram transferidos diretamente para um dessecador (por 48 horas), de onde foram retirados para a pesagem em balança de precisão. Após a separação da fase

oleosa, a biomassa formada foi filtrada e os discos de papel impregnados com biomassa receberam o mesmo tratamento antes da pesagem final em balança.

A análise estatística (análise de variância; teste de Tukey p 5%), de crescimento, pH e tensão superficial foi realizada com o (PAST versão 3.25).

3 - Resultados e Discussão

Durante 28 dias de experimento, foi observado o crescimento microbiano a partir dos microrganismos (inóculo) presentes no tanque de armazenamento de diesel marítimo (Figura 1). Ocorreu a formação de um biofilme membranoso na interface óleo-água nas diferentes condições B0, B10 e B20. Para o tratamento B0 foi observado um crescimento de 8,7 mg e 30,5 mg, para o B10 a biomassa foi de 14,6 mg e 41 mg e, para o tratamento B20, 19,5 mg e 44,3 mg, nos tempos 7 e 14 dias, respectivamente, não havendo diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos nesse período. Aos 21 dias, houve uma diferenciação nos valores de biomassa entre os três tratamentos, onde a biomassa do tratamento B20 (93,5 mg) triplicou em relação ao valor de biomassa do tratamento B0 (30,6 mg) e duplicou em relação ao tratamento B10 (52,4 mg). No tempo de 28 dias, a biomassa do tratamento B20 (245,7 mg) continuou apresentando um valor maior em comparação aos outros tratamentos, diferindo estatisticamente dos demais. A biomassa do tratamento B0 (101,6 mg) apresentou um valor maior do que a biomassa do B10 (56 mg) neste tempo amostral.

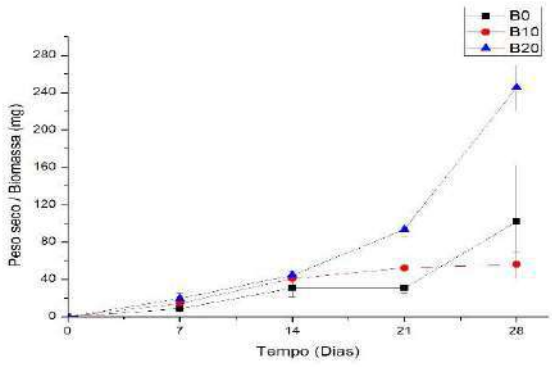


Figura 1. Valores de biomassa (mg) obtidas nos tempos amostrais 7, 14, 21 e 28 dias para os tratamentos B0 (diesel puro) e misturas com biodiesel (B10 e B20) com inóculo.

O pH da fase aquosa dos tratamentos não apresentou variação estatisticamente significativa com relação ao tratamento controle (pH 7,2) em nenhum dos tempos amostrais avaliados.

As medidas de tensão superficial da fase aquosa apresentaram redução dos seus valores médios de 61,8mN.m^{-1} para 36,3 mN.m^{-1}, observados no tempo inicial e no tempo final (28 dias), respectivamente. As medidas de tensão superficial das amostras após 28 dias apresentaram diferenças significativas em relação ao tempo inicial ($p<0,05$). A presença de biodiesel (natureza da molécula) na mistura, pode ter contribuído para a redução da medida de tensão superficial observada.

Tabela 1. Valores de tensão superficial (mN.m^{-1}) dos tempos inicial e final para os tratamentos B0, B10, B20 com e sem inóculo.

	Tratamentos					
Tempo	**B0 CT**	**B0**	**B10CT**	**B10**	**B20 CT**	**B20**
0 Dias	61.8±1.1	61.8±1.1	61.8±1.1	61.8±1.1	61.8±1.1	61.8±1.1
28 Dias	41.4 ± 2.1	38.5 ±3.6	36±2	34.5±0.3	33.8±0.7	33.9±5.8

Foi detectada a produção de lípase (enzima responsável pela degradação de ésteres), pelos microrganismos nas condições com B0, B10 e B20 no 14° e 28° dia.

4 – Conclusões

Os resultados de lodo biológico produzido nas condições estabelecidas em 28 dias sugerem que a adição de biodiesel ao diesel marítimo, impactará a condição de estocagem, pela maior biomassa formada. Na fase aquosa das amostras, não foi observada redução significativa nos valores de pH, enquanto a redução observada nos valores das medidas de tensão superficial pode ser atribuída à capacidade surfactante do biodiesel presente nas condições avaliadas.

5 – Agradecimentos

Capes e à Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel.

6 - Bibliografia

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2016 “Lei n° 13.263/2016” Disponível em: http://www.anp.gov.br

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014). NBR 15512: Biodiesel — 123 Armazenamento, transporte, abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou óleo diesel BX. Rio de Janeiro.

BENTO, F. M., PERALBA, M. C. R., FERRÃO, M. F., ZIMMER, A. R., AZAMBUJA, A. O., BARBOSA, C. S. ET AL. (2016). Diagnóstico, Monitoramento e controle da contaminação microbiana em biodiesel e misturas durante o armazenamento.

BUSHNELL, L. D.; HAAS, H. F.; The utilization of hydrocarbons by microorganisms. *J. Bacteriol.* 41:653–673, 1941.

OTHMAN M.F., ADAM A., NAJAFI G., MAMAT R. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. Renew. Sustain. *Energy Rev.*, 80 (2017), pp. 694-709.

SAKTHIVEL, R.; RAMESH, K.; PURNACHANDRAN, R.; MOHAMED, S. P. (2018) - A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesel – *Renewable and Sustainable Energy Reviews 82* (2018) 2970–2992

FU, J.; SCOTT, T. Characteristics and stability of biofuels used as drop-in replacement for NATO marine diesel Fuel 236 (2019) 516–524.

PRUCOLE, E.S.; CUNHA, R.R.C.; VALLE, M.L.M. Use of biodiesel in marine fuel formulation: A study of combustion quality Fuel Processing Technology 122 (2014) 91–97.

Síntese de aminas e amidas obtidas através da modificação química do biodiesel de soja com potencial utilização como aditivo Antioxidante e Biocida

Fernando Nogueira Rocha (UnB, fnr.unb@gmail.com), Daniel Fontes Sampaio Hermano Balduino (UnB, danielbalduino28@hotmail.com), Hugo de Farias Ramalho (UnB, hugounb@gmail.com), Ellen Tanus Rangel (UNIP, ellen.tanusrangel@gmail.com), Paulo Anselmo Ziani Suarez (UnB, psuarez@unb.br).

Palavras Chave: *biodiesel , modificação ,epoxidação, amidação, aminólise, biocida, antioxidante.*

1 - Introdução

Uma das maiores preocupações ambientais da atualidade é a alta emissão de gases poluentes oriundos da queima de combustíveis não-renováveis, pois afetam negativamente a saúde humana e o meio ambiente. Dentre estes gases, podemos citar o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e hidrocarbonetos que entraram em combustão parcialmente[1].

Estudos apontam que combustíveis planejados a partir da biomassa são eficientes para obtenção de energia. Como exemplo, pode-se citar o biodiesel – uma mistura de mono alquil ésteres de ácidos graxos produzidos a partir da transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gorduras [1].

Para avaliar a qualidade do biodiesel, a ANP estabelece algumas especificações que servem tanto para o combustível puro quanto sua mistura ao diesel produzido no Brasil. Entretanto, fatores associados à natureza quimica da matéria-prima oleaginosa, as condições climáticas e o armazenamento mostram-se como entrave ao cumprimento do padrão qualidade especificado pelo órgão fiscalizador. O biodiesel produzido a partir do óleo de soja, por exemplo, contém insaturações na matéria-prima que trazem alguns problemas como a baixa estabilidade oxidativa. A demais, a higroscopicidade e sua biodegradabilidade, resulta numa alta suscetibilidade ao ataque microbiano fazendo com que sua utilização fique comprometida. [2,3,4,5]

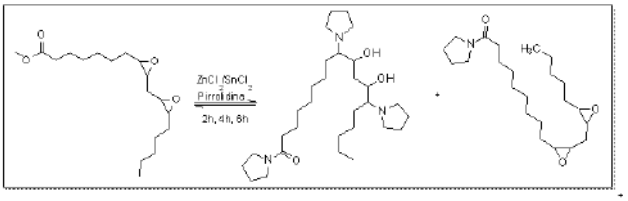
Este trabalho, teve como objetivo contornar tais problemas através da preparação de aditivos multifuncionais a partir da modificação química do epóxido de biodiesel de soja com atividade antioxidante, anticongelante e biocida[5].

2 - Material e Métodos

Em um reator de aço inox de 100 mL com copo de vidro, foram adicionados 2 g epóxido de soja, 100 mg do precursor catalítico ($SnCl_2/ZnCl_2$) e pirrolidina (proporção molar amina: grupos epóxido igual a 3:1). Após, o reator foi selado e a reação ocorreu nas diversas temperaturas: ambiente (T.A), 80 °C, e 150 °C e nos tempos de 2 h, 4 h e 6 h. As reações foram realizadas utilizando uma chapa de aquecimento com agitação magnética. Ao final de cada reação, o reator foi submetido a alto vácuo para remoção do excesso de amina que não reagiu. O produto puro foi caracterizado por FTIR, RMN ^{1}H e ^{13}C. Também foi testada a atividade biocida em teste de perfuração em ágar com bactérias e fungos.

3 - Resultados e Discussão

O esquema 1 representa a reação esperada entre o epóxido de soja e pirrolidina na presença de $SnCl_2/ZnCl_2$.



Esquema 1: Reação de modificação do epóxido do biodiesel de soja com aminas e produtos formados. (**FONTE:** os autores).

A **Figura 1** apresenta os espectros de inflavermelho do epóxido de soja e do produto da aminólise nas diversas temperaturas 1a e tempos 1b.

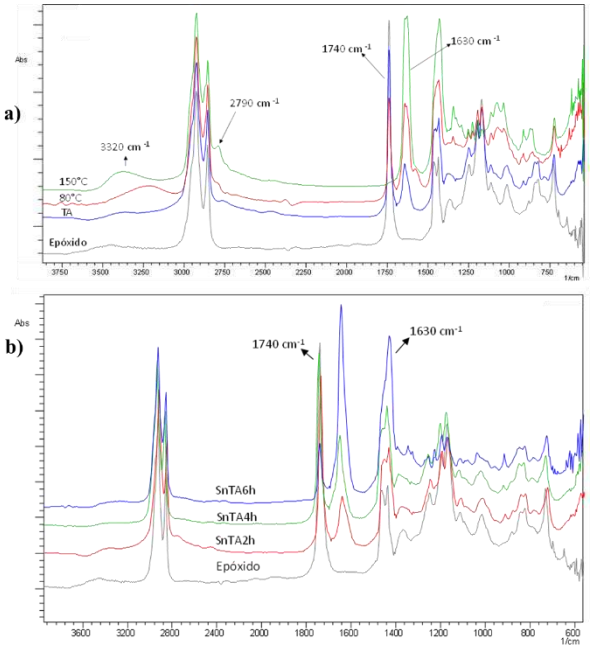


Figura 1: **a)** Estudo reacional aminólise com catalisador $SnCl_2$ no tempo de 2 h. **b)** Espectro de infravermelho das reações de aminólise a Temperatura ambiente (TA) com $SnCl_2$ nos tempos 2 h, 4 h e 6 h.

O produto esperado para as reações, a princípio, seria um aminoálcool em consequência da abertura do anel epóxido. No entanto, também se observou a formação de amidas, evidenciado pela diminuição gradativa da banda relativa à ligação C=O de éster em 1740 cm^{-1} e o aumento da

banda em 1630 cm^{-1} característica de C=O de amidas. Percebe-se também que, tanto aumento da temperatura quanto o tempo favorecem a reação de abertura do anel epóxido, evidenciado pelo aumento da banda em 3300 cm^{-1} referente ao estiramento O-H, bem como a o aumento da banda C=O de amidas, citada anteriormente. Se compararmos os FTIR de 2 h, 4_h e 6_h a temperatura ambiente (TA) a variável tempo (Fig.1b) favorece a seletividade para o produto com amida quando comparamos as reações a temperatura ambiente com aumento do tempo reacional.

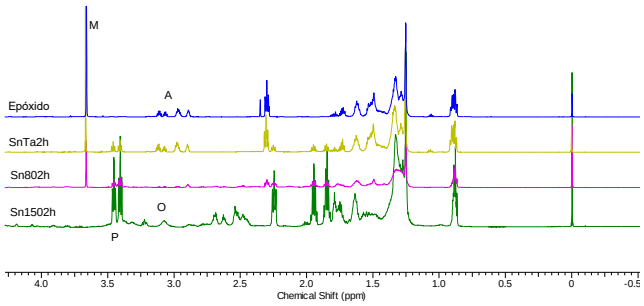


Figura 2: Espectros de RMN ^{1}H das reações de abertura catalisadas com $SnCl_2$ no tempo 2 h. (**FONTE:** os autores).

Ao analisarmos os espectros de ^{1}H RMN dos produtos catalisados por $SnCl_2$ no tempo de 2 h, qualitativamente, percebemos que, variando-se a temperatura, evidencia-se a abertura do anel oxirânico (**A**, Fig. 2) por multipletos referentes a seus hidrogênios em 2,96 e 3,11 ppm deixarem de existir em detrimento a um único pico por volta de 3,00-3,1 ppm com área de integração igual a 1, que pode ser atribuído ao hidrogênio da hidroxila –OH (**O**, Fig. 2). O aumento da temperatura favorece gradativamente a formação da amidação que é evidenciada pela diminuição da área de integração do pico referente aos hidrogênios da metoxila do biodiesel epoxidado em 3,61 ppm (**M**, Fig.2). Em contrapartida, há o aparecimento de multipleto em 3,41 ppm e 3,46 ppm com área de integração próxima a 4 que está associado aos hidrogênios do anel pirrolidina na estrutura (**P**, Fig. 2). Análise semelhante foi realizada com as reações catalisadas com $ZnCl_2$. A seletividades das reações de abertura do anel e amidação para os dois catalisadores estão apresentados nas Tabelas da Fig. 3[5].

a)

Tempo	Sn TA	Sn 80 °C	Sn 150 °C
2h	16%	52%	100%
4h	27%	51,3%	100%
6h	75%	45%	100%

b)

Tempo	Sn TA	Sn 80 °C	Sn 150 °C
2h	0%	64%	100%
4h	12%	59%	100%
6h	32%	100%	100%

c)

Tempo	Zn TA	Zn 80 °C	Zn 150 °C
2h	26 %	62 %	100%
4h	-	61 %	100%
6h	57%	84 %	100%

d)

Tempo	Zn TA	Zn 80 °C	Zn 150 °C
2h	16%	52%	100%
4h	-	100%	100%
6h	34%	100%	100%

Fig. 3: Seletividade para amidação (**a**) e abertura do anel epóxido (**b**) das reações catalisadas com $SnCl_2$. **c)** Seletividade das Reações de amidação catalisadass por $ZnCl_2$. **d)** Seletividade das Reações de abertura do epóxido catalisadas por $ZnCl_2$.

Quanto aos testes biocida, por convenção diâmetros de halos de inibição superiores ou igual a 10 mm é o limite mínimo para atestar a atividade biocida do composto.

Os compostos catalisados por zinco e estanho na temperatura de 80 °C no tempo de 4 h (Zn804h e Sn804h, respectivamente) mostraram atividade para o fungo filamentoso *Aspergillus niger*. O primeiro, Zn804h, com média do halo de inibição de 24,50 ± 2,5 mm e o segundo (Sn804h), com halo medindo 22,00 ± 0,5 mm.

Nota-se que comparando as tabelas de seletividade de amidação/abertura (Fig.3) com as amostras que apresentaram atividade biocida, percebe-se que a influência apenas do tempo não é suficiente, ou seja, mesmo havendo formação de amidas ou aminoálcool nos tempos de 2 h, 4 h e 6 h à temperatura ambiente (TA), as suas seletividades não são suficientes para a formação do produto ativo. O aumento da temperatura em demasiado (a 150 °C), levou a formação de um produto polimérico muito viscoso que dificultou sua difusão do no ágar e, consequentemente, a interação intermolecular com sítios que podem danificar a parede celular, neste caso, dos fungos. Em contra partida, as reações realizadas a 80 °C no tempo de 4 h, foi a que apresentou o melhor rendimento na formação do produto ativo, pois apresentou a melhor que as seletividades para amidação/abertura.

4 – Conclusões

A partir das análises obtidas por FTIR, ^{1}H RMN e ^{13}C RMN confirmou-se a amidação e aminólise à partir do derivado de epóxido de biodiesel de soja puros. Dos compostos testados, apenas 2 apresentaram atividade fungicida - a Sn804h e Zn804h. Os próximos passos serão análises físico-químicas do aditivo e suas blendas - estabilidade oxidativa, viscosidade, ponto de entupimento a frio e densidade.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, à FAPDF e ao MCTIC pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa.

6 - Bibliografia

[1] Suarez, P.Z; *Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 768-775*, **2009**. Ch, G.; *Bull. Agric. Congo Belge* **1942**, *23*, 3.

[2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Mitigation of climate changes. 2014. Disponível em: http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/ . Acesso em 15 de maio de 16 de 2016, às 13:31.

[3] Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel,: 2015. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro : ANP, 2008. ISSN 1983-5884.

[4] Maia, E.C.R; Fuel Processing Technology 92, **2011**, 1750–1755 .

[5] ROCHA, Fernando Nogueira. Síntese e avaliação de compostos orgânicos nitrogenados e sua utilização como aditivos multifuncionais para biodiesel. 2017. x, 123 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, **2017**

Teor de água e o limite para a biodeterioração do biodiesel durante estocagem simulada

Juciana Clarice Cazarolli (LABBIO/UFRGS, jucianacazarolli@gmail.com), Thais Livramento Silva (LABBIO/UFRGS, thais.livramentos@gmail.com), Mariane Rodrigues Lobato (LABBIO/UFRGS, marianelobato88@gmail.com), Jhonata Rodrigues de Brito (LABBIO/UFRGS, jhonatarbrito@hotmail.com), João Victor de Souza Rocha (IQ/UFRGS, joaovictorsrocha@gmail.com), Marco Flores Ferrão (IQ/UFRGS, ferrao@iq.ufrgs.br), Maria do Carmo Ruaro Peralba (IQ/UFRGS, mcarmo@iq.ufrgs.br), Márcia Martinelli (IQ/UFRGS, martinelli.marcia1@gmail.com), Ana Paula Frazzon (UFRGS, ana.frazzon@ufrgs.br), Jeverson Frazzon (UFRGS, jeverson.frazzon@ufrgs.br), Flávio Anastácio Oliveira Camargo (UFRGS, fcamargo@ufrgs.br), Fátima Menezes Bento (LABBIO/UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br).

Palavras Chave: *biodiesel, biodeterioração, Penicilium simplicissimum, teor de água.*

1 - Introdução

Durante a estocagem, características físicas e químicas do biodiesel podem o predispor a reações de degradação, mediadas ou não por microrganismos, resultando na formação de precipitados e borras no fundo dos tanques. Neste lodo podemos encontrar microrganismos deteriogênicos, que podem ao longo prazo provocar a redução da qualidade do combustível estocado. O biodiesel naturalmente apresenta uma grande afinidade pela água, (higroscopicidade), e por esta razão, o teor de água é um dos ensaios de especificação exigido para a liberação do produto nas Usinas (Meneghetti, Meneghetti & Brito, 2013; Bucker et al., 2014; Azambuja et al., 2018). Por outro lado, a presença de água no combustível e ou na forma livre, durante o armazenamento pode promover o crescimento microbiano, além de facilitar as reações de degradação abiótica (Fregolente et al., 2012; Pinho et al., 2016). Considerando que o biodiesel dentro do território brasileiro percorre grandes distâncias das usinas produtoras até as distribuidoras de combustíveis, onde é adicionado ao diesel, a incorporação de água é inevitável. Neste sentido, avaliações com diferentes teores de água auxiliariam o entendimento sobre a vulnerabilidade do biodiesel a mudanças químicas e microbiológicas durante o transporte e armazenamento, os quais poderiam influenciar diretamente a deterioração do produto. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da presença de água em diferentes concentrações no biodiesel na presença de um fungo filamentoso deteriogênico de biodiesel durante estocagem simulada.

2 - Material e Métodos

2.1 Biodiesel: Foi utilizado uma amostra de biodiesel produzido a partir de soja comercial, cujo laudo inicial apontava presença de 158 ppm de água e 300 ppm do antioxidante comercial TBHQ. O biodiesel foi preparado adicionando-se diferentes teores de água ultrapura e com a adição de meio mínimo mineral Bushnell & Haas (BH) como aporte mineral e comparativo. As três condições avaliadas quanto ao teor de água: 200 (biocombustível assim como recebido e processado), 2.000 e 100.000 ppm (mg kg^{-1}).

2.2 Avaliação fúngica: Foi realizado a inoculação do fungo filamentoso isolado em estudos anteriores no laboratório LABBIO/UFRGS (*Penicillium simplicissimum* LABBIO4 [Código Genbank: MG595220]. As condições experimentais foram designadas como **PE**: adição do fungo). As demais condições foram: **RE** biodiesel utilizado assim como recebido (tratamento), ou seja, com a contaminação natural do procedimento de produção e transporte, e **CTE** que corresponde a condição esterilizado, sendo considerado, o tratamento controle. O experimento foi incubado em temperatura ambiente e as análises conduzidas por 30 dias. Ao final avaliou-se o acúmulo de água total pelo biodiesel, a estabilidade à oxidação, e o crescimento microbiano durante a estocagem simulada.

3 - Resultados e Discussão

Após 30 dias de incubação, todas as amostras avaliadas excederam o máximo teor de água estabelecido para o biodiesel pela Resolução ANP nº. 45/2014 (máximo 200 ppm). Os teores de água aumentaram significativamente quando comparados ao laudo inicial para todos os tratamentos (158 ppm). Foi observado aumento do teor de água, em todos os tratamentos, fato atribuído a higroscopicidade do biodiesel. Fregolente et al. (2012) observaram que o biodiesel pode absorver 15 vezes mais água do que o diesel. As condições de temperatura, exposição à água e exposição ao oxigênio são importantes fatores que influenciam a taxa de oxidação (Karavalakis & Stournas, 2010). Os resultados da avaliação da estabilidade à oxidação pelo biodiesel indicaram uma redução no tempo de indução, mesmo na presença de antioxidante (TBHQ a 300 ppm), sendo que, após 30 dias, o biodiesel ainda se encontrava dentro das especificações, embora com valores próximos ao limite da Resolução ANP nº. 45/2014 (6 h).

Aos 30 dias maiores valores de biomassas foram observadas nos tratamentos com maiores teores de água e com aporte mineral (Figura 1). Na condição em que o fungo *P. simplicissimum* foi adicionado, os valores de biomassa foram estimados aos 14 e 30 dias.

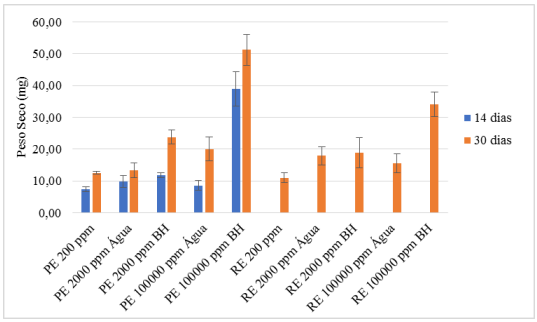


Figura 1. Valores de biomassa recuperada da interface óleo/água dos tratamentos com diferentes comunidades microbianas em diferentes teores de água, após 14 e 30 dias.

Os resultados indicam não haver diferenças significativas, aos 14 dias, entre o crescimento microbiano observado para os teores de água 200 ppm e 2.000 ppm, independentemente do aporte de nutrientes (P>0,05). Além disso, não foram detectadas diferenças nos valores de biomassa entre 200 ppm e o tratamento de 100.000 ppm ao qual foi adicionado Água Miliq (P>0,05) (8,6 ± 1,4 mg), evidenciando que a presença de sais minerais, conforme o esperado, pode impulsionar o crescimento fúngico inicial, como observado no tratamento 100.000 ppm com o meio Bushnell Haas (1941), simulando uma fase de água livre.

Aos 30 dias, os valores de biomassa fúngica para o tratamento 200 ppm aumentaram de 7,4 ± 0,7 mg para 12,6 ± 0,5 mg, porém essa diferença não foi considerada significativa (P>0,05). No mesmo tempo amostral, foram produzidos 51,2 ± 4,9 mg na condição com meio mínimo mineral (100.000 ppm BH), um aumento de 24% quando considerado o peso seco obtido desse fungo aos 14 dias de incubação (39 ± 5,4 mg) (P<0,05). O crescimento observado nesse tratamento foi caracterizado como uma biomembrana, entre o meio mínimo mineral e o biodiesel, altamente aderida ao vidro, como demonstrado na Figura 2.



Figura 2. Aspecto do crescimento do fungo filamentoso na interface óleo/água (seta) na condição biodiesel com a adição de 100.000 ppm do meio mineral BH).

Na condição, biodiesel como recebido, ou seja, com microrganismos nativos (**RE**), a presença do meio BH na concentração de 100.000 ppm produziu 34,1 ± 3,9 mg de biomassa. Quando comparado ao tratamento com a mesma quantidade de água, porém sem nutrientes, esses valores reduziram para metade da biomassa produzida (15,6 ± 3,0 mg) (P<0,05). Para essa condição (RE), a biomassa recuperada nos tratamentos contendo 100.000 ppm com água MiliQ e nos tratamentos com 2.000 ppm não diferiram estatisticamente (P>0,05). Com 200 ppm, no entanto, os valores foram de 11 ± 1,5 mg, diferindo do tratamento de 100.000 ppm com meio BH (P<0.05).

A atividade e o consequente crescimento microbiano somente são possíveis na presença de água, e segundo a literatura 80-100 ppm considerada insignificante ao olho humano, são capazes de induzir a germinação e multiplicação celular, por exemplo de esporos de fungos (Siegert, 2009; Bento et al., 2016). O conjunto de espectros gerado para os tratamentos por infravermelho das amostras de B100 do experimento foi avaliado pela perspectiva da análise de componentes principais (PCA). Os resultados indicam que para as amostras controles e nos tempos iniciais não foram observadas diferenças relativas à estrutura dos ésteres de ácidos graxos presentes. Quando observamos o crescimento do fungo *P. simplicissimum* por meio dos escores da PCA, podemos inferir que o tempo de incubação teve mais interferência nas modificações no biodiesel do que a presença do microrganismo em si. A PC1 separou as amostras do biodiesel no tempo inicial das demais amostras, passados 30 dias. A PC2, por sua vez, mostrou a influência da concentração de água. E a análise da PC3 mostrou que o grupo com *P. simplicissimum* e 100.000 ppm de água (com o meio BH) apresentou grandes diferenças do restante das amostras, identificando essa diferença como uma degradação dos ésteres do biodiesel causada pela presença do fungo nas amostras. Para o tratamento RE, não houve diferenças entre as amostras contaminadas e as amostras controle, evidenciando que, se houve degradação essa foi de natureza abiótica.

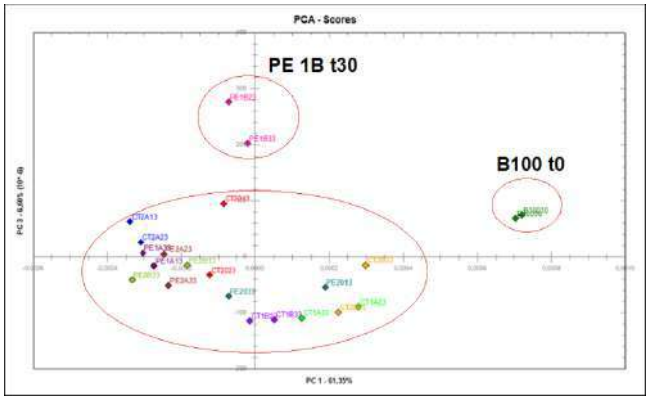


Figura 3. Análise de componentes principais (PCA) dos dados espectrais referentes aos tratamentos controle (CT) e com o fungo P. simplicissimum (PE) nos tempos inicial (B100) e aos 30 dias (200 ppm – 20; 2.000 ppm Água – 2A; 2.000 ppm BH – 2B; 100.000 ppm Água – 1A; 100.000 ppm BH – 1B).

4 – Conclusões

Os resultados observados neste trabalho indicam haver grande influência do teor de água na estabilidade química e microbiológica do biodiesel durante o armazenamento, sendo necessária uma maior atenção às condições durante a estocagem desse biocombustível, puro e nas proporções cada vez mais crescentes utilizadas em diesel de petróleo, demandada pela indústria.

5 – Agradecimentos

Ao LAB-BIO/UFRGS, ao Instituto de Química da UFRGS, ao CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas, e à Usina de Biodiesel 3 Tentos.

6 - Bibliografia

Azambuja, A. O., Bücker, F., de Quadros, P. D., Zhalnina, K., Dias, R., Vacaro, B. B. et al. (2018). M. Microbial community composition in Brazilian stored diesel fuel of varying sulfur content, using high-throughput sequencing. Fuel, 189, 340-349.

Bücker, F., Barbosa, C. S., Quadros, P. D., Bueno, M. K., Fiori, P., te Huang, C. et al. (2014). Fuel biodegradation and molecular characterization of microbial biofilms in stored diesel/biodiesel blend B10 and the effect of biocide. International Biodeterioration & Biodegradation, 95, 346-355.

Fregolente, P. B. L., Fregolente, L. V., & Maciel, M. R. W. (2012). Water content in biodiesel, diesel, and biodiesel–diesel blends. Journal of Chemical & Engineering Data, 57(6), 1817-1821.

Karavalakis, G., & Stournas, S. (2010). Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. Energy & Fuels, 24(6), 3682-3686.

Meneghetti, S. P., Meneghetti, M. R., & Brito, Y. C. (2013). A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. Rev. Virt. Quím., 5(1), 63-73.

Pinho, D. M. M., Suarez, P. A. Z., Meneghetti, S. M. P., & Rangel, E. T. (2016). Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. In Pinho, D. M. M., & Suarez, P. A. Z. (Orgs.), Armazenagem e Uso de Biodiesel: problemas associados e formas de controle. (1a. ed.). Brasília: CDT, UNB.

Siegert, W. Microbial contamination in diesel fuel - are new problems arising from biodiesel blends? In: IASH 2009, the 11th International Conference on Stability, handling and use of liquid fuels Tucson, USA October 18 - 22, 2009.

Clioquinol: uma alternativa para o controle de fungos deteriogênicos de biodiesel

Rodolfo Ribas (LABBIO/UFRGS, rodolfo.ribas@gmail.com), Alexandre MeneghelloFuentefria (PPGMAA/UFRGS, alexandre.fuentefria@ufrgs.br), Saulo Fernandes de Andrade (PPGMAA/UFRGS, saulo.fernandes@ufrgs.br), Fátima Menezes Bento (LABBIO/UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br).

Palavras Chave:controle,*biomassafúngica, estocagem, biodiesel.*

1 - Introdução

O RENOVABIO, como novo marco legal tem a missão de promover a redução gradual de gases do efeito estufa através de uma política de expansão e incentivo ao uso de biocombustíveis. Neste sentido o biodiesel, um éster de ácidos graxos, é uma alternativa mais limpa e sustentável ao óleo diesel tradicional, produzindo menos emissões nocivas ao meio ambiente e à saúde humana. No Brasil, o biodiesel é adicionado ao diesel rodoviário em um teor mínimo de 11%, e máximo de 15% (Brasil, 2016). As Boas Práticas (NBR 15.512) recomendam medidas físicas como drenagem de tanques e filtração dos combustíveis para evitar o acúmulo de água e desenvolvimento microbiano. Uma vez formadas, borras biológicas se concentram na interface óleo-água e no fundo dos tanques provocando entupimento, desgaste prematuro de peças e alteração das especificações dos combustíveis.

O controle químico da contaminação microbiana com biocidas é uma alternativa que depende de políticas de regulação, e varia de um país para outro. No Brasil, o IBAMA é o órgão responsável pela regulação e registro de aditivos como os biocidas para combustíveis automotivos (Resolução ANP nº 704/2017). Dentre os biocidas indicados para uso em combustíveis, grande parte são fungicidas (Luz, 2017). Neste sentido, oclioquinol é um antifúngico derivado de 8-hidroxiquinolina, que tem demonstrado efetividade e segurança em seu uso clínico (Pippi et al., 2017). O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade inibitória e/ou biocida do clioquinol sobre fungos deteriogênicos de diesel-biodiesel.

Materiais e Métodos

Fungos: Foram utilizados três fungos filamentosos isolados de combustívele identificados através do sequenciamento da região ITS do rRNA: *Aureobasidium pullullans, Pseudalescheria boydii* e *Penicillium citrinum*. Os fungos foram incubados em tubos de ágar Sabouraud inclinado por 3-5 dias; uma solução de 0,1% Tween 20 foi usada para realizar a suspensão de esporos e a contagem foi feita em câmara de Neubauer, com a concentração final de esporos nos frascos de 10^4esporos.mL^{-1}.

Clioquinol: Uma amostra de 500 mg foi gentilmente cedida pelo PharmaceuticalSynthesisGroup. A primeira avaliação com o produto, foi realizar o teste da solubilidade em biodiesel, na concentração de até 2000 ppm.

CMI e CMB: Os ensaios de Concentração Mínima Inibitória (CMI) foram conduzidos em frascos de 20 mL com 10 mL de caldo Sabouraud, 2% de DMSO e diferentes concentrações de Clioquinol(2000, 1000, 500, 250, 125, 62, 31, 16, 8, 4, 2 e 1 ppm). Foram montados controles estéreis de 2000 e 0 ppm, e controles positivos com inóculos a 0 ppm.Nos tempos 24, 48, 72 horas e 5, 7, 10 e 14 dias os frascos foram inspecionados quanto à presença de biomassa, para avaliar aCMI e 5µL foram inoculados em triplicatas em placas de ágar Sabouraud, para avaliação da Concentração Mínima Biocida (CMB). As placas foram mantidas a 30ºC por 3-5 dias, visando a observação das colônias (fotografadas) quanto à viabilidade, após exposição ao Clioquinol.

Resultados e Discussão

Os resultados de crescimento e inibição (CMI) dos três fungos avaliados com as diferentes concentrações de clioquinol é mostrado na Tabela 1. Observou-se crescimento de *Aureobasidium pullullans*e *Penicilliumcitrinum*desde a concentração de 2000 ppm de clioquinolenquanto,*Pseudalescheria boydii* teve seu crescimento inibido em apenas 8 ppm.

Tabela 1: Crescimento dos três fungos testados no trabalho, nos tempos amostrais analisados, com diferentes concentrações de clioquinol.
X: sem crescimento; +: crescimento presente.

	A. pullulans						P. citrinum						P. boydii					
	24h	48h	5D	7D	10D	14D	24h	48h	5D	7D	10D	14D	24h	48h	5D	7D	10D	14D
2000 PPM	X	X	+	+	+	+	X	+	+	+	+	+	X	X	X	X	X	X
1000 PPM	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
500 PPM	X	X	+	+	+	+	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
250 PPM	X	X	X	X	+	+	X	X	X	+	+	+	X	X	X	X	X	X
125 PPM	X	X	X	X	+	+	X	X	X	+	+	+	X	X	X	X	X	X
63 PPM	X	X	X	+	+	+	X	X	X	X	+	+	X	X	X	X	X	X
31 PPM	X	X	X	X	+	+	X	X	X	X	+	+	X	X	X	X	X	X
16 PPM	X	X	X	X	+	+	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8 PPM	X	X	+	+	+	+	X	X	+	+	+	+	X	X	X	X	X	X
4 PPM	X	X	+	+	+	+	X	X	+	+	+	+	X	X	+	+	+	+
2 PPM	X	X	+	+	+	+	X	X	+	+	+	+	X	+	+	+	+	+
1 PPM	X	X	+	+	+	+	X	+	+	+	+	+	X	+	+	+	+	+
0 PPM	X	X	+	+	+	+	X	+	+	+	+	+	X	+	+	+	+	+

Conforme a visualização do crescimento em ágar Sabouraud, após os 14 dias de contato com as diversas concentrações de clioquinol, a CMB para *P. citrinum*(Fig. 1A) e *A. pullullans* (Fig. 1B) foi determinada em 125 ppm, e para *P. boydii*em 8ppm (Fig. 1C).

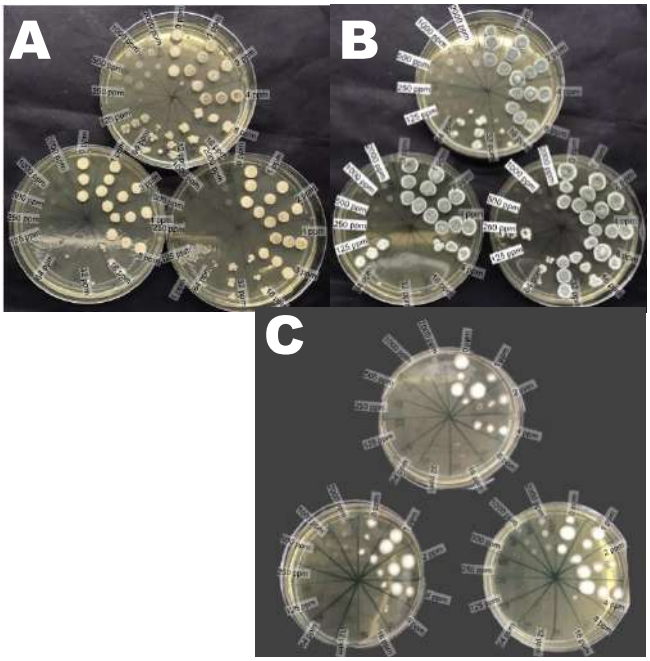


Figura 1: Testes de viabilidade (CMB) em placas de 48-72hapós 14 dias sob efeito de clioquinol entre 0 e 2000 ppm (A:*A. pullullans;* B:*P.citrinum*; C: *P. boydii*).

A aparência das colônias de *P. citrinum* demonstra intenso enrugamento sob efeito de altas doses do antifúngico (Fig. 2), coerente com relatos de sua ação sobre a parede fúngica (Pippi, 2019).

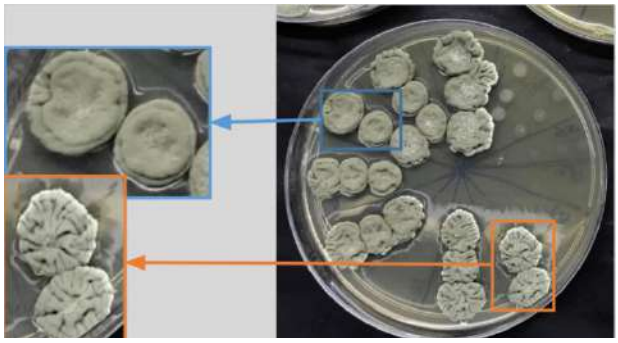


Figura 2: Colônias de *P. citrinum* apresentando morfologias diversas: lisa (destaque acima, 2 ppm) e enrugada (destaque abaixo, 64 ppm).

A melanização de *A. pullullans* foi observada como uma resposta a baixas concentrações de clioquinol (1-4 ppm), e em concentrações acima de 16 ppm o crescimento de *A. pullullans* fica comprometido (Fig. 3). A melanina é relatada como uma resposta a estresse, conferindo proteção a radicais livres (Fukuda et al., 2019).

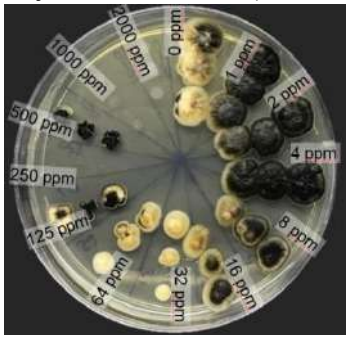


Figura 3: Colônias de *A. pullullans* apresentando pouca melanização (0 ppm de clioquinol), intensa em concentrações baixas (1-4 ppm) e pequenas colônias em concentrações maiores (>8 ppm).

Conclusão

A atividade inibitória do clioquinol observada nos fungos testados foi de 8 ppm para *P. boydii*, 500 ppm para *P. citrinum* e *A. pullullan*s.

A atividade biocida observada foi de 8 ppm para *P. boydii* e 125 ppm para *P. citrinum* e *A. pullullan*s. O clioquinol provocou alterações na morfologia colonial de *P. citrinum* e uma maior produção de melanina em *A. pullullans.*

Agradecimentos

Pharmaceutical Synthesis Group/UFRGS, Grupo de Pesquisa em Micologia Aplicada/UFRGS, CNPq, CAPES.

Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução ANP nº 704, de 29.9.2017 - dou 2.10.2017.
Revoga a Resolução ANP nº 1, de 06 de janeiro de 2014, que dispõe sobre aditivos para combustíveis automotivos, e outros dispositivos.Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2017/setembro&item=ranp-704--2017>. Acesso em Ago/2019

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15512: Norma "Armazenamento, Transporte, Abastecimento e Controle de Qualidade de Biodiesel e/ou Mistura Óleo Diesel/Biodiesel". Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

BRASIL, Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016.
Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acessoem Ago/2019

LUZ, G., SOUSA, B., GUEDES, A., BARRETO, C., & BRASIL, L. Biocides Used as Additives to Biodiesels and Their Risks to the Environment and Public Health: A Review. Molecules, **2018**, 23(10), 2698.

PIPPI, B., REGINATTO, P., MACHADO, G. DA R. M., BERGAMO, V. Z., LANA, D. F. D., TEIXEIRA, M. L., … FUENTEFRIA, A. M. Evaluation of 8-Hydroxyquinoline Derivatives as Hits for Antifungal Drug Design. Medical Mycology, **2017,** 55(7), 763–773.

PIPPI, B., MERKEL, S., STAUDT, K. J., TEIXEIRA, M. L., DE ARAÚJO, B. V., ZANETTE, R. A., … FUENTEFRIA, A. M. Oral clioquinol is effective in the treatment of a fly model of Candida systemic infection. Mycoses. **2019**. 62(5), 475-481.

WANG, M., DANESI, P., JAMES, T. Y., AL-HATMI, A. M. S., NAJAFZADEH, M. J., DOLATABADI, S., … DE HOOG, S. Comparative pathogenicity of opportunistic black yeasts in Aureobasidium. Mycoses**2019,** 00; 1-9.

ZIMMER, A., OLIBONI, A., VISCARDI, S., TEIXEIRA, R., FERRÃO, M., BENTO, F. Biodiesel blend (B10) treated with a multifunctional additive (biocide) under simulated stored conditions: a field and lab scale monitoring. Biofuel Research Journal, **2017**, 4(2), 627-636.

Ação antimicrobiana de compostos a base de estanho em biodiesel sobre microrganismos deteriogênicos de diesel-biodiesel

Rodolfo Ribas (LABBIO/UFRGS, rodolfo.ribas@gmail.com), Eid Cavalcante da Silva (CTEC/IQB/UFAL, eidsilva@gmail.com), Mario Roberto Meneghetti (GCAR/IQB/UFAL, mrmeneghetti@gmail.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (GCAR/IQB/UFAL, simoni.plentz@gmail.com), Fatima Menezes Bento (LABBIO/UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br).

Palavras Chave: *estanho organometálico, biodiesel, biodeterioração.*

1 - Introdução

O uso de biodiesel em mistura obrigatória ao óleo diesel no Brasil é uma realidade que traz vantagens ambientais e estratégicas. No entanto, ainda há desafios a serem superados, como a possibilidade de deterioração do biodiesel em seu transporte e armazenamento. Em condições inadequadas pode-se evidenciar presença de água nos tanques, cujos efeitos são a aceleração da deterioração abiótica e biótica do produto (Woźniak-Karczewska et al., 2019). Na presença de água, micro-organismos deteriogênicos encontram um ambiente propício para desenvolvimento, causando problemas como formação de borra biológica e alteração das características do combustível (Boelter et al., 2018). Embora, as Boas Práticas (Norma ABNT 15512) durante o armazenamento sejam recomendadas para combustíveis, ainda tem -se observado a formação de borras tanto de origem química quanto biológica. Uma estratégia química no controle do crescimento microbiano é a adição de aditivos e/ou compostos com ação antimicrobiana, que podem exercer a função de preservante do combustível em todas as fases de manipulação do produto.

O biodiesel é um éster graxo, em geral de metila, pode ser produzido utilizando-se estanho organometálico como catalizador heterogêneo (Meneghetti & Meneghetti, 2015). Neste sentido, uma das vantagens promissoras desta catálise é o fato do complexo organometálico também possuir propriedades antimicrobianas (Javed et. Al., 2017; Adeyemi, 2019; Butt et al., 2019;).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a ação inibitória residual de um catalisador a base de estanho organometálico (IV) utilizado na produção de biodiesel sobre micro-organismos deteriogênicos de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Produção do Biodiesel: As reações, do óleo de soja com o metanol, foram realizadas em reator de aço inox de 100 mL, com controle de agitação e temperatura (*Parr Instrument Company, série 4590*). No vaso reacional foram adicionados óleo vegetal, metanol e catalisador DBTDL - dibutil dilaurato de estanho (IV) ($C_{32}H_{64}O_4Sn$) numa proporção molar de 100:400:1 (óleo:metanol:catalisador) e a reação transcorreu por 2 h, a 150 ºC. Após a reação, as amostras foram lavadas, centrifugadas e caracterizadas por HPLC (teor de ésteres) e ICP-OS (teor de estanho).

Avaliação da atividade antimicrobiana: Foram testadas três concentrações de estanho IV (3000, 1500 e 750 ppm) e comparadas com biodiesel, produzido sem o catalisador a base de estanho. Foram utilizados quatro micro-organismos deteriogênicos de biodiesel: um fungo filamentoso (*Pseudalescheria boydii*), um fungo *Yeast-Like* (*Aureobasidium pullullans*) uma bactéria Gram-negativa (*Pseudomonas aeruginosa*) e uma Gram-positiva (*Bacillus pumilus*). Os fungos foram identificados por sequenciamento da região ITS, *B. pumillus* por sequenciamento da região 18S do rRNA, e *P. aeruginosa*, um isolado clínico, identificado por MALDI-TOF. A concentração final dos inóculos utilizados foi 10^4 células ou esporos mL^{-1}. Também foi testado um inóculo não caracterizado de acordo com padrões da norma ASTM E1259-16. Triplicatas de microcosmos foram elaborados em frascos de vidro de 20 mL, contendo 4mL da fase oleosa (biodiesel com ou sem estanho) e 6 mL de fase aquosa (meio mineral Bushnell-Haas). Os frascos foram mantidos em estufa a 30ºC por 28 dias e analisados após 24, 48 e 72 horas, 5, 7, 14, 21 e 28 dias. Nos tempos amostrais foram feitos testes de viabilidade para avaliar a CMB, inoculando 5µL da fase aquosa em ágar (Sabouraud para fungos, TSA para bactérias), e avaliada visualmente a produção de biomassa para avaliar a CMI. A produção de biomassa final foi definida por contagem de UFC (bactérias) ou por método gravimétrico após filtração em membrana 14 um (fungos e inóculo não caracterizado).

3 - Resultados e Discussão

Não se observou, após 28 dias, diferença significativa de crescimento em biodiesel com ou sem estanho pela bactéria *P. aeruginosa*, pelo *fungo P. boydii* ou pelo inóculo não caracterizado ASTM E1259. Por outro lado, a bactéria *B. pumilus* apresentou inibição proporcional à concentração de estanho, (Fig. 1) o que sugere efeito biocida e esporicida, conforme relatado na literatura (Javed et al., 2017, Butt et al., 2019).

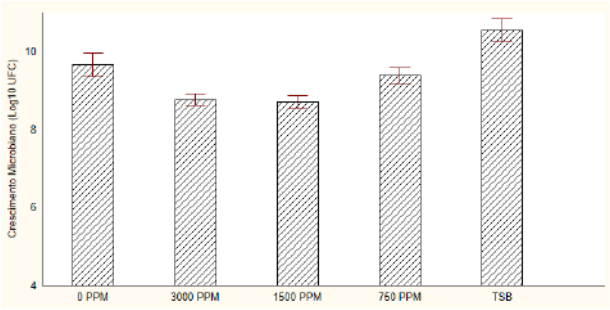


Figura 1: Número de UFC de *B. pumilus* na presença de estanho (3000, 1500 e 750 ppm), sem estanho (0 ppm) e no controle positivo (TSB) após 28 dias. Linhas superiores indicam erro padrão

O crescimento do fungo leveduriforme *A. pullullans* também foi inibido, com altas concentrações de estanho residual (Fig. 2), sendo observado a produção de melanina pelo fungo nos microscosmos (cor escura) (Fig. 3).

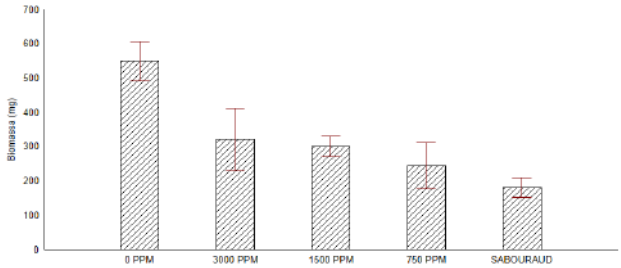


Figura 2. Valores de biomassa de *Aureobasidium pullullans* na presença de estanho (3000, 1500 e 750 ppm), sem estanho (0 ppm) e controle positivo (Caldo Sabouraud ou TSB) após 28 dias. Linhas superiores indicam erro padrão (p=0.05)

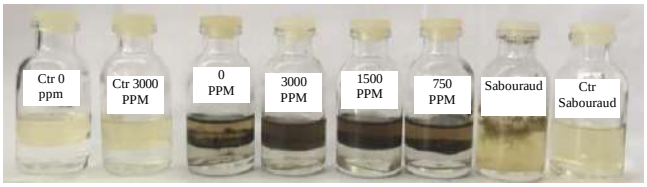


Figura 3. Aspecto dos microcosmos com biodiesel produzido com catalisador a base de estanho (3000, 1500 e 750 ppm), sem estanho (0 ppm) e no controle positivo (Caldo Sabouraud) na presença de *A. pullullans* após 28 dias. Ctr: Controles estéreis. Seta: Produção de melanina.

A produção de melanina ocorreu aos 7 dias de cultivo, demonstrando alteração precoce na coloração do biodiesel (Fig. 4). A produção de biomassa em 7 dias também parece maior no biodiesel sem estanho (Fig. 5), concordando com o resultado final após 28 dias.



Figura 4. Aspecto dos microcosmos com biodiesel produzido com catalisador a base de estanho (3000, 1500 e 750 ppm), sem estanho (0 ppm) e no controle positivo (Caldo Sabouraud) na presença de *A. pullullans* após 7 dias. Ctr: Controles estéreis. Seta: Produção de Melanina

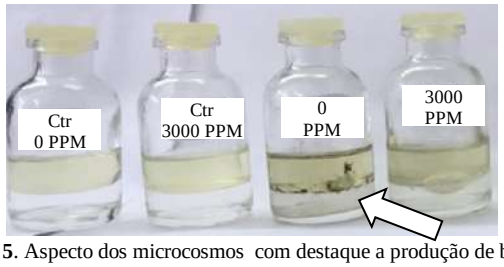


Figura 5. Aspecto dos microcosmos com destaque a produção de biomassa (seta) por *A. pullullans* na presença de biodiesel com estanho (3000 ppm) e sem estanho (0 ppm) após 7 dias**.** Ctr: Controles estéreis

Esta alteração de cor é crítica na qualidade do combustível, sendo um dos parâmetros analisados na liberação do produto para distribuição. Além de alterar a cor e a composição do combustível, este fungo apresenta grande potencial de crescimento (Cazarolli et al, 2018), e portanto, deve receber atenção no controle de qualidade do biodiesel.

Sabe-se que alguns compostos de estanho (IV) demonstram ligação intercalar não-covalente com o DNA (Butt et al., 2019). Além disso, em compostos de estanho (IV) com cadeias alquílicas, quanto mais longa a cadeia, menos tóxico é o composto (Hadi et al., 2019). Também existe uma importante correlação entre a estrutura dos compostos de estanho (IV) e sua atividade antimicrobiana: aqueles com atividade antimicrobiana possuem substituintes retiradores fortes de elétrons, enquanto os que contém grupos retiradores fracos de elétrons apresentam baixa atividade antimicrobiana (Yousifa et al., 2014). No caso do DBTDL, substituintes oxigenados (fortes retiradores de elétrons) justificam a atividade observada frente a *A. pullullans* e *B. pumilus*. Porém, mais estudos serão necessários com vistas a esclarecer por que o complexo estudado não se mostrou ativo frente aos demais microrganismos investigados.

4 – Conclusões

Amostras de biodiesel produzidos com um catalisador organometálico (IV) inibiram o crescimento de *A. pullullans* e *B. pumilus*, e não inibiram *P. aeruginosa*, *P. boydii* nem o inóculo não caracterizado ASTM E1259.

A inibição acompanhada de melanização do fungo *A. pumilus* provoca evidente coloração no combustível, o que pode comprometer sua liberação no mercado.

5 – Agradecimentos

LAB-BIO/UFRGS, GCAR/IQB/UFAL, RBTB, CAPES, MCTI, CNPQ, UFAL, PPGEQ-CTEC, FINEP e FAPEAL.

6 - Bibliografia

BOELTER, G., CAZAROLLI, J. C., BEKER, S. A., DE QUADROS, P. D., CORREA, C., FERRÃO, M. F., … BENTO, F. M. Pseudalescheria boydii and Meyerozyma guilliermondii: behavior of deteriogenic fungi during simulated storage of diesel, biodiesel, and B10 blend in Brazil. Environmental Science and Pollution Research. **2018**

BUTT, A. F., AHMED, M. N., BHATTI, M. H., CHOUDHARY, M. A., AYUB, K., TAHIR, M. N., & MAHMOOD, T. Synthesis, structural properties, DFT studies, antimicrobial activities and DNA binding interactions of two newly synthesized organotin(IV) carboxylates. Journal of Molecular Structure. **2019**; Volume 1191, 5; 291-300.

CAZAROLLI, J., BOELTER, G., DE LIMA, A., HENGLES, T., CORREA, C., PERALBA, M., … BENTO, F. Nature of Insoluble Material Found in the Bottom of Soybean Biodiesel Storage Tank: Chemical and Microbiological Approach. Journal of the Brazilian Chemical Society. **2018;** vol.29, n.10, pp.2034-2045.

HADI, A. G., JAWAD, K., AHMED, D. S., YOUSIF, E. Synthesis and Biological Activities of Organotin (IV). Carboxylates: A Review. Sys Rev Pharm. 2019 ;10(1):26-31

JAVED, F., ALI, S., SHAHZADI, S., SHARMA, S. K., QANUNGO, K., MUNAWAR, K. S., & KHAN, I. Synthesis, characterization, and biological activity of

organotin(IV) complexes with 4-oxo-4-[3-(trifluoromethyl)phenylamino]butanoic acid. Russian Journal of General Chemistry **2017**, 87(10), 2409–2420.
MENEGHETTI, M. R., & MENEGHETTI, S. M. P. Sn (IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. Catalysis Science & Technology, **2015** 5(2), 765–771.
YOUSIFA, E., MEHDI B. I., YUSOP R., SALIMON J., SALIH N., ABDULLAH B. M. Synthesis, structure and antibacterial activity of some triorganotin(IV) complexes with a benzamidoalanine ligand. Journal of Taibah University for Science. **2014**, 8, 276–281.

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-MS/MS. Particularmente para biodiesel, tal 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 (B0) foi incluída no comparativo, porém a mesma não apresentou esteróides.

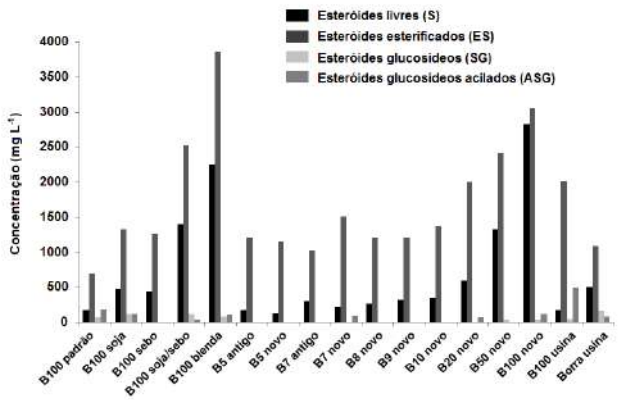


Figura 1. Concentrações das diferentes classes de esteróides nas amostras em estudo.

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 são 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**.

Ecotoxicidade da água livre de um tanque de estocagem (B10) após tratamento com biocida

Adriane Ramos Zimmer (LABBIO-UFRGS, adrianezimmer@hotmail.com); Tânia Mara Pizzolato (UFRGS, tania.pizzolato@ufrgs.br), Fátima Menezes Bento (LABIO-UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br)

Palavras Chave: oxazolidina, mistura Diesel-Biodiesel B10, toxicidade, Artemia salina, Latuca sativa.

1 - Introdução

Após a adição do biodiesel ao diesel (Diesel B), os problemas de contaminação por microrganismos se intensificaram principalmente devido (a) a molécula que compõe o biodiesel ser mais facilmente degradada por microrganismos do que o diesel de petróleo. (b) 0 biodiesel ter um maior potencial higroscópico e emulsificante (favorece o aparecimento de água dissolvida). O estabelecimento de uma fase de água livre no fundo dos tanques é comum em combustíveis, porém, a presença de água dissolvida permite que a contaminação de dissemine por toda a coluna de combustível.[1]. Uma das alternativas para controlar o desenvolvimento microbiano nos tanques de armazenamento de combustíveis é o uso de antimicrobianos. Um antimicrobiano indicado para uso em combustíveis é o 3,3-methylenebis (5-methyloxazolidine), conhecido como MBO[2]. Nos EUA e Europa estes compostos vêm sendo utilizados principalmente no controle da contaminação de combustíveis de aviação. No Brasil, o IBAMA é o órgão responsável para a aprovação e liberação destes aditivos. Uma questão importante sobre o assunto é qual o impacto do biocida no combustível durante sua queima no motor. Outra é conhecer qual o risco aos diversos compartimentos ambientais no caso de vazamento ou descarte irresponsável da água livre dos tanques que receberam tratamento com biocida. O trabalho teve como objetivo avaliar a ecotoxicidade aguda de uma fase aquosa durante o armazenamento simulado da mistura B10 tratada com biocida, utilizando técnicas de bioensaio com as espécies *Lactuca sativa* L. *(alface)* e *Artemia salina* Leach (microcrustáceo) como organismos-teste.

2 - Material e Métodos

A ecotoxicidade da fase aquosa durante o armazenamento simulado da mistura B10 tratada com biocida foi estimada usando o teste de mobilidade de *A. salina* e o teste de germinação de sementes de 5 dias.

Microcosmos: Para simular a estocagem da mistura B10 tratada com o biocida**,** foram montados frascos de vidro, com capacidade para 5,0L contendo 4,95L da mistura B10 (90% diesel S50 e 10% biodiesel - soja e sebo 25:75) não estéril e 50 mL de água ultrapura. Desta forma simulou-se um armazenamento com 5% de água (v/v).

Antimicrobiano: Um aditivo multifuncional com uma oxazolidina na concentração de 50% foi utilizado.

Tratamentos: Para cada tempo amostral, um conjunto de 3 frascos recebeu 4.950mL combustível tratado com 0%, 0,05 ou 0,1% do aditivo contendo o biocida MBO e 50 mL de água ultrapura. Os tratamentos foram denominados **A** (água ultrapura com combustível B10 **sem biocida -** 0%); **B** (água ultrapura com combustível B10 tratado com 0,05% de biocida) e **C** (água ultrapura com combustível B10 tratado com 0,1% de biocida). Os tempos amostrais foram 1,10, 20 e 30 dias. Todos os frascos foram mantidos abrigados da luz e em temperatura ambiente (28±2°C). Todos os tratamentos foram realizados em triplicata. Ao final de cada tempo amostral toda a fase aquosa (50 mL) foi retirada dos frascos com auxílio de uma pipeta de vidro e utilizada como **substância teste** nos ensaios de toxicidade sem qualquer tipo de diluição.

Bioensaio de imobilidade da *A. salina:* A metodologia utilizada para os ensaios de toxicidade utilizando *A. salina* foi baseada na literatura[3]. Um frasco contendo 15 mL da amostra a ser testada (com e sem biocida) recebeu 0,525g de sal marinho a fim de manter as condições de salinidade ideais para o cultivo de *A salina*. Após, 5 mL da amostra salinizada foi transferida para frascos de polipropileno com capacidade para 15mL. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, 10 nauplius recém- eclodidos foram transferidos para cada frasco. Os frascos foram cobertos com papel alumínio e mantidos sob iluminação, a contagem dos animais mortos e vivos foi realizada após 48h sob estéreomicroscópio (OPTECH BEL EB 40). Foram determinados como mortos aqueles animais que não apresentavam movimento num intervalo mínimo de 10 segundos. O percentual final de sobrevivência em cada tratamento foi calculado pela média das três réplicas. A toxicidade da substância teste foi classificada como não tóxica (mortalidade ≤10%), baixa toxicidade (mortalidade >10% e ≤50%), moderada toxicidade (mortalidade >51% e ≤80%) e alta toxicidade (mortalidade > 80%).

Bioensaio de germinação de Sementes: Os testes de fitotoxicidade foram conduzidos segundo a metodologia [4] . Foram utilizadas sementes de alface (*L. sativa*) da marca ISLA. As sementes de teste foram selecionadas para um tamanho uniforme após triagem visual. O teste de germinação de sementes foi preparado colocando- se 10 sementes em placas de petri de vidro (93x 50 mm) forradas com papel filtro e contendo 4 pequenos pedaços de algodão que serviram para manter a umidade dentro de cada placa. Após, 10 mL da substância teste foi homogeneamente distribuida na placa de modo a encharcar o papel e os algodões. Cada placa foi mantida em temperatura (28±2ºC), no escuro por 5 dias, com 3 repetições. No quinto dia, as sementes germinadas foram contadas e o comprimento das raízes de cada um dos exemplares foi medido com régua. A percentagem de germinação das sementes e alongamento radicular de L. sativa em água ultrapura também foram medidos e utilizados como controle Estes índices podem variar entre -1 (fitotoxicidade máxima) a > 0. Sendo o potencial de toxicidade aguda classificado como baixa (0 a -0,25);

moderada (-0,25 a -0,5), elevada (-0,5 a -0,75) e muito elevada (-0,75 a -1).

3 - Resultados e Discussão

Os percentuais de mortalidade de *A. salina* observados para as concentrações estão na Figura 1. A mortalidade de *A. salina* no tratamento CONTROLE (água ultrapura salinizada (35g.L^{-1}), sem contato com combustível ou biocida) foi de 10%, o que confirma a validade do teste. A mortalidade no tratamento **A** (água ultrapura e mistura B10) foi 20%, após 24h e 40% após 30 dias, indicando que o efluente gerado apresenta baixa toxicidade para *A.salina* e que esta toxicidade tende a ser maior conforme o tempo de contato entre a água e a mistura B10 aumenta. Nos tratamentos **B** e **C** a mortalidade após 24h foi de 90% e 100% respectivamente. Após 10 dias a mortalidade observada em ambos os tratamentos foi de 100%, caracterizando a substância teste como altamente tóxica para *A. salina*. A comparação das médias por um teste T mostra uma diferença significativa (p≥0,05) na mortalidade observada para *A. salina* entre a amostra que ficou em contato com o combustível não tratado (A) e as amostras que entraram em contato com o combustível tratado com o biocida (B e C).

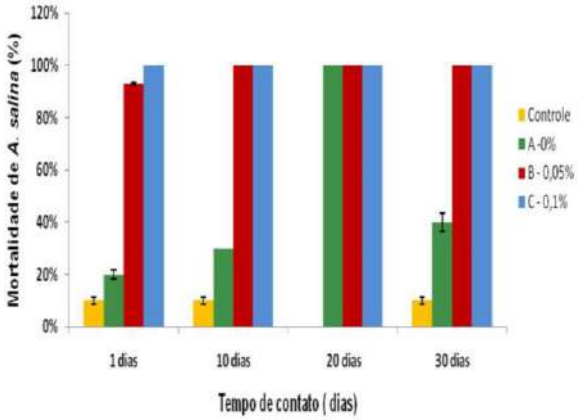


Figura 1. Mortalidade de *A. salina* exposta a uma fase aquosa em contato com combustível tratado com o aditivo com biocida. **Controle**: água ultrapura salinizada (35g.L^{-1}) sem contato combustível ou biocida); **A** - água ultrapura e combustível não tratado; **B** - água ultrapura e combustível tratado com 0,05% de aditivo; **C** - água ultrapura e combustível tratado com 0,1% de biocida.

Em nossos resultados, a mortalidade observada para *A. salina* em água que esteve em contato com o combustível não tratado por 30 dias foi menor que 50%, indicando uma baixa toxicidade a substância teste sobre este organismo. Para *L. sativa*, na mesma condição, a toxicidade foi considerada alta. As diferenças observadas na classificação da toxicidade para a substância teste sobre os organismos estudados é considerada normal, uma vez que nem todas as formas de vida apresentam a mesma susceptibilidade a uma mesma substância tóxica.Com a adição de 0,5 e 0,1% do biocida a mistura B10, os resultados evidenciaram um aumento significativo na toxicidade aguda da água que esteve em contato com o combustível tratado. Nestas condições não foi observada, sobrevivência para *A salina* nem germinação de *L. sativa* em todos os tempos amostrais (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros medidos e os índices de toxicidade para bioensaio com *L. sativa* L.

AMOSTRA		Germinação (%)	Comprimento (cm)	Toxicidade
CONTROLE	1 dia	90	3,22 ± 0,27	-
	10 dias	90	3,22 ± 0,27	-
	20 dias	83	3,37 ± 0,36	-
	30dias	90	3,22 ± 0,27	-
BIOCIDA 0% (A)	1 dia	80	2,61 ± 0,53	Baixa
	10 dias	40	1,89 ± 0,42	Moderada/ alta
	20 dias	40	1,64 ± 0,34	alta
	30 dias	30	1,12 ± 0,17	alta
BIOCIDA 0,05% (B)	1 dia	0	0	Muito alta
	10 dias	0	0	Muito alta
	20 dias	0	0	Muito alta
	30 dias	0	0	Muito alta
BIOCIDA 0,1% (C)	1 dia	0	0	Muito alta
	10 dias	0	0	Muito alta
	20 dias	0	0	Muito alta
	30 dias	0	0	Muito alta

4 – Conclusões

Nas condições deste estudo, a fase aquosa que esteve em contato com a mistura B10, não tratada com o biocida mostrou-se tóxica para *A. salina* e *L. sativa* e a toxicidade aumentou com o tempo de contato. Para a fase aquosa em contato com a mistura B10 tratada com biocida MBO (0,05 e 0,1%), a toxicidade aguda frente à *A. salina* e *L. sativa*, foi classificada como altamente tóxica, mantendo seu efeito tóxico mesmo após 30 dias.

5 – Agradecimentos

Ao PPGMAA e LAB-BIO da UFRGS pela bolsa e recursos utilizados na pesquisa. Á Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. pelo fornecimento do combustível para este estudo.

6 - Bibliografia

[1] SIEGERT, N. Microbial Contamination in Diesel Fuel - Are new problems arising from biodiesel blends? In: IASH 2009- **11 th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels**, Prague, Czeth Republic, 18-22, October, 2009.

[2] PASSMAN, F.J., Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 e a review, **International Biodeterioration & Biodegradation**. 81, 88–104, 2013.

[3] SOBRERO, M. S. & RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga. *In:* **Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas**: **Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. Faculdad de Ciencias Físicas e Matemáticas Ed. Chile, cap. 4, 2004.

[4] NASCIMENTO I. A. & ARAÚJO M.M.S. Testes Ecotoxicológicos Marinhos: Análise de Sensibilidade. **Ecotoxicology and Enviromental Restoration**, 2(1), 41-47, 1999.

Antimicrobianos para uso em misturas Diesel-biodiesel Parte 1: Testes de susceptibilidade em caldo

Adriane Ramos Zimmer (LABBIO-UFRGS, adrianezimmer@hotmail.com), Fatima Menezes Bento (LABBIO-UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br)

Palavras Chave: Biocidas, Diesel B, Aditivo, borra microbiana.

1 - Introdução

No Brasil, o biodiesel é adicionado ao diesel rodoviário na concentração mínima de 11% e máxima de 15%. O aumento crescente de biodiesel, torna a mistura mais suscetível ao desenvolvimento de populações microbianas durante a estocagem. A principal conseqüência é a deterioração do combustível, com perdas para fabricantes, revendedores e consumidor final[1]. Os tanques contaminados sob deterioração apresentam uma fase aquosa e uma oleosa, sendo a qualidade final assegurada pela adoção de rotinas rígidas de manutenção2. As Boas Práticas (NBR 15.512) recomendam a drenagem de tanques e filtração dos combustíveis para evitar o acúmulo de água e desenvolvimento microbiano. Vários biocidas são recomendados para uso em combustíveis, porém trata-se de uma alternativa que *depende de* políticas de regulação que variam de um país para outro. As exigências incluem: amplo espectro de ação (atividade contra fungos, bactérias aeróbias; anaeróbias); estável quimicamente; não ser corrosivo; biodegradável; coeficiente de partição (dispersão fases oleosa/aquosa); baixo custo[2]. No Brasil, *o IBAMA é órgão responsável designado para a regu*lação dos biocidas. A ANP já tem a missão de certificar várias outras especificações e portanto, não responde sobre o registro de aditivos para combustíveis automotivos (Resolução ANP nº 704/2017)[3]. Porém, o setor ainda tem questões como qual o biocida e quais as concentrações indicadas, qual a fase a se tratar (oleosa, aquosa ou interface), qual o tempo de preservação do combustível pelo biocida, como descartar a fase aquosa dos tanques tratados com biocida entre outras ainda precisam de maiores estudos[1]. Neste sentido, o objetivo deste estudo preliminar (fase 1) foi selecionar biocidas apropriados para uso em misturas diesel/biodiesel.

2 - Material e Métodos

2.1 Antimicrobianos: Foram avaliadas 18 amostras de biocidas com diferentes princípios ativos em formulações variadas (Tabela 1).

2.2 Microrganismos: os microrganismos utilizados no estudo foram prospectados de tanques com a mistura diesel-biodiesel. Foram avaliados o fungo *Paecilomyces variotii*, a levedura *Candida silvicola e* a bactéria *Bacillus pumillus*, além de um inóculo misto não caracterizado[3]. O inóculo misto não caracterizado foi preparado conforme Norma ASTM E1259-10. As suspensões de esporos foram preparadas a partir de culturas com 7 dias (ágar malte). As suspensões de células de levedura e bactéria foram obtidas a partir da cultura com 2 dias em caldo malte e caldo nutriente respectivamente.

2.3. Delineamento experimental: Em frascos de vidro estéreis (15mL), foram adicionados 4mL de caldo de cultura para fungos e bactérias. Ao primeiro frasco da série foram adicionados 4mL da solução-estoque de 2000ppm do produto, correspondendo este frasco a uma diluição de 50% da solução estoque utilizada e assim foram realizados as diluições sucessivas até , a condição controle, (apenas caldo de cultura) . Após, cada frasco recebeu um volume de inóculo correspondente a uma concentração final de 10^6 UFC.mL^{-1} Os frascos foram incubados a 28°C, durante 10 dias. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.3 Determinação de CMI e CMB: A concentração mínima inibitória (CMI) foi realizada visualmente pela formação de biomassa (fungos) e turvação do meio (leveduras e bactérias). A concentração mínima biocida (CMB) foi determinada pela condição superiores a CMI observada. Retirou-se 10µL, inoculado em placas com meio de cultura, incubadas a 28°C, por 3 e 7 dias. Foi considerada CMB a concentração onde não foi verificado crescimento. As avaliações foram realizadas em 24 e 48 h, 5, 7 e 10 dias em triplicata.

Tabela 1. Principais grupos de biocidas avaliados, princípios ativos e as designações utilizadas neste estudo.

Ingrediente Ativo			Nome (TIPO)
COMPOSTO HETEROCÍCLICO	A-G	Mistura de Isotiazolonas	Biocida
	H	Morfolina + Isotiazolona	Biocida
LIBERADORES DE FORMOL	**I-**	Morfolina	Biocida
	J		Agente anticorrosão com propriedades biocida
	L	Triazina	Biocida
	M	Oxazolidina	Biocida
	N		Biocida
	O	Oxazolidina (8% de ativo)	Aditivo multifuncional com propriedades Biocida
	P	Oxazolidina (50% de ativo)	
	Q	(**TCMTB + IPBC**)	Biocida
	R	**PHMB** biguanidina	Biocida
	S	sodium salt	Biocida

** As formulações contendo o mesmo ingrediente ativo foram enviadas por diferentes fornecedores.*

3 - Resultados e Discussão

A comparação dos valores de CMI e CMB obtidos para os biocidas testados podem ser observadas na Tabela 2. A ação inibitória e biocida dos produtos a partir de misturas de isotiazolonas e morfolinas sobre os microrganismos do ensaio ocorreu em dosagens mais baixas, quando comparadas aqueles biocidas contendo oxazolidinas (Tabela 2).

Tabela 2. Comparação entre as CMI dos biocidas testados sobre os microrganismos isolados e do consórcio não caracterizado.

	*	Ingrediente Ativo	*C. silvicola*		*P. variotii*		*B. pumillus*		INC	
			CMI	CMB	CMI	CMB	CMI	CMB	CMI	CMB
iSOTIAZOLONAS	A	Mistura de isotiazolonas	0,01	0,02	0,05	0,10	0,02	0,05	0,02	0,05
	B		0,05	0,11	0,05	0,11	0,05	0,05	0,02	0,05
	C		0,01	0,01	0,05	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01
	D		0,03	0,06	0,06	0,12	0,01	0,06	0,05	0,05
	E		0,02	0,02	0,05	0,05	0,05	0,10	0,02	0,05
	F		0,06	0,06	0,06	0,12	0,01	0,06	0,06	0,12
	G		0,01	0,03	0,06	0,06	0,06	0,12	0,06	0,12
	H	Morfolina + isotiazolona	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,05	0,05
LIBERADORES DE FORMOL	I	Morfolina	0,003	0,003	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
	J	Morfolina	0,20	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10	-	0,10
	L	**Triazina**	0,10	0,10	0,10	0,10	-	-	-	-
	M	**Oxazolidina 100%**	0,10	0,10	0,20	0,20	0,50	0,50	0,50	0,50
	N	**Oxazolidina 90%**	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05
	O	**Oxazolidina 8%**	-	-	-	-	-	-	-	-
	P	**Oxazolidina** 50%	-	-	-	-	0,60	0,60	-	-
	Q	**TCMTB + IPBC**	0,02	0,15	0,02	0,07	0,04	0,15	-	-
	R	**PHMB**	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,05	0,05	0,05
	S	**Sais de sódio**	0,05	0,10	0,02	0,02	0,05	0,10	0,05	0,10

- não houve inibição do crescimento; Valores em percentagem (%)

As formulações contendo morfolina como princípio ativo (**H, I** e **J**), também foram efetivas em baixas concentrações no controle da contaminação microbiana. Formulações com este princípio ativo apresentam amplo espectro contra fungos e bactérias, porém são altamente irritantes à pele e mucosas, devendo ser manipuladas com muito cuidado para evitar danos à saúde. Este composto apresenta um grupo amina que pode neutralizar compostos ácidos produzidos por microrganismos, reduzindo o risco de corrosão e por este motivo é também utilizado como um anticorrosivo

As formulações contendo Oxazolidinas, classificadas como liberadores de formol, avaliadas neste estudo foram menos eficientes comparadas as misturas de isotiazolonas (tabela 4). Algumas não foram efetivas principalmente no controle da contaminação fúngica, como no caso das formulações **N, O** e **P.** Outras controlaram a contaminação, mas em altas dosagens, como as formulações **L** e **M**. Os liberadores de formol controlam o desenvolvimento microbiano através da liberação de formaldeído *in situ*[4]. Porém, a quantidade e a velocidade da liberação do formaldeído dependem do liberador e de sua concentração, do pH do meio e de outros constituintes da formulação. Em geral, esta liberação ocorre de forma lenta e contínua, promovendo uma proteção de longo prazo, principalmente para a fase combustível. Estes compostos também apresentam baixa toxicidade e menores riscos à saúde, mas podem reagir com outros compostos do meio formando materiais resinosos.

Algumas formulações foram eliminadas nesta fase devido a incompatibilidades do produto com o combustível. A **formulação R** formou precipitados no meio de cultura e a **formulação S** provocou intensa turvação da fase oleosa.

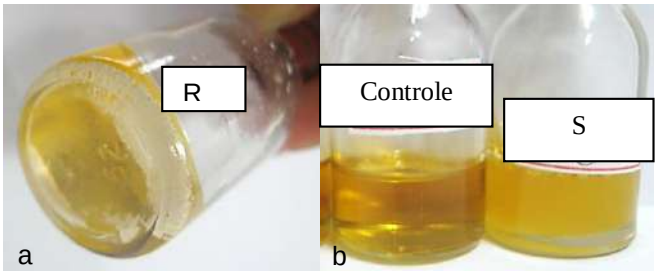


Figura1. a. Formulação R formou precipitados no meio de cultura e em B100. B Formulação S provocou turbidez no combustível (B100).

4 – Conclusões

Os resultados obtidos em testes de CMI e CMB em caldo constituem apenas uma avaliação orientativa da atividade antimicrobiana dos produtos (fungicida e ou bactericida), uma vez que são conduzidos em condições ideais para o desenvolvimento dos microrganismos (pH, nutrientes, oxigênio, temperatura, etc...).

As concentrações determinadas como inibitórias nesta condição, podem não corresponder às concentrações necessárias para controlar uma população em condições reais como a de um tanque, mas podem servir como valores de referência e informam o espectro de ação dos produtos.

5 – Agradecimentos

A Rede Brasileira e LAB-BIO UFRGS pela bolsa e recursos utilizados na pesquisa. Á Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. pelo fornecimento do combustível.

6 - Bibliografia

[1]Zimmer, A., et al Monitoring of efficacy of antimicrobial products during 60 days storage simulation of diesel (B0), biodiesel (B100) and blends (B7 and B10). **Fuel**, 112: 153-162, 2013

[2]Passman,,F.J.,International Biodeterioration & Biodegradation, 81, 88-104, 2013.

[3]Luz, Get al. Biocides used as additives to biodiesels and their Risks to the Environment and Public Health: A Review. Molecules, **2018**, 23(10), 2698.

[5]Schwingel, W. R., Eachus, A.C. In: Rudnick LR (ed) **Lubricant additives: chemistry and applications**, 2nd ed. CRC, Boca Raton, 383–397, 2009.

[6]Cloete, T. E., Jacobs, L., & Brozel, V. S. The chemical control of biofouling in industrial water systems. **Biodegradation**, 9, 23–37, 1998.

Antimicrobianos para uso em misturas Diesel-biodiesel Parte 2: Testes de efetividade em sistemas óleo/ água

Adriane Ramos Zimmer (LABBIO-UFRGS, adrianezimmer@hotmail.com), Fatima Menezes Bento (LABBIO-UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br)

Palavras Chave: Biocidas, Diesel B, Aditivo, borra microbiana.

1 - Introdução

O desenvolvimento de populações microbianas nos tanques de armazenamento afeta diretamente a qualidade final do combustível, acarretando em grandes perdas para fabricantes, revendedores e também para o consumidor final[1]. O biodiesel é um combustível especialmente susceptível a contaminação e o recente aumento no teor de biodiesel na mistura para um mínimo de 11% (máximo de 15%), acentua ainda mais esta susceptibilidade. Os tanques contaminados podem ser facilmente identificados pela presença de uma fase aquosa e uma fase oleosa e o monitoramento de ambas deve ser feito de forma específica e separada. Para a manutenção da qualidade do produto, as Boas Práticas (NBR 15.512) recomendam a drenagem de tanques e filtração dos combustíveis, o que evita o acúmulo de água e desenvolvimento microbiano[2]. Como procedimento químico, a utilização de biocidas específicos para o uso em combustíveis e biocombustíveis tem sido recomendada nos Estados Unidos e Europa[2]. No Brasil não existem ainda políticas de regulação claras para estes produtos, mas o *IBAMA é o órgão responsável designado para a regu*lação dos biocidas (Resolução ANP nº 704/2017)[3] As exigências para um produto desta natureza incluem: amplo espectro de ação (atividade contra fungos, bactérias aeróbias e anaeróbias); capacidade de manter seu efeito inibidor em presença de outras substâncias no meio; não ser corrosivo ao sistema; apresentar propriedades de biodegradabilidade; coeficiente de partição que garanta ação nas fases oleosa e aquosa e ter baixo custo[1].

Questões como qual o biocida e quais as concentrações indicadas, qual a fase a se tratar (oleosa, aquosa ou interface), qual o tempo de preservação do combustível pelo biocida, como descartar a fase aquosa dos tanques tratados com biocida entre outras ainda precisam de maiores estudos[2]. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a efetividade de nove (9) formulações de biocidas em meio mineral (fase aquosa) e misturas B100 e B5(fase oleosa) em uma simulação de armazenamento, com relação a preservação ou erradicação da contaminação microbiana.

2 - Material e Métodos

Para avaliação da efetividade dos biocidas em sistemas óleo água foram utilizados frascos de vidro com capacidade para 250mL cada. Em cada frasco foram adicionados 20mL de uma fase aquosa (meio mineral Bushnel Haas (BH - g. L^{-1}: KCl , 0,7, KH_2PO_4 , 2,0 ; Na_2HPO_4 , 3,0; NH_4NO_3 , 1,0; pH 7,2)[1] estéril e 60mL de biodiesel B100 metílico de soja com 25% de sebo ou a mistura B5 (95% diesel S500 (500 ppm de enxofre) e 5% biodiesel soja/sebo) estéreis- fase oleosa, fornecidos pela Distribuidora de Petróleo Ipiranga. O experimento foi realizado com amostras destrutivas e três réplicas para cada tratamento. Os frascos foram agitados para homogeinização do conteúdo e acondicionados em caixas fechadas, mantidas em temperatura ambiente. Os tempos amostrais foram 0, 7, 14, 21e ,28 dias.

Foram testadas nove (9) formulações de biocida conforme tabela 1. Para cada formulação avaliou-se três concentrações, conforme instruções do fornecedor e resultados dos testes em caldo (tabela 1) Todas as concentrações de biocida foram preparadas na fase oleosa. Os biocidas foram testados contra um inóculo microbiano não caracterizado na concentração de 10^6 UFC/mL. Este inóculo microbiano foi obtido de tanques de armazenamento de diesel e de misturas diesel/biodiesel (B5), conforme sugerido na Norma ASTM E1259-10.

Os **Controles** foram constituídos de fase aquosa estéril e fase oleosa sem adição de inóculo ou biocida.

Na fase aquosa foi realizada a análise da efetividade e o do tempo de ação das diferentes concentrações dos biocidas testados pela inoculação de uma alíquota do meio BH em placas (PCA) incubadas a 28°C, durante 5 dias. Após, identificou-se a presença ou ausência de crescimento microbiano. A biomassa formada na interface óleo/água foi quantificada através da técnica gravimétrica (peso seco). A Na fase oleosa foram analisadas a turbidez (escala HAZE-ASTM D 4176-04).

Tabela 1. Principais grupos de biocidas avaliados, princípios ativos e as designações utilizadas neste estudo.

	Ingrediente Ativo	Concentração (%) v/v
A	Mistura de izotiazolonas	0,01; 0,025; 0,05
B		0,05; 0,07; 0,11
D		0,05; 0,08; 0,12
E		0,02; 0,05; 0,07
F		0,05; 0,07; 0,11
G		0,05; 0,07; 0,11
O	Oxazolidina (8%) MBO - aditivo multifuncional	0,2; 0,3; 0,4
P	Oxazolidina (50%) MBO- aditivo multifuncional	0,05; 0,1
Q	(TCMTB + IPBC) 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate + 2- thiocyanomethylthio) benzothiazole	0,07; 0,1; 0,15

** As formulações contendo o mesmo ingrediente ativo foram enviadas por diferentes fornecedores.*

3 - Resultados e Discussão

A avaliação do tempo de morte informa o tempo em que um produto mata (inviabiliza) todos os microrganismos, células e esporos no meio. Nesta situação os biocidas **A, B, D** foram os mais efetivos no controle do consórcio microbiano utilizado, promovendo a morte dos microrganismos nas primeiras 24 horas de tratamento, em concentrações entre 0,025 e 0,05% e mantiveram sua proteção durante os 28 dias do experimento (Tabela 2).

O biocida **F**, também promoveu a morte dos microrganismos já nas primeiras 24 horas e manteve sua proteção ao longo dos 28 dias, porém em concentrações maiores, 0,075% para B5 e 0,11% para B100.

Tabela 2. Valores das concentrações (% de produto) das formulações de biocida na fase combustível (B100 e B5), estudadas em condição de armazenamento simulado em sistema óleo/água contaminados com inóculo não caracterizado.

Bioc.	24h		48h		7 dias	
	B5	B100	B5	B100	B5	B100
A	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
B	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
D	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
E	0,025	0,05	0,025	0,05	0,025	0,05
F	0,075	0,11	0,075	0,11	0,075	0,11
G	+	+	+	+	+	+
O	+	+	+	+	+	+
P	+	+	+	+	+	+
Q	+	+	+	+	+	+

Bioc	14 dias		21 dias		28 dias	
	B5	B100	B5	B100	B5	B100
A	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
B	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
D	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
E	0,05	0,075	0,05	-	-	-
F	0,075	0,11	0,075	0,11	0,075	0,11
G	+	+	+	+	+	+
O	+	+	+	+	+	+
P	+	+	+	+	+	+
Q	+	+	+	+	+	+

+ foi constatado crescimento microbiano; Valores em percentagem (%)

O **biocida E** promoveu a morte dos microrganismos nas primeiras 24 horas em concentrações baixas, porém apenas manteve-se ativo até 21 dias em B5 e 14 dias em B100. As demais formulações testadas **(G, O** e **Q)** não foram efetivas no controle do consórcio microbiano, ocorrendo crescimento em todas as concentrações avaliadas. Para as formulações **E** e **F** observou-se que a concentração necessária para o controle da contaminação microbiana foi diferente em função do tipo de combustível (biodiesel ou mistura B5) no sistema. Em ambos os casos foi necessária uma dosagem maior para o tratamento do biodiesel puro.

Observações semelhantes foram feitas por Passman et al.[4], que verificou que um biocida a base de morfolina foi bastante efetivo no controle da contaminação microbiana em gasolina, mas falhou na preservação de um . Kenne & Browne[5] testaram 8 diferentes formulações em nove tipos de combustíveis e observaram que a atividade da maioria dos biocidas variou em função do tipo de combustível empregado. Zimmer et al[1] testaram uma mistura de isotiazolonas e um MBO em quatro diferentes combustíveis, diesel puro, biodiesel puro e as misturas diesel/biodiesel B7 e B10 e observaram que a atividade do biocida MBO foi bastante reduzida nas misturas, quando comparadas ao combustível puro. A atividade de um biocida depende das interações entre o ingrediente ativo do biocida, a composição do combustível e da susceptibilidade dos microrganismos.

A adição do **biocida Q** em B100 provocou a formação de uma terceira fase (emulsão) nos frascos do experimento, uma emulsão (Figura 1).

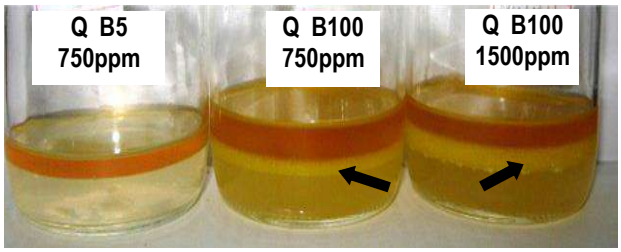


Figura 1. Aspecto da emulsão na interface (setas) em B100 após a adição do biocida **Q.**

4 - Conclusões

Os testes realizados em sistemas óleo/água com diferentes tipos de combustíveis mostram que a efetividade da formulação pode variar de acordo com o tipo do combustível utilizado. Algumas formulações apresentam incompatibilidades com as misturas diesel/biodiesel, provocando a formação de emulsões e sólidos e a turvação do combustível.

Nos sistemas óleo/água contaminados com uma cultura microbiana mista a maioria das formulações apresentou efeito bioestático. As misturas de isotiazolonas foram efetivas em concentrações mais baixas e tiveram melhor desempenho mesmo em sistemas com alta contaminação. Formulações contendo oxazolidinas e morfolinas também apresentam bons resultados, porém as oxazolidinas são menos efetivas em sistemas com alta contaminação microbiana.

5 - Agradecimentos

A Rede Brasileira e LAB-BIO UFRGS pela bolsa e recursos utilizados na pesquisa. Á Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. pelo fornecimento do combustível.

6 - Bibliografia

[1] ZIMMER, A., CAZAROLLI, J., TEIXEIRA, R. M., VISCARDI, S.L.C., CAVALCANTI, E. S. H., GERBASE, A. E., FERRÃO, M. F., PIATNICKI, C. M. S. & BENTO, F.M. Monitoring of efficacy of antimicrobial products during 60 days storage simulation of diesel (B0), biodiesel (B100) and blends (B7 and B10). Fuel **2013**,112: 153-162.

[2]PASSMAN,,F.J.,International Biodeterioration & Biodegradation **2013**, 81, 88-104.

[3]LUZ, G.V.S.; SOUSA, B.A.S.M.; GUEDES, A.V.; BARRETO, C.C.; BRASIL, L.M. Biocides Used as Additives to Biodiesels and Their Risks to the Environment and Public Health: A Review. *Molecules* **2018**, *23*, 2698.

[4]PASSMAN, F.J., MCFARLAND, B. L. & HILLYER, M.J. In: IASH 2007 6 th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels, Vancouver, Canadá, October, **2007.**

[5] KEENE, P. & BROWNE, B.A. Effective preservation strategies for ultra low sulfur diesel, biodiesel and unleaded gasoline W.J. Bartz (Ed.), Eighth International Fuels Colloquium, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germany. 2011.

Revestimento a base de resina epóxi/TiO_2 para proteção de superfícies metálicas

Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima (LSR/UFPB, brunuguedes@gmail.com), Tatiana Rita de Lima Nascimento (LACEC/UFPB, tatirln@hotmail.com), Andrya Lays Freire Alves (LSR/UFPB, andrya_gba@hotmail.com), Ingrid Mayara Figueredo da Costa (LSR/UFPB, ingrid.nay@hotmail.com), Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (LACOR/INT, eduardo.cavalcanti@int.gov.br), Fátima Menezes Bento (LABBIO/DEMIP/ICBS/UFRGS, fátima.bento@ufrgs.br), Iêda Maria Garcia dos Santos (NPE-LACOM/UFPB), ieda@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: *Óxido de titânio, biodiesel, microscopia de força atômica.*

1 - Introdução

O biodiesel é passível de contaminação por água, traços de metais, micro-organismos e outras impurezas, que alteram as suas propriedades iniciais (AGARWAL, 2007, ABBASZAADEH et al, 2012). Essas contaminações podem acelerar os processos de oxidação e corrosão do biodiesel, que tem como subprodutos primários, peróxidos e ácidos, que podem corroer as paredes dos tanques de armazenamento (Rashed et al., 2015). Especificamente sobre o desenvolvimento microbiano, a presença de água é pré-requisito fundamental e, apesar de esporos de fungos e bactérias permanecerem viáveis no combustível, esses apenas se desenvolvem na presença de água livre e podem causar vários problemas operacionais, como entupimentos e a biocorrosão (BENTO et al, 2016).

Uma forma de reduzir os processos de corrosão é uso de inibidores fílmicos, na forma de *coating*, para proteção dos materiais metálicos, sendo este um método econômico. Entre os materiais com atividade antimicrobiana, destaca-se o TiO_2, com excelente atividade especialmente sob irradiação UV (Valdez-Castillo et al, 2019).

O presente trabalho teve como objetivo revestir através da técnica de spin coating utilizando uma caneta aerógrafo, o substrato de um aço de baixo carbono, com óxido de titânio, com poder antioxidante e anticorrosivo, em relação ao biodiesel.

2 - Material e Métodos

O material inibidor utilizado foi a Titânia comercial, mais especificamente o TiO_2 P25, fornecido pela Degussa. O material foi caracterizado por difração de raios-X, espectroscopia UV-vis, espectroscopia Raman e medida de área superficial específica (BET). Foi preparada uma suspensão foi através com dispersão por ultrassom aplicada por 5 min usando uma cuba de ultra-som da marca Cristófoli, modelo Ultrasonic Cleaner. Como dispersante foi usado o poliacrilato de sódio (NaPAA). Para 50 g de suspensão de dióxido de titânio, diferentes quantidades de solução de NaPAA a 5% foram adicionados para cobrir o intervalo de concentração de 0,1 a 2% de NaPAA. A suspensão foi agitada durante 10 minutos após a adição de NaPAA.

Devido à dificuldade de óxido de titânio aderir diretamente à superfície do aço, foi utilizada uma camada de resina intermediária entre o substrato e a titânia, uma vez que esses materiais aderem bem à superfície do aço. Foi utilizada uma resina epóxi comercial.

Com base nos resultados de DSC, foram determinadas as diferentes condições de temperatura e tempo de aplicação da resina, de modo a otimizar o processo de aspersão. O ensaio foi realizado a temperatura constante de 50ºC.

Os revestimentos foram produzidos utilizando-se uma caneta aerógrafo normal. Utilizou-se Kit de Aerografia Mini Compressor Ar + Aerógrafo 0,3mm, marca WWS. O revestimento foi feito em uma placa de aço de baixo carbono com 5mm de diâmetro e 1mm de espessura. A resina foi aspergida primeiro, sobre a superfície do aço, e em seguida, durante a cura da resina, o óxido de titânio foi jateado a cada 5 min sobre a resina, de forma a garantir que a titânia ficasse em todas as camadas da resina e sobre a resina, de forma que a última camada do substrato fosse do óxido.

Para comparação, foi efetuada a deposição do TiO_2 suspenso diretamente na resina, por spin coating.

Os revestimentos foram caracterizados por espectroscopia Raman e as morfologias dos revestimentos foram analisadas através da microscopia de força atômica (AFM). Os ensaios foram realizados no aço puro, na resina aspergida sobre o aço e na Titânia.

3 - Resultados e Discussão

As imagens das amostras de aço carbono revestida só com resina e revestida com resina mais óxido são apresentadas na Figura 1, em que é possível observar a formação de uma camada de cor esbranquiçada na superfície do aço com o óxido, na imagem da direita.



Figura 1. Fotografia das amostras aço carbono aspergida só com resina (à esquerda) aspergida com a resina mais o óxido (à direita).

Pela análise de DSC (figura 2), realizada na resina, foi visto que, para uma temperatura de 50ºC, a cura do material começa com um tempo de aproximadamente de 5 min e termina para um tempo em torno de 25 min. Desta forma, para o processo de aspersão, a temperatura de trabalho escolhida foi de 50ºC.

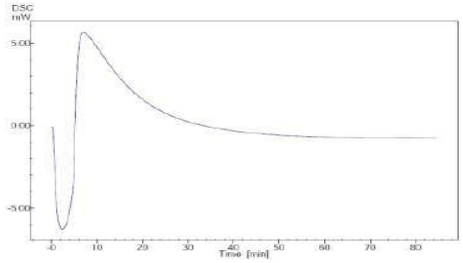


Figura 2. Curva isotérmica da resina obtida por DSC

Observa-se pelas imagens de AFM que as superfície recobertas apenas pela resina epóxi possui uma morfologia diferente da superfície recoberta com o óxido de titânio que é uma superfície rugosa recoberta por pelos grãos do óxido aspergido, enquanto que a superfície recoberta pela resina é lisa, o que já era de se esperar. Na imagem da figura 3c, fica clara a presença de grãos aglomerados, principalmente pela imagem 3D, comprovando a eficiência do recobrimento do substrato com o óxido.

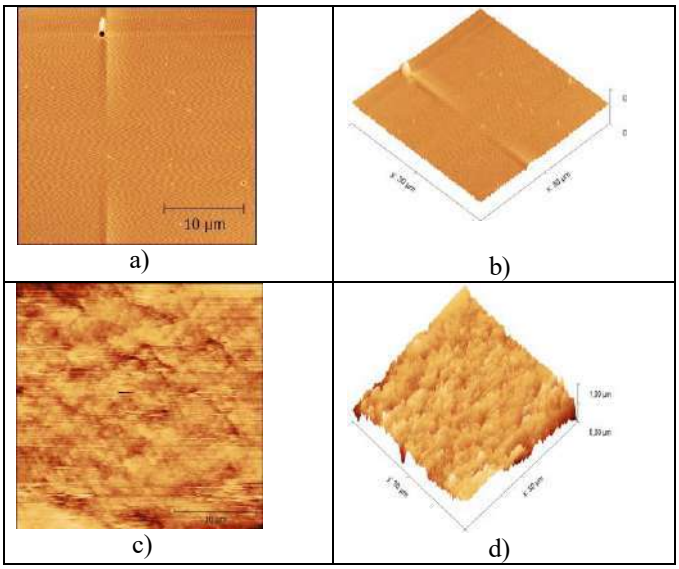


Figura 3. Superfície do aço recoberta com: a) chá extraído em água a 100ºC e não liofilizado. Imagem de 30µm x 30µm

Nas figuras 4 e 5 são apresentadas a espectroscopia de Raman dos revestimentos. Na figura 2 a superfície do substrato foi revestida apenas com a resina epóxi. Após a deposição do TiO_2 observa-se picos relativos à estrutura anatase, confirmando a adesão do óxido à superfície do aço.

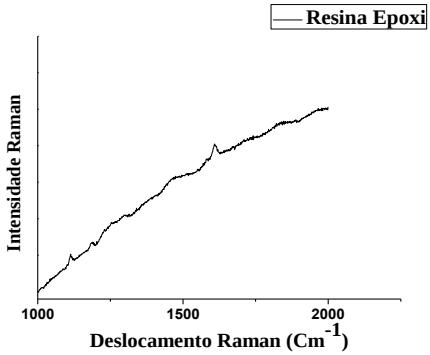


Figura 4. Espectroscopia de Raman da superfície recoberta com a resina Epóxi

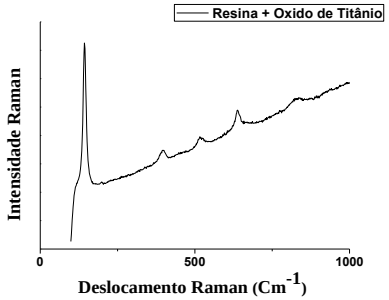


Figura 5. Espectroscopia de Raman da superfície recoberta com a resina Epóxi e óxido de titânio.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que é possível depositar o TiO_2 sobre o aço carbono utilizando o método de aspersão, tendo como fixador, uma resina polimérica tipo epóxi. A deposição por aspersão levou a uma maior exposição da fase oxida, o que deve levar a melhores resultados nos processos proteção à corrosão e de ação antimicrobiana.

5 – Agradecimentos

LACOM/UFPB, LSR/UFPB, LACEC/UFPB, LACOR/INT, CNPq, CAPES/MEC e PROINFRA/FINEP/MCTIC.

6 - Bibliografia

AGARWAL, A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines , Prog. Energ. Combust. 2007, 33, 233.

ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN, B, OMIDKHAH, M., Najafi, G., Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Conversion and Management* **2012**, 63, 138-148.

BENTO, F.M., PERALBA, M.C.R., FERRÃO M.F., ZIMMER, A.R., AZAMBUJA, A.O., BARBOSA, C.S., BUCKER, F., CAZAROLLI, J.C., QUADROS, P.D., BECKER, S.A.- Diagnóstico, monitoramento e controle da contaminação microbiana em biodiesel e misturas durante o armazenamento, in PINHO, D. M. M. (Org.); SUAREZ, P. A. Z. (Org.). Armazenagem e uso de biodiesel: problemas associados e formas de controle. Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico, 2016.

RASHED, M. M., KALAM, M. A., MASJUKI, H. H., RASHEDUL, H. K., ASHRAFUL, SHANCITA, A. M., I., RUHUL, A. M.- Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emission, *RSC Advances* **2015**, 5, 36240-36261.

VALDEZ-CASTILLO, M, SAUCEDO-LUCERO, J.O., ARRIAGA, S.- Photocatalytic inactivation of airborne microorganisms in continuous flow using perlite-supported ZnO and TiO_2. *Chemical Engineering Journal* **2019,** 374, 914-923.

Revestimento superfícies de aço de baixo carbono com chá verde (*Camellia sinensis)* como alternativa para a proteção contra corrosão em ambientes em contato com o diesel.

Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima (LSR/UFPB, brunuguedes@gmail.com), Tatiana Rita de Lima Nascimento (LACEC/UFPB,tatirln@hotmail.com), Andrya Lays Freire Alves (LSR/UFPB, andrya_gba@hotmail.com), Ingrid Mayara Figueredo da Costa (LSR/UFPB, ingrid.nay@hotmail.com), Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (LACOM/INT, eduardo.cavalcanti@int.gov.br), Fátima Menezes Bento (LABBIO/DEMIP/ICBS/UFRGS, fátima.bento@ufrgs.br), Iêda Maria Garcia dos Santos (NPE-LACOM/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: chá verde, biocombustíveis, corrosão.

1 - Introdução

Os combustíveis e os biocombustíveis têm uma grande importância no setor de transporte de qualquer país, contribuindo para o seu desenvolvimento econômico. A utilização desses combustíveis implica um contato mais próximo com materiais metálicos, com a possibilidade de corrosão metálica principalmente nos tanques de armazenamento de veículos, refinarias e distribuidoras. Poucas investigações sobre o efeito do biodiesel indicam que a corrosão está associada ao seu grau de insaturação e a corrosão do diesel está relacionada à sua acidez (AMBROZIN et al., 2009; WHITE et al., 2011; PRIYA; USHARANI, 2009).

Segundo MATOS 2013, para o aço inoxidável, o diesel é mais corrosivo que algumas variedades de biodiesel, enquanto que para o aço carbono o biodiesel mixer é mais corrosivo que diesel.

O presente trabalho teve como objetivo obter extrato de chá verde, avaliando a atividade antioxidante, antimicrobiana e anticorrosiva, em relação ao óleo diesel, em sua forma natural e como micropartículas aspergidas sobre um substrato de aço carbono. A atividade antimcrobiana foi avaliada com *Staphylococcus aureus* com base na literatura (PINHO; SOAREZ, 2016).

2 - Material e Métodos

A amostra avaliada foi chá verde, vendido comercialmente em lojas de produtos naturais. O extrato de chá verde foi obtido por infusão aquosa. Aproximadamente 10 g de chá verde foram triturados e misturados em 200 mL de água destilada com uma temperatura inicial de 100 °C durante 30 minutos. Este material foi usado em sua forma bruta e micro particulada, e aspergido em substratos de aço de baixo carbono. Devido à dificuldade de o chá verde aderir diretamente à superfície do aço, foi utilizada uma camada de resina intermediária entre o substrato e o chá verde, uma vez que esses materiais aderem bem à superfície do aço. A resina utilizada é comercial.

Com base nos resultados de DSC, foram determinadas as diferentes condições de temperatura e tempo de aplicação da resina, de modo a otimizar o processo de aspersão. O ensaio foi realizado a temperatura constante de 50ºC. As morfologias dos revestimentos foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A inibição do crescimento microbiano foi avaliada contra *S. aureus* com teste de susceptibilidade à difusão em disco de ágar. As bactérias foram cultivadas em caldo BHI e inóculo foi preparado com a turbidez ajustada para o padrão 0,5 na escala McFarland usando um espectrofotômetro UV-VIS (Du-8200 - Shanghai, China), com aproximadamente $1,5 \times 10^8$ UFC / mL. 300 µL foram inoculados em placas contendo ágar BHI e mantidos em repouso ao redor da chama até secar. Em seguida, discos contendo o chá verde (5 mm) e controles foram colocados nas placas. Como controle negativo, discos de resina pura, híbridos de resina e chá verde e somente o disco sem recobrimento foram analisados de mesmo diâmetro. As placas foram incubadas por 24h a 37 ° C (SL-101, Solab - Brasil). Após, as placas foram observadas e as zonas de inibição foram catalogadas por imagens.

3 - Resultados e Discussão

As imagens dos substratos de aço carbono, com 7mm de diâmetro e 1mm de espessura, com e sem revestimento são apresentadas na Figura 1.

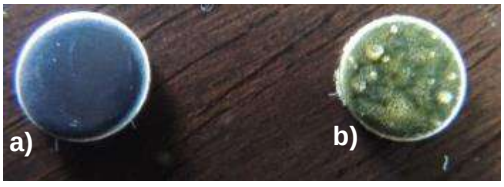


Figura 1. Substrato de aço carbono, a) sem revestimento e b) revestida com o chá verde.

Pela análise de DSC (Figura 2), realizada na resina, foi visto que, para uma temperatura de 50ºC, a cura do material começa com um tempo de aproximadamente de 5min e termina para um tempo em torno de 25min. Desta forma, para o processo de aspersão, a temperatura de trabalho escolhida foi de 50ºC.

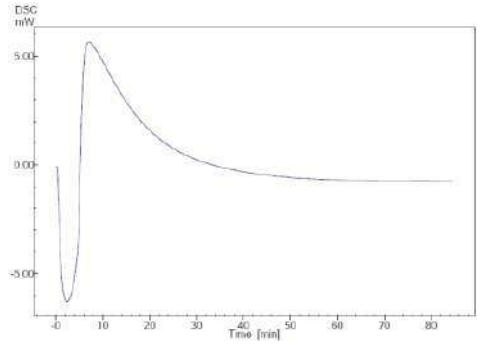


Figura 2. Curva isotérmica da resina obtida por DSC

Conforme imagens das amostras obtidas com o MEV (Figura 3), observa-se que a superfície do aço foi totalmente recoberta pela resina (Fig. 3a) e esta foi totalmente recoberta pelo chá verde (Fig. 3a), comprovando a eficiência do método de aspersão via SBS em recobrir superfícies do aço.

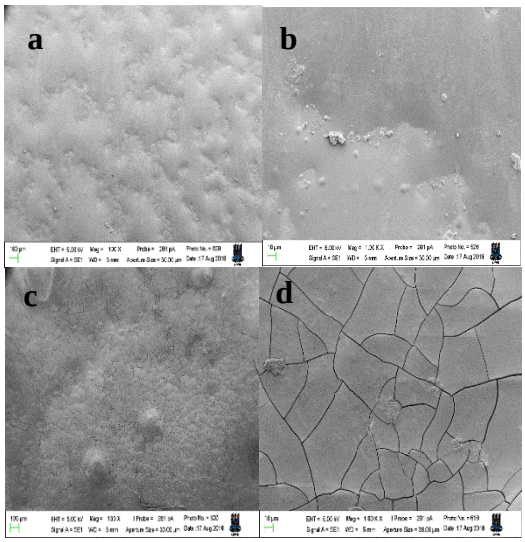


Figura 3- Superfície do aço recoberta: **a)** Resina (100x), **b)** Resina (1000x), **c)** com chá verde (100x) e **d)** com chá verde (1000x).

A fim de analisar a eficácia do disco recoberto com chá verde contra microrganismos ao longo tempo, foi realizado um ensaio inicial de difusão em disco.

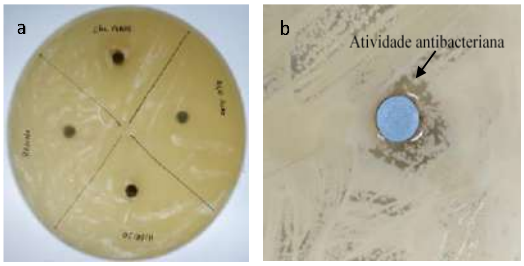


Figura 4- "a" uma placa colonizada por bactérias e discos das amostras, "b" uma ampliação mostra que houve difusão de chá verde e atividade antibacteriana.

A cepa da bactéria foi escolhida levando em consideração que se trata de um representante da microbiota residente de humanos. Conforme Figura 4, o disco contendo chá verde, não apresentou atividade inibitória sobre o S. aureus, sendo observado, no entanto, algumas áreas (seta) sem crescimento, devido a uma falha na inoculação da bactéria no tempo inicial.

4 –Conclusões

As análises de DSC indicaram que a temperatura de 50ºC é adequada à deposição da resina, com cura parcial. Ficou claro, pela observação da morfologia das camadas aspergidas, que o recobrimento com o extrato do chá verde foi obtido, de forma que a superfície da amostra ficou toda recoberta, ficando bem distribuído na superfície do substrato agindo como um *coating*.

Em relação a ação microbiana, outros testes em meio líquido (Concentração mínima inibitória e biocida) estão sendo conduzidos para a determinação do espectro da atividade antimicrobiana do chá verde.

5 – Agradecimentos

LACOM/UFPB, LSR/UFPB, LACEC/UFPB, CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

AMBROZIN, Alessandra Regina Pepe; KURI, Sebastião Elias; MONTEIRO, Marcos Roberto. **Metallic corrosion related to mineral fuels and biofuels utilization**. Quím. Nova [online]. 2009, vol.32, n.7, pp.1910-1916.

White J, Gilbert J, Hill G, Huse SM, Weightman AJ, Mahenthiralingam E. **Culture-independent analysis of bacterial fuel contamination provides insight into the level of concordance with the standard industry practice of aerobic cultivation**. Appl Environ Microbiol. 2011;77(13):4527–4538. doi:10.1128/AEM.02317-10

PRIYA, T., USHARANI, G. **Comparative Study for Biosurfactant Production by Using Bacillus subtilis and Pseudomonas aeruginosa**. Botany Research International, v.2, p. 284-287, 2009.

MATOS, L.A.C., **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. Dissertação, UNICENTRO-PR, 2013.

BENTO, F.M; PERALBA, M.C.R; FERRÃO, M.F.; ZIMMER, A.R.; AZAMBUJA, A.O.; BARBOSA, C.S; BUCKER, F.; CAZAROLLI, J.C.; QUADROS, P.D.; BECKER. S.A.; **Diagnóstico, monitoramento e controle da contaminação microbiana em biodiesel e misturas durante o armazenamento**. In: PINHO, D. M. M. (Org.); SUAREZ, P. A. Z. (Org.). **Armazenagem e uso de biodiesel: problemas associados e formas de controle**. Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico, 2016.

Avaliação da degradação do biodiesel durante armazenamento em frasco de vidro âmbar, usando técnicas de análise térmica

Rosângela Silva Leonardo (rosangel.leonardo@gmail.com), Jo Dweck (jodweck@yahoo.com.br), Maria Letícia Murta Valle (murta@eq.ufrj.br), Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: *biodiesel, TG/DTG, análise térmica, armazenamento em vidro âmbar*

1 - Introdução

No Brasil, o diesel é o combustivel mais usado, devido ao modal de transporte rodoviário brasileiro. Para ser comercializado, recebe a adição de biodiesel (B100), em atendimento a lei 11.097/2005 (Farah, 2012). Até 2007, a mistura do B100 ao diesel era feita de forma não compulsória, mas, a partir 2008 tornou-se obrigatória em todo o território nacional. Atualmente, a sua comercialização deve atender a Resolução nº 16/2018 (CNPE), que elevou para 11% (B11) o % mínimo obrigatório de adição do B100 ao diesel, em vigor desde setembro/2019. A adição do B100 ao diesel em porcentagens crescentes tem sido motivo de preocupação. Embora possuam características similares, o B100 é mais propenso a oxidação que o diesel (Waynick, 2005).

A ANP estabeleceu para a determinação da estabilidade oxidativa do diesel A (isento de B100), os métodos ASTM D2274 e D5304. Esta metodologia, que têm por base de medida o teor de insolúveis, nem sempre funciona adequadamente para o B100. Apesar da especificação vigente para o diesel B (diesel + biodiesel) estabelecer diversas características fundamentais para garantir a sua qualidade e comercialização, não existe nenhuma que abranja, de forma eficaz, a quantificação dos sedimentos formados.

O objetivo principal deste trabalho foi quantificar o percentual de gomas e sedimentos formados durante o tempo de estocagem em frasco de vidro âmbar, à temperatura ambiente, utilizando técnicas de análise termogravimétricas (TG/DTG).

2 - Material e Métodos

A amostra de biodiesel - B100 (rota metílica), produzida pelo processo de transesterificação do óleo de soja degomado, foi doada pela usina Caramuru Alimentos (Ipameri/GO) e não continha antioxidante. Em proveta volumétrica foram medidos 80 ml do B100 e o volume foi transferido para frasco âmbar de 100 mL de capacidade, com tampa acoplada a um tubo de vidro dobrado em forma de "U" invertido, de acordo com a norma ASTM D4625, conforme visto na Figura 1. O frasco foi armazenado em um armário sem ventilação, ao abrigo da luz, à temperatura ambiente por 360 dias. Usando pipeta Pasteur de vidro, foram coletadas frações da amostra que foram transferidas para tubo ependorff para análises térmicas (TG/DTG). As amostras foram coletadas nos períodos de 30, 60, 120, 240, 270, 300 e 360 dias, além da análise na idade imediata.



Figura 1 Frasco e tampa utilizados no armazenamento

As análises térmicas foram realizadas no analisador simultâneo DSC-TGA modelo SDT-Q600, da TA Instruments. A calibração do equipamento foi realizada de acordo com os procedimentos recomendados pelo fabricante. Foram utilizados cadinhos de platina abertos (110µL), para amostra e referência. Cerca de 12 mg (± 0,3 mg) de material foram usados para as determinações de todos as amostras. As condições experimentais empregadas foram: análise dinâmica da temperatura ambiente até 600 ºC, usando taxa de aquecimento de 10 $^{o}C.min^{-1}$ e nitrogênio como gás de arraste (vazão: $50mL.min^{-1}$). Os gráficos foram tratados pelo software Universal Analysis .

3 - Resultados e Discussão

A Figura 2, que mostra a curva TG/DTG do B100 na idade imediata, exibe uma etapa única de perda de massa. Este evento é atribuído à volatilização dos ésteres do biodiesel e posterior decomposição, que é melhor visualizado na curva DTG.

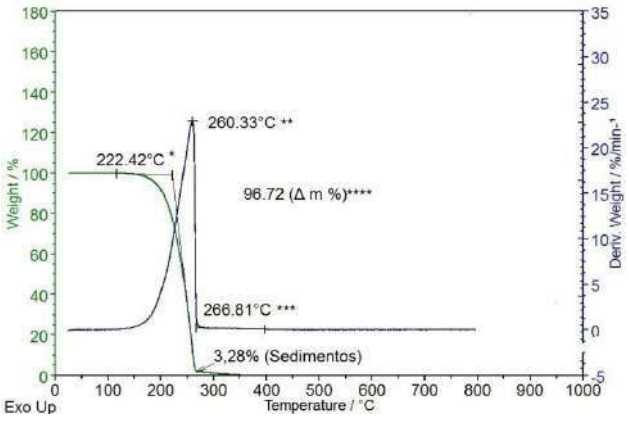


Figura 2: Curvas TG/ DTG do B100

A etapa de perda de massa ocorre na faixa entre 115 ºC até 268 ºC. Os valores da temperatura máxima do pico da curva DTG (**), das temperaturas de *onset* (*) e *endset* (***), além do % de perda de massa (****) estão apresentadas na mesma figura.

A Figura 3 mostra as sobreposições das curvas TG e DTG, respectivamente, para as amostras do B100 na idade imediata e nas diferentes idades de envelhecimento. Na curva TG, com melhor visualização na curva DTG, observa-se que o B100 embora mantenha as suas caracteristicas originais, apresenta uma diminuição gradual na altura do primeiro pico DTG, que é referente aos componentes não degradados. Isso acontece a partir de 30 dias de envelhecimento e se acentua nas idades mais avançadas. A partir desta idade, há uma segunda etapa de perda de massa depois de 265 °C, apresentando um pico muito menor que vai progressivamente aumentando no decorrer do tempo de estocagem. Os produtos de degradação, representados por este segundo pico DTG, aumentaram durante o período de armazenamento.

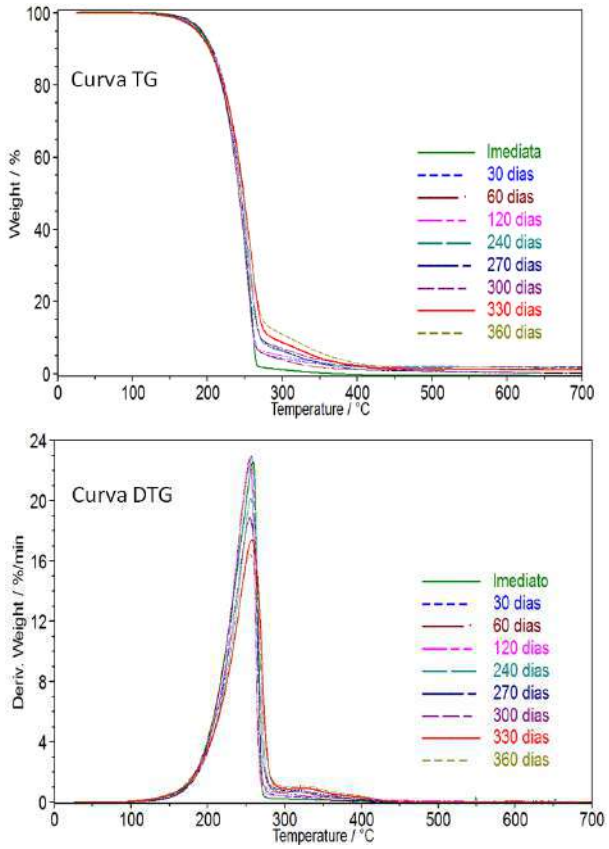


Figura 3: Sobreposição das curvas TG / DTG do B100 na idade imediata e envelhecido em diferentes idades

A Figura 4 mostra a evolução do aumento do percentual de sedimentos formados ao longo do tempo de estocagem. É observado que até 60 dias de armazenamento (março a julho/2018) houve um aumento regular e continuo dos sedimentos formados. A partir de 120 dias até 240 dias (julho a novembro/2018) houve uma diminuição na taxa de formação de sedimentos. Essa diminuição pode estar associada ao período do ano (inverno/primavera). A partir de 270 dias (dezembro/2018 a março 2019) a taxa de formação de sedimentos voltou a crescer, provavelmente devido à temperatura de armazenamento. O verão de 2019 foi classificado como o mais quente dos últimos anos, com uma temperatura média de 37 ºC.

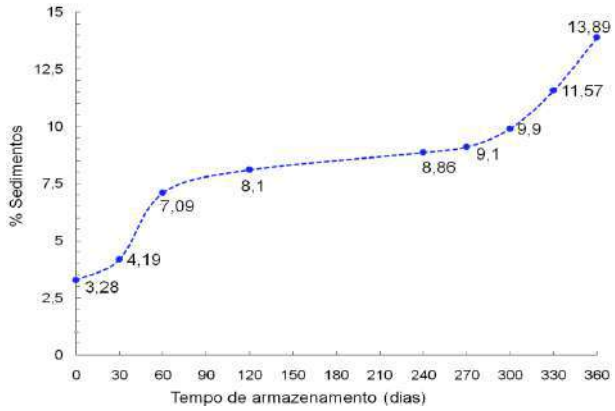


Figura 4: Evolução do aumento do teor de sedimentos no B100 durante o armazenamento

4 – Conclusões

O envelhecimento do biodiesel, independente da forma em que ocorre, promove a transformação de componentes de menor peso molecular para os de maior peso molecular.

Os produtos de degradação formados durante o envelhecimento do biodiesel, que consistem em gomas e sedimentos, podem ser quantificados utilizando técnicas termogravimétricas (TG / DTG).

A degradação do biodiesel é função do tempo e da temperatura de armazenamento. Ao longo de 1 ano de estocagem em frasco de vidro âmbar, à temperatura ambiente, houve a formação de cerca de 10% em massa de sedimentos, desconsiderando o percentual presente no biodiesel original.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq

6 - Bibliografia

ASTM D2274 - Método de estabilidade de oxidação acelerada de óleo combustível destilado, ASTM International, **2003**.

ASTM D4625 - Teste de estabilidade ao armazenamento de destilados leves, a 43 °*C* (110°F), ASTM International, **2003**.

ASTM D5304 - Teste de estabilidade ao armazenamento de combustíveis destilados médios com pressão de oxigênio, ASTM International, **2003**.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. Selo Editorial: LTG, **2012**.

Lei Nº 11.097: dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, **2005**.

Resolução nº 16/2018 (CNPE): dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao diesel vendido no Brasil.

WAYNICK, J. A. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products (CRC Project No. AVFL) SwRI® Project No. 08-10721. NREL -National Renewable Energy Laboratory, n. August, p. 1–51, **2005**.

Avaliação de antioxidantes naturais na estabilidade de biodiesel de soja

Erissandro dos Santos Silva (PPGCNB/UFCG, quimikaa@gmail.com), Marta Maria da Conceição (DTA/UFPB, martamaria8@yahoo.com), Franklin Damião Xavier (PPGQ/UFPB, franklind19@gmail.com), Denise Domingos da Silva (CES/UFCG, dedomingos@gmail.com), Angela Maria Tribuzy Magalhães Cordeiro (DTA/UFPB, atribuzycordeiro@gmail.com), Maristela Alves Alcantara (PPGCTA/UFPB, maristelalves@gmail.com), Ieda Maria Garcia dos Santos (CCEN/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: *Nim, maracujá, estabilidade.*

1 - Introdução

O processo oxidativo do biodiesel durante o armazenamento gera compostos indesejáveis, a exemplo de peróxidos e hidroperóxidos, alterando suas propriedades, reduzindo o tempo de vida útil e ocasionando problemas no motor, como a corrosão (CREMONEZ et al., 2016).

Para inibir o processo oxidativo do biodiesel pode-se adicionar antioxidantes, os quais podem ser sintéticos ou obtidos de extratos de plantas. Os antioxidantes naturais apresentam várias vantagens em relação aos antioxidantes sintéticos, tais como: são de origem natural, apresentam elevada biodegradabilidade, podem ser obtidos com menores custos (ZHOU et al., 2017).

O maracujá é uma planta de flores exóticas, do gênero *Passiflora*, que engloba, aproximadamente, 450 espécies. A *Passiflora edulis* é uma das espécies mais conhecidas, popularmente chamada de maracujá amarelo, tem fácil adaptação a regiões de climas tropicais. Sua aplicabilidade é vasta, pode ser utilizado, por exemplo, como um relaxante suave e apresenta atividade antioxidante (SILVA et al., 2014).

O nim é uma árvore de origem indiana, pertencente à família das *Meliáceas* e cientificamente é conhecida como *Azadirachta índica*. Apresenta múltiplas aplicações, tais como: controle de pragas, produtos farmacêuticos, cosméticos e produção de madeira (TAKASE et al., 2015).

Diante desse contexto, este trabalho objetivou analisar a eficiência dos extratos das folhas de maracujá e nim no controle do processo oxidativo do biodiesel metílico de soja durante 60 dias de armazenamento.

2 - Material e Métodos

As folhas de maracujá e nim foram coletadas em plantios localizados no município de Cuité-PB. Após a coleta as folhas de maracujá e nim foram secas em estufa de circulação de ar, marca New Lab NL 82-480, na temperatura de 50 °C durante 24 horas, trituradas em moinho de facas Solab e tamisadas a 60 mesh. Em seguida, foram preparados oito extratos na razão de 1:10 (m/v), variando-se o material vegetal e o tipo de solvente.

Os extratos foram obtidos por maceração. A mistura extrativa ficou sob agitação em Shaker por 3 horas a 150 rpm na temperatura ambiente, sendo obtidos extratos etanólicos, acetônicos, da mistura etanol/acetona na razão 1:1 (v/v) e da mistura etanol/água na razão de 80:20 (v/v).

A caracterização dos extratos foi realizada através de análises do conteúdo de fenólicos totais, atividade antioxidante pelo método de DPPH•, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Termogravimetria.

O biodiesel de soja foi sintetizado a partir da reação de transesterificação na rota metílica, utilizando-se 1% (m/m) de KOH. As amostras de biodisel metilico de soja (BMS) sem aditivo e aditivado com o antioxidante sintético TBHQ e extratos naturais foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas e termogravimétricas. O processo oxidativo do BMS sem aditivo e aditivado foi monitorado durante 60 dias de armazenamento pelas análises físico-químicas de índice de acidez e viscosidade cinemática, assim como pela medida do período de indução (PI) determinado através do método Rancimat. As propriedades do biodiesel foram determinadas de acordo com o Regulamento Técnico Nº 03/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP).

As amostras de biodiesel metílico de soja (BMS) foram aditivadas com os extratos naturais das folhas de maracujá (etanol/acetona 1:1) e das folhas de nim (etanol/acetona 1:1) na concentração de 2000 ppm e 3000 ppm, bem como com o antioxidante sintético TBHQ na concentração de 2000 ppm

Após a aditivação das amostras de biodiesel determinou-se o período de indução (PI) no tempo zero através do equipamento Rancimat. O monitoramento do processo oxidativo do biodiesel sem aditivo e aditivado foi realizado durante 60 dias armazenado em cilindros de aço carbono grau C ASTM A 283 com capacidade de 1 L.

3 - Resultados e Discussão

Os valores de EC_{50} determinados pelo método de DPPH• indicaram que os dois extratos que apresentaram maior atividade antioxidante foram o extrato EEAM com valor de EC_{50} de 37,52 (±0,09) μg mL^{-1} e o extrato EEAN com valor de EC_{50} 39,58 (±0,10) μg mL^{-1}.

Os compostos bioativos dos extratos etanol e acetona foram identificados por CLAE. Os extratos EEAM e EEAN obtidos das folhas de maracujá e nim, respectivamente, apresentaram quantidades significativas de ácidos fenólicos e flavonóides. Tanto no extrato EEAM quanto no EEAN identificou-se a presença dos seguintes ácidos fenólicos: 3,4 dihroxibenzoico, p cumarico, Trans cinamico e 2,5 diidroxibenzoico. Os ácidos fenólicos salicilico, vanilico e elagico não foram identificados no extrato EEAM. Já no extrato EEAN não foram identificados os ácidos fenólicos 4 hidroxibenzoico, sinapico, siringico e cafeico. Nos extratos EEAM e EEAN foram identificados os seguintes flavonóides: quercetina, rutina, miricetina e catequina. Todos esses quatro flavonóides foram

identificados no extrato EEAN, enquanto que o extrato EEAM não apresentou a quercetina. É importante destacar que a identificação dos flavonóides rutina, miricetina e catequina no extrato EEAM é um dado relevante, pois não foi identificado na literatura trabalhos que relatem a presença desses flavonóides nos extratos das folhas de *Passiflora edulis*..

O processo oxidativo do biodiesel metílico de soja sem aditivo e aditivado com os extratos de maracujá e nim e com o antioxidante sintético TBHQ a 2000 ppm, foi monitorado por 60 dias através das seguintes análises: índice de acidez, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa no Rancimat. Os resultados das análises realizadas foram comparados com os valores estabelecidos pelo Regulamento Técnico Nº 03/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Todas as amostras de biodiesel apresentaram viscosidade cinemática dentro do limite estabelecido pela ANP (3,0-6,0 mm^2/s) durante todo o período de armazenamento.

No tempo zero o índice de acidez de todas as amostras de biodiesel ficaram dentro do limite estabelecido pela norma da ANP (0,50 mg KOH/g). Após 60 dias de armazenamento o índice de acidez da amostra sem aditivo foi de 0,56 mg KOH/g, ultrapassando o valor máximo estabelecido pela norma. A amostra sem aditivo torna-se mais susceptível a degradação e facilita a produção de compostos que podem provocar a elevação do índice de acidez, a exemplo de peróxidos e hidroperóxidos (KUMAR, 2017).

Os dados de estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sem aditivo e aditivado com extratos naturais e TBHQ foram obtidos no Rancimat (Tabela 1).

Tabela 1 - Estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel durante armazenamento.

Período das análises	BSA	BAT-2	BAN-2	BAM-2	BAN-3
Tempo zero	2,82 h	12,38 h	5,72 h	5,39 h	8,00 h
Após 30 dias	2,01 h	12,08 h	5,59 h	5,11 h	5,82 h
Após 60 dias	1,03 h	11,45 h	5,52 h	5,07 h	4,95 h

No tempo zero a amostra de biodiesel sem aditivo apresentou estabilidade oxidativa bem abaixo da norma da ANP (8 horas). As amostras de biodiesel BAM-2, BAM-3 e BAN-2 apresentaram períodos de indução fora da norma. Já a amostra BAN-3 aditivada com o extrato de nim a 3000 ppm atingiu a norma da ANP, com período de indução de 8 h, melhorando assim a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e indicando a atividade antioxidante do extrato de nim. Esta atividade antioxidante está relacionada à sua composição de ácidos fenólicos e flavonóides que agem em diferentes mecanismos podendo doar hidrogênios do grupo hidroxila.

A amostra aditivada com o antioxidante sintético TBHQ a 2000 ppm aumentou muito a estabilidade oxidativa do biodiesel, apresentando período de indução de 12,38 h. Este aumento foi atribuído a capacidade do TBHQ de doação dos hidrogênios fenólicos e estabilização do radical formado (Medeiros, 2013).

4 – Conclusões

Todos os extratos obtidos das folhas de maracujá e nim apresentaram atividade antioxidante. Contudo, dos oito extratos os que apresentaram maior atividade antioxidante foram os da mistura de etanol e acetona.

A CLAE indicou a presença de compostos bioativos nos extratos naturais de maracujá e nim, destacando-se como componentes majoritários o ácido 2,5 diidroxibenzoico e o flavonóide rutina.

As curvas TG de todas as amostras de biodiesel de soja apresentaram uma única etapa de perda de massa, atribuída à decomposição e/ou volatilização dos ésteres metílicos, cuja adição dos antioxidantes naturais aumentou a estabilidade térmica do biodiesel.

Durante o armazenamento do biodiesel os valores de índice de acidez e viscosidade cinemática das amostras aditivadas com extrato de nim e maracujá se mantiveram dentro da norma estabelecida pela ANP.

O monitoramento do processo oxidativo do biodiesel metílico de soja durante armazenamento indicou que as amostras aditivadas com os extratos naturais de maracujá e nim a 2000 ppm aumentaram os períodos de indução, mas ficaram fora da norma da ANP. A amostra de biodiesel aditivada com o extrato de nim a 3000 ppm apresentou período de indução no tempo zero dentro da norma. No entanto após 30 e 60 dias de armazenamento esta amostra não manteve a estabilidade dentro da norma, o que pode ser atribuído a fatores como: absorção de água, formação de borras dentro do cilindro ou algum tipo de contaminação.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

CREMONEZ P. A., FEROLDI M., OLIVEIRA C. J., TELEKEN J. G., MEIER T. W., DIETER J., SAMPAIO S. C., BORSATO D. Oxidative stability of biodiesel blends derived from different fatty materials. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 135-140, 2016.

ZHOU J., XIONG Y., LIU X. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. **Fuel**, v. 188, p. 61-68, 2017.

SILVA J. K., CAZARIN C. B. B., BATISTA A. G., JR. M. M. Effects of passion fruit (*Passiflora edulis*) byproduct intake in antioxidant status of wistar rats tissues. **LWT – Food Science and Technology**. v. 59, p. 1231-1219, 2014.

KUMAR N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328-350, 2017.

Influência de contaminantes inorgânicos na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e na sua corrosividade em relação ao aço carbono

Mauricio Guimarães da Fonseca (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, mauricio.guimaraes@int.gov.br), Monique Ribeiro de Jesus (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, monique.jesus@int.gov.br), Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, eduardo.cavalcanti@int.gov.br), Vania Mori (Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Vania.mori@int.gov.br), Vera Lucia Dionizio Resende (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, vera.resende@int.gov.br), Renato de Oliveira Soares (Instituto Nacional de Tecnologia - INT, renato.soares@int.gov.br)

Palavras Chave: Estabilidade oxidativa, biodiesel, teor de água, corrosividade e índice de acidez.

1 - Introdução

A busca por novas fontes de energia alternativa levou ao desenvolvimento de fontes que usa a energia produzida pela natureza, eólica, por exemplo, assim como também desenvolveu compostos que são uma fonte de energia renovável, que podem vir a ser muito bem empregadas, como alternativa aos combustíveis fósseis Destaque deve ser dado ao biodiesel que é um combustível menos poluente e que pode vir a ser produzido a partir de oleaginosas, por exemplo, como a soja, permitindo o uso de seu óleo, como matéria prima de excelência, para a produção de um sucedâneo ao diesel fossil

Outro ramo que tem sido desenvolvido é o de novos materiais que servem como tanques de distribuição e de veículos ciclo diesel, por exemplo, que vão desde materiais metálicos até o uso de plásticos, tais como polietileno. Baseado nesses fatores, estudos de corrosão tem sido realizados para verificar a compatibilidade destes materiais com os combustíveis em uso.

O biodiesel de soja exibe uma natureza higroscópica, uma a tendência de absorver água, assim como a sofrer oxidação Como resultado são encontrados no biodiesel oxidado, vários tipos de compostos, tais como, ácidos graxos que a literatura reconhece como contribuinte no processo de corrosão de materiais. Baseado nesses fatores, diversas metodologias vem sendo desenvolvidas na tentativa de estudar o comportamento dos materiais de tanques de plantas, refinarias e distribuidoras, como aço carbono, em relação ao biodiesel de soja

O objetivo desse trabalho foi de verificar o quanto contaminantes inorganicos paralelamente também afetam o biodiesel em relação á sua estabilidade oxidativa, assim como no processo de corrosão no material aço carbono.

2 - Material e Métodos

Foi inicialmente preparado o biodiesel B100 puro de soja contendo como antioxidante o TBHQ de acordo com a especificação vigente. A partir deste foram preparadas as soluções tendo como contaminantes: Água na concentração de 100 mg/kg, cloreto na concentração de 5 mg/kg e ácido na concentração de 100 mg/L. Todos os procedimentos seguiram a norma VDA–230–207 (2013) adaptados para o período de 60 dias. Esses meios foram adicionados a reatores que foram condicionados em estufa a 100 C. E as amostras foram retiradas para análise nos períodos de 30 e de 60 dias para que pudessem ser realizadas as análises de estabilidade oxidativa por Rancimat, teor de água por Karl Fischer e detecção de índice de acidez.

As normas BS EN 15751:2014 e BS 2000 – 574: 2014 foram seguidas para realizar o procedimento de estabilidade oxidativa por Rancimat utilizando o equipamento, 893 Professional Biodiesel Rancimat – Metrohm.

Em relação ao procedimento de teor de água por Karl Fischer foi realizado segundo a norma ABNT NBR 5758:2010 no equipamento 756 Coloumeter da Metrohm.

O índice de acidez foi realizado segundo a norma ABNT NBR 14448 no equipamento 905 Titrando.

3 - Resultados e Discussão

Em relação aos contaminantes utilizados, verificou-se que os mesmos, tais como aumento de acidez do meio, elevação da quantidade de água e adição de cloreto influenciaram para que viesse a ocorrer uma degradação do biodiesel de forma mais rápida, quando comparado ao biodiesel sem adição de contaminante.

O índice de acidez especificamente não variou muito em relação ao tempo de estocagem, especificamnente no período inicial de 30 dias, mas foi observada uma grande diferença em relação ao período de 60 dias quando comparado ao tempo inicial de estocagem (t0) como pode ser verificado no gráfico 1 abaixo:

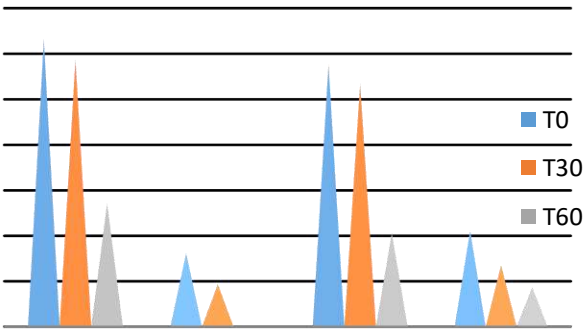


Gráfico 1: Valores obtidos para índice de acidez.

Os resultados de teor de água por Karl Fischer, foram obtidos na análise de biodiesel sem contaminante e de biodiesel contendo os seguintes contaminantes, aumento na quantidade inicial de água, de cloreto e de acidez no tempo inicial (t0) e após os tempos previstos inicialmente de estocagem de 30 (t30) e de 60 dias (t60), conforme pode ser observado na tabela1, que se encontra na página a seguir. :

Tabela 1: Resultados obtidos na análise de Karl Fischer

	B100	B100 contaminado com água	B100 contaminado com cloreto	B100 contaminado com ácido
0 dias	0,0314	0,1160	0,0432	0,0392
30 dias	0,0527	0,112	0,0505	0,0470
60 dias	0,0755	0,1231	0,0636	0,0537

Em relação a oxidação do biodiesel, verificou-se que o mesmo foi se decompondo, conforme esperado devido a estocagem, passagem de tempo, assim como em relação a ser mantido sob a temperatura de 100 ºC. Os resultados obtidos através da análise por Rancimat, são exibidos no gráfico 2, abaixo:

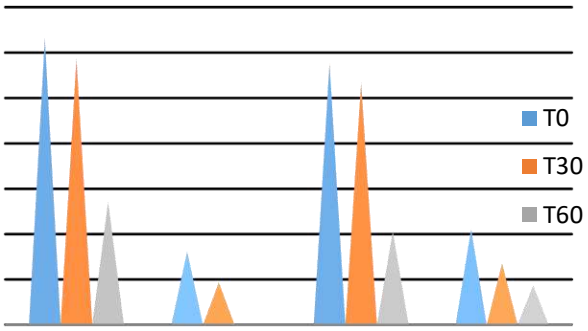


Gráfico 2: Resultados obtidos através da análise de estabilidade oxidativa por Rancimat.

Esse estudo comprovou o quanto o biodiesel é sensível, principalmente em relação a sua estabilidade oxidativa que é agravada quando é condicionado em elevadas temperaturas, assim como quando entra em contato com substâncias que facilitam a sua degradação, tais como aumento na quantidade de água e do meio ácido.

.



Figura 1. Exemplo de amostras condicionadas em tanques de aço para estudo de curta duração a temperatura constante.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos através deste estudo demonstram a fragilidade do biodiesel estudado, estando a sua estabilidade e corrosividade suscetível aos mais diversos fatores. Sendo importante considerar sempre as condições de armazenagem, temperatura, assim como em relação ao material que estará em contato com este para que não só se obtenha um biodiesel de qualidade, assim como viabilize, facilite a sua subsequente comercialização com qualidade assegurada nos pontos de entrega. Esse estudo demonstrou que o aumento da quantidade de água no meio, assim como o índice de acidez foram os contaminantes mais efetivos quando comparados com o aumento da concentração de cloreto no meio. Fato esse comprovado através dos resultados obtidos quando se compara os resultados do biodiesel sem contaminante e os do biodiesel com os contaminantes avaliados neste estudo.

5 – Agradecimentos

Ao Instituto Nacional de Tecnologia – INT, MCTIC/CNPq (Programa PCI)

6 - Bibliografia

Oliveira, J. S. S. “Determination of inorganic contaminants in electrical and electronic equipament after digestion using microwave assisted single reaction chamber”. *J. Braz. Chem. Soc*. 28 (9), 1657-1664, **2017**.

Fu, J.; Turn, S. Q. “Effects of biodiesel contamination on oxidation and storage stability of neat and blended hydroprocessed renewable diesel”. *Energy Fuels* 29 (8), 5176-5186, **2015**.

Calderon, J.A.; Baena, L.M.; Lenis, J. “Possibilities of corrosion assessments of metals in biodiesel using EIS.”. *Cien. Tecn. Fut.* 5 (4), 85-86, **2014**

Mishra, G. W.; Goswami, R. “A review of production, properties and advantages of biodiesel”. *Biofuels*, 9 (2), 273-289, **2017**

Kaminsk, J.; Kurzdotwiski, K.J. “Use of impedance spectroscopy on test corrosion resistance of carbon steel and stainless steel in water biodiesel configuration.”. *J. Corros. Meas*. 6, B35-B39, **2008**

Jnicek, V.; Diblikova, L.; Pazderova, M. “Modelling of galvanic corrosion based on potenciodynamic polarization measurements under a thin layer of electrolyte.”. *Materiaux & Techniques* 103 (5), 132-136, **2015**

Xin J; Imahara H; Saka S. “Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant”. *Fuel* 88, 282-6, **2009**

Das L. M.; Bora D. K.; Pradhan S.; Naik M.K.; Naik S.N. ” Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil.” *Fuel* 88, 2315-2318, **2009**

De Quadros, D. P`. C.; Chaves, E. S.; Silva, J. S. A.; Teixeira, L. S. G.; Curtius, A. J.; Pereira, P. A. P. “Contaminantes em biodiesel e controle de qualidade”. Ver. Virtual Quim. 3 (5), 376-384, **2011**.

Aminas aromáticas como antioxidantes para a estabilidade oxidativa de biodiesel utilizando o método PetroOxy

Gabrielly dos Santos Maciel (UFPB, gaby_macyel@hotmail.com), Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB, ieda@quimica.ufpb.br), Antônia Lúcia de Souza (UFPB, antonia_lucia@yahoo.com.br), Elizeu Cordeiro Caiana (UFPB, elizeucaiana@hotmail.com), Neide Queiroz (UFPB, nequei@yahoo.com.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, aminas aromáticas, estabilidade oxidativa.*

1 - Introdução

Mais de uma década de uso do biodiesel no Brasil trouxe inúmeras vantagens do ponto de vista ambiental além de representar uma grande economia para o País, visto que o uso de diesel misturado ao biodiesel diminui a quantidade de diesel e de petróleo leve importados pelo Brasil.

Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter em sua composição quantidades variadas de ésteres insaturados, o que o torna mais suscetível a reações de oxidação. Com isso o desenvolvimento de metodologias eficientes em combater a degradação do biodiesel é um desafio para os pesquisadores, os quais utilização de misturas de biodiesel ou mais comumente o uso de antioxidantes para garantir a estabilidade oxidativa ao biodiesel, associado aos cuidados com o armazenamento.

As aminas aromáticas vêm se destacando no cenário científico como uma alternativa aos antioxidantes já utilizados no mercado como o *terc*-butilhidroquinona (TBHQ) e butil-hidroxi-anisol (BHA) (Vilela, 2014).

Com isso, a problemática relativa ao tempo de vida útil do biodiesel incentivou este estudo, o qual envolveu a avaliação de aminas aromáticas como aditivo antioxidante no retardamento do processo degradativo do mesmo, analisados através do método PetroOxy.

2 - Material e Métodos

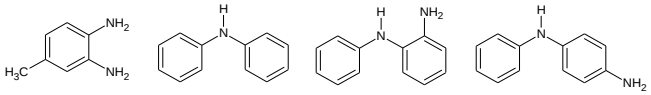
Os ensaios de caracterização físico-químicas e estabilidade oxidativa foram determinados em triplicata e realizados no Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais, no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Para as síntese e análises foram utilizados reagentes e solventes adquiridos das empresas Alphatec, Dinâmica e Sigma Aldrich.

Para verificar a influência da matriz lipídica, foram estudadas três variações de óleo: da semente de algodão (OA), o qual de acordo com o fornecedor (Empresa Mundo dos Óleos) é isento de adição de antioxidante; óleo residual residencial (ORR) e comercial (ORC) os quais foram adquiridos em residências e restaurantes locais da cidade de João Pessoa, sequencialmente.

Em todos os óleos a síntese de neutralização (Moretto and Fett, 1998) foi empregada para dar sequência a síntese do biodiesel (Dantas, 2006). Na análise do perfil de ácidos graxos dos óleos foi utilizada a metodologia descrita por Hartman & Lago (1973), enquanto que para as caracterizações físico-químicas foram usadas as normas da *American Oil Chemists' Society* (AOCS), *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Norma Europeia (EN) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR).

As amostras de biodiesel foram aditivadas em concentração de 5,00 $mmol.kg^{-1}$, baseado no estudo desenvolvido por (Vilela, 2014). Os aditivos antioxidantes avaliados foram as aminas aromáticas: 3,4-diaminotolueno (DAT), difenilamina (DIF), N-fenil-o-fenilenodiamina (DNO) e N-fenil-p-fenilenodiamina (DNP) cujas estruturas químicas estão expostas na Figura 1. Os valores em partes por milhão (ppm) da concentração estudada para cada antioxidante foram de 611 ppm para o DAT, 846 ppm para o DIF e 921 ppm para o DNO e DNP.

Figura 1. Estruturas químicas das aminas aromáticas utilizadas como aditivos antioxidantes.



DAT DIF DNO DNP

Para a análise da estabilidade oxidativa foi utilizado o método descrito pela norma ASTM D7545, realizada em equipamento da marca Petrotest, o qual consiste na obtenção do período de indução oxidativa (PI) referente ao tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio requerida para o teste. A metodologia engloba o uso de 5mL da amostra inserida em uma câmara hermeticamente selada, na qual se injeta gás oxigênio em temperatura ambiente a 700 kPa, elevando a temperatura da amostra à 110ºC (Jain and Sharma, 2011).

3 - Resultados e Discussão

A quantidade de ésteres graxos insaturados do OA foi superior ao relatado na literatura, sendo este fato decorrente da menor porcentagem do hexadecanoato de metila (11,87%) comparado aos 24-25% descrito por Shankar *et al.* (2017).

Em relação aos óleos residuais, o conteúdo de ésteres insaturados encontrado no ORR foi próximo aos valores de 82-86% obtidos Ouanji *et al.* (2016). No entanto, houve uma discrepância no percentual de ésteres de ácidos graxos saturados identificado no ORC com o relatado por Maddikeri *et al.* (2012), atribuída ao teor de hexadecanoato de metila no ORC cerca de 44% maior que no óleo residual descrito.

Os rendimentos (m/m) obtidos para as amostras de biodiesel foram de 95%, 96% e 98%, respectivamente, para o BMA (biodiesel metílico do óleo de algodão), BMRR (biodiesel metílico do óleo residual residencial) e BMRC (biodiesel metílico do óleo residual comercial). Os dados obtidos da caracterização físico-química das amostras de biodieseis estão expostos na Tabela 1. Todos os valores estão de acordo com os limites especificados no

regulamento técnico ANP Nº 3/2014 pela Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos das amostras de biodiesel.

Parâmetros de qualidade	Norma	Unidade	BMA	BMRR	BMRC
Índice de acidez	AOCS Cd 3a-63	mg_{KOH}/g	0,50 ±0,21	0,41 ±0,01	0,31 ±0,04
Índice de peróxidos	AOCS Cd 8-53	meq/1000 g	22,08 ±0,35	5,51 ±0,70	2,00 ±0,00
Índice de iodo	AOCS Cd 1-25	g/100g	131,67 ±0,83	129,96 ±0,88	64,63 ±0,56
Índice de ácidos graxos livres	AOCS Ca 5a-40	%	1,49 ±0,24	1,66 ±0,47	5,96 ±0,93
Índice de saponificação	AOCS 3c-91	mg_{KOH}/g	120,25 ±2,62	196,68 ±4,13	245,32 ±3,12
Ponto de fluidez	ASTM D 97	°C	-2	-3	9
Ponto de névoa	ASTM D 2500	°C	0	-1	9
Ponto de entupimento de filtro a frio	ABNT NBR 14747	°C	-4	-4	5
Viscosidade cinemática à 40°C	ASTM D-445	mm^2/s	4,89 ±0,03	4,31 ±0,01	5,46 ±0,01
Massa específica à 20°C	ABNT NBR 14065	kg/m^3	0,89 ±0,00	0,88 ±0,00	0.85 ±0,05

A Tabela 2 mostra os valores de PI para as amostras de biodiesel sem e com as aminas aromáticas (DAT, DNP, DNO e DIF) na concentração de 5 $mmol.kg^{-1}$ obtidos pelo método PetroOxy.

Tabela 2. Valores de período de indução (PI) dos biodieseis sem e com aditivos antioxidantes (5 $mmol.kg^{-1}$) pelo método PetroOxy.

Antioxidante*	PI (h) das amostras de biodiesel		
	BMA	BMRR	BMRC
-	0,62 ±0,02	2,95 ±0,14	13,30 ± 1,09
DAT5	2,38 ±0,05	4,15 ±0,06	13,60 ± 1,53
DNO5	4,28 ±0,33	3,39 ±0,14	13,27 ± 1,32
DNP5	3,73 ±0,37	3,22 ±0,02	12,09 ± 0,42
DIF5	1,73 ±0,08	2,84 ±0,17	12,09 ± 0,25

A maior estabilidade à oxidação do BMRC provavelmente se deve ao perfil de ésteres de ácidos graxos do ORC, o qual mostrou porcentagem de ésteres saturados maior que OA e ORR. Embora ORR também seja um óleo residual, houve predominância para os ésteres insaturados, semelhante ao OA, indicando ser oriundo de óleos comerciais de baixa estabilidade oxidativa, tais como soja e girassol.

No que se refere a atuação das aminas como aditivos antioxidantes nos três tipos de biodiesel, a maior eficiência de todos os aditivos foi na amostra de BMA. Valores de fator de proteção (FP) foram calculados segundo a equação 1, a seguir, em que BA equivale a biodiesel aditivado e BP ao biodiesel puro.

$$\%\ \text{fator de proteção} = \frac{PI_{BA} - PI_{BP}}{PI_{BP}} \times 100 \qquad (1)$$

A tendência protetiva das aminas aromáticas nas amostras de biodiesel seguir a ordem: BMA > BMRR > BMRC.

As amostras de BMA aditivadas com o DNO (587%) na concentração de 921 ppm apresentaram fator de proteção maior que o observado por Zhou *et al*. (2017) com o antioxidante BHA (551%) e TBHQ (317%) na concentração de 1000 ppm. O antioxidante DNP (490%) também se mostrou mais eficiente que o TBHQ, indicando que o substituinte NH_2 assim como a sua posição foram determinantes para a elevação da proteção do BMA, uma vez que o antioxidante DIF apresentou FP de 178%. Porém nas matrizes esterificadas dos óleos residuais estas aminas formam pouco ou não foram eficazes no controle da estabilidade oxidativa, causando até mesmo efeito desestabilizador.

4 – Conclusões

Portanto, os antioxidantes DNO e DNP, os quais são o diferencial do presente trabalho, demonstram alta eficiência como aditivos oxidantes no BMA, o qual possui alto teor de ésteres de ácidos graxos insaturados. Embora este teor seja semelhante ao BMRR, as interações com os aditivos são alteradas, indicando que diferenças pequenas nas porcentagens dos ésteres são determinantes para a maior ou menor eficácia do antioxidante sob o controle oxidativo do biodiesel. Este fato também é evidente nas amostras de BMRC, as quais indicaram que estes aditivos não contribuíram para a elevação do PI analisado através do método PetroOxy.

5 – Agradecimentos

À UFPB, Capes, CNPq e LACOM.

6 - Bibliografia

DANTAS,M.B.*Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho (Zea Mays L.)*. UFPB, **2006**.

JAIN,S. and SHARMA,M.P. Thermal Stability of Biodiesel and Its Blends: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2011**.

MADDIKERI, G.L., PANDIT,A.B.,GOGATE,P.R. Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 45, 14610–14628.

MORETTO, E. and FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais Na Indústria de Alimentos*. Livraria Varella, **1998**.

OUANJI,F.,NACHID,M.,KACIMI,M.,LIOTTA,L.F.,PULEO,F.,ZIYAD,M. Small Scale Biodiesel Synthesis from Waste Frying Oil and Crude Methanol in Morocco. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2016**, 24, 9, 1178–1185.

SHANKAR,A.A.,PENTAPATI,P.R.,PRASAD,R.K. Biodiesel Synthesis from Cottonseed Oil Using Homogeneous Alkali Catalyst and Using Heterogeneous Multi Walled Carbon Nanotubes: Characterization and Blending Studies. *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, no. 1, Egyptian Petroleum Research Institute, **2017**, 125–133.

VILELA, R.. *Avaliação de Aminas Aromáticas Como Antioxidantes Para Biodiesel*. UFPB, **2014**.

ZHOU,J.,XIONG,Y.,LIU,X. Evaluation of the Oxidation Stability of Biodiesel Stabilized with Antioxidants Using the Rancimat and PDSC Methods. *Fuel*, **2017**, 188, 61–68.

Estudo da Estabilidade Oxidativa pelo Método Rancimat do Biodiesel Aditivado com Aminas Aromáticas

Gabrielly dos Santos Maciel (UFPB, gaby_macyel@hotmail.com), Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB, ieda@quimica.ufpb.br), Antônia Lúcia de Souza (UFPB, antonia_lucia@yahoo.com.br), Elizeu Cordeiro Caiana (UFPB, elizeucaiana@hotmail.com), Neide Queiroz (UFPB, nequei@yahoo.com.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, aminas aromáticas, Rancimat.*

1 - Introdução

Dada a importância do biodiesel para o Brasil e para o mundo, é importante garantir a qualidade do mesmo para que fique à altura das tecnologias empregadas no desenvolvimento dos motores a diesel.

O biodiesel é obtido a partir da transesterificação dos triacilglicerídeos presentes em óleos e gorduras e tal qual a sua matéria-prima, de acordo com seu grau de insaturação, também é susceptível à degradação oxidativa, principalmente quando comparado ao diesel. Neste contexto, a estabilidade oxidativa do biodiesel tem sido um dos parâmetros técnicos mais avaliados. No Brasil, a Agência Nacional de Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) tem adotado a Norma Europeia EN 14112 para estimar a vida útil do biodiesel.

A medida do período de indução oxidativa é feita por meio do equipamento Rancimat e o resultado é expresso em horas. A ANP por meio do regulamento técnico n°3/2014 da Resolução 45/2014 estabeleceu um valor mínimo de 8 horas para o período de indução do biodiesel.

Uma tendência seguida pela indústria de biodiesel tem sido o uso de aditivos antioxidantes, onde comumente se utiliza compostos fenólicos tais como o *terc*-butilhidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT), e butil-hidroxi-anisol (BHA). Entretanto aminas aromáticas Vêm ganhando espaço no campo de pesquisa, demostrando eficiência no retardo à degradação oxidativa de combustíveis (Rashed et al., 2016; Joshi et al., 2013).

Diante desta problemática, o presente trabalho objetivou verificar a estabilidade oxidativa de diferentes biodieseis aditivados com variados antioxidantes aminados.

2 - Material e Métodos

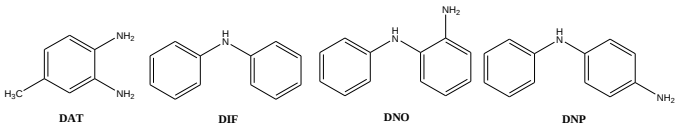
O procedimento experimental foi realizado no Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais (LACOM), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os ensaios referentes as caracterizações físico-químicas e estabilidade oxidativa foram realizados em triplicata para posterior obtenção do desvio padrão.

Três tipos de óleos foram estudados neste trabalho: óleo da semente de algodão (OA), isento de adição de antioxidante, de acordo com o fornecedor (Empresa mundo dos óleos); óleo residual residencial (ORR) e comercial (ORC) adquiridos em residências e restaurantes locais da cidade de João Pessoa, respectivamente. Os óleos oriundos de reutilização foram pré-tratados através de uma filtração à vácuo para eliminação de materiais sólidos.

A síntese de neutralização segundo Moretto & Fett, 1998 foi empregada nos óleos em estudo, para em seguida sintetizar os biodieseis (Dantas, 2006). Para a análise do perfil de ácidos graxos dos óleos foi utilizada a metodologia descrita por Hartman and Lago (1973). Nas caracterizações físico-químicas foram usadas as normas da *American Oil Chemists' Society* (AOCS), *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Norma Europeia (EN) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR).

As amostras de biodiesel foram aditivadas na concentração de 5,00 $mmol.kg^{-1}$, segundo estudo desenvolvido por (Vilela, 2014). Os aditivos antioxidantes avaliados foram as aminas aromáticas: 3,4-diaminotolueno (DAT), difenilamina (DIF), N-fenil-o-fenilenodiamina (DNO) e N-fenil-p-fenilenodiamina (DNP) cujas estruturas químicas estão expostas na Figura 1. A concentração de 5,00 $mmol.kg^{-1}$ equivale a 611, 846, 921 e 921 ppm, referente respectivamente ao DAT, DIF, DNP e DNO.

Figura 1. Estruturas químicas das aminas aromáticas utilizadas como aditivos antioxidantes.



As análises de estabilidade oxidativa pelo método Rancimat foram realizadas em um equipamento da marca Metrohm, modelo 873 Biodiesel Rancimat, em temperatura de 110 ºC e fluxo de ar a 10 $L.h^{-1}$, seguindo a metodologia EN 14112 estabelecida no regulamento técnico ANP Nº 3/2014 pela Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014. O método envolve a injeção do gás oxigênio em 3 g da amostra de biodiesel, medindo a condutividade elétrica dos produtos voláteis da degradação depositados na água deionizada do equipamento. O resultado é expresso em horas através do período de indução (PI) (Jain and Sharma, 2010).

3 - Resultados e Discussão

O conteúdo de ésteres de ácidos graxos insaturados foi maior nas amostras OA e ORR do que ORC. Com relação aos ésteres saturados houve uma concordância em todos os óleos, compreendendo principalmente o hexadecanoato de metila.

Os rendimentos (m/m) obtidos para as amostras de biodiesel foram de 95%, 96% e 98%, respectivamente, para o BMA (biodiesel metílico do óleo de algodão), BMRR (biodiesel metílico do óleo residual residencial) e BMRC (biodiesel metílico do óleo residual comercial). Os dados obtidos da caracterização físico-química das amostras de biodieseis estão expostos na Tabela 1. Todos os valores estão em conformidade aos limites especificados no regulamento técnico ANP Nº 3/2014 pela Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014.

Tabela 1. A Parâmetros físico-químicos das amostras de biodiesel.

Parâmetros de qualidade	Norma	Unidade	BMA	BMRR	BMRC
Índice de acidez	AOCS Cd 3a-63	mg_{KOH}/g	0,50 ±0,21	0,41 ±0,01	0,31 ±0,04
Índice de peróxidos	AOCS Cd 8-53	meq/1000 g	22,08 ±0,35	5,51 ±0,70	2,00 ±0,00
Índice de iodo	AOCS Cd 1-25	$g_2/100g$	131,67 ±0,83	129,96 ±0,88	64,63 ±0,56
Índice de ácidos graxos livres	AOCS Ca 5a-40	%	1,49 ±0,24	1,66 ±0,47	5,96 ±0,93
Índice de saponificação	AOCS 3c-91	mg_{KOH}/g	120,25 ±2,62	196,68 ±4,13	245,32 ±3,12
Ponto de fluidez	ASTM D 97	°C	-2	-3	9
Ponto de névoa	ASTM D 2500	°C	0	-1	9
Viscosidade cinemática à 40°C	ASTM D-445	mm^2/s	4,89 ±0,03	4,31 ±0,01	5,46 ±0,01

A Tabela 2 mostra os valores de PI das amostras de biodiesel sem e com aditivo (DAT, DNO, DNP e DIF) obtidos através do método Rancimat.

Tabela 2. Valores de PI dos biodieseis sem e com aditivos antioxidantes (5 $mmol.kg^{-1}$) pelo método Rancimat.

Antioxidante*	PI (h) das amostras de biodiesel		
	BMA	BMRR	BMRC
-	5,78 ± 0,30	6,47 ± 0,19	11,64 ± 0,54
DAT5	10,07 ±0,09	9,51 ± 0,07	21,86 ± 0,06
DNO5	13,33 ± 0,22	9,45 ± 0,07	21,62 ± 0,22
DNP5	9,76 ± 0,07	6,97 ± 0,43	22,65 ± 0,33
DIF5	5,69 ± 0,46	4,86 ±0,11	11,18 ±0,12

As amostras do BMA e do BMRR, os quais são constituídos principalmente de ésteres graxos insaturados, não alcançaram o limite de 8 h estabelecido pela ANP. No entanto, após adição de DAT, DNP e DNO houve aumento do PI acima do exigido, exceto para amostra BMRR/DNP5.

Diferentemente, a amostra de BMRC, composta principalmente de oleato de metila e hexadecanoato de metila, apresentou valor de PI acima de 8 h, o que torna desnecessária a adição de antioxidante. Entretanto, o uso de aditivos foi usado para efeito de comparação do efeito protetor (FP), Equação 1, das aminas em diferentes amostras de biodiesel. Por exemplo, foi constatado que DIF não teve efeito protetor em nenhuma amostra de biodiesel. Na Equação 1, BA equivale a biodiesel aditivado e BP ao biodiesel puro.

$$\%\ \text{fator de proteção} = \frac{PI_{BA} - PI_{BP}}{PI_{BP}} \times 100, \quad (1)$$

O FP do BMA aditivado com DNO (921 ppm) foi maior do que o observado por Saluja *et al.* (2016), evidenciando a eficiência deste antioxidante frente ao BHT (88%) e BHA (94%) na concentração de 1000 ppm e próxima ao TBHQ (170%) relatado por Avinash *et al*. (2018).

Todas as aditivações com as aminas no BMA e BMRC, com exceção da DIF, apresentaram fatores de proteção maior que o observado por Osawa *et al*. (2016) como os antioxidantes BHA (69%), BHT (47%) e TBHQ (25%) na concentração de 1000 ppm. A vantagem destas aminas também foi observada por Vilela (2014) no biodiesel metílico do óleo de soja, alcançando proteção de 73% (DAT), semelhante ao fator observado no BMA/DAT (74%).

Foi possível verificar que os antioxidantes DAT (9,51 h) e DNO (9,45 h) no BMRR obtiveram PI pouco maior que o relatado para os antioxidantes BHA e BHT (9,1 h), estudado por Saluja et al. (2016). Portanto, tem-se que as aminas aromáticas são promissoras no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel.

4 – Conclusões

Assim como a composição do biodiesel, as diferenças de estabilidade oxidativa observadas entre as amostras também podem ser explicadas pelas estruturas químicas dos antioxidantes. Os valores de PI acima do valor regulamentado pela ANP (8 h) quando avaliadas pelo método Rancimat, só não foram atingidas para as amostras BMA e BMRR aditivada com DIF e o BMRR com a DNP.

5 – Agradecimentos

À UFPB, Capes, CNPq e LACOM.

6 - Bibliografia

AVINASH,A.,Sasikumar,P.,Murugesan,A.Understanding the Interaction among the Barriers of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil in India- An Interpretive Structural Modeling Approach." *Renewable Energy*, 127, **2018**,1–33.

DANTAS,M.B.*Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho (Zea Mays L.)*. UFPB, **2006**.

HARTMAN, L., and L.C. LAGO. Rapid Preparation of Fatty Acids Methyl Esters. *Laboratory Practice*, **1973**, 22, pp. 475–476.

JAIN,S. and SHARMA,M.P. Review of Different Test Methods for the Evaluation of Stability of Biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2010**.

JOSHI,G.,LAMBAR,B.Y., RAWAT,D.S.,MALLICK,S., MURTHY, K. S.R. Evaluation of Additive Effects on Oxidation Stability of Jatropha Curcas Biodiesel Blends with Conventional Diesel Sold at Retail Outlets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52, 22.

MORETTO, E. and FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais Na Indústria de Alimentos*. Livraria Varella, **1998**.

OSAWA,W.O.,SAHOO,P.K.,Onyari,J.M.,MULAA,F.J.Effects of Antioxidants on Oxidation and Storage Stability of Croton Megalocarpus Biodiesel. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, **2016**, 7, 1, 85–91.

RASHED,M.M.,MASJUKI,H.H.,KALAM,M.A.ALABDULKAREM,A.,IMDADUL,H.K.,RASHEDUL,H.K.,SHAHIN,M.M.,HABIBULLAH,M. A Comprehensive Study on the Improvement of Oxidation Stability and NO_x Emission Levels by Antioxidant Addition to Biodiesel Blends in a Light-Duty Diesel Engine. *RSC Advances*, **2016**, 6, 27, 22436–22446.

SALUJA,R.K.,KUMAR,V.,SHAM,R.Stability of Biodiesel – A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2016**,62, 166–181.

VILELA,R.F.*Avaliação de Aminas Aromáticas Como Antioxidantes Para Biodiesel*. UFPB, **2014**.

Estudo da variação mássica por corrosão do aço AISI 304 em função do tempo no processo de armazenagem do Biodiesel e Diesel S30

Luana Nunes dos Santos Quelé (UDF, luanansquele@gmail.com), Vinícius da Silva Moreira de Oliveira (UDF, vinicius.morei.olive@outlook.com), Felipe José Lucchesi Rocha (UDF, lucchesi.universitario@gmail.com), Osvaldo Kojiro Iha (UDF, okiha@udf.edu.br), Tiago de Melo (UDF, tiago.melo@udf.edu.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, Armazenagem, Aço, Inoxidável, Corrosão*.

1 - Introdução

O biodiesel é um monoéster originado principalmente do óleo vegetal, tendo como principal processo de fabricação a transesterificação, e que segundo a portaria n° 255/2003 da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP) para que o mesmo seja comercializado deve passar por processo de lavagem para a eliminação dos sabões e ácidos graxos livres e outras impurezas encontradas durante o processo de fabricação e em seguida ser verificado se encontra-se totalmente neutro. No entanto, no seu processo de armazenagem, feito normalmente em tanques fabricados de aço AISI 304, ocorre proliferação de bactérias facilitada pela água residual acumulada no fundo de seu reservatório de armazenagem, onde tal água previamente absorvida pelo biodiesel, e essa proliferação, por sua vez, provoca a acidificação da água devido a atividade metabólica de tais bactérias, sendo esta acidificação um conhecido agente de corrosão dos metais.

De acordo com Asami (2003), há um consenso geral que ligas de aço a base de cromo, como o AISI 304, são capazes de desenvolver filmes passivos que resguardam o metal de corrosões por meios de óxidos de cromo e/ou hidróxidos. Tendo em vista o constante emprego do aço inox AISI 304 no processo de armazenagem do biodiesel, entender como essa relação ocorre torna-se necessário para uma maior eficiência em projeto de máquina que tenha contato com este combustível.

O presente trabalho tem como objetivo estudar como a interação deste metal com o biodiesel conduz sua corrosão no processo armazenagem e altera suas características morfológicas quando comparado ao diesel S30.

2 - Material e Métodos

Os corpos de prova utilizados nos ensaios experimentais, produzido a partir de uma chapa de aço AISI 304 com espessura de 0,6 mm, como pode ser observado na figura 1, esses possuem formato retangular com uma perfuração em uma das suas extremidades (utilizado para manter os corpos de prova suspenso nos combustíveis).

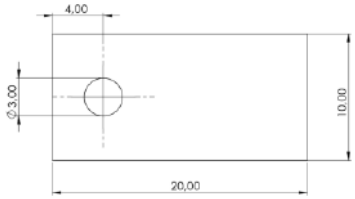


Figura 1. *Layout* dos corpos de prova (medidas em mm)

O biodiesel foi produzido por meio do processo de transesterificação e lavagem utilizando como matéria prima óleo vegetal fino de soja de origem comercial, seguindo método descrito por Iha (2010), obtendo assim um combustível próximo da classificação B99.

O processo de transesterificação foi realizado em temperatura ambiente (aproximadamente 18°C), utilizando um balão de fundo redondo de 500 ml, um agitador magnético, 300 ml de óleo de soja refinado, 120 ml de metanol (CH_3OH), 1,2 g de hidróxido de potássio (KOH), filme PVC e um funil de separação de três saídas.

O metóxido de potássio (CH_3KOH) foi adicionado juntamente com o óleo ao balão e em seguida foi posto em agitação por cerca de 2h em temperatura ambiente, sendo o balão devidamente fechado com filme PVC, posteriormente ao período de agitação pode-se observar que o produto se separou em duas fases, a superior o biodiesel e a inferior o álcool, o excesso de hidróxido e a glicerina.

O produto obtido foi colocado em funil de separação para dar início ao processo de lavagem, onde o mesmo foi lavado, em seis ciclos, com água destilada. Ao final deste processo não foi possível notar, a olho nu, impurezas no biodiesel nem na parte inferior do funil de separação. Para finalizar esta etapa, o produto foi lavado novamente com água destilada, porém com um jato mais forte que anteriormente.

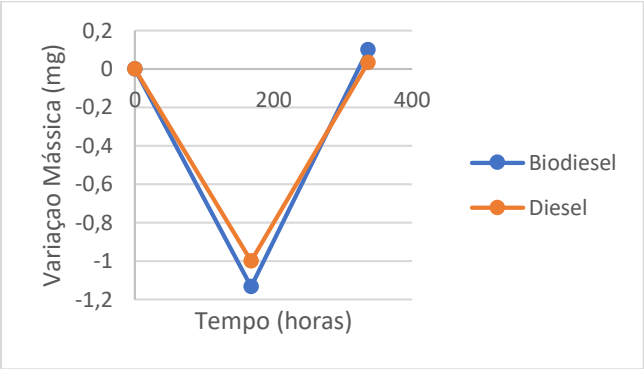
Para o ensaio de imersão em biodiesel, os corpos de prova foram lavados em máquina ultrassônica em solução de volume 10:1 de água destilada e acetona por quinze minutos, a seguir foram secos com soprador de ar quente. Em prosseguimento fez-se ensaios gravimétricos para mensurar a massa de cada um dos corpos de prova a serem imersos, sempre de acordo com a norma G31/72, em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Após esse processo os corpos de provas foram imersos em biodiesel por um período de 168 h e 336 h em uma temperatura de 80° C (Fazal et al., 2011), obtido através de uma estufa.

Em sequência, submeteu-se de novo os corpos de prova pelo processo de lavagem e ensaio gravimétrico, obtendo assim a perda de massa para em seguida serem realizados os cálculos da função que representa a variação mássica dos corpos pelo tempo em horas. Estes cálculos obtidos através do *Software* Excel introduzindo uma tabela de dados observados nos ensaios experimentais.

3 - Resultados e Discussão

Pode-se observar na figura 2 que após o período de imersão em biodiesel de 168 h os corpos de provas perderam em média 1,13 mg, entretanto após o período de 336 h houve um ganho de aproximadamente 0,10 mg desde o início da imersão, segundo Costa (2012) esse ganho pode ser

indicativo da formação da camada passiva. Que é constituída de um filme de óxidos e de hidróxidos.



Tempo	168 h	336 h
Biodiesel	-1,1$\bar{3}$ mg	0,10 mg
Diesel	-1,00 mg	0,0$\bar{3}$ mg

Figura 2. Dados dos ensaios gravimétricos dos corpos de provas imersos em biodiesel e diesel S30 no período de 168 horas.

Já nos corpos de provas imersos em diesel S30 observa-se que a reação de oxirredução é menor que a do biodiesel, pois tanto na fase de perda de massa metálica quanto na formação do filme de óxidos e de hidróxidos é menor quando comparado à esta mesma variação quando imersos em biodiesel.

Nota-se que a variações tanto para diesel quanto para biodiesel são bastante próximas, indicando um comportamento parecido no aço para esse período de imersão em qualquer dos combustíveis.

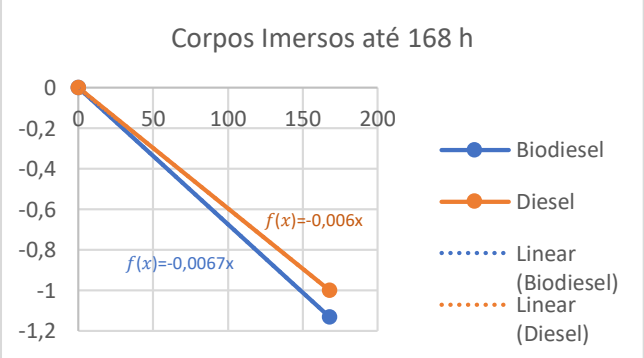


Figura 3. Função da variação mássica dos corpos de prova em função do tempo em horas, para x ≤ 168h.

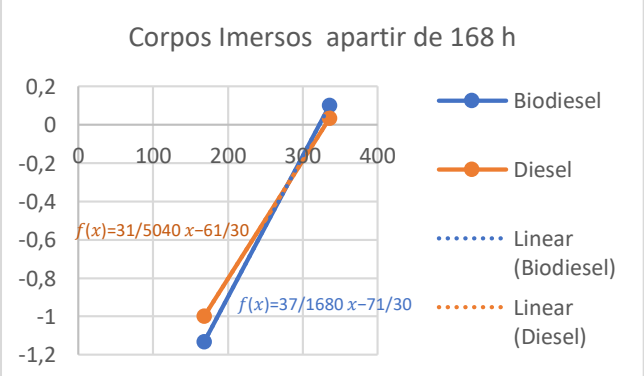


Figura 4. Função da variação mássica dos corpos de prova em função do tempo em horas, para x > 168h.

4 – Conclusões

Com base nos resultados dispostos, a interação do aço AISI 304 com biodiesel e diesel S30 nos períodos analisados pode-se determinar que:

1. É necessário um estudo mais específico para a identificação de corrosão por pite;
2. Pode-se constatar que devido ao diesel S30 ter comportamento mais abrasivo ao aço AISI 304, por conta da presença de enxofre, do que o biodiesel, a diferença da velocidade de corrosão no período estudado é notável;
3. Há um claro incremento na velocidade de corrosão com o passar do tempo nas amostras imersas em diesel;
4. As funções que melhor representam a variação de massa do corpo de prova imerso em biodiesel em função do tempo em horas podem ser expressas como:

   $f(x) = 0{,}0067x$ para $x \leq 168h$

   $f(x) = \frac{37}{1680}x - \frac{71}{30}$ para $x \geq 168h$;

5. As funções que melhor representam a variação de massa do corpo de prova imerso em diesel em função do tempo em horas podem ser expressas como:

   $f(x) = 0{,}006x$ para $x \leq 168h$

   $f(x) = \frac{31}{5040}x - \frac{61}{30}$ para $x \geq 168h$.

5 – Agradecimentos

Ao UDF – Centro Universitário, a Coordenação de Engenharia Mecânica e a equipe de laboratório.

6 - Bibliografia

ASAMI, K.; HASHIMOTO, K., “Importance of initial surface film in the degradation of stainless steel by atmospheric exposure”. In Corrosion Science, v. 45, p. 2263-2283 (2003).

COSTA, R. S., Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível, Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas – SP (2012).

FAZAL M.A., HASEEB A.S.M.A., MASJUKI H.H., Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel, Energy Journal, v. 36, Department of Mechanical Engineering, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia (2011).

IHA, O. K. 2010. Produção e analises de bio-óleo e biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir para o aumento da matriz energética renovável brasileira. (Dissertação de Mestrado em Química), XII, 52 f., il. (2010).

Avaliação de antioxidantes naturais e sintéticos em estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de dendê

Monique Carla Souza de Lima (monique.souza.eng@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (Poli, speres@poli.br), Sandra Maria Sarmento (UFPE, smsarmento@gmail.com).

Palavras Chave: *Biodiesel de dendê, estabilidade oxidativa, antioxidantes naturais e sintéticos.*

1 - Introdução

A crescente demanda energética mundial, associada à perspectiva de desabastecimento de combustíveis de origem fóssil e à necessidade de uma maior atenção com questões ambientais provocaram o rápido avanço em pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias limpas e a busca por combustíveis alternativos provindos de fontes renováveis que possam complementar ou até mesmo substituí-los (SINGH & SINGH, 2010; NA-RANONG & KITCHAIYA, 2014). Uma alternativa para substituição do óleo diesel derivado do petróleo é o biodiesel (B100), por possuir propriedades comparáveis às do diesel (VERMA & SHERMA, 2015) e ser considerado um biocombustível verde e renovável (NA-RANONG & KITCHAIYA, 2014).

Um dos problemas associados ao biodiesel é o custo de sua produção, pois a busca por biomassas de baixo-custo é imprescindível. Dentre as oleaginosas disponíveis para a fabricação do biodiesel, o dendê é a cultura que apresenta maior produtividade por hectare (4200kg/ha) e mais baixo custo de produção do óleo (KUSS et al., 2015). No entanto, o biodiesel de óleo de dendê possui estabilidade oxidativa abaixo do valor permitido pela Resolução ANP 798/2019. O objetivo foi avaliar os antioxidantes naturais (óleo de alecrim e tomilho) e o sintético hidroxitolueno butilado (BHT).

2 - Material e Métodos

Partindo do biodiesel puro foram adicionados o BHT, o óleo essencial de alecrim e o óleo de tomilho, nas concentrações de 500, 1000, 1500 e 2000ppm. As amostras resultantes foram submetidas a testes de estabilidade oxidativa de acordo com o método EN 14112 no equipamento 893 Professional Biodiesel Rancimat da Metrohm. A amostra (3g) foi exposta a uma corrente de ar, 10L/h, a uma temperatura constante de110°C. Os produtos da oxidação secundária e altamente voláteis foram transferidos para o recipiente de medição contendo 50 ml de água destilada para absorção desses produtos. A condutividade elétrica foi medida continuamente até atingir 200 mS, quando cessou a análise e foi medido o tempo de indução em horas.

As ferramentas estatísticas utilizadas no referido trabalho foram análise de variância (ANOVA) e teste TUCKEY. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas.

3 - Resultados e Discussão

No presente trabalho foi avaliado a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de dendê isento de antioxidantes (B100-De puro), no qual foi obtido um valor de 6,03 horas, valor abaixo do limite permitido pela Resolução ANP n° 798/2019, em que o mínimo permitido é de 12 horas.

A Tabela 1 apresenta os resultados da estabilidade oxidativa após a adição dos antioxidantes naturais de óleo de alecrim (OA) e de óleo tomilho (OT), bem como o antioxidante sintético BHT nas concentrações de 500, 1000, 1500 e 2000ppm.

Tabela 1. Estabilidade do biodiesel de dendê após a adição de antioxidantes (h)

Concentração (ppm)	BHT	Óleo de Alecrim	Óleo de Tomilho
500	10,275	4,84	6,15
1000	11,93	5,56	6,41
1500	15,21	5,91	6,73
2000	17,61	4,47	6,82

Na Tabela 1 é possível verificar que no geral o óleo de alecrim diminuiu a estabilidade oxidativa do B100-De, enquanto o óleo de tomilho aumentou sutilmente a estabilidade do combustível em estudo. Já o BHT teve o melhor resultado em comparação aos demais e assim como o óleo de tomilho, o BHT aumentou a estabilidade com o aumento da concentração.

Ao realizar a avaliação estatística dos dados, foi possível verificar que houve acentuada diferença ($p<0,05$) entre o biodiesel de dendê puro e o biodiesel com concentrações de 500 e 2000ppm de óleo de alecrim, valores que provocaram diminuição significativa na estabilidade.

Com 1000 ppm e 1500ppm de AO não houve diferença significativa em relação ao biodiesel de dendê. Oliveira et al. (2014) verificaram o efeito do extrato de alecrim no biodiesel de óleo de soja nas concentrações de 1000 e 5000ppm e concluíram que o biodiesel de soja puro teve maior estabilidade oxidativa do que aditivada com extrato de alecrim nessas concentrações. Já Buosi et al.(2016) verificaram que uma concentração de 8000ppm de extrato de alecrim sobre o biodiesel de soja aumentou a estabilidade de 2,73 para 9,40h.

O efeito do óleo de tomilho não foi significativamente diferente em relação ao B100-De nas concentrações de 500, 1000 e 1500ppm, porém houve um aumento significativo da estabilidade oxidativa com 2000ppm. Apesar de mostrar um potencial poder antioxidante nessa concentração sobre o biodiesel de óleo de dendê, o valor obtido não chegou ao mínimo exigido pela Resolução ANP n°798/2019. O óleo de tomilho tem um poder antioxidante devido aos compostos Timol e Carvacrol, além de ter a capacidade antimicrobiana (Mandal & Mandal 2016; Sacchetti et al., 2005), com provável chance de evitar a proliferação de micro-organismos no biodiesel. Na literatura ainda não tinha sido

reportado o efeito antioxidante do óleo de tomilho sobre biodiesel.

O biodiesel de óleo de dendê com BHT obteve uma boa estabilidade oxidativa em relação ao tomilho e alecrim nas concentrações estudadas. Houve um aumento significativo da estabilidade oxidativa com o aumento de BHT, porém as concentrações de 500 e 1000ppm não foram diferentes significativamente. Apenas com 500ppm desse antioxidante já se obtém a estabilidade oxidativa exigida pela Resolução ANP n°45/2014 a. Segundo Kumar (2017), no geral as performances de antioxidantes sintéticos são maiores que a dos antioxidantes naturais. Niveth & Roy (2013) já haviam relatado que os efeitos dos antioxidantes naturais se mostraram mais eficientes para melhorar a estabilidade do biodiesel obtidos da hevea brasiliensis.

4 – Conclusões

O antioxidante sintético BHT obteve melhor resultado em relação aos antioxidantes naturais de óleo essencial de tomilho e alecrim. O óleo de alecrim diminuiu a estabilidade oxidativa do B100-DE de 6,03 para 4,47 e óleo de tomilho aumentou sutilmente a estabilidade do combustível em estudo de 6,03 para 6,82 horas. O BHT obteve aumentou a estabilidade oxidativa de 6,03 para 17,61 horas.

5 – Agradecimentos

CNPq

6 - Bibliografia

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. Fuel, v. 190, p328-350, 2017.

MANDAL, S. DEBMANDAL, M. Thyme (*Thymus vulgaris* L.) Oils Essential. Oils in Food Preservation, Flavor and Safety, p 825-834, 2016.

NA- RANONG D.; KITGHAIYA P. Precipitation above cloud point in palm oil-based biodiesel during production and storage. Fuel, v. 122, 287-293, 2014.

NIVETH, S.; ROY, D.V. Effect of natural and synthetic antioxidants on oxidative stability of FAMEs obtained from Hevea brasiliensis. Journal Energy Chemists, v.22, p935-94, 2013.

SACCHETTI, G.; MAIETTI, S.; MUZZOLI, M.; SCAGLIANTI, M.; MANFREDINI, S.; RADICE, M. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. Food Chemistry, vol.91, v.4, p 621 e 632, 2005.

SINGH S.P.; SINGH D.; Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review Biodiesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, 200-216, 2010.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Performance and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engines. Int. J. Renewable Energy Res., v.1, 245–250, 2015.

Variações das propriedades físico-químicas de amostras B5, B10, B15 e B20 (diesel A S10 e biodiesel de soja não conforme) em função da temperatura, umidade e tempo de estocagem em frascos âmbar de polietileno

Bruna Elói do Amaral (bruna-ea@hotmail.com), Daniel Bastos Rezende (LEC, bastos_rezende@hotmail.com), Vânya Márcia Duarte Pasa (UFMG, vmdpasa@terra.com.br)

Palavras Chave: *Degradação do biodiesel, armazenamento em frascos de polietileno, envelhecimento natural.*

1 - Introdução

O biodiesel tem se destacado como substituto parcial do óleo diesel, mas sua estabilidade é um aspecto desafiador.

Em decorrência de sua estrutura molecular, o biodiesel é mais suscetível à degradação por oxidação térmica e microbiológica, quando comparado ao óleo diesel. Além disso, possui um caráter mais higroscópico, acentuando sua degradação por diferentes mecanismos.

No Brasil, após a obrigatoriedade da adição do biodiesel ao diesel, problemas como a formação de borras e acúmulo de água nos tanques, causando entupimento de bicos injetores e de filtros de motores têm sido intensificados à medida que os teores de biodiesel crescem. Tais fatores ainda são acentuados dependendo da presença de glicerídeos, da composição da matéria prima e das condições de armazenamento e transporte.

Este trabalho objetiva avaliar a estabilidade de blendas produzidas em laboratório com amostras de diesel A S10 e biodiesel de soja não conforme, provenientes do mercado brasileiro, em diferentes proporções (B5, B10, B15 e B20) e em diferentes condições de umidade e temperatura de armazenamento.

2 - Material e Métodos

Amostras de diesel do tipo B foram produzidas em laboratório nas proporções de 5, 10, 15 e 20% v/v de biodiesel em diesel A S10 (B5, B10, B15 e B20), a partir de combustíveis provenientes de uma usina de processamento e de uma distribuidora atuantes no mercado brasileiro.

O óleo diesel A S10 estava de acordo com os padrões de conformidade da ANP. Já o biodiesel B100, produzido com 100% de óleo de soja via rota metílica, não continha aditivos, com índice de estabilidade oxidativa (IEO) de 18 h e teor de água de 232 mg kg^{-1}, superior determinado na legislação (200 mg kg^{-1}).

As soluções obtidas foram colocadas em frascos âmbar de polietileno, que permitissem o contato das amostras com o ambiente ao qual elas foram inseridas.

Os frascos foram colocados em sistemas de armazenamento fechados, constituídos de dois reservatórios poliméricos (1 m^3) que simulavam, respectivamente, o armazenamento dos combustíveis na região de Belo Horizonte – MG (sistema 1) e na região amazônica (sistema 2), com maior umidade relativa do ar. O aumento da umidade no segundo sistema se deu pela manutenção de uma lâmina de água no fundo sobre a qual as amostras estavam colocadas. Os recipientes tiveram temperatura e umidade monitorados diariamente por termohigrômetros. Os sistemas com os combustíveis ficaram expostos a ondições ambientais naturais por um período de seis meses. No tempo inicial (t_0) e, posteriormente, a cada 30 dias (t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6), foram feitas análises para verificação de parâmetros de qualidade, tendo como base as metodologias e os índices de conformidade determinados pela legislação (resoluções ANP nº 50/2013 para diesel A, ANP nº 45/ 2014 para biodiesel e ANP nº 30 de 2016 para misturas BX até B30 (ANP, 2013, 2014a, 2016).

Os parâmetros analisados foram: estabilidade oxidativa, aspecto e cor, teor de água, índice de acidez e contaminação total no LEC- Lab Ensaios de Combustíveis da UFMG.

3 - Resultados e Discussão

Na avaliação inicial dos combustíveis puros, feita em nosso laboratório, o biodiesel se apresentou fora da especificação em todos os parâmetros escolhidos para estudo, indicando degradação no processo de envio e estocagem inicial do biocombustível. Foram observados no B100 um IEO de 0,6 h e um índice de acidez de 0,61 mg KOH g^{-1}. O diesel se manteve nos padrões de conformidade, como declarado pelo fabricante.

Logo após a produção das blendas (t_0), foi observada não conformidade apenas no parâmetro relacionado à estabilidade oxidativa, com período de indução para todas as amostras bem abaixo das 20 h, estabelecidas pela legislação à época da realização do estudo. Contudo, na atual definição (Resolução ANP nº 739/2018), não há um limite especificado para estabilidade à oxidação, então todos os BX estariam conformes.

Ao longo dos seis meses de observação, houve uma tendência de diminuição do período de indução do BX, chegando a valores próximos à 0 h para B15 e B20, a partir do quinto mês de envelhecimento.

Na análise visual de aspecto e cor, foi observada presença de material particulado a partir do segundo mês de envelhecimento nas amostras B15 e B20 do sistema 2. Água livre também foi constatada nas amostras com 20% de biodiesel a partir do tempo t_5. Destaca-se também que houve um clareamento no tom amarelado durante o envelhecimento natural, sendo bastante evidente na blenda B20. Essa alteração está diretamente associada à diminuição da quantidade de carotenoides, devido à oxidação, que são responsáveis pela coloração no óleo de soja e atuam como antioxidantes (SILVA et al., 2010).

Além disso, observou-se a formação de um filme de viscosidade elevada no fundo dos recipientes contendo a blenda B20 para ambos os sistemas com baixa (S1) e alta (S2) umidade. Esses podem ser decorrentes da formação de compostos de alta massa molar via polimerização nas duplas

ligações (ØSTERSTRØM et al., 2016) ou devido à degradação microbiológica (SCHLEICHER et al., 2009).

Em relação ao teor de água, notou-se uma correlação direta entre a umidade do ambiente de exposição e o teor de água das blendas. Isso demonstra que há uma dependência entre a qualidade do combustível e a umidade do ambiente, o que pode ser crítico em locais como a região amazônica. Os resultados ainda demonstram que a tendência de elevação do teor de água aumenta à medida em que se aumenta o teor de biodiesel, durante todo período experimental. Nesse sentido, observou-se que a blenda B20 do sistema 2 ultrapassou o limite estabelecido pela legislação, que é de 200 mg kg^{-1} nos meses onde houve um aumento da umidade relativa do ar (meses 2 e 5).

Houve um comportamento atípico, para amostra de B20 do sistema 1 a partir do quinto mês, no qual observou-se um aumento significativo no teor de água na amostra. Esse comportamento demonstra que o combustível, provavelmente, atingiu fase de propagação da oxidação, na qual observa-se a formação de moléculas de água. A reação ocorre pela degradação das moléculas de hidroperóxido (ROOH) com liberação dos radicais OH, os quais reagem com a cadeia de éster (RH), liberando a molécula de água (CZARNOCKA; ODZIEMKOWSKA; INDUSTRY, 2015). Além disso, o aumento no teor de água pode ser gerado pelo desenvolvimento de microrganismos (PINHO et al., 2016; YEMASHOVA et al., 2007).

O índice de acidez também apresentou um aumento proporcional à quantidade de biodiesel presente nas blendas. Durante o envelhecimento, as amostras alocadas no sistema 2, apresentaram maiores valores que aquelas armazenadas no sistema 1, na maior parte do tempo. Tais fatos demonstram que há uma correlação direta entre a umidade do ambiente e acidez das amostras, o que é esperado uma vez que a presença de água desencadeia reações de hidrólise, com consequente liberação de ácidos graxos livres (KNOTHE; RAZON, 2017).

Para as amostras de B20, os combustíveis tiveram um aumento considerável de acidez no quinto e no sexto mês, superando o limite de 0,3 mg KOH g^{-1}. Esse comportamento coincide com o tempo no qual o período de indução das amostras atingiu valores bem próximos a zero. Isso confirma o início do processo de propagação da degradação por oxidação, no qual há uma elevação da acidez devido à liberação de radicais livres (LEUNG; KOO; GUO, 2006). Além disso, no mesmo período foi observado o aumento no teor de água da amostra de B20 do sistema 1, acentuando a elevação da acidez pela hidrólise. Essas amostras apresentaram a formação do filme viscoso, o que precisa ser melhor estudado.

O ensaio de contaminação total foi realizado em todas as amostras reprovadas na análise visual do aspecto e estas apresentaram valores acima do limite estabelecido na legislação (24 mg kg^{-1}). Todas as blendas reprovadas no aspecto eram do sistema 2 e, portanto, a presença de água teve interferência crucial na contaminação total e aspecto.

4 – Conclusões

Partindo-se de um biodiesel B100 não conforme com as especificações da ANP no tocante às características essenciais como teor de água, índice de acidez e estabilidade oxidativa, chega-se às seguintes conclusões:

a) a mistura do biodiesel/diesel A S10 pode mascarar as não conformidades do B100, tornando a blenda conforme à comercialização nos meses iniciais, mas podem sair de conformidade com o tempo de estocagem e gerar problemas ao consumidor final.

b) blendas com maiores teores de biodiesel (15 e 20%) apresentaram mais não conformidades, e seu uso requer uma avaliação criteriosa em relação à qualidade.

c) As características climáticas, principalmente a umidade relativa do ar, atuam efetivamente na qualidade do combustível, com destaque para estabilidade à oxidação, índice de acidez e teor de água. Portanto, as condições de transporte e armazenamento são cruciais para garantia da qualidade de um BX de acordo com os padrões exigidos.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao LEC/UFMG, CAPES e Minaspetro pelo financiamento deste estudo.

6 - Bibliografia

ANP. Resolução nº 30, de 23 de junho de 2016. Disponível em:<http://www.lex.com.br/legis_27160107_RESOLUCAO_N_30_DE_23_DE_JUNHO_DE_2016>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014. Disponível em:<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução ANP no 50 de 23 de dezembro de 2013. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução nº 739, de 02 de agosto de 2018. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path= legislacao-anp/resol-anp/2018/agosto&item=ranp-739-2018>. Acesso em: 11 set. 2019.

CZARNOCKA, J.; ODZIEMKOWSKA, M.; INDUSTRY, A. Diesel fuel degradation during storage process. *Chemik*, **2015**, 69, 11, 771–776.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2017**, 58, 36–59.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, **2006**, 97, 2, 250–256.

ØSTERSTRØM, F. F. et al. Oxidation stability of rapeseed biodiesel/petroleum diesel blends. *Energy and Fuels*, **2016**, 30, 1, 344–351.

PINHO, D. M. M. et al. Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. In: SUAREZ, P. A. Z.; PINHO, D. M. M. (Org.) Armazenagem e Uso de Biodiesel: Problemas Associados e Formas de Controle. Brasília: CDT, **2016**. 11–26.

SCHLEICHER, T. et al. Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures. *Bioresource Technology*, **2009**, 100, 2, 724–730.

SILVA, M. L. C. et al. Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products. *Semina: Ciências Agrárias*, **2010**, 31, 3, 669–681.

YEMASHOVA, N. A. et al. Biodeterioration of crude oil and oil derived products: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **2007**, 6, 4, 315–337.

Estabilidade de blendas de diesel e biodiesel de soja/gordura animal em armazenamento com baixa e alta umidade

Bruna Elói do Amaral (bruna-ea@hotmail.com), Daniel Bastos Rezende (LEC, bastos_rezende@hotmail.com), Vânya Márcia Duarte Pasa (UFMG, vmdpasa@terra.com.br)

Palavras Chave: *Degradação do biodiesel, armazenamento, envelhecimento natural.*

1 - Introdução

As blendas de diesel e biodiesel têm grande relevância no mercado, uma vez que buscam suprir necessidades tanto da área econômica, como da ambiental. Contudo, a inserção do biodiesel na matriz do combustível comercializado, acarretou em problemas de estabilidade para o produto, os quais são dependentes da composição das blendas, do tempo e das condições de armazenamento.

A maior vulnerabilidade biodiesel está diretamente relacionada à sua estrutura química. Apesar de suas cadeias carbônicas possuírem tamanhos similares ao do diesel fóssil, o biocombustível, oriundo da reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool, possui insaturações e um grupo oxigenado polar, uma carboxila. Em decorrência dessa estrutura molecular, o biodiesel é mais suscetível à degradação por oxidação, térmica ou microbiológica, quando comparado ao óleo diesel.

Visando mitigar as mudanças climáticas, o Brasil instituiu o uso compulsório do biodiesel no diesel, com aumentos crescentes dos teores do biocombustível. Contudo, apesar de ganhos ambientais, econômicos e sociais, há desafios para garantia da qualidade do produto para que não haja prejuízos ao consumidor, especialmente no que tange à estabilidade da mistura final (BX).

Este trabalho avalia a estabilidade de blendas de diesel S10 e biodiesel de sebo e gordura animal, provenientes do mercado, em diferentes proporções (B5, B10, B15 e B20), expostos sob baixa e elevada umidade, durante 6 meses e estocadas em frascos de polietileno.

2 - Material e Métodos

Foram obtidos os seguintes combustíveis provenientes indústrias atuantes no mercado brasileiro para serem usadas na formulação do diesel B: óleo diesel A S10 e biodiesel B100 produzido com material graxo de 61,2% soja, 15,6% sebo bovino, 15,5% óleo de frango, 7,7% graxa suína via rota metílica, aditivado com antioxidante. Ambos os combustíveis eram destinados à comercialização no mercado nacional, considerados dentro dos padrões de conformidade da ANP.

Tendo esses produtos como base, foram realizadas as misturas do diesel com o biodiesel nas composições B5, B10, B15 e B20 (5, 10, 15 e 20%v/v de biodiesel em diesel, respectivamente). As soluções foram colocadas em frascos âmbar de polietileno, que possuíam orifícios adaptados para permitir o contato da amostra com o ambiente, mas protegidos para evitar a entrada de material particulado.

Os frascos foram armazenados em dois sistemas fechados, constituídos por reservatórios poliméricos de 1 m³, projetados de forma a simular as condições de armazenamento do combustível na região de Belo Horizonte – MG (sistema 1) e na região amazônica (sistema 2), onde a umidade relativa do ar é bem mais elevada. O aumento da umidade no segundo sistema se deu pela manutenção de uma lâmina de água no fundo da caixa correspondente. Ambos os sistemas tiveram sua temperatura e umidade monitorados diariamente por termohigrômetros.

O estudo se deu por seis meses. No tempo inicial e, posteriormente a cada 30 dias, foram realizadas análises para verificação da estabilidade dos produtos.

Os parâmetros avaliados foram: aspecto e cor, teor de água, estabilidade oxidativa, índice de acidez e contaminação total. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais, tendo como base as metodologias e os índices de conformidade determinados pela legislação, conforme descrito nas resoluções ANP nº 50 de 2013 para diesel A, ANP nº 45 de 2014 para biodiesel puro e ANP nº 30 de 2016 para misturas BX até B30 (ANP, 2013, 2014a, 2016).

3 - Resultados e Discussão

Antes da mistura dos combustíveis, os parâmetros destacados foram novamente avaliados para os produtos recebidos. O diesel se manteve nos padrões de conformidade, como declarado no seu certificado de ensaios. Contudo, o biodiesel foi reprovado em aspecto pela presença de material particulado, contaminação total (92,80 mg kg^{-1}), teor de água (540,00 mg kg^{-1}) e índice de acidez (0,66 mg KOH g^{-1}). Estes resultados mostram que os combustíveis sofreram processos de degradação antes do seu uso efetivo, durante o transporte.

Um mês depois da produção das blendas, foram observados materiais particulados na amostra de B20 armazenada no sistema 2. Isso não se repetiu nos meses subsequentes, portanto, a não conformidade pode ter ocorrido devido a alguma variabilidade na exposição da amostra.

Nas análises de teor de água, notou-se que os resultados tinham uma relação diretamente proporcional ao teor de biodiesel, uma vez que o biodiesel é mais higroscópico que o diesel, sendo o principal responsável por essa elevação.

Os resultados obtidos também demonstraram uma oscilação no teor de água de todas as blendas ao longo do envelhecimento, com um perfil aproximadamente similar às variações de umidade do ambiente de armazenamento. As amostras do sistema 2 também tiveram um teor de água superior àqueles apresentados pelas amostras do sistema 1 praticamente ao longo de todo período estudado.

Esse comportamento, provocou a elevação da quantidade de água acima do limite estabelecido pela legislação (200 mg kg^{-1}) na blenda B20 armazenada no sistema 2, no quinto mês de envelhecimento, no qual houve um aumento da umidade relativa do ar.

Na estabilidade à oxidação, observou-se que há uma relação inversa entre a quantidade de biodiesel e o período de indução obtido, o qual representa a estabilidade oxidativa da amostra. Ou seja, blendas com maiores teores de biodiesel apresentam uma menor estabilidade à oxidação, porque o biodiesel é mais suscetível à oxidação devido à presença de insaturações nas cadeias da maior parte dos ácidos graxos que compõe o combustível (KARAVALAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010; KUMAR, 2017).

Na análise inicial, todas as blendas apresentaram valores aceitáveis para o período de indução (acima de 20 h), independentemente do seu teor. Contudo, é importante lembrar que além do biodiesel produzido a partir de gordura animal ser um combustível menos vulnerável à oxidação, pelo menor número de duplas ligações em seus ácidos graxos, este também foi aditivado com antioxidantes. Ressalta-se ainda, que na atual definição dada pela

Durante o processo de envelhecimento natural, houve oscilações nos resultados, mas com uma tendência de redução no período de indução. As oscilações ocorreram porque o biodiesel estava aditivado com antioxidante, o que altera a taxa de decaimento à medida em que o aditivo é consumido na amostra. Observou-se ainda que há uma redução do período de indução para os meses onde a temperatura é mais elevada e uma elevação em temperaturas mais amenas. Isso ocorre porque em temperatura maior aceleram-se as velocidades das reações de degradação (KNOTHE, 2007; KUMAR, 2017; ØSTERSTRØM et al., 2016). Além disso, as oscilações também podem estar associadas ao consumo dos produtos de oxidação gerados de outra forma, como por polimerização, que não seja a liberação de compostos voláteis, os quais são identificados pelo método do equipamento Rancimat utilizado.

Contudo, mesmo sendo considerado mais estável, amostras dos diferentes teores de biodiesel de sebo/soja estudadas saíram de especificação em algum momento do envelhecimento natural. Destaque para as blendas B15 e B20, que já no segundo mês de avaliação apresentaram valores abaixo do limite permitido pela Resolução ANP nº 30 e, portanto, não poderiam ser consideradas aptas para a comercialização à época da realização do estudo.

O índice de acidez também aumentou de acordo com o teor de biodiesel. Além disso, os resultados demonstraram que há uma correlação direta entre a umidade do ambiente e acidez das amostras. Esse comportamento é esperado uma vez que a presença de água desencadeia reações de hidrólise, pelas quais são liberados ácidos graxos livres, com consequente aumento da acidez do meio (KNOTHE; RAZON, 2017). Contudo as amostras, não tiveram seus valores de acidez fora de especificação (0,3 mg KOH g^{-1}), mesmo para o sistema envelhecido em maior umidade (sistema 2) e com período de indução fora de especificação para B15 e B20.

O ensaio de contaminação total foi realizado apenas para as amostras não conformes no aspecto. Como a amostra B20 do sistema 2 se enquadrou nesse quesito no primeiro mês, foi realizado um acompanhamento de sua contaminação ao longo de todo o período, mesmo essa estando dentro do padrão desejado nos meses restantes. Os resultados comprovaram uma contaminação acima do limite de 24 mg kg^{-1}, com aumento relevante em todos os meses de análises. Isso demonstra que a avaliação preliminar visual não é suficiente para determinar a necessidade ou não da análise da contaminação total. Portanto, o ensaio deveria ser empregado em todas as amostras, de forma a detectar as possíveis não conformidades.

4 – Conclusões

As amostras de BX com maior teor de biodiesel apresentaram mais não conformidades, com destaque para B15 e B20, o que é uma alerta para o uso destes limites.

A estabilidade à oxidação está diretamente relacionada ao teor do biodiesel no BX e com a presença ou não de antioxidantes. Contudo, mesmo com aditivos, há uma redução considerável na estabilidade oxidativa ao longo do tempo para blendas (diesel A, biodiesel de soja e de gordura animal) com maiores teores de biodiesel.

Temperatura e umidade relativa do ar têm atuação efetiva sobre os processos de degradação do combustível. A umidade do BX variou com a umidade ambiente, o que é um alerta para estados no norte do país. Portanto, é de suma importância adotar cuidados no armazenamento e transporte do BX, especialmente em regiões com alta umidade relativa do ar, como a amazônica, o que é ainda mais crítico quando o transporte se dá por hidrovias.

A análise do aspecto da amostra não é suficiente para a determinação da necessidade de realização do ensaio de contaminação total. Portanto, este deveria ser realizado em todas as amostras, independente do aspecto apresentado. Trata-se de um ensaio relevante para quantificar geração de sólidos no diesel.

5 – Agradecimentos

LEC/UFMG, Capes, Minaspetro.

6 - Bibliografia

ANP. Resolução nº 30, de 23 de junho de 2016. Disponível em:<http://www.lex.com.br/legis_27160107_RESOLUCAO_N_30_DE_23_DE_JUNHO_DE_2016>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014. Disponível em:<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução ANP no 50 de 23 de dezembro de 2013. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução nº 739, de 02 de agosto de 2018. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path= legislacao-anp/resol-anp/2018/agosto&item=ranp-739-2018>. Acesso em: 11 set. 2019.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel*, **2010**, 89, 9, 2483–2489.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, **2007**, 88, 7, 669–677.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2017**, 58, 36–59.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, **2017**, 190, 328–350.

ØSTERSTRØM, F. F. et al. Oxidation stability of rapeseed biodiesel/petroleum diesel blends. *Energy and Fuels*, **2016**, 30, 1, 344–351.

Caracterização e controle de qualidade



Avaliação de propriedades físico-químicas de óleos residuais bovinos e de frangos e do biodiesel metílico e etílico obtidos por catálise básica

Edmilson Antonio Canesin (Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR-AP, edmilsoncanesin@utfpr.edu.br); Guilherme Otavio Lima (Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR-AP, guilhermeoolimao@gmail.com); Guilherme Zago Canesin (Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR-CM, guizcanesin@gmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, Transesterificação, Cromatografia Gasosa, Óleos Residuais.*

1 - Introdução

Os combustíveis derivados do petróleo são amplamente utilizados para a manutenção das atividades sociais, do setor industrial, agricultura e transporte em geral, sendo uma fonte de combustível essencial para a vida dos seres humanos (Shahid e Jamal, 2008; Demirbas, 2006). As constantes reduções das reservas mundiais somados aos custos cada vez maiores de extração e a emissão de poluentes, principalmente com teores de enxofre, incentivam a busca por combustíveis alternativos e principalmente os renováveis (Jeong, Yang e Park, 2009; Bernal et al., 2013).

O biodiesel oriundo dos óleos vegetais representa uma boa alternativa para substituir parte da utilização do petróleo, no entanto, o consumo em grande escala de óleo comestível para geração de energia pode levar a uma crise de abastecimento de alimentos e um desequilíbrio econômico. O preço de óleos comestíveis, que representam até 70 % dos custos de produção de biodiesel, poderia aumentar como consequência da maior procura, o que figura um possível obstáculo para o desenvolvimento da indústria de biodiesel (Zhang et al., 2003).

O objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade de produção de biodiesel metílico e etílico a partir de óleos e gorduras residuais de origem bovina e de frangos em assadores comerciais e avaliar propriedades físicas do biodiesel obtido.

2 - Material e Métodos

Os óleos e gorduras residuais de origem bovina e de frangos foram obtidos em estabelecimentos que comercializam assados da cidade de Apucarana-PR. As amostras coletadas foram de fornos a gás independentes para frangos e carnes bovinas. Os resíduos foram recolhidos em recipientes de polietileno, levados ao laboratório foram aquecidos a cerca de 40°C, passados por peneiras (60 *mesh*) e filtrados com filtro comercial 100,0 % polipropileno.

As amostras foram submetidas a uma caracterização físico-química de: índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS), porcentagem de éster, índice de peróxido (IP), índice de iodo (InI) e umidade por Karl Fischer (KF). Estas análises foram realizadas para verificar se as amostras apresentavam condições, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), para produção do biodiesel.

Verificada a viabilidade da produção, as amostras foram analisadas quanto ao seu teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), utilizando o método ISO 5509, 1978 (ISO), através da cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC).

Após esta etapa foram realizadas sínteses de biodiesel utilizando duas rotas catalíticas: metílica (KOH a 1,25% m/v; razão molar 6:1 a 60 °C por 20 min) e etílica (KOH a 1,00% m/v; razão molar 9:1 a 40 °C por 20 min).

As amostras de biodiesel obtidas foram avaliadas de acordo com parâmetros físico-químicos: viscosidade cinemática *(ν)*, ponto de fulgor, ponto de combustão, densidade, umidade por KF, InI, IA, glicerina livre (GL), glicerina total (GT) e temperatura de destilação (90%).

3 - Resultados e Discussão

Caracterização dos óleos usados.

A caracterização dos aspectos físico-químicos dos óleos residuais, foi útil para avaliar a possível degradação dos mesmos em função dos processos aos quais foram submetidos. Esta degradação pode influenciar em um decréscimo no rendimento da obtenção dos ésteres. No caso dos óleos bovinos a temperatura do interior do forno chegou a 180°C, e nos assadores exclusivos de frangos superou 200°C.

As amostras apresentaram elevados índices de peróxido, de acidez e umidade, porém as porcentagens de ésteres encontradas e os índices de saponificação não contrariam os limites mínimos determinados pela ANP (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de óleos residuais, óleo1 (óleo residual bovino) e óleo 2 (óleo residual de frango).

Parâmetros avaliados	Amostras	
	Óleo 1 (Bovino)	Óleo 2 (Frangos)
Acidez (IA) (mg KOH g^{-1})	3,41 ± 0,11	2,28 ± 0,03
Saponificação (IS) (mg KOH g^{-1})	171,3 ± 3,8	182,5 ± 5,4
% de Éster	98,01	98,75
Índice de Peróxido (IP) (meq O_2 kg^{-1})	89,35 ± 3,45	84,30 ± 4,50
Índice de Iodo (InI) (g I_2 $100g^{-1}$)	108,53 ± 3,59	107,12 ± 5,17
Umidade (KF) (ppm)	3480	3698

A análise cromatográfica permitiu verificar o perfil dos ácidos graxos das amostras de origem bovina e de frangos que se destacam em pelo menos dois aspectos importantes, sendo o primeiro uma concentração baixa nos ácidos graxos poli-insaturados, com valores abaixo dos 290 mg g^{-1} nas amostras bovinas e de 190 mg g^{-1} nas amostras de frangos, quando comparadas, por exemplo ao óleo de soja novo, que possui uma composição bastante conhecida com mais da metade da sua massa nestes tipos de ácidos graxos (Milinsk et al., 2008; Tanamati et al., 2010) (Tabela 2). Esta

concentração menor dos ácidos graxos poli-insaturados justifica também os (InI) mais baixos mostrados na Tabela 1.

Tabela 2. Médias de concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos (mg g^{-1}) obtidos em óleos residuais.

EMAGs	Amostras	
	Óleo 1 (Bovino)	Óleo 2 (Frangos)
ΣEMAGS	242 ± 7	277 ± 7
ΣEMAGM	382 ± 9	462 ± 13
ΣEMAGPI	288 ± 9	186 ± 10
ΣEMAG *trans*	1,65 ± 0,36	3,42 ± 0,69
Total EMAG	912 ± 20	926 ± 18

ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGPI=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG *trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo.

Na quantificação dos ácidos graxos nos óleos bovinos e de frangos, constatou-se também uma variedade maior de ácidos graxos de cadeias mais curtas, como C14:1(n-7), C15:0, C16:1(n-9), C16:1(n-7), C17:0 e C17:1(n-7), o que não é comum em óleo de soja tradicional. As cadeias mais curtas podem contribuir para uma redução da viscosidade, um problema crônico do biodiesel.

Caracterização do biodiesel

As amostras de biodiesel sintetizadas, seja pela rota metílica ou etílica, a partir das amostras de óleos residuais apresentaram, na sua maioria, conformidade com os limites da ANP (Tabela 3). Destaque para a viscosidade muito satisfatória quando comparadas, por exemplo, ao biodiesel obtido de algumas oleaginosas, como o biodiesel da mamona que pode apresentar viscosidade média de 12 a 15 $mm^2 s^{-1}$ dependendo da origem (Abramovay, 2009; Albuquerque *et al.*, 2009), pontos de fulgor e combustão, densidades e temperaturas de destilação também foram características que podem garantir uma ótima qualidade do biodiesel obtido.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido a partir das amostras de óleos residuais.

Parâmetros Avaliados	Óleo 1 (Bovino)		Óleo 2 (Frangos)	
	Bio 1 (m)	Bio 2 (e)	Bio 3 (m)	Bio 4 (e)
Viscosidade 40°C mm^2s^{-1}	4,37±0,02	5,26±0,16	4,43±0,18	5,35±0,22
Ponto de Fulgor (°C)	167±1	176±2	159±2	164±1
Combustão (°C)	186±1	188±1	184±4	179±2
Densidade (g cm^{-3})	0,8725	0,8820	0,8700	0,8705
Umidade KF (ppm)	591±18	580±10	480±14	505±13
Acidez (mg KOH g^{-1})	0,75±0,10	0,55±0,05	0,61±0,09	0,71±0,06
Índice Iodo (g I_2 100 g^{-1})	91,8±1,8	97,8±2,4	72,2±1,9	70,3±5,9
GL/GT (%)	0,017/0,15	0,011/0,28	0,019/0,19	0,013/0,22
T Destilação (90%)	379	385	358	360

Bio 1 e Bio 2 obtidos de óleo bovino. Bio 3 e Bio 4 obtidos de óleo de frangos. (m) biodiesel metílico. (e) biodiesel etílico. GL = glicerol livre. GT = glicerol total.

Parâmetros como a umidade e o índice de acidez, ficaram acima do permitido, porém, estão associados ao processo de purificação e não ao processo de síntese ou a matéria prima utilizada, uma melhoria nos processos de purificação e polimento final podem reduzir esses índices, e não comprometer a qualidade final do biocombustível.

4 – Conclusões

Os óleos residuais bovinos e de frangos apresentam uma composição de ésteres metílicos diferente do óleo de soja tradicional, com maior concentração de ácidos graxos saturados e principalmente monoinsaturados, com uma sensível redução dos ácidos graxos poli-insaturados.

Todas as amostras de biodiesel oriundas de óleos residuais animais possuem condições de atender aos parâmetros determinados pela ANP, possuem viscosidade, pontos de fulgor e combustão, densidade, pouco mais elevada e índice de iodo menor se comparados com o biodiesel de óleos de soja novos, se encontram dentro do limite tanto para a norma EN 14214, quanto ASTM D 6751 de 2008 e podem contribuir para uma melhor qualidade das misturas comercializadas no Brasil hoje.

5 – Agradecimentos

UTFPR, UEM.

6 - Bibliografia

BERNAL, M.; TINOCO, L. K.; TORRES, L; ROMERO, D. M.; MONTOYA, D. Evaluating Colombian *Clostridium* spp. strains' hydrogen production using glycerol as substrate. *Eletronic Journal of Biotechnology* **2013,** 16, 1-7.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management* **2006** 47, 2271-2282.

JEONG, G. T.; YANG, H. S.; PARK, D. H. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology, *Bioresource Technology* **2009**, 100, 25-30.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008,** 12, 2484-2494.

ZHANG ,Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* **2003**, 90, 229-240.

MILINSK, M. C.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V.; OLIVEIRA, C. C. de; de SOUZA, N. E. Comparative Analysis of Eight Esterification Methods in the Quantitative Determination of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (FAME), *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, 19, 1475-1483.

Tanamati, A. A. C.; Godoy, H. T.; Cottica, S. M.; Oliveira, C. C.; Souza, N. E.; Visentainer, J. V. Physicochemical parameters and quantification of cis-trans fatty acid in soybean oil and cassava french fries during discontinued frying. *Acta Scientarium: Technology* **2010,** 32, 427-433.

Cinética de degradação do biodiesel de babaçu dopado com antioxidantes por Calorimetria Exploratória Diferencial

Igor de Mesquita Figueredo (UFC, igor.figueredo@gpsa.ufc.br), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br), Francisco Murilo Tavares de Luna (UFC, murilo@gpsa.ufc.br), Célio Loureiro Cavalcante Jr. (UFC, celio@gpsa.ufc.br)

Palavras Chave: *Biodiesel de babaçu, antioxidantes, calorimetria exploratória diferencial, cinética de degradação.*

1 - Introdução

O babaçu (*Attalea speciosa*) é uma oleaginosa típica das regiões Norte e Nordeste do Brasil, que possui diversas aplicações para a comunidade, dentre as quais: alimentação, artesanato, medicamentos, etc. Contudo, o óleo dessa planta também pode ser utilizado para a produção de biodiesel (Teixeira, 2008).

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos lineares de cadeias longas de ácidos graxos, proveniente de óleo vegetal ou gordura animal, produzido pela reação de transesterificação. Tais ácidos graxos diferem entre si dependendo do número, da orientação e da posição das ligações duplas, além do tamanho da cadeia carbônica (Meher et al., 2006).

O biodiesel possui uma baixa estabilidade oxidativa em relação ao diesel mineral (Kumar, 2017). Desse modo, a utilização de antioxidantes com o fim de retardar a oxidação do biocombustível é reportada em diversos trabalhos (Buosi et al., 2016; Kleinberg et al., 2017; Varatharajan e Pushparani, 2018).

Ademais, a cinética de degradação pode ser determinada por Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, DSC). Por exemplo, Thurgood et al. (2007) e Micic et al. (2015) utilizaram o DSC para a determinação de parâmetros cinéticos da degradação oxidativa de compostos orgânicos lipídicos.

O objetivo desse trabalho foi estimar, via DSC, os parâmetros cinéticos de degradação oxidativa do biodiesel de babaçu dopado com os antioxidantes PDA, Ionol e cardanol insaturado na concentração de 100 mg/kg, cada.

2 - Material e Métodos

O procedimento experimental foi desenvolvido no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL) da Universidade Federal do Ceará (UFC). O biodiesel de babaçu foi cedido pelo NPL, enquanto que os antioxidantes PDA (do inglês, *N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine*), Ionol e cardanol insaturado foram cedidos pela Chemtura (EUA), pela Sigma-Aldrich (EUA) e pelo GRINTEQUI (Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas, Brasil), respectivamente.

O biodiesel foi dopado com 100 mg/kg de cada antioxidante e levado à agitação constante por 24 horas. As amostras foram então nomeadas como: BB para o biodiesel sem antioxidantes; e BPDA, BI e BC para as formulações com PDA, Ionol e cardanol insaturado, respectivamente.

A análise de DSC (modelo 1 da Mettler Toledo, EUA) foi realizada com base na norma ASTM E537. Amostras de 5,0 ± 0,1 mg foram pesadas em cadinhos de alumínio-padrão de 40 µL. Os testes foram realizados sob pressão atmosférica, com ar sintético sendo injetado a uma taxa de 50 mL/min. A programação de temperatura foi realizada a partir da temperatura inicial de 30 °C até a temperatura final de 500 °C, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. Após os testes, os dados foram coletados a fim de plotar uma curva da temperatura *versus* fluxo de calor, no software STARe SW 12.10, cedido pela Mettler-Toledo.

A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada através da ASTM E2041. Tal norma faz uso do procedimento de Borchardt-Daniels, que, por sua vez, tem por base a Equação 1:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln[Z] + n\ln[1-\alpha] - \frac{E}{RT} \qquad (1)$$

No qual, $d\alpha/dt$ é a taxa de reação (em min^{-1}), Z é o fator pré-exponencial de Arrhenius, n é a ordem de reação, α é a fração que já reagiu, E é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. A Figura 1 exemplifica esses parâmetros citados na Equação 1.

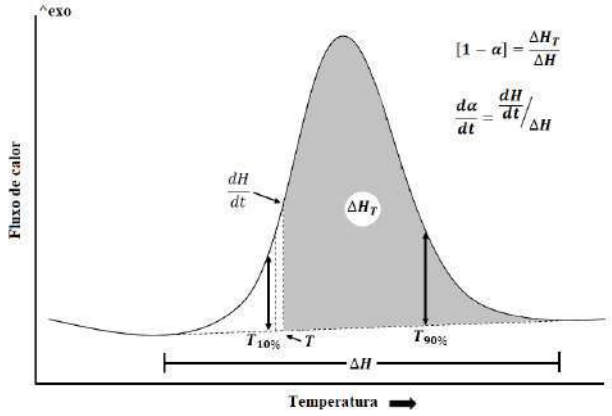


Figura 1. Resumo da norma ASTM E2041, contendo as formulações e parâmetros intermediários para resolver a Equação 1. *dH/dt* é taxa de reação (em mW), ΔH é área sobre o pico (corresponde à entalpia da reação), ΔH_T é a área que ainda vai reagir, e $T_{10\%}$ e $T_{90\%}$ são as temperaturas correspondentes aos pontos de 10 % e 90 % da área total sob o pico.

Desse modo, para resolver a Equação 1, é necessário aplicar uma múltipla regressão linear, através do tratamento estatístico dos dados descrito na ASTM E1970. Após a aplicação dessas duas normas, obtêm-se os parâmetros de energia de ativação (E), de ordem de reação (n), da forma logarítmica do fator pré-exponencial de Arrhenius (lnZ), e do fator de reprodutibilidade (R^2). Por fim, foi plotado um gráfico da temperatura recíproca *(1/T)* versus *ln[k(T)]*, com o objetivo de checar a correspondência entre o

experimento realizado e a equação de Arrhenius, que é uma das premissas para se obter a Equação 1.

3 - Resultados e Discussão

A partir dos procedimentos descritos na seção anterior, foram determinados os parâmetros cinéticos, que estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos de acordo com as normas ASTM E2041 e ASTM E 1970.

Parâmetros cinéticos	BB	BPDA	BI	BC
E, kJ/mol	178,29 ± 2,04	296,88 ± 5,46	212,79 ± 1,45	185,22 ± 2,74
n	1,52	2	2	1,5
ln[Z], min^{-1}	37,95 ± 0,49	66,27 ± 1,30	46,41 ± 0,35	40,11 ± 0,67
R^2	0,998	0,997	0,999	0,998

Pela Tabela 1, todos os valores de *E* foram dentro da faixa de 40 a 400 kJ/mol, conforme reportado por Levenspiel (1999). Borsato et al. (2014), identificaram que *E* é o principal parâmetro cinético para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Assim, pela Tabela 1, observa-se que a formulação de 100 mg/kg de BPDA é mais estável que a de BI, que por sua vez, é mais estável que a de BC. A energia de ativação aumenta nos fatores de 1,7 e 1,2; e se mantém em 1,0, respectivamente.

Dentre outros fatores, o grupo químico, a estrutura química e a composição do antioxidante são determinantes para a efetividade deste aditivo no retardo da oxidação do biodiesel (Varatharajan e Pushparani, 2018). No caso em questão, o PDA é um antioxidante aminado, com dois grupos doadores (NH), enquanto que o Ionol e o cardanol insaturado são compostos fenólicos com apenas um grupo doador, cada (OH).

A Figura 2 é uma representação do gráfico de *(1/T)* versus *ln[k(T)]*, mostrando que as linhas de tendência de cada curva obedecem à equação de Arrhenius, com um $R^2 > 0.990$.

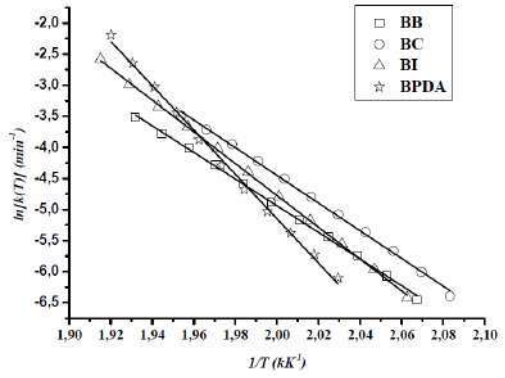


Figura 2. Gráfico de *(1/T)* versus *ln[k(T)]* do biodiesel puro e das formulações com 100 mg/kg de cada antioxidante.

4 – Conclusões

A adição dos antioxidantes PDA e Ionol ao biodiesel de babaçu promoveu uma maior estabilidade oxidativa, sendo o PDA o que apresentou os valores mais elevados para a energia de ativação da reação de oxidação do substrato, seguido pelo Ionol. Já o cardanol insaturado e o biodiesel sem aditivos apresentaram valores semelhantes. Desse modo, o biodiesel de babaçu dopado com 100 mg/kg de PDA mostrou-se mais resistente à oxidação do que a mesma concentração de Ionol e cardanol insaturado. Além disso, a reprodutibilidade do procedimento apresentou valores consistentes, com $R^2 > 0,99$.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (Processos 406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, FINEP e FUNCAP (Processo AEP-0128-00220.01.00/17).

6 - Bibliografia

ASTM E537 – Standard Test Method for the Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry. American Society for Testing and Materials **2012**.

ASTM E1970 – Standard Practice for Statistical Treatment of Thermoanalytical Data. American Society for Testing and Materials **2016**.

ASTM E2041 – Standard Test Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using the Borchardt and Daniels Method. American Society for Testing and Materials **2013**.

BORSATO, D.; MAIA, E.C.R.; DALL'ANTONIA, L.H.; SILVA, H.C.; PEREIRA, J.L. Kinetics of Oxidation of Biodiesel from Soybean Oil Mixed with TBHQ: Determination of storage time. Quimica Nova **2012**, 35, 733-737.

BUOSI, G.M.; SILVA, E.T.; SPACINO, K.; SILVA, L.R.C.; FERREIRA, B.A.D.; BORSATO, D. Oxidative Stability from Soybean Oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. Fuel **2016**, 181, 759-764.

KLEINBERG, M.N.; RIOS, M.A.S.; BUARQUE, H.L.B.; PARENTE, M.M.V.; CAVALCANTE, C.L.; LUNA, F.M.T. Influence of Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidation Stability of Beff Tallow Before Biodiesel Production. Waste and Biomass Valorization **2017**.

KUMAR, N. Oxidative Stability of Biodiesel: Causes, effects and prevention. Fuel **2017**, 190, 328-350.

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. John Wiley and Sons Inc. : New York (1999).

MEHER, L.C; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews **2006**, 10, 248-268.

MICIC, D.M.; OSTOJIC, S.B.; SIMONOVIC, M.B.; KRSTIC, G.; PEZO, L.L.; SIMONOVIC, B.R. Kinetics of Blackberry and Raspberry Seed Oils Oxidation by DSC. Thermochimica Acta **2015**, 601, 39-44.

TEIXEIRA, M.A. Babassu – A new approach of an ancient Brazilian biomass. Biomass and Bioenergy **2008**, 32, 857-864.

THURGOOD, J.; WARD, R.; MARTINI, S. Oxidation Kinetics of Soybean Oil/Anhydrous Milk Fat Blends: A differential scanning calorimetry study. Food Research International **2007**, 40, 1030-1037.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D.S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews **2018**, 82, 2017-2028.

Blendas de Biodiesel de Óleo de Babaçu e Óleo de Fritura: produção e caracterização

Leonardo Pinto de Abreu (UFC, leonardopabreu@yahoo.com.br), Igor de Mesquita Figueredo (UFC, igor.figueredo@gpsa.ufc.br), Bárbara Amom Moreira (UFC, barbara_amon@hotmail.com), Rosali Barbosa Marques (NUTEC, rosali.marques@nutec.ce.gov.br), Jackson Queiroz Malveira (NUTEC, jackson.malveira@nutec.ce.gov.br), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br)

Palavras Chave: *Transesterificação, viscosidade, estabilidade oxidativa.*

1 - Introdução

A viabilidade da produção de biodiesel a partir da amêndoa de babaçu, da reciclagem do óleo de fritura e da blenda dessas matérias-primas, pode ser importante para a economia e meio ambiente. No aspecto econômico, a possibilidade de novas fontes para produção desse biocombustível diminui a dependência da soja. Na perspectiva ambiental, a alternativa da reutilização de resíduos descartados de forma inadequada, como os óleos de fritura, é uma grande vantagem.

Neste sentido, o presente trabalho teve como objeto de estudo o óleo de babaçu, fritura e blendas dessas duas matérias graxas visando a produção do biodiesel, analisando as principais propriedades físico-químicas requeridas pela Resolução n° 45 de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 - Material e Métodos

As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com as normas especificadas na Resolução ANP n°45/2014.

A amostra de óleo de fritura foi gentilmente cedida por uma residência da cidade de Fortaleza-CE. O óleo de babaçu foi extraído da amêndoa adquirida no comercio local da cidade de Teresina-Piauí. Os óleos de babaçu (A) e fritura (B) apresentados na Figura 1 passaram por um processo de pré-tratamento.



Figura 1. Óleos de Babaçu (A) e de Fritura (B).

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da caracterização físico-química das amostras de biodiesel. As análises mostraram resultados satisfatórios, sendo a maioria destes de acordo com a RANP 45/2014, exceto a estabilidade oxidativa e o teor de ésteres.

Com relação ao teor de ésteres, a conversão pode ser aumentada por meio de duas estratégias: 1ª) aumento do tempo reacional e 2ª) processo de transesterificação executado em duas etapas. No que se refere à estabilidade oxidativa, a estratégia utilizada para aumento deste parâmetro é a adição de antioxidantes na etapa final do processamento.

Tabela 1. Resultados da caracterização físico-química dos biodieseis de babaçu e fritura.

Parâmetros	Limite Aceitável	Resultados	
		BB	BF
Índice de acidez mgKOH/g	≤ 0,50	0,44	0,25
Massa Específica 20°C kg/m³	850 a 900	883	884
Teor de Éster %	96,50	91,97	*
Poder Calorífico Superior MJ/kg	**42,2866	38,3936	40,0788
Viscosidade 40°C mm²/s	3,0 a 6,0	4,5	4,9
Estabilidade Oxidativa h	≥ 8,00	0,57	5,19

BB: Biodiesel de Babaçu; BF: Biodiesel de óleo de Fritura
* Resultado não obtido. ** Poder calorífico superior do diesel.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos da caracterização dos biodieseis de babaçu (BB100), de fritura (BF100), das 3 blendas dos óleos fritura e babaçu (BFB 75/25, BFB 50/50, BFB 25/75). Na Figura 2 estão apresentadas as amostras de todas as blendas.

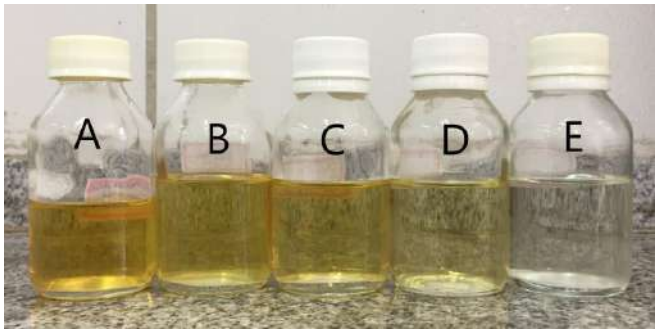


Figura 2. Amostras: BF100 (A), BFB75/25 (B), BFB50/50 (C), BFB75/25 (D) e BB100 (E)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, a amostra BFB75/25 apresentou a maior estabilidade oxidativa, seguida da amostra BFB50/50. Estes resultados provavelmente ocorreram devido à variação do teor de cadeias saturadas e insaturadas presentes nos óleos de fritura e babaçu.

Tabela 2. Resultados da caracterização dos biodieseis e das blendas.

Parâmetro	Resultados				
	BF100	BFB75/25	BFB50/50	BFB25/75	BB100
Índice de acidez mgKOH/g	0,25	0,29	0,58	0,29	0,44
Massa Específica 20 °C kg/m³	884	887	883	882	883
Teor de Éster %massa	*	91,00	92,69	88,10	91,97
Poder Calorífico Superior MJ/kg	40,0788	39,6561	38,9131	38,5142	38,3936
Viscosidade mm^2/s	4,9	5,9	4,9	4,6	4,5
Estabilidade Oxidativa h	5,20	10,30	7,50	4,00	0,57

* Resultado não obtido. Os valores em negrito estão de acordo com as especificações da ANP 45/2014.

4 – Conclusões

O óleo de babaçu, óleo de fritura e blendas foram estudados e foi possível avaliar a viabilidade destes na produção de biodiesel. Os óleos de fritura e babaçu foram misturados previamente, para posterior produção dos biodieseis das blendas.

Para a investigação dos biodieseis produzidos foram analisadas algumas caracterizações físico-químicas expressas na resolução vigente, RANP 45/2014, que regulamenta os parâmetros de qualidade do biocombustível no Brasil. Alguns resultados apresentaram-se em conformidade com a resolução, em especial o índice de acidez, massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C.

Algumas análises físico-químicas apresentaram resultados fora dos padrões como a estabilidade oxidativa e o teor de éster. A cromatografia gasosa dos biodieseis mostrou a conversão de ésteres abaixo do limite mínimo aceitável de 96,5 %. Na estabilidade a oxidação o biodiesel BFB 75/25 apresentou o resultado de 10,32 h dentro do limite dado pela norma. A blenda BFB 50/50 obteve a melhor conversão reacional (92,69 %).

Para adequação do teor de éster duas estratégias podem ser utilizadas: 1ª) aumento do tempo reacional e 2ª) processo de transesterificação executado em duas etapas. Para o aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel, a estratégia de inclusão de antioxidantes na etapa final do processamento pode ser utilizada.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (Processos 406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, FINEP e FUNCAP (Processo AEP-0128-00220.01.00/17).

6 - Bibliografia

RAMOS, L. P.; Silva, F. R.; MANGRIC, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. Rev. Virtual Quim., v. 3, n. 5, p. 385-405, **2011**.

ANP- Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. Anuário Estatístico 2017.< http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2017/anuario_2017.pdf > Acesso em: abril de **2017**.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Quim. Nova, v.32, n.6, p. 1596-1608, **2009**.

CAMPOS, A. Babaçu Livre. 2006. Disponível em:<http://reporterbrasil.org.br/2006/04/babacu-livre/>, Acesso em 15 mai. **2018**.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (Orbignya sp.) obtido por via etanólica. Quim. Nova, v.30, n.3, p. 600-603, **2007**.

BUMBA, M. A. C.; YAMAMURA, H. Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura: uma alternativa sustentável. **2014**. Disponível em:<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1308-19979-158693.pdf>.Acesso em 15 mai. 2018.

PONTE, F. A. F. Estudo de otimização do processo de obtenção de biodiesel de segunda geração. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2012**.

Determinação da densidade e viscosidade das misturas biodiesel de babaçu/óleo residual

Nelly Vanessa Pérez Rangel (UFC, nellyvanessaperez@gmail.com), Vinícius Sousa Pinheiro (UFC, viniciussouss@gmail.com), Jackson de Queiroz Malveira (NUTEC LARBIO, jackson.malveira@nutec.ce.gov.br), Rosali Barbosa Marques (NUTEC LARBIO, rosalimarquess@gmail.com), Ada Amélia Sanders Lopes (ada@unilab.edu.br), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br)

Palavras Chave: *Massa especifica, viscosidade cinemática, ajuste linear.*

1 - Introdução

O biodiesel é um combustível alternativo para os motores de ignição a compressão, o qual está constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleo vegetal e/ou gordura animal [1].

Um dos benefícios do uso do biodiesel, como combustível, é o fato de que tem o potencial de reduzir o nível de poluentes, e de ser biodegradável. Apresentando também vantagens em comparação ao petrodiesel como, ponto de fulgor mais alto e ser praticamente isento de enxofre. Além disso, melhora notavelmente a lubricidade do diesel quando é usado em misturas [2]. No entanto, o biodiesel tem alguns inconvenientes relacionados a sua aplicabilidade em motores automotivos, como: a natureza higroscópica, afinidade por metais e ligas, degradação tribológica, autoxidação e instabilidade das propriedades do combustível. Assim, as propriedades do biodiesel mais comumente afetadas incluem período de indução, número total de ácidos, teor de água, propriedades de fluxo a frio, viscosidade cinemática e massa específica [3].

A densidade é fortemente influenciada pela temperatura e é considerada um parâmetro efetivo de qualidade do combustível, uma vez que afeta diretamente o desempenho deste, da qualidade da atomização e da combustão. A viscosidade é um fator crucial dos combustíveis líquidos, que pode influenciar a facilidade de ignição do motor, a qualidade da pulverização, o tamanho das partículas, a penetração do jato e a qualidade da mistura combustível-ar [4].

O uso do biodiesel como um combustível alternativo está obtendo cada vez mais aceitação na substituição dos combustíveis fósseis. No presente ano, no Brasil, planejou-se o aumento da porcentagem de biodiesel na mistura diesel-biodiesel para 11%, visando atingir progressivamente 15% no 2023 [5].

Nessa vertente, este estudo teve como objetivo a produção e caracterização do biodiesel de óleo residual (fritura)/óleo de coco babaçu (*Attalea speciosa*) e suas misturas em proporções de 0:100 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20, 100:0, para avaliar as mudanças nos parâmetros massa específica e viscosidade.

2 - Material e Métodos

Reação de transesterificação dos óleos residual e de babaçu.

O óleo de babaçu foi obtido no comércio local da cidade de Teresina-Piauí. O biodiesel foi produzido por transesterificação via rota metílica, utilizando-se a razão molar 1:6 (óleo: álcool). O álcool metílico foi aplicado como agente transesterificante e o KOH como catalisador (1,5% em peso). O processo reacional foi executado em duas etapas, a saber: 1ª) temperatura de 60 ºC (± 5 °C), por 60 minutos, agitação constante, 2ª) adição de uma nova mistura de álcool metílico e KOH (15% das massas iniciais de álcool metílico e KOH), temperatura de 60 ºC (± 5 °C), agitação constante por 30 minutos.

Para a transesterificação do óleo residual foi preciso submetê-lo previamente a um processo de filtração para remover os resíduos, verificou-se que o índice de acidez (IA) era de 1,09 (mg KOH/g). Devido ao baixo valor do IA, o óleo residual foi aplicado diretamente ao processo de transesterificação. Para a reação de transesterificação utilizou-se alcóxido de potássio, sob agitação magnética, a temperatura de 60 °C (± 5 °C), por 1 hora. A razão molar foi de l:6 (óleo residual: álcool metílico). O produto da reação foi transferido para um funil de decantação, para separação das fases e posterior remoção da glicerina.

Processo de lavagem

O processo de lavagem dos biodieseis foi similar para as duas matérias-primas, no qual ao final do período reacional a mistura foi transferida para um funil de decantação, para separação das fases (ésteres metílicos e glicerina). Na sequência, os ésteres metílicos (fase superior) foram submetidos a etapa de lavagem com água destilada (60 °C), utilizando-se a cada lavagem uma massa de água equivalente a 10% da massa de óleo. Este processo foi repetido três vezes. Lavagens adicionais foram conduzidas com água à temperatura ambiente (30 °C), até que o pH da água de lavagem atingisse pH 7,0. A etapa final do processo foi a secagem, empregando-se inicialmente o aquecimento da fase éster (biodiesel) a 90 °C (± 5 °C), por 30 minutos, com agitação constante, e posteriormente a filtração com sulfato de sódio anidro, com o objetivo de remover a umidade remanescente.

Viscosidade cinemática (40 °C)

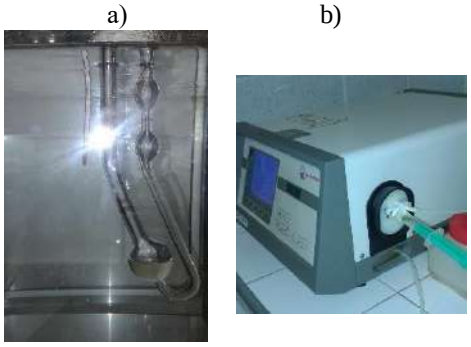
As viscosidades dos biodieseis foram determinadas utilizando-se o método ASTMD445 2001 [6]. O parâmetro foi determinado a temperatura de 40 °C.

Massa específica (20 °C)

Para análise da massa específica utilizou-se um densímetro digital modelo Anton Paar DMA 4500, com precisão de 1,0 x 10^{-5} g/cm^3, conforme o método NBR14065 [7]. As análises de massa específica e viscosidade foram realizadas em triplicata. As proporções das misturas de biodiesel de babaçu/óleo residual foram 0:100 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20, 100:0, respectivamente. O equipamento utilizado para determinação da viscosidade cinemática e massa específica estão apresentados na Figura 1.

Figura 1. a) Viscosímetro capilar, b) Densímetro digital Anton Paar DMA

a) b)

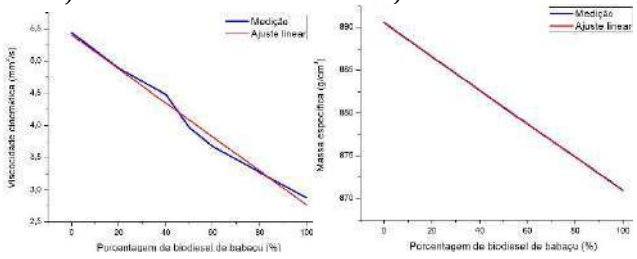


3 - Resultados e Discussão

Os dados experimentais de massa específica (20 °C) e viscosidade cinemática (40 ºC) estão representados na Figura 2, em função da porcentagem do biodiesel de babaçu usado na mistura dos biodieseis. Foi aplicado ajuste linear.

Figura 2. 2.1) Viscosidade cinemática *versus* % de biodiesel de babaçu na mistura; 2.2) Massa específica *versus* % de biodiesel de babaçu na mistura

2.1) 2.2)



Os dados foram ajustados em função da porcentagem do biodiesel de babaçu usado na mistura. Obteve-se para os dados de massa específica valores das medições e do ajuste quase sobrepostos, com um erro padrão de 0,03. Já no ajuste linear da viscosidade cinemática o erro obtido foi de 0,08, o qual ainda representa um acompanhamento fiel dos dados experimentais. A Equação 1 mostra a forma geral obtida para descrição dos dados.

$$Y = Ax + B, \qquad \text{(Equação 1)}$$

Na qual: Y representa o parâmetro de interesse, ora seja massa específica (g/cm^3), ora viscosidade cinemática (mm/s^2); A e B são coeficientes, *x* é fração de biodiesel de babaçu. Os valores destes coeficientes junto com seus respectivos erros e o coeficiente de determinação (R^2) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela1. Coeficientes do ajuste linear

Y	A	Error de A	B	Error de A	R2
Densidade	-0,19597	5,39E-04	890,5119	0,03189	0,99995
Viscocidade	-0,02639	0,00139	5,40579	0,08225	0,98358

4 – Conclusões

Para uma determinada temperatura de medição obteve-se uma variação linear de massa específica e viscosidade cinemática, em relação ao conteúdo de biodiesel de óleo de babaçu nas misturas, o que permite uma análise simples das misturas dos biodiseis de babaçu e óleo residual, para avaliação destas duas propriedades físicas. O ajuste obtido das medições apresentou bons coeficientes de correlação e baixos erros, o que poderá contribuir para futuras predições das propriedades massa específica e viscosidade cinemática, em outros percentuais de mistura.

5 – Agradecimentos

CNPq (406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17) e FINEP pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

[1] Kaul S, Saxena RC, Kumar A, Negi MS, Bhatnagar AK, Goyal HB, et al. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. Fuel Process Technol 2007;88:303–7. doi:10.1016/j.fuproc.2006.10.011.

[2] Ramírez-Verduzco LF, García-Flores BE, Rodríguez-Rodríguez JE, Del Rayo Jaramillo-Jacob A. Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. Fuel 2011;90:1751–61. doi:10.1016/j.fuel.2010.12.032.

[3] Fazal MA, Jakeria MR, Haseeb ASMA, Rubaiee S. Effect of antioxidants on the stability and corrosiveness of palm biodiesel upon exposure of different metals. Energy 2017;135:220–6. doi:10.1016/j.energy.2017.06.128.

[4] Chinnamma M, Bhasker S, Madhav H, Devasia RM, Shashidharan A, Pillai BC, et al. Production of coconut methyl ester (CME) and glycerol from coconut (Cocos nucifera) oil and the functional feasibility of CME as biofuel in diesel engine. Fuel 2015;140:4–9. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.057.

[5] CNPE CNDPE-. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Cons Nac POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE Resolução Nº 16, 2909 2018 n.d.

[6] ASTM International, West Conshohocken P. ASTM D445-01, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity), 2001.

[7] Destilados de petróleo e óleos viscosos — Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. ABNT - Assoc. Bras. Normas Técnicas, 2013, p. 13.

Avaliação do óleo e biodiesel de soja (*Glycine max*) a partir de parâmetros físicos-químicos

Cecília Maia Martins Neta (IFRN, ceciliammneta@gmail.com), José Felipe Gomes de Paiva (IFRN,felipegomespr@gmail.com), Luciana Medeiros Bertini (IFRN, luciana.bertini@ifrn.edu.br), Maria Eduarda Fernandes Mota (IFRN, eduardamota416@gmail.com), Tassio Lessa do Nascimento (UFRN, tassio.lessa@ifrn.edu.br), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br), Maria Aparecida Medeiros Maciel (UFRN, mammaciel@hotmail.com)

Palavras Chave: *Biocombustível, biodiesel, soja*

1 - Introdução

A crise do petróleo, que ocorreu no ano de 1973, devido a fatores político-econômicos fez com que países importadores de produtos fósseis, como o Brasil, fossem afetados. Desde então, visando a substituição gradual desses combustíveis por fontes energéticas renováveis, a classe científica de vários países passou a buscar novas fontes alternativas de energia e consequentemente, o melhoramento de suas tecnologias. Nas últimas décadas, devido a fatores climáticos, econômicos e sociais, as pesquisas por essas fontes vêm acelerando (CANDEIA,2008).

Estudos mostram que a redução da emissão de gases tóxicos e que contribuem para o efeito estufa, como hidrocarbonetos (HCs), CO e gás carbônico (CO_2), particulados de matéria orgânica e óxidos sulfurosos responsáveis pela chuva ácida, são realizadas por meio do uso de biocombustíveis (TEREZO; LANZA, 2017), desse modo investimentos tecno-científicos nesses combustíveis são válidos.

Entre as diversas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, a soja, por ser uma oleaginosa facilmente explorada e cultivada na maior parte do Brasil, devido suas condições edafoclimáticas, é a mais utilizada no país. Segundo Peres e Beldrano (2006) a oleaginosa que possibilitou a inserção de produtos como o girassol e a canola, foi a soja por ser considerada a cultura que abriu o mercado de biocombustíveis baseados em óleos vegetais. Além do que foi citado anteriormente, essa oleaginosa, devido ao seu concreto mercado internacional possibilitou e regeu a implantação do regime de mistura de biodiesel ao diesel no Brasil, já que o país é um grande produtor mundial do grão (REIS; MATEUS; COUTO, 2013; HIRAKURI; LAZZAROTTO; ÁVILA, 2010).

Inúmeras pesquisas dissertam sobre as vantagens e desvantagens referentes ao biodiesel de soja, que vai desde a obtenção dessa oleaginosa, passando pela produção por vários processos químicos (transesterificação, craqueamento etc.), incluindo, também, as propriedades físico-químicas. Assim, o objetivo desse estudo foi caracterizar através de análises químicas, físicas e cromatográficas o biodiesel produzido a partir do óleo da soja.

2 - Material e Métodos

O procedimento experimental foi desenvolvido no Laboratório de Qualidade em Biocombustíveis do Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN), *campus* Apodi. O óleo de soja utilizado na produção do biocombustível foi caracterizado utilizando as normas da American Oil Chemists' Society (AOCS) para teores de acidez, Sabão e Umidade.

A síntese do biodiesel ocorreu por meio da reação de transesterificação proposta por Veloso, Nascimento e Bertini (2018), em que foi utilizado 100 g do óleo (utilizou-se um balão de fundo chato). A amostra foi agitada com o auxílio de uma barra magnética e aquecida até aproximadamente 60 °C. Logo após foi inserido o catalisador, metóxido de potássio, esperou-se o tempo para a ocorrência da reação. Após isso, o produto reacional foi vertido em um funil de separação, para desenvolvimento da etapa de decantação das fases glicerina e éster, Figura 01.

Em seguida, os ésteres passaram pela etapa de lavagem, em que foi utilizada 50 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5 % (v/v). Logo após, 50 mL de uma solução saturada de NaCl, e por fim, 50 mL de água destilada, respectivamente. Após esse procedimento, os ésteres foram secos em estufa e caracterizados.

Figura 1. Produto reacional da síntese do biodiesel de soja.



O biodiesel foi analisado conforme as normas da Resolução ANP 45/2014 para o índice de acidez, teor de éster e teores de glicerídeos.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 1. Observa-se que a amostra de óleo apresentou acidez 0,08 %, em que a AOCS afirma que as amostras de óleos vegetais refinados são consideradas do Tipo 1 (um), com índice de acidez entre 0,00 a 0,2 %. Desta forma, pode ser empregada na reação de transesterificação, pois segundo Knothe (2006), só haveria comprometimento da reação, quando a acidez > 1,0 %, tornando-se inadequado para produzir o biodiesel.

Tabela 1. Caracterização físico-química do óleo de soja.

Parâmetro	Unidade	Metodologia	Resultado
Acidez	%	AOCSCa5-40	0,08
Teor de Sabão	mg/kg	AOCSCc17-95	Ausente
Teor de umidade	mg/kg	AOCS Cc17-90	82

O teor de sabão na amostra não foi detectado, desse modo tivemos um resultado promissor, pois segundo Rinaldi et al. (2007), o teor elevado ocasiona problemas de emulsão do biodiesel/glicerol na reação de transesterificação. Além desta problemática, pode haver consumo da base na transesterificação do óleo, diminuindo o rendimento do processo. Nesse contexto, a amostra avaliada não apresentou

tais problemáticas. O teor de umidade foi de 82 mg/kg, valor abaixo do limite indicado na RANP/2014.

Na tabela 2 estão os resultados das análises físico-químicas do biodiesel de soja.

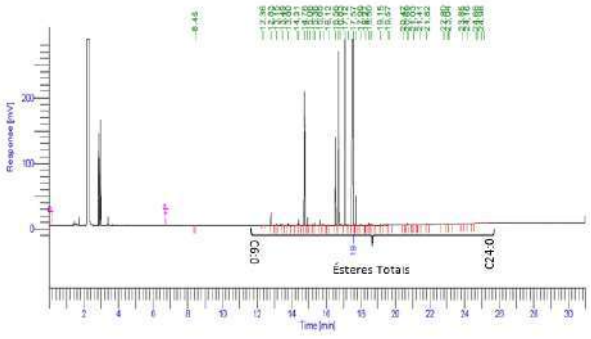
Tabela 2. Caracterização físico-química do biodiesel

Parâmetro	Metodologia	RANP 45/2014	Resultados
Índice de acidez	ASTM 664	máx, 0,50 mgKOH/g	0,26 mg KOH/g
Teor de ésteres	EN 14103	min, 96,5%	98,5 %
Glicerina livre	ASTM 6584	máx, 0,02%	<0,005 %
Glicerina total	ASTM 6584	máx, 0,25%	0,189 %
Monoglicerídeos	ASTM 6584	máx, 0,7%	0,540 %
Diglicerídeos	ASTM 6584	máx, 0,20%	0,154 %
Triglicerídeos	ASTM 6584	máx, 0,20%	0,110 %

O índice de acidez adquire importância devido a presença de AGL ocasionar processo oxidativo do combustível, levando a corrosão, incrustações e formação de depósitos, devido a oxidação das partes internas do motor. O biodiesel apresentou valor abaixo do limite estabelecido.

Na avaliação do teor de ésteres foi obtido valor médio de 98,5 %. Assim, considera-se elevada a conversão, ao superar o limite mínimo estabelecido pela ANP. A Figura 3 apresenta os picos cromatográficos da análise de teor de éster, os quais a partir do C6:0 até o C24:0 foram integrados para determinar a concentração dos ésteres totais.

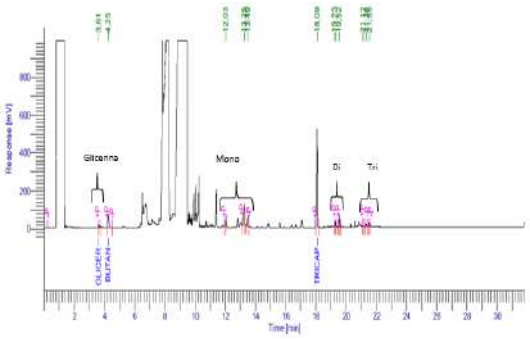
Figura 2. Cromatograma para o teor de éster.



Os resultados para os teores de glicerídeos estão apresentados na Tabela 2. A concentração de glicerina livre foi inferior a 0,005%, valor este que está dentro dos padrões estabelecidos pela ANP. Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (2009) a glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel, indicando que um biodiesel com alto teor de glicerina livre pode estar diretamente relacionado a uma lavagem imperfeita do biodiesel.

Em relação à glicerina total, glicerina combinada, que inclui tanto a glicerina livre como os monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, o valor foi de 0,189%, estando de acordo com a ANP. Este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. No caso dos valores de mono, di e triglicerídeos foram respectivamente, 0,540%, 0,154% e 0,110%. Todos os resultados encontrados no que se refere aos glicerídeos cumprem aos padrões estipulados pela ANP.

Figura 3. Teores de glicerídeos para o biodiesel de soja.



4 – Conclusões

Os parâmetros físico-químicos analisados demostraram que tanto as metodologias propostas pela AOCS, para os óleos vegetais, quanto as normas sugeridas pela ANP, para a especificação do biodiesel final, são válidas para o processo de caracterização dos referidos produtos.

5 – Agradecimentos

IFRN, UFRN e UFC pelo apoio nesse trabalho.

6 - Bibliografia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, RANP 45/2014.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, RANP 798/2019.

CANDEIA, Roberlucia Araújo. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. 2008. Disponível em: file:///C:/Users/Usu%C3%A1rio/Downloads/Tese_Roberlucia_A_Candeia.pdf>. Acesso em: 03 maio 2019

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jügen; RAMOS, Luiz Pereira. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

PERES, J. R. R.; BELDRANO, N. E. M. Oleaginosas para Biodiesel: Situação e potencial. In : Ferreira, J. R.; Cristo, C. M. P. N. (coord.). O futuro da indústria: Biodiesel- coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. p.67-82.

TEREZO, Ailton J.; LANZA, Marcos R. V. Tratamento Eletroquímico de efluente da produção de biodiesel usando um eletrodo do tipo ADE: Ti/IrO2-Nb2O5. 2017. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422018000100017&lang=pt>. Acesso em: 04 maio 2019

REIS, Elton F. dos; MATEUS, Diego L. S.; COUTO, Ródney F. Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. 2013.Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Elton_Reis/publication/262618235_Performance_and_emissions_of_a_diesel_enginegenerator_cycle_under_different_concentrations_of_soybean_biodiesel/links/550634870cf24cee3a055084.pdf>. Acesso em: 04 maio 2019

VELOSO, Dayane Neres; BERTINI, Luciana Medeiros; NASCIMENTO, Tassio Lessa do. Síntese de ésteres metílicos a partir do OGR como uma fonte alternativa de biocombustível. In: 7ª EXPOSIÇÃO CIENTÍFICA, TECNOLÓGICA E CULTURAL (EXPOTEC), 7., 2018, Pau dos Ferros. p. 1 - 10.

Caracterização do biodiesel obtido a partir de oleaginosas do gênero *Citrus*

Michelle da Silva Lira (IFSP - Campus Matão, michelleslira@gmail.com), Amanda Roberta Aires (IFSP - Campus Matão, amandha.aires@gmail.com), Danilo L. Flumignan (IFSP – Campus Matão, flumignan@ifsp.ed.br).

Palavras Chave: *biodiesel, caracterização, controle de qualidade..*

1 - Introdução

Um dos grandes desafios socioambientais para suprir a demanda de energia mundial, sem o comprometimento dos recursos naturais, implica na solução dos problemas decorrentes da queima de combustíveis fósseis. Uma alternativa sustentável são os combustíveis de origem vegetal, utilizados como diesel antes mesmo do diesel de petróleo, (Ramos, 2017).

A determinação na extração e caracterização do óleo das sementes do gênero *Citrus*, segundo os métodos oficiais e descritos em nossos trabalhos anteriores, sugerem grande potencial como biomassa, com percentuais ideais de produção e características apropriadas para o uso e produção em grande escala, como matéria prima de baixo custo para de biodiesel. A ANP (Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) regulamenta por lei, todas as especificações e características para o biodiesel de qualidade, observando suas propriedades físico-química, estabelecidas na Resolução ANP nº 45/2014.

O biodiesel é proveniente de fontes renováveis, além de apresentar melhor qualidade das emissões no processo de combustão. Ao garantir sua qualidade através das especificações, podemos garantir a integridade do motor, possíveis degradações do produto, segurança no transporte, armazenamento manuseio, (Dib, 2010). A designação e padronização da qualidade do biodiesel são definidas por cada país, contudo, a ASTM (American Society of Testing and Materials, norma ASTM D6751) e CEN (Comité Européén de Normation, norma EM 14214) são as mais utilizadas como referência.

No Brasil a Resolução nº16, de 29/10/2018, Decreto nº 9.308, de 15 de março de 2018, autoriza a ANP a fixar o percentual de adição do biodiesel em até 15%, a proporção obrigatória de biodiesel no aumentará gradativamente, até 2023, a mudança começou a partir de junho de 2019, quando o volume passou de 10 para 11%. A estrutura molecular e de seus ésteres determina a qualidade do biodiesel, essas variações no tamanho da cadeia carbônica, quantidade de instaurações, contaminantes derivados da matéria prima, absorção de umidade e processos de degradação oxidativos, são avaliados através dos métodos analíticos, (Lobo, 2009).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a qualidade e propriedades físico-químicas do biodiesel obtido das oleaginosas do gênero *Citrus*.

2 - Material e Métodos

O método utilizado na obtenção do biodiesel (B_1) foi o de transesterificação, no qual um mol de triglicerol reage com três mols de álcool, neste caso o metanol, adicionado diretamente na solução, mediante solução de hidróxido de potássio (Boz, 2015).

$$CH_3OH + {}^{-}OH \leftrightarrow CH^3O^{-} + H_2O$$

O aspecto é um parâmetro que identifica impurezas visíveis a olho nu, como turvação, sedimentos e materiais em suspensão. Foi realizada transferindo uma alíquota de amostra para uma proveta de 1000 mL e utilizando-se de uma luz verificando se a amostra está límpida e livre de impurezas, turva e isenta de impurezas ou turva com impurezas.

Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade NBR 14065 (2013) ASTM D4052 (2011) à 20ºC, medida em um densímetro automático, Rudolph Research Analitical DDM 2911 Automatic Dencity Meter com auxílio de um bulbo injetor, ambientado com a amostra, e subsequente injeção de 2 mL de cada amostra.

Água e sedimentos por titulação Karl Fischer KF Coulometer - 728 Stirrer (Metron) Ultratermostático SL 152 Sollab, ASTM D 2709 a injeção foi feita por massa de aproximadamente 1,00 g, com base nos índices de umidade esperados.

O método de análise adotado pelas normas brasileira e americana é o ASTM D4530, onde o ensaio é realizado em 100% da amostra. O limite máximo para este parâmetro é de 0,050%$_{massa}$ para a norma ASTM e para a RANP 07/08 e 0,3%$_{massa}$ para a EN 14214. Uma pequena massa de amostra foi pesada, (de 0,15 a 1,5 g) em frascos pequenos de 5 ml, no Forno de Resíduo de Carbono Tanaka, modelo ACR – M3 e, onde é submetido a uma temperatura de 500 °C sob atmosfera de gás inerte (N2), como resultado, a amostra é evaporada e queimada, permanecendo uma pequena quantidade de resíduo, que é pesado, determinando assim a porcentagem de resíduo de carbono gerado pela amostra.

Ponto de névoa ponto de névoa (cloud point - CP) que é a temperatura do combustível em um processo de resfriamento, onde se observa formação dos primeiros cristais (método ASTM D2500), e o ponto de fluidez (pour point - PP), que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento sob determinadas condições de teste (método EN ISO 3016), foi utilizado um Analisador de Laboratório – Ponto de Névoa e Fluidez, modelo Tanaka/MPC-102S.

O Teor de éster do biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5%massa, obtido através da comparação da área total dos picos (Figura 1) correspondentes com a área do pico nonadecanoato de metila, utilizado como referência. O ensaio foi executado de acordo com norma oficial europeia EN 14103. Com injeção da amostra líquida em injetor com programação de temperatura e coluna polar (Carbowax, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Nesta análise foi usado um cromatógrafo gasoso (Trace GC Ultra, Marca Thermo Scientific) acoplado a um detector de ionização por chama e a um amostrador automático (modelo Triplus AS3000) e a um computador com software ChromQuest. A amostra de biodiesel foi

preparada através da pesagem de 100 ± 0,1 mg de amostra homogeneizada, em seguida adicionamos aproximadamente 100 mg de éster metílico do ácido nonadecanóico e diluído com 10 mL de tolueno, transferidos a um vial para injeção imediata.

Índice de acidez, acidez através do método Ca 5a 40 (AOSC 2003) onde KOH 0,1 mol L-1 foi titulado até persistir uma coloração rósea por no mínimo 30 segundos, EN 14214 é o EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH.

A estabilidade oxidativa é medida pesando de 3 a 5 g de amostra em um tubo de ensaio, acoplado uma tampa que possui uma entrada de oxigênio (gerado pelo próprio equipamento e levada até amostra por uma mangueira) e saida de gases, está saida é conectada a um vaso que contem água deionizada e sua condutividade é mensurada constantemente, o tubo é colocado ao um bloco que fornece calor, elevando a temperatura da amostra, os produtos voláteis da oxidação da amostra em contato com o oxigênio é levado até o vaso, onde a condutividade é alterada, acusando a oxidação da amostra, em um aparelho da marca Metrohm, modelo Rancimat, na norma EN 14214 e na RANP 07/08.

Índice de iodo é de grande importância na estabilidade oxidava, densidade e de viscosidade dos biodieseis. As normas EN 14214 e RANP 07/08 adotaram o índice de iodo (método analítico EN ISO 1411) para determinar o número de instaurações

Todas as análises de caracterização foram realizadas em triplicata

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na caracterização estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de qualidade do biodiesel de *Citrus* segundo as normas da ANP (45/2014).

Característica	Biodiesel de *Citrus*
Aspecto g cm-^{3}	Límpido e isento de impurezas
Massa específica à 20 ºC	0,87832
Água e sedimentos % volume	0,04
Resíduo de carbono % massa	1,58 x 10^{-3}
Teor de éster, min. % massa	99,4
Índice de acidez mg KOH/g	0,58
Índice de iodo g I_2/100g	118.89
Rancimat à 110 ºC h	6,46
Ponto de nuvem (cloud point - CP) ºC	- 2
Ponto de fluidez (pour point - PP) ºC	- 6

O teor de éster, expresso como uma percentagem em massa, foi calculada utilizando a Equação.

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100/10$$

Onde: Ci = concentração do ácido graxo i, em %; A_i = Área do pico correspondente ao componente i; A_{EI} = Soma da área de todos os picos; W= é a massa, em miligramas, da amostra.

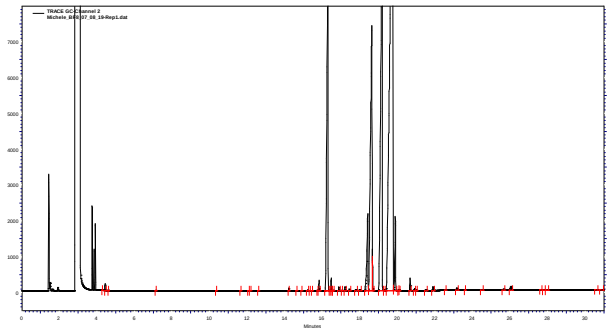


Figura1. Cromatograma dos ésteres metílicos do biodiesel de *Citrus* obtido de acordo com a EN-ISO 14103.

4 – Conclusões

As análises físico-químicas para determinação das características do biodiesel produzido a partir das oleaginosas dos gêneros *Citrus*, sugerem boa qualidade do biodiesel, os resultados estão dentro dos parâmetros e normas vigentes no Brasil. Esta biomassa possui bom potencial para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão. Ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações MCTIC por todo suporte financeiro em nossas pesquisas.

6 - Bibliografia

AMERICAM Society for Testing and Material ASTM D445: informações e documentação: Standart Test Method for Kinematic Viscosity of Transparet and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity): United States: ASTEM, 2011

DIB, F. H.; Produções de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporção de misturas em um Moto-Gerador. Dissertação de (mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ilha Solteira, São Paulo, 2010.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, vol.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D.M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. v. 165, p. 723-730, 2015.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. Revista Virtual de Química, Niterói, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

Extração e caracterização do óleo da borra de café residual, para produção de biodiesel

Amanda Roberta Aires (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, amandha.aires@gmail.com), Claudia R. C. Sgorlon Tinini (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br), Danilo Flumignan (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, flumignan@ifsp.edu.br), Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: *Coffea arábica, Coffea canephora , caracterização físico química, sustentabilidade.*

1 - Introdução

A Associação Industrial e Comercial do Café (AICC) alega que o café é o segundo tipo de bebida mais consumido mundialmente, após a água, em vista disso é possível analisar a quantidade de resíduos que esta matéria prima gera ao planeta, pois apenas a produção brasileira representa em média 33 sacas/hectare plantado no país, o que pode ser considerado 61,7 milhões de sacas produzidas no ano de 2018, (CONAB e CECAFÉ, 2018). A borra de café que é gerada em grandes quantidades diariamente tornou-se um resíduo sem destinação apropriada, entretanto esta possui um alto teor lipídico, cerca de 20% de óleo em toda sua composição (CABRAL, 2010), que de maneira sustentável pode ser reaproveitada e transformada em uma fonte energética com valor agregado, como biocombustíveis (MUSSATO et al, 2011).

O café não é considerado um grão oleaginoso, entretanto há estudos que mostram que as espécies mais consumidas, como *Coffea arábica* e *Coffea canephora* (robusta) apresentam teor de óleo fixo e essencial que ao serem extraídos podem ser aplicados na produção de biodiesel e seus blends BX (TURATTI, 2001).

A partir dos avanços tecnológicos e a necessidade de desenvolver métodos para o reaproveitamento de resíduos sólidos e biomassa, o objetivo deste trabalho foi extrair o óleo de modo convencional com o equipamento soxhlet e caracterizar o ácido graxo obtido da borra de café residual, com o intuito de verificar a qualidade e viabilidade do mesmo, para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A biomassa recolhida tratava-se de um blend de espécies comerciais, predominantemente a *Coffea arábica* e a *Coffea canephora* (robusta), a borra coletada foi seca em estufa Marq Labor® ventilada á 60 °C até que o material estivesse com massa constante, onde pesou-se em balança analítica Bel Engineering Mark M 214ª® a cada 24h, em seguida utilizou-se aproximadamente 50g da amostra, envolta por um cartucho de papel filtro, ao todo foram feitos de quatro a oito cartuchos por período extrativo, conforme a disponibilidade de uso do equipamento em laboratório, adicionou-se 350mL de álcool etílico absoluto P.A (99,8% v/v), como solvente para a extração através do equipamento Soxhlet a 75°C, este sistema encontrava-se refrigerado por um condensador com temperatura próxima de 7°C mantida por um banho ultratermostático alimentado constantemente por água e gelo, extraiu-se por seis horas, após este processo, a mistura foi transferida para um balão e com um rota evaporador que consiste em um banho a 70°C, sob vácuo de 350mmHg através de uma bomba de vácuo Prismatec® recuperou-se o solvente e o ácido graxo foi mantido por 48h em estufa á 65°C, com o intuito da máxima evaporação do solvente. Iniciou-se as caracterizações físico-químicas do óleo, rendimento, índices de umidade por titulação Karl Fischer KF Coulometer – 788 Stirrer®, injetou-se uma massa de aproximadamente 1,01g e fez-se a leitura, acidez através dos parâmetros da American Oil Chemists' Society (AOSC), do método Ca 5ª 40 (AOSC, 2003) em que a solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} foi titulado até a mudança de coloração, entretanto, por ser um óleo escuro acompanhou-se o ponto de viragem da fenolftaleína com o auxílio de fitas de pH, a densidade foi realizada no equipamento Rudolph Reserach Analitical DDM 2911 Automatic Dencity Meter® injetando 3 mL da amostra, iodo pelo método Cd 1-25 (AOSC, 1990), índice de refração Cs 7 25 (AOSC, 1993) utilizando um Refratômetro de Abbé Quimis® e banho Ultra termostático SL 152 Solab® á 40°C, algumas das soluções foram preparadas e padronizadas conforme a AOSC, outras encontravam-se comercialmente prontas para o uso, as análises foram realizadas em triplicata para maior confiabilidade de dados. Para determinar o perfil composicional do óleo realizou-se uma cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC) Shimatsu®GC2010, segundo a norma EN ISO 14103.

3 - Resultados e Discussão

A quantidade média de óleo obtida foi de 17,7g para cada 100g de borra de café, semelhante a fração lipídica da soja que é de 20% (HIRAKURI et al, 2018).

O rendimento foi calculado mediante a somatória de todas as extrações realizadas, após a secagem das amostras em estufa para retirada do solvente residual, totalizando 20 processos extrativos ao decorrer deste experimento. Para determinar o índice de umidade, utilizou a tabela do próprio equipamento, fornecida pelo laboratório, resultando em um teor maior que o descrito na mesma, porém, a partir do valor analisado é possível que a amostra encontre-se com resíduo de solvente ou água, com esta avaliação há a possibilidade de ocorrer uma saponificação é maior na reação de transesterificação por catálise básica, além do alto índice de acidez do óleo, com o cromatograma pode-se obter a composição de ácidos graxos e a porcentagem de cada um presentes na amostra, tendo como principais C16:0, C18:0, C18:1n9C, C18:2n6C, C20:0,

estes e os demais resultados encontram-se na Figura 1, e descritos na Tabela 1, apresentados a seguir:

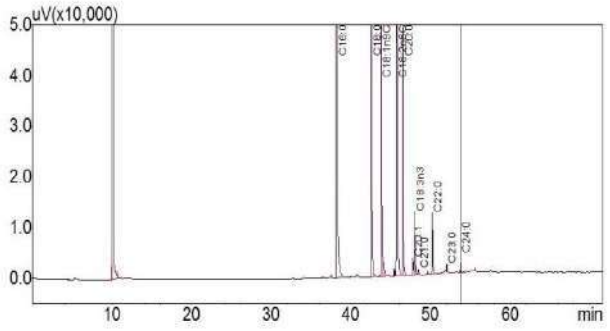


Figura 1. Cromatograma do perfil composicional do óleo extraído da borra de café residual (EN ISO 14103).

Tabela 1. Caracterização físico-química do óleo da borra de café residual.

Análises	Resultados
Rendimento extrativo	18% m/m
Índice de acidez	3,1%
Índice de umidade	1130 ppm
Índice de Iodo	166,117 mg KOH
Índice de refração	1,8775
Densidade relativa	0,9338 g cm^{-3}
Coloração	Castanho escuro

4 – Conclusões

Averiguou-se que o óleo obtido possui boas propriedades para a produção de biodiesel. Observando os parâmetros de acidez e umidade do óleo bruto, sabe-se que este deverá passar por pré-tratamentos como degomagem e controle de acidez, antes da reação de transesterificação por catálise básica, ou também pode-se optar pela alternativa das rotas ácidas e de hidroesterificação, que é utilizada para óleos de alta acidez, para uma melhor obtenção de ácidos graxos livres através de alta pressão e temperatura acima de 200°C, modificando as cadeias carbônicas dos compostos presentes no óleo atual.

5 – Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) - Campus Matão, onde o trabalho foi realizado, a colaboração do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) e Ministério da Educação (MEC) pelo fomento do projeto.

6 - Bibliografia

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Biocombustíveis Regulação do Biodiesel – Especificação e Controle de Qualidade. (2017)

AOSC. 1990. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistis' Society. Champaign.

AOSC. 1993. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistis' Society. Champaign.

AOSC. 2003. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistis' Society. Champaign.

CABRAL, M. S.; MORIS, V. A. S. Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos. XXX Encontro Nacional de Engenaria de Produção. São Carlos, SP, 2010.

CECAFÉ – CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL. Produção, 2017/2018.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Avaliação da Safra Agrícola Cafeeira, 2017/2018.

EN ISO 14103. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contentes.

HIRAKURI, M. H.; LORINI, I.; FRANÇA-NETO, J. B.; KRZIZANOWSKI, F. C.; HENNING, F. A.; MANDARINO, J. M. G.; OLIVEIRA, M. A. de; BENASSI, V. T. Análise dos aspectos econômicos sobre a qualidade de grãos de soja no Brasil. Embrapa Soja, v. 145, p.9 – 11, Londrina – PR, 2018.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; & TEIXEIRA, J. A. 2011. Production Composition and Application of Coffe ans Its Industrial Residues. Food and Bioprocess Technology, 4 (5), p. 661 – 672.

TURATTI, J. M. Extração e caracterização de oleo de café. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2, Vitória, Simpósio. p.1533-1539. 2001.

Produção e caracterização de biodiesel do óleo da borra residual de café

Amanda Roberta Aires (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, amandha.aires@gmail.com), Claudia Regina Cançado Sgorlon Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br), Danilo Flumignan (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, flumignan@ifsp.edu.br), Letícia Karen dos Santos (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química, leticiaksantos@yahoo.com), Michelle da Silva Lira (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, michelleslira@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br).

Palavras Chave: *Éster, aproveitamento de resíduos, hidroesterificação, borra de café.*

1 - Introdução

O desenvolvimento de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis é uma opção econômica, sustentável e segura para substituir o uso combustíveis fósseis, diminuindo as emissões de gases que causam o efeito estufa e com um ciclo de produção com menos prejuízos ao meio ambiente para gerações futuras. O biodiesel é composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, pode ser produzido a partir da reação de transesterificação, de uma numerosa quantidade matérias primas como óleos vegetais, gorduras animais e resíduos (Gomes et al, 2018).

A transesterificação básica de biodiesel é um processo no qual os triacilglicerídeos (TAG), que estão presentes no óleo, reagem com o álcool de cadeia curta e com o catalisador básico, que auxilia na diminuição do tempo de reação (Alegria et al, 2014). A hidroesterificação é a mais moderna alternativa para produção de biodiesel, reação química que ocorre entre uma gordura ou um óleo com água, resultando como produtos, na primeira etapa, ácidos graxos livres, água e glicerina pura, a acidez do produto final aumenta significativamente. A esterificação ocorre na presença de um álcool neutralizando a acidez da primeira etapa, catalisada por ácidos de Lewis, utilizando catalizadores básicos, ácidos ou enzimas.

A escolha das variedades deve levar em consideração fatores importantes como potencial produtivo bem como resistência a doenças e pragas. As espécies de café *Coffea arábica* e *Coffea canéfora* contém TAGs com teor de óleo fixo e essencial que ao serem extraídos da borra de café (pó do café coado) resultam em matéria prima para produção de biodiesel. O pó residual descartado ou usado para compostagem, a borra de café, possui um alto teor lipídico em sua composição, cerca de até 20% (Cabral, 2010) quando comparado com o da soja, 20% (Hirakuri et al, 2018). Por se tratar de um resíduo, a borra contribui com o meio ambiente, diminuindo o desmatamento para se fazer novas plantações, além do baixo custo de aquisição do produto.

O objetivo deste trabalho foi comparar o biodiesel oriundo do óleo bruto da borra de café com o biodiesel do óleo da borra de café hidroesterificado, a fim de estimar as características dos procedimentos de transesterificação básica e ácida e a esterificação dos mesmos.

2 - Material e Métodos

Para este trabalho foi realizado um experimento a partir de uma tabela de planejamento e otimização para os processos de obtenção do biodiesel. A primeira etapa é a extração do óleo da borra de café do modo convencional com equipamento Soxhlet Extraction Unit Care Lab®, semiautomático, e álcool etílico absoluto P.A (99,8% v/v), como solvente. Foram realizados todos os procedimentos para recuperação do solvente e secagem do óleo, além das análises físico-químicas para sua caracterização.

A seguir foi realizado o processo de hidroesterificação, em parceria com a Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho " Instituto de Química de Araraquara (IQ). Para tanto foi utilizado 100,17 g de óleo da borra do café bruto, sem pré-tratamento, e 250,08 g de água destilada, transferindo os líquidos para o equipamento Reator Hidrotérmico de alta pressão e alta temperatura, ALPHA TEC®, Modelo FL-AMES340 (Figura 1). Com o auxílio de uma chave "L" todos os parafusos foram apertados garantindo a segurança e vedação, ajustando a temperatura a cada 5°C até atingir 250°C. O processo foi de 3 h, com aferição constante da pressão, através de um manômetro, indicando que o óleo utilizado estivesse livre de solvente residual da extração.

Para a reação de transesterificação básica (B1) foi adicionado 5 mL o óleo de café, bruto em um balão de 100 mL, 15 mL de álcool metílico PA (MeOH), como catalisador 2 g de hidróxido de sódio PA (NaOH). O sistema foi colocado no equipamento Incubadora Shaker Nova Tecnica®, com agitação orbital, a 200 rpm e 60°C, por 60 minutos. Após o tempo de reação e refrigeração ambiente, a mistura foi transferida para um funil de separação de 250 mL aguardando um período de 24 h, separando a fase inferior que contém o biodiesel.

Na transesterificação ácida (B2) foi utilizado 5 mL de óleo da borra de café, 15 mL MeOH e 2 mL de ácido sulfúrico PA (H_2SO_4), introduzidos no Shaker, e as mesmas condições de B1. Para a esterificação (B3) em um balão de 100 mL, acrescentamos 5 mL do óleo hidroesterificado, 1 mL de H_2SO_4 e 15mL de metanol, inseridos no Shaker nos mesmos parâmetros que B1 e B2, a mistura obtida foi transferida para um tubo Falcon com 5mL de água destilada, colocados na Centrífuga de Bancada para laboratório Solab®, por 20 minutos, a 9000 rpm e 30°C, foram realizadas três etapas consecutivas de centrifugação.

Para as lavagens de B1, B2 e B3 foram adicionados 10 mL de água a 40°C, diminuindo a acidez e impurezas da reação, a primeira lavagem com água destilada, utilizando uma solução básica de NaOH 0,5 mol L^{-1}, para a segunda lavagem, e a terceira com uma solução 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4.

As análises de acidez foram feitas baseadas nos parâmetros da American Oil Chemists' Society (AOSC),

com o método Ca 5ª 40 (AOSC, 2003). A densidade foi determinada com o equipamento densímetro automático, Rudolph Reserach Analitical DDM 2911 Automatic Dencity Meter®, com auxílio de uma seringa injetora, ambientado com a amostra, e subsequente injeção de 2 mL de cada amostra. A análise do índice de iodo foi efetuada de acordo com o método Cd 1-25 (AOSC, 1990).

Todas as análises foram feitas em triplicatas para garantir melhores resultados qualitativos e quantitativos dos experimentos.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados da Tabela 1 demostram a comparação dos biodieseis produzidos de acordo com o tipo de ácido graxo utilizado na reação.

A amostra B1 trata-se do biodiesel produzido da reação de transesterificação básica, em que formou emulsões e saponificação durante o processo de lavagem, impossibilitando a medição de densidade.

A análise B2 consiste na transesterificação ácida, apresentou alta acidez, e uma densidade próxima ao do biodiesel de soja (Mendow et al, 2011).

Na amostra B3 utilizou-se o óleo hidroesterificado como ácido graxo livre, que apresentou resultados de densidade como o anterior, mas uma elevada acidez oriunda do processo.



Figura 1. Reator Hidrotérmico de alta pressão e alta temperatura, ALPHA TEC®, Modelo FL-AMES340 de óleos e gorduras (IQ UNESP – Araraquara)

Tabela 1. Comparação entre as análises e características do biodiesel a partir do óleo de café residual comum e hidroesterificado.

Amostra	Tipo de óleo de café	Catálise	Acidez	Densidade (g cm^{-3})
B1	comum	básica	8,3%	---
B2	comum	ácida	2,6%	0,8930
B3	Hidro*	ácida	1,2%	0,8991

*Hidroesterificado.

As lavagens com soluções alcalinas concentradas em todas as amostras diminuíram a acidez dos biocombustíveis produzidos.

4 - Conclusão

O biodiesel do óleo da borra residual de café e do mesmo após hidroesterificação apresentaram acidez e densidade adequadas quando produzidos por catálise ácida (acidez <1%). No entanto, o biodiesel oriundo da catálise básica do óleo de café resultou em acidez muito alta (8,3%).

5 – Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) - Campus Matão, onde o trabalho foi realizado, ao Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química (IQ), a colaboração do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) e Ministério da Educação (MEC) pelo fomento do projeto.

6 - Bibliografia

ALEGRIA, A. ARRIBA, M. J. R. CUELLAR, J. APPL CATAL, B. Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst **2014,** 160, 743-756.

AOSC. 1990. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistis' Society. Champaign **1990**.

AOSC. 2003. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistis' Society. Champaign **2003**.

CABRAL, M. S.; MORIS, V. A. S. Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. São Carlos, **2010**.

GOMES, J.; ESPINDOLA, J.; LEONARDI, A. A evolução da produção de biodiesel no Brasil a partir das mudanças do Programa Nacional de produção e uso do biodiesel. Tese (doutorado em Engenharia Agroindustrial Agroquímica), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul, **2018**.

HIRAKURI, M. H.; LORINI, I.; FRANÇA-NETO, J. B.; KRZIZANOWSKI, F. C.; HENNING, F. A.; MANDARINO, J. M. G.; OLIVEIRA, M. A. de; BENASSI, V. T. Análise dos aspectos econômicos sobre a qualidade de grãos de soja no Brasil. Embrapa Soja, Londrina - PR **2018**, 145, 9-11.

MENDOW, G. VEIZAGA, N.S. SÁNCHEZ, B.S. QUERINI, C.A.: "Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol", Bioresource Technology **2011**, 10407-10413.

Seletividade e simulação através de modelos matemáticos para transposição de escala na obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos em cromatografia líquida semipreparativa de alta eficiência

Renato Carneiro de Carvalho (UFRJ, rc-carvalho@hotmail.com.br), Daniel Fernandes Coelho (UFRJ, danielfernandes@eq.ufrj.br), Renan de Oliveira Muniz (UFRJ, rendo.muniz@gmail.com), Rafael Cavalcante dos Santos (UFRJ, rafaelcavalcante.santos@hotmail.com), Cristiane Gimenes de Souza (UFRJ, cristianegimenes@yahoo.com.br), Débora França de Andrade (UFRJ, debora.franca.andrade@gmail.com), Fernanda Veronesi Marinho Pontes (UFRJ, veronesi@iq.ufrj.br), José Luiz Mazzei (FIOCRUZ, mazzei@pq.cnpq.br), Luiz Antonio d'Avila (UFRJ, davila@eq.ufrj.br)

Palavras Chave: *Ésteres metílicos de ácidos graxos, CLAE, transposição de escala.*

1 - Introdução

O biodiesel é composto por ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) advindos, principalmente, da reação de transesterificação de óleos vegetais por meio de catálise homogênea (básica ou ácida), heterogênea ou por catalisadores enzimáticos (Miranda *et al*. (2016).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece, por meio da resolução Nº 45/2014, os parâmetros de qualidade do biodiesel, incluindo o teor mínimo permitido de FAME e estabelecendo a técnica de cromatografia gasosa (CG) no método padrão para a determinação desses teores. Dessa forma, materiais puros (padrões) de tais ésteres são necessários a fim de identificar e quantificar essas substâncias pelos métodos analíticos.

Nesse contexto, sabe-se que o isolamento de padrões de classes e/ou constituintes é uma etapa de grande importância no desenvolvimento de análise e/ou controle de qualidade de produtos de origem natural (Mazzei e d'Avila, 2003).

O objetivo do presente trabalho foi estudar condições de seletividade na separação dos FAME majoritários no biodiesel, isto é, C18:0 (estearato de metila), C18:1 (oleato de metila), C18:2 (linoleato de metila) e C18:3 (linolenato de metila), aplicando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Além disso, foram realizadas simulações dos perfis cromatográficos, por modelos matemáticos, no planejamento da transposição de escala a semipreparativa a partir dos dados obtidos em escala analítica.

2 - Material e Métodos

O biodiesel metílico foi sintetizado a partir da metodologia descrita por Miranda *et al*. (2016) utilizando 4 diferentes matérias graxas: óleo de soja, canola, milho e sebo bovino.

Os FAME foram obtidos a partir dos biodieseis sintetizados por meio da metodologia de extração em fase sólida (EFS) desenvolvida por Muniz *et al.* (2019).

As separações cromatográficas foram realizadas em um equipamento da Thermo Scientific, modelo UHPLC Ultimate 3000, composto por uma bomba quaternária, modelo Dionex Ultimate 3000, um detector por índice de refração modelo Shodex RI-101 e um injetor automático, modelo WPS-3000 com alça de amostragem ("*loop*") de 250 µL. Foi utilizada uma coluna Thermo Scientific AcclaimTM (250 × 4,6 mm × 5 µm, 120 Å) com fase octadecilsilano. A fase móvel utilizada foi composta por acetonitrila (ACN, Biograde, grau cromatográfico) (A), previamente sonicada por 30 min, e água purificada em Milli-Q (B), variando o percentual de 0% a 7%em volume de B. As separações foram a 40 °C (temperatura do forno de coluna), em programação isocrática a vazão de 1 mL/min. As amostras foram diluídas a 3% em volume na mesma composição da fase móvel, filtradas em membrana de PTFE (0,45 µm, Millipore) e injetadas (10 µL) em triplicata.

A partir dos cromatogramas foram determinados valores dos parâmetros de retenção e de eficiência de separação dos FAME de cada ácido C18. Um cromatograma em escala semipreparativa foi simulado, utilizando equações de modelos de momentos estatísticos, aplicando uma planilha eletrônica do software Microsoft Excel-2010 para planejamento da transposição de escala.

3 - Resultados e Discussão

Na análise cromatográfica dos FAMEs em 100% ACN, obteve-se boa separação dos 4 componentes (Figura 1). Contudo para a produção de padrões via CLAE semipreparativa ou preparativa, a recuperação é mais importante que o tempo da corrida cromatográfica.

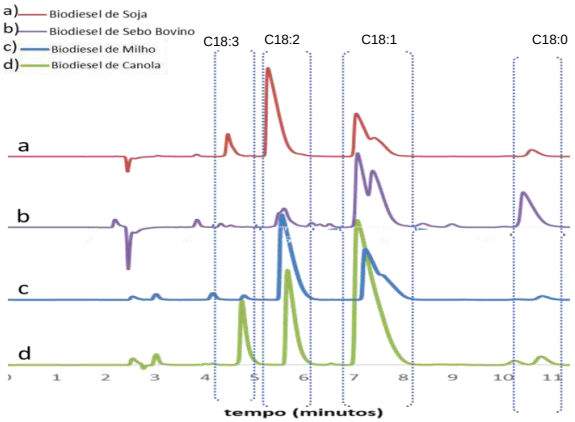


Figura 1. Cromatogramas, obtidos por CLAE em modo isocrático (100% ACN), dos biodieseis de sebo bovino (a), soja (b), canola (c) e milho (d).

A partir da Figura 1 é possível observar que, as proporções de intensidade entre os derivados de C18:0,

C18:1, C18:2 e C18:3 são diferentes nos quatro biodieseis estudados devido às diferentes composições de ácidos graxos nas matérias primas.

Foi feito um estudo para melhorar a separação dos FAME aumentando a retenção pela diminuição da força de eluição, adicionando água à fase móvel. Em um teste de solubilidade entre biodiesel e a mistura ACN:água, constatou-se a completa solubilidade com até 7% volumétrica de água na mistura. Na Figura 2 apresentamos os cromatogramas sobrepostos para os FAMEs do biodiesel de soja para análises sucessivas em diferentes percentuais de água na fase móvel.

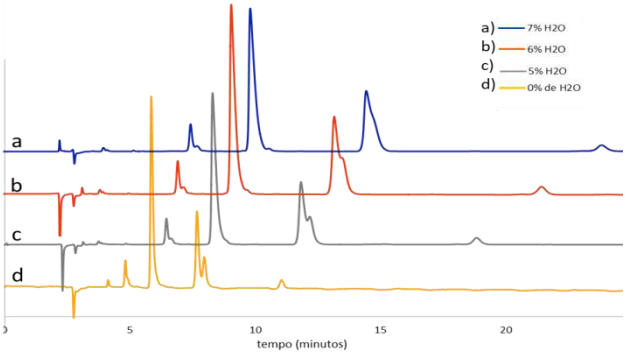


Figura 2. Cromatogramas, obtidos por CLAE em modo isocrático, do biodiesel de soja em diferentes composições de fase móvel: (a) 7% de água, (b), 6% de água, (c) 5% de água, e (d) 100% ACN.

Percebe-se na Figura 2 que os tempos de retenção de todos FAME aumentaram com o aumento do percentual de água na fase móvel, levando ao aumento de resolução entre os ésteres (C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3) de interesse.

Utilizando as especificações da coluna analítica e os parâmetros de área e tempo de retenção dos picos e de largura de pico a meia altura foram feitas simulações de cromatogramas a partir do trabalho de Costa (2004), utilizando o modelo de momento estatístico de Stenberg: na condição analítica, para avaliação da adequação do modelo, e em uma coluna semipreparativa (250 × 21,2 mm × 12 µm). A Figura 3 ilustra os cromatogramas obtidos.

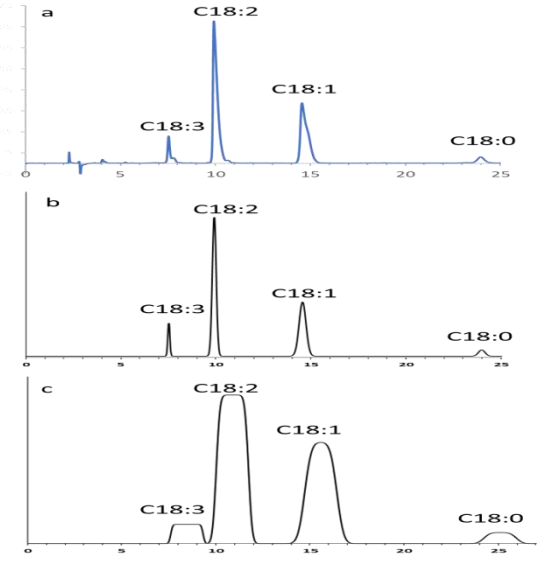


Figura 3. (a) Cromatograma experimental do FAME de soja com fase móvel 7% de água; (b) cromatograma simulado em escala analítica, e (c) cromatograma simulado em escala semipreparativa com sobrecarga de volume na condição de *touching bands*.

O cromatograma experimental (Figura 3a) apresenta leve assimetria em alguns picos pela baixa resolução entre os ésteres de mesmo número de carbono equivalente (ECN), como por exemplo C16:0 e C18:1. Mesmo assim, o modelo de Stenberg foi capaz de simular bem os dados na escala analítica (Figura 3b). A partir desse modelo, foi possível simular a condição de maior produtividade em uma coluna semipreparativa, com largo volume de injeção (36 mL) na vazão de 21 mL/min, condição de *touching bands*, ou seja, em que dois picos estão o mais próximo possível sem haver sobreposição. Nessas condições obtém-se uma produtividade de 2,16 mL/h de biodiesel de partida, ou ainda 17,28 mL/dia (considerando uma jornada de 8h/dia).

4 – Conclusões

O modelo matemático de momento estatístico consegue simular os dados experimentais, e estimar os parâmetros cromatográficos para a transposição de escala que, a princípio, poderá levar à maior produtividade dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao projeto aprovado no âmbito do edital Chamada MCTIC/CNPq Nº 28/2018 (Processo nº: 407564/2018-7) e pela concessão da bolsa de doutorado do primeiro autor do presente trabalho.

6 - Bibliografia

COSTA, J. L. M. Transposição de escala por modelos na produção de substâncias naturais por cromatografia líquida de alta eficiência, Tese de doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2004**. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/295877047. Acesso em 04 jun. 2019.

MAZZEI, J. L.; D'AVILA, L. A. Chromatographic models as tools for scale-up of isolation of natural products by semi–preparative HPLC. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* **2003**, 26, 177-193.

MIRANDA, J. L.; MOURA, L. C. BOA-BIODIESEL - Obtenção e análise de qualidade. Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, **2016**. 216p.

MUNIZ, R. O.; MARTINS, S. B.; HONÓRIO, G. G.; DA CUNHA, J. N.; DE SOUZA, C. G.; DE ANDRADE, D. F.; PRADELLE, R. N. C.; TURKOVICS, F.; NETO, R. S.; D'AVILA, L. A.; D'ELIA, E. Total glycerol analysis in biodiesel samples using solid phase extraction coupled with enzymatic-spectrophotometric determination. *Analytical Methods* **2019**, 11, 767-773

Produção e caracterização de qualidade do biodiesel produzido a partir da polpa de coco verde

Djordy Bryam Bramé (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão, djordybryam@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br), Lidiane Gaspareto Felippe (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão, lidiane.felippe@ifsp.edu.br) Claudia Regina Cançado Sgorlon Tininis (IFSP - Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br).

Palavras Chave: *Cocos nucifera , co-produto, biodiesel, coco verde..*

1 - Introdução

O Brasil conta com cerca de 280 mil hectares de área plantada de coqueiro (*Cocos nucifera*), tendo produzido em 2010 cerca 1,9 bilhão de unidades de coco verde. Desta imensa quantidade de coco verde produzido/consumido temos que, de 70 a 90% de sua massa corresponde à sua fisiologia fibrosa (Epicarpo, mesocarpo e endocarpo), sendo assim, a água propriamente dita, consumida principalmente nos litorais do Brasil, correspondente a pouco mais de 10 a 30%, isso faz com que boa parte deste material fibroso seja destinado a pilhas gigantescas de coco em aterros sanitários e lixões, causando uma série de problemas ambientais e fitossanitários, uma vez que apresenta tempo de degradação em torno de 8 a 10 anos. Em alguns casos são utilizados para confecção de solados, xaxins, decorativos, cosméticos, dentre outros, porém apresentam-se pouco significativos ainda hoje em relação à quantidade em toneladas deste "resíduo" gerado anualmente ALEGRIA, A. ARRIBA, M. J. R. CUELLAR, J. APPL CATAL, 2012).

O Biodiesel obtido a partir do óleo de coco verde, apesar de mais difícil de se obter (a partir da polpa), apresenta grandes vantagens, tanto ambientais quanto físico-químicas (ALMEIDA, T. M., 2013), sendo possível sua utilização em conjunto ao biodiesel de soja, através de blendas, contribuindo para a redução de parte do resíduo citado anteriormente e ainda atribuindo valor novamente à este coproduto gerado pelo comércio de bebidas BRAMÉ, D. B, 2018).

A produção e utilização do biodiesel hoje como combustível alternativo aos convencionais, de origem fóssil, vêm se tornando cada vez mais evidente no Brasil e no mundo, devido a incentivos governamentais de consumo deste no âmbito nacional, sendo introduzido juntamento ao Diesel em concentrações de aumento gradual ao longo dos anos. Este é apresentado como uma interessante alternativa energética, devido sua grande semelhança ao Diesel convencional (MENDOW, G. VEIZAGA, N.S. SÁNCHEZ, B.S. QUERINI, C.A., 2019).

O biodiesel apresenta pontos bastante positivos em relação ao Diesel e outros nem tanto, como é o caso da sua fácil degradação, na presença de umidade, calor, presença de radicais livres entre outros, porém dos pontos positivos podemos citar sua ótima capacidade de lubrificação dos componentes internos do motor e emissão de menores concentrações de poluentes e ser de origem renovável (RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S, 2011).

O objetivo deste projeto foi a utilização de parte deste resíduo gerado, mais especificamente a polpa do coco e seu óleo, com análises de densidade e estabilidade oxidativa do biodiesel obtido do óleo de coco verde, com intuito de averiguar sua qualidade.

2 - Material e Métodos

As análises foram realizadas nos laboratórios do IFSP – Campus Matão, assim como as extrações, sínteses de demais experimentos. Os cocos utilizados nos experimentos foram de origem residual coletados em pontos locais da cidade de Matão e região.

A transesterificação do óleo de coco verde foi realizada utilizando Álcool Metílico (MeOH) e Hidróxido de Potássio (KOH), separados e lavados de acordo com Resolução ANP (Agência Nacional de Petróleo) nº 734, de 28.6.2018, e da norma ASTM D6751.

As condições da análise de Rancimat foram: tempo de análise 12 horas, temperatura de 110,9 ºC de acordo com o norma EN14112 – 2003 ´para Biodiesel, Modelo 893 Professional Biodiesel Rancimat da marca Metrohm a amostra testada era biodiesel de coco verde, em duplicatas. O software utilizado foi o StabNet 1.0

Outra análise realizada foi a densidade do biodiesel de óleo de coco nas seguintes condições: Temperatura de 20 ºC no aparelho DDM 2911 Automatic Density Meter, marca Rudolph Research Analytical, realizadas em duplicatas.

3 - Resultados e Discussão

Após efetuadas as análises, pode-se notar o tempo de oxidação é de cerca de 6 horas, podendo ser implementada em conjunto com o biodiesel de soja somando em volume de biodiesel produzido, porém com o auxílio de antioxidantes para melhor preservação da qualidade do biodiesel final. Ou seja Podemos utilizar o biodiesel em misturas.

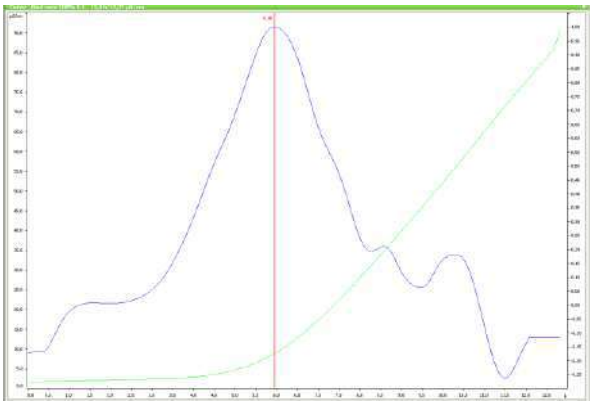


Figura 1. Perfil Rancimat, tempo de oxidação de acordo com o norma EN 14112 – 2003 ´para Biodiesel.

Na Tabela 01 são mostrados os dados relativos a massa específica e densidade do biodiesel 100 produzido a partir do óleo da polpa de coco. Esses resultados quando comparados a literatura se mostram dentro dos resultados esperados.

Tabela 1. Análises de massa específica e densidade do Biodiesel, realizadas em duplicata.

	Biodiesel da polpa de coco (B100)
Massa Específica	75.78%
Densidade	0,87074 g/cm^3

4 - Conclusão

Podemos concluir que o Biodiesel da polpa de coco residual de baixo valor agregado pode ser considerado uma possibilidade promissora perante a agregação de valor de tal matéria prima. Com a possibilidade de adição de antioxidantes pode ser considerada uma interessante fonte alternativa para a cadeia produtiva do biodiesel. Novos estudos estão sendo utilizados para a análise de possibilidades de hidro esterificação na produção de Biodiesel.

5 – Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) - Campus Matão, onde o trabalho foi realizado, ao Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" Instituto de Química (IQ), a colaboração do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) e Ministério da Educação (MEC) pelo fomento do projeto.

6 - Bibliografia

ALEGRIA, A. ARRIBA, M. J. R. CUELLAR, J. APPL CATAL, B. p.160 – 173, 2014.

AOSC. 1990. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistis' Society. Champaign.

AOSC. 2003. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistis' Society. Champaign.

BRAMÉ, D. B; Incorporação de valor à resíduos de coco verde para produção de biodiesel. Congresso de resíduos sólidos e sustentabilidade, **2018.**

IBGE. Produção Agrícola Municipal – 2009. Aracaju/SE, **2011**

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. (BRASIL). Instrução Normativa Nº 49, De 22 De Dezembro De **2006.** Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados. v. 2, p. *Diário Oficial da União*, 26 dez de 2006-Seção 1, **2006.**

ALMEIDA, T. M. Caracterização Química De Bio-Óleo Obtido Da Fibra De Coco Verde. p. 69, **2013.**

MARTINS, C. R.; ALVES, L.; JÚNIOR, J. Produção e EMBRAPA. Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama, **2014.**

CABRAL, M. S.; MORIS, V. A. S. Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos. XXX Encontro Nacional de Engenaria de Produção. São Carlos, SP, 2010.

FOLSTAR, P. "Coffee: Chemistry" - Elsevier Applied Science, p. 203-222, 1985.

HIRAKURI, M. H.; LORINI, I.; FRANÇA-NETO, J. B.; KRZIZANOWSKI, F. C.; HENNING, F. A.; MANDARINO, J. M. G.; OLIVEIRA, M. A. de; BENASSI, V. T. Análise dos aspectos econômicos sobre a qualidade de grãos de soja no Brasil. Embrapa Soja, v. 145, p.9 – 11, Londrina – PR, 2018

MENDOW, G. VEIZAGA, N.S. SÁNCHEZ, B.S. QUERINI, C.A.: "Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol", Bioresource Technology p. 10407–10413, 2019.

OLIVEIRA, L.S. FRANCA, A.S. CAMARGOS, R.R.S. FERRAZ, V.P.: "Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production" – Bioresource Technology, p.3244-3250, 2008.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. Revista Virtual de Química. v.3, no.5, p. 385-405, 2011.

Influência da quantidade de catalisador na transesterificação de óleo de coco e peixe em função da viscosidade

Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, Marlon.valentini@hotmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com.br), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaleti@gmail.com) Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com)

Palavras Chave: *Biocombustível, energia renovável, blendas.*

1 - Introdução

O uso de energia alternativa renovável, como o biodiesel, faz-se imprescindível, objetivando reduzir a dependência de fontes fósseis de energia (Anis e Budiandono, 2019).

O biodiesel, caracterizado como biocombustível, pode ser produzido diretamente a partir de plantas oleaginosas ou indiretamente a partir de resíduos industriais, comerciais, domésticos ou agrícolas, sendo produzido, principalmente, através do processo de transesterificação (Hajjari et al., 2017; Moecke et al., 2016; Yaakob, 2013).

Segundo Yan (2016), a transesterificação, também conhecida como alcoólise, é a reação de um óleo ou gordura com um álcool, tendo como produtos ésteres e glicerol, no qual um catalisador geralmente é empregado para aumentar a taxa de reação e o rendimento.

O processo de transesterificação pode ser realizado em diferentes temperaturas, que variam de acordo com os componentes utilizados e utiliza-se, convencionalmente, metanol e etanol, destacando-se o metanol, devido ao seu baixo custo e suas vantagens físico-químicas (Yan, 2016).

Sabendo-se da importância ambiental do biodiesel, este estudo foi realizado com a variação de substrato, temperatura e quantidade de catalisador, com o intuito de verificar-se a influência na viscosidade do biodiesel obtido.

2 - Metodologia

Produziram-se amostras de biodiesel, as quais foram determinadas por um planejamento fatorial 2^3, onde a temperatura no processo de obtenção do biodiesel, as fontes oleaginosas e a quantidade de catalisador variaram em relação a um ponto central, conforme a Tabela 1:

Tabela 1. Planejamento fatorial das amostras. Fonte: Autores do Trabalho, 2019.

Amostra	Temperatura (° C)	Óleos (%)	Catalisador (g)
1	60	99 peixe e 1 coco	1,5
2	80	99 peixe e 1% coco	1,5
3	60	90 peixe e 10 coco	1,5
4	80	90 peixe e 10 coco	1,5
5	60	99 peixe e 1 coco	2,5
6	80	99 peixe e 1 coco	2,5
7	60	90 peixe e 10 coco	2,5
8	80	90 peixe e 10 coco	2,5
PC	70	95 peixe e 5 coco	2,0

A conversão dos óleos de peixe e coco em biodiesel foi realizada através da transesterificação via rota metílica, devido a maior facilidade de separação do combustível em comparação à rota etílica. Esse processo se deu de acordo com Vieira et al. (2016).

Adicionou-se, inicialmente, em um balão volumétrico (250 mL) conectado a um condensador, 125 mL de óleo e 30 mL de metanol, este contendo o catalizador (KOH) diluído. Misturou-se a solução em banho-maria, com o auxílio de uma chapa de aquecimento com agitador magnético, por uma hora em temperatura pré-determinada. Inseriu-se, ao final desta hora, 2,25 mL de ácido sulfúrico diluído em 15 mL de metanol, com o intuito de neutralizar a base e, então, misturou-se por mais uma hora, obtendo-se uma mistura com o biodiesel.

Após obtida a mistura com biodiesel, a mesma foi filtrada, com o auxílio de um funil e papel filtro, para a retenção de sólidos, em especial o sal formado na reação do ácido sulfúrico com o hidróxido de potássio. Em seguida, o líquido resultante foi aquecido (em temperatura de, aproximadamente, 80° C) e, posteriormente, inserido em um funil de separação tipo bola, onde ficou até a glicerina decantar. Com o intuito de remover impurezas, posteriormente, esse biodiesel foi lavado duas vezes com 100 mL de água destilada. Por fim, foi novamente aquecido, a fim de evaporar-se qualquer resíduo de água. Esse processo foi realizado em triplicata para cada amostra do planejamento fatorial, conforme a Tabela 1. Em posse das amostras de biodiesel, realizaram-se análises de viscosidade cinemática à 40° C (VCC).

Para a determinação da viscosidade utilizou-se um Viscosímetro Saybolt - modelo Q288SR. Fechou-se, inicialmente, um dos orifícios superiores do equipamento com uma rolha, a qual foi fixada e, em seguida, o tubo Saybolt foi preenchido com no mínimo 60 mL de amostra, o qual foi aquecido em banho-maria até a temperatura desejada. Após atingir-se o equilíbrio térmico, a rolha foi removida e cronometrou-se o tempo de escoamento de 60 mL de amostra com o auxílio de um frasco receptor. O tempo de escoamento (em segundos) desse volume de amostra, escoado através do orifício do aparelho, nas condições padronizadas de ensaio, é a viscosidade Saybolt (SSU) na temperatura do equilíbrio térmico (ASTM, 2006).

O procedimento foi repetido em todas as amostras, e, por fim, a partir do SSU encontrado e da Equação 1, obteve-se a viscosidade cinemática à 40° C:

$$VCC = (0{,}224 \times SSU) - (185/SSU) \qquad \text{Equação 1}$$

3 - Resultados e Discussão

Segundo Kanaveli et al. (2017), a viscosidade cinemática é umas das propriedades mais importantes do biodiesel, devido ao efeito no desempenho do motor e nas características de emissão, salientando-se que por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor.

Os valores médios de viscosidade cinemática à 40° C (VCC) obtidos em cada amostra são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2. Viscosidade cinemática das amostras.

Amostra	Viscosidade (mm^2/s)
1	4,17
2	4,87
3	3,66
4	4,53
5	4,17
6	3,58
7	3,84
8	3,47
PC	4,84

Os resultados médios de viscosidade das amostras com menor quantidade de catalisador (1,5g) foi de 4,31 mm^2/s, já as amostras que receberam maior quantidade (2,5g) obtiveram uma média de 3,76 mm^2/s. O ponto central alcançou o maior valor, resultando em, aproximadamente, 4,84 mm^2/s.

4 – Conclusões

A utilização dos óleos de peixe e coco para a produção de biodiesel foram satisfatórias, quando considerados os resultados obtidos de viscosidade cinemática à 40° C, onde todas as amostras se enquadraram na Resolução ANP nº 45. Além disso, pôde-se observar, ainda, que a viscosidade do biodiesel, em média, diminuiu ao utilizar-se maior quantidade de catalisador (2,5g), resultando em um biocombustível com maior eficiência de queima.

5 – Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Federal de Pelotas.

6 - Bibliografia

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **RANP 45 – 2014**. 2014.

American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration-ASTM D 664-11A. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2011.

ANIS, S.; BUDIANDONO, G. N. Investigation of the effects of preheating temperature of biodiesel-diesel fuel blends on spray characteristics and injection pump performances. **Renewable Energy**, v.140, p. 274-280, 2019.

HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.72, p. 445-464, 2017.

KANAVELI, I. P.; ATZEMI, M.; LOIS, E. Predicting the viscosity of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v.199, p.248-263, 2017.

MOECKE, E. H. S.; FELLERA, R.; SANTOS, H. A.; MACHADO, M. M.; CUBAS, A. L. V.; DUTRA, A. R. A.; SANTOS, L. L. V.; SOARES, S. R. Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in artisanal fishing boats: Integrating environmental, economic and social aspects. **Journal of Cleaner Production**, v.135, p.679-688, 2016.

VIEIRA, B. M.; ELICKER, C.; NUNES, C. F. P.; BAIRROS, A. V.; BECKER, E. M.; OLIVEIRA, D. M.; PIVA, E.; FONTOURA, L. A. M.; PEREIRA, C. M. P. The synthesis and characterization of *Butia capitata* seed oil as a FAME feedstock. **Fuel**, v.184, p.533-535, 2016.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.18, p.184-193, 2013.

YAN, Y. Biodiesel. **Encyclopedia of Food Grains (Second Edition)**, v.3, p.245-250, 2016.

Avaliação da viscosidade da blenda de biodiesel de óleo de coco e de peixe

Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com)

Palavras Chave: *Óleo de coco, Óleo de peixe, viscosidade.*

1 - Introdução

No cenário atual, a procura por combustíveis renováveis tem se intensificado, onde o biodiesel aparece como alternativa de uso em relação aos combustíveis derivados de petróleo, contribuindo assim com a diminuição de poluentes na atmosfera (Araújo et al., 2009).

Atualmente o óleo de soja é a matéria-prima mais usada no Brasil para a produção de biodiesel, de acordo com dados da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), a oleaginosa é responsável por 70% a 80% da produção do biocombustível. Em relação a matéria-prima de óleo animal, o sebo bovino corresponde entre 15% e 20% dessa produção (Amaral, 2009).

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídicos, podem ser transformados em biodiesel, algumas dessas espécies são de amendoim, milho, soja, coco, entre outras (Tapanes et al., 2013). Em relação a gordura animal a utilização da gordura do peixe vem sendo uma alternativa a mais para a matriz energética, além dos óleos vegetais para a fabricação de combustíveis renováveis (Martins, 2012).

Baseado em normas existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM), o Brasil tem seus parâmetros definidos pela ANP para monitorar e avaliar a qualidade do biodiesel produzido. Através então de características e/ ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, como ponto de fulgor, teor de água, sedimentos e enxofre, viscosidade, acidez, entre outros (Ramos et al., 2003).

Com isso, o objetivo do presente trabalho foi estudar a produção do biodiesel através da blenda óleo de coco e peixe, assim como analisar seu parâmetro físico-químico, no que se refere à viscosidade cinemática.

2 - Material e Métodos

Para a produção das amostras de biodiesel foi realizado um planejamento fatorial 2^3, onde a temperatura no processo de obtenção do biodiesel, as matérias-primas e a proporção dos óleos da blenda variam, para mais e para menos em relação a um ponto central, do qual foi realizada em triplicata (CUNICO et al., 2008).

Sendo assim, as amostras ficaram ordenadas como: P1e P5 com mesma temperatura de 60 °C e proporção de blenda 1%, P2 e P6 a temperatura 80 °C e blenda 1%, P3 e P7 a 60 °C e blenda 10%, P4 e P8 com 80 °C e blenda de 10% e uma amostra controle a 70 °C e blenda de 50%, como mostra a Tabela 1 a seguir:

Tabela 1: Planejamento fatorial das amostras

Amostra	Temperatura (°C)	Blenda(%)
P1	60	1,0
P2	80	1,0
P3	60	10,0
P4	80	10,0
P5	60	1,0
P6	80	1,0
P7	60	10,0
P8	80	10,0
PC	70	5,0

Os valores em porcentagem para a blenda são o quanto de óleo de coco foi adicionado na mistura do biodiesel e o restante é o óleo de peixe. A temperatura variou de 60° C a 80° C nas amostras e o ponto central (PC) possui 50/50 óleo de coco e de peixe a temperatura de 70° C.

De acordo com Vieira et al (2016), a conversão dos óleos em biodiesel foi realizada através da transesterificação por via metanólica, devido a maior facilidade de separação do combustível em relação a produção em via etanólica.

Para determinação da viscosidade cinemática a 40 °C fechou-se um dos orifícios superiores do equipamento com uma rolha, a qual foi presa por uma corrente. Em seguida o tubo Saybolt foi preenchido com no mínimo 60 mL de uma das amostras, e foi aquecido em banho maria até a temperatura desejada. Atingido o equilíbrio térmico, a rolha foi removida e cronometrou-se o tempo de escoamento de 60 mL de amostra com o auxílio de um frasco receptor de volume desejado. O tempo de escoamento (em segundos) desse volume de amostra, escoado através do orifício do aparelho, nas condições padronizadas de ensaio, é a viscosidade Saybolt (SSU) na temperatura do equilíbrio térmico (ASTM, 2006).

O procedimento foi repetido com todas as amostras, e por fim, a partir do SSU encontrado e da Equação 1 a seguir, é obtido a viscosidade cinemática a 40 °C:

$$Viscosidade\ cinemática = (0{,}224\ x\ SSU) - \frac{185}{SSU} \quad (1)$$

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos após a determinação da viscosidade cinemática (VCC) estão descritos na Tabela 2:

Tabela 2: Viscosidade cinemática (VCC)

	Blenda %	Viscosidade (mm^2/s)
P1	1,0	4,17
P2	1,0	4,88
P3	10,0	3,66
P4	10,0	4,52
P5	1,0	4,17
P6	1,0	3,58
P7	10,0	3,84
P8	10,0	3,47
PC	5,0	4,84

Todos os valores para a viscosidade cinemática das amostras são satisfatórios e adequados a Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, que estabelece uma faixa de 3,0 a 6,0 mm^2 /s para a VCC a 40ºC.

Para os valores em P1, P2, P5 e P6 onde a quantidade de olho de peixe é de 99% obtivemos um valor de viscosidade cinemática de 3,58 mm^2/s até 4,88 mm^2/s, valores considerado baixo, o que demostra que esse tipo de matéria-prima pode ser empregado para a fabricação do biodiesel. Em estudo realizado por (Almeida et al, 2015) onde o mesmo usou 100% de óleo de peixe para a fabricação do biodiesel e teve como resultado para a viscosidade cinemática 4,2 mm^2/ s, valor que atendeu a Norma Europeia EN 14214 (3,5–5 mm^2 /s a 40 ° C).

Em relação ao óleo de coco, mostra-se que por ser uma oleaginosa com uma quantidade elevada de ácido láurico, sua presença nas quantidades de 1, 10 e 50% da blenda só favoreceram a produção do biodiesel. Por esse ser denominado um ácido saturado, com apenas ligações simples entre carbonos, tem uma importância muito grande nas industrias, por ser resistente a oxidação térmica e ter baixa temperatura de fusão (Machado et al., 2006)

No estudo de Araújo et al. (2009), onde obteve e caracterizou o biodiesel a partir do óleo de coco, o mesmo apresentou límpido e satisfatório em relação as normas da ANP para as propriedades analisadas, em questão a viscosidade cinemática com o valor de 2,9 estando dentro dos valores estabelecidos para o biocombustível.

Segundo Christoff. (2006), valores de viscosidade cinemática abaixo do limite estabelecido pela ANP podem levar ao desgaste excessivo no sistema de injeção, problemas no pistão e até mesmo vazamento na bomba do combustível, já valores superior ao determinado pela agência podem acarretar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, além de proporcionar atomização inadequada do combustível, com consequente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e de material particulado para a atmosfera.

A viscosidade cinemática é uma das propriedades mais importante e que influencia na utilização do biodiesel em motores, pois ela controla a etapa inicial da combustão, ou seja, o processo de atomização do combustível nos bicos injetores, cuja eficiência dependerá a potência máxima a ser desenvolvida pelo motor (Ramos et al., 2017).

4 – Conclusões

O biodiesel produzido pela blenda de óleo de coco e óleo de peixe se mostrou promissor, com valores de viscosidade cinemática dentro do estabelecido pela ANP, resultado esse que mostra a eficiência dessas duas matérias-primas para a produção do biocombustível.

5 – Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Federal de Pelotas.

6 - Bibliografia

ALMEIDA, V. F. de.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 152-160, 2015.

AMARAL, D. F; Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. São Paulo: Abiove, 2009.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R; SOUSA, E. M. B. D. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (cocos nucifera L.). Bruto. In: **2nd International Workshop/Advances in Cleaner Production**, 2009.

ASTM. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). **American Society for Testing and Materials**, West Conshohocken, PA (USA), 2006.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias) - Instituto De Engenharia Do Paraná–IEP. Curitiba, 2006.

CUNICO, M. W. M.1; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.;PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorialdesing: a valuablestatistic tool to define experimental parametersapplied in scientificresearch. **Visão Acadêmica**, v.9, n.1, 2008.

MACHADO, G. C; CHAVES, J. B. P; ANTONIASSI, R; Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v.53, n.308, p.463-470, 2006.

MARTINS, G. I; **Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel**. 2012. 52f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. 2012.

RAMOS, L. P; KUCEK, K. T; DOMINGOS, A. K; WILHELM, H. M; **Biodiesel. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 29, 2003.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; CORDEIRO, C. S.; 2017. Biodiesel: Matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. Rev. **Virtual Quimica**, 9(1), 317-369,2017.

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae &Technicae**, v. 1, n. 1, 2013.

VIEIRA, B. M.; ELICKER, C.; NUNES, C. F. P.; BAIRROS, A. V.; BECKER, E. M.; OLIVEIRA, D. M.; PIVA, E.; FONTOURA, L. A. M.; PEREIRA, C. M. P. The synthesis and characterization of Butia capitata seed oil as a FAME feedstock. **Fuel**, v. 184, p. 533-535, 2016.

Influência da blenda de óleo de soja residual e óleo de mamona sobre a viscosidade do biodiesel

Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com)

Palavras Chave: *viscosidade, biodiesel, blenda.*

1 - Introdução

Diante das constantes preocupações ambientais, a produção de biodiesel vem se mostrando uma opção viável como fonte de energia e também como substituto dos combustíveis fósseis, contribuindo para a redução da emissão de gases agravantes do efeito estufa (Abreu et al., 2004).

O emprego de óleo de soja residual como fonte oleaginosa para a produção de biodiesel se tornou uma alternativa positiva levando em conta que pode ser reutilizado ao invés de descartado de forma incorreta no meio ambiente (Castellanelli, 2008). O óleo de mamona também pode ser utilizado para a produção de biocombustível, sendo aproximadamente 11 vezes mais viscoso do que o óleo de soja (Beltão, 2003).

Para a obtenção de biodiesel, é essencial a escolha de uma matéria prima que seja capaz de produzir um biocombustível de qualidade e que se enquadre nos parâmetros exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Dessa forma, tornam-se necessárias a realização de uma série de análises para determinar a qualidade das amostras obtidas experimentalmente.

Dentre as propriedades especificadas pela ANP, pode-se destacar a viscosidade cinemática, que expressa o quanto a substância é resistente ao escoamento sob ação da gravidade (ASTM D445). Além disso, é um parâmetro importante, pois visa a garantia de um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível (Christoff, 2006).

Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi analisar o grau de influência da blenda de óleo de soja residual e óleo de mamona na viscosidade cinemática do biocombustível gerado.

2 - Material e Métodos

A preparação das diferentes amostras de biodiesel foi realizada através de um planejamento fatorial 2^2, conforme demonstrado na Tabela 1. Foram realizadas variações de temperatura durante o processo de produção (de 60 à 80ºC), assim como variações das fontes de oleaginosas, resultando na produção de biodiesel de mamona (2 e 4), de fritura (1 e 3) e blendas de biodiesel preparadas a partir das duas fontes seguindo a proporção de 50% v/v (C1, C2 e C3)(Cunico et al., 2008). Dessa maneira é possível observar o efeito da mistura do óleo de mamona com o óleo residual de fritura como alternativa para produção de biodiesel.

Tabela 1. Planejamento fatorial das amostras.

Amostra	Temperatura utilizada	Óleo(s) utilizado(s)
1	60° C	Fritura
2	60° C	Mamona
3	80° C	Fritura
4	80° C	Mamona
C1	70° C	50% Fritura e 50% Mamona
C2	70° C	50% Fritura e 50% Mamona
C3	70° C	50% Fritura e 50% Mamona

Considerando a maior facilidade de separação do combustível, a execução da reação de transesterificação se deu via metanólica. O processo de conversão dos óleos em biodiesel se deu de acordo com VIEIRA e colaboradores (2016). A partir das amostras produzidas, partiu-se para as análises da viscosidade cinemática.

A viscosidade foi determinada a 40°C e utilizou-se o Viscosímetro Saybolt - modelo Q288SR. Para execução da análise, fechou-se um dos orifícios superiores do equipamento com o auxilio de uma tampa. Logo após, preencheu-se o tubo Saybolt com 60 mL de uma das amostras e em seguida foi aquecido em banho maria até atingir a temperatura esperada. Na sequência removeu-se a tampa e cronometrou-se o tempo de escoamento da amostra. O tempo de escoamento (em segundos) desse volume de amostra, nas condições padronizadas de ensaio, é a viscosidade Saybolt (SSU) na temperatura do equilíbrio térmico (ASTM, 2006).

O procedimento foi repetido com todas as amostras e a partir do SSU foi possível obter a viscosidade cinemática a 40 °C através da Equação 1.

$$Viscosidade\ cinemática = (0{,}224\ x\ SSU) - \frac{18}{SS} \quad (1)$$

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta o valor da viscosidade cinemática a 40 °C (VCC) encontrada para cada uma das amostras.

Tabela 2. Valor da viscosidade de cada amostra.

Amostra	SSU (s)	VCC (mm²/s)
1	44,5	5,81
2	70,1	13,06
3	43,6	5,52
4	68,3	12,59
C1	50,5	7,65
C2	48,4	7,02
C3	49,3	7,29

Os pontos 2 e 4, oriundos do óleo de mamona, apresentaram valores de VCC muito elevados (12,59 e 13,06 mm²/s), acima do valor estabelecido pela resolução da ANP (3-6 mm²/s).

As amostras 1 e 3, provenientes de soja, se encontraram dentro do estabelecido. Para misturas com óleos viscosos, como o óleo de mamona, seria necessária a redução desse valor de VCC para poder ser enquadrado no estabelecido pela resolução. O biodiesel gerado a partir da mistura dos dois óleos (50:50) apresentou em média uma viscosidade de 7,32 mm²/s (C1, C2 e C3), valor acima do exigido, porém aceitável levando em conta que a mistura apresenta quantidade significativa de mamona.

Valores de viscosidade cinemática abaixo do estabelecido pela resolução da ANP são capazes de causar vazamento na bomba de combustível, danos ao pistão e deterioração nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção. Já viscosidades acima do exigido são capazes de fazer com que a bomba de combustível trabalhe mais, forçada e, por consequência, com maior desgaste (Christoff, 2006).

Melo et al. (2016) mostrou em seu estudo a análise da viscosidade de blendas de biodiesel de soja/mamona com as relações de 20, 30, 40 e 50% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, armazenadas durante 120 dias. A viscosidade cinemática das amostras que possuíam 40, 50 e 100% apresentaram valores acima do valor estabelecido pela resolução da ANP (3-6 mm²/s), corroborando com o estudo.

O elevado valor de VCC se torna inevitável visto que a composição do óleo de mamona apresenta alta concentração de ácido ricinoléico, que segundo Jakeria et al. (2014) é responsável pela elevação da viscosidade.

O estudo de Gomes et al. (2010) utilizou uma metodologia de superfície de resposta – RSM, baseada em planejamentos fatoriais e comparando modelos estatísticos para analisar a viscosidade das misturas de biodiesel (mamona e soja). Tanto para o modelo linear quanto para o modelo quadrático, o estudo indica que com o aumento da temperatura ocorre uma redução da viscosidade, e com o aumento da concentração do biodiesel de mamona, a viscosidade tende a aumentar. Sendo assim, nesse estudo somente a mistura de biodiesel de 15% de mamona e 85% de soja à temperatura de 40ºC, se encontrou dentro do valor estabelecido pela ANP. Portanto, seria válido realizar a produção de novas amostras de blendas em estudos futuros, só que desta vez com uma proporção menor de mamona, já que (50:50) não atendeu as exigências.

4 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste estudo, podemos concluir que a blenda (50:50) de óleo de soja residual e de óleo de mamona para produção de biodiesel não atinge a qualidade de viscosidade necessária.

Dessa maneira, a produção de biocombustível através da mistura dos dois óleos, em uma proporção menor de mamona, pode ser considerada uma alternativa para o enquadramento nas especificações de viscosidade exigidas pela ANP.

6 - Bibliografia

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 209, n. 1-2, p. 29-33, 2004.

BELTRÃO, N. E. M. Informações sobre o biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona. **Embrapa Algodão**, 2003.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel obtido através do óleo de fritura usado na cidade de Santa Maria-RS**. 112f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2008.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso:** Guaratuba, litoral paranaense. 83f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias) - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2006.

GOMES, F. M. S.; MATOS, D. B.; CORREIA, B. M. O.; SILVA, G. F.; PAIXÃO, A. E. A. Estudo comparativo de modelos estatísticos para redução da viscosidade em mistura de biodieseis de mamona e soja, usando uma metodologia de superfície de resposta. **Exacta**, v. 8, n. 2, p. 211-218, 2010.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154-163, 2014.

MELO, M. A. R.; SILVA, E. V.; VASCONCELOS, G. C.; VASCONCELOS, E. H. S.; SOUZA, A. G. Qualidade de biodiesel de soja, mamona e blendas durante armazenamento. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 11, n.5, p.143-148, 2016.

VIEIRA, B. M.; ELICKER, C.; NUNES, C. F. P.; BAIRROS, A. V.; BECKER, E. M.; OLIVEIRA, D. M.; PIVA, E.; FONTOURA, L. A. M.; PEREIRA, C. M. P. The synthesis and characterization of Butia capitata seed oil as a FAME feedstock. **Fuel**, v. 184, p. 533-535, 2016.

Influência da blenda de óleo de soja residual e óleo de mamona sobre o índice de iodo do biodiesel

Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com)

Palavras Chave: *índice de iodo, biodiesel, blenda.*

1 - Introdução

Atualmente, devido à preocupação mundial com a redução de gases do efeito estufa, diversos países vêm desenvolvendo energias alternativas que permitam utilizar fontes renováveis. O biodiesel representa uma alternativa viável para atender a demanda energética, substituindo os combustíveis fósseis e consequentemente levando a uma redução da emissão de poluentes (Goldemberg, 2003).

Para a produção de biodiesel, as matérias primas mais frequentemente usadas são os óleos de soja, mamona, girassol entre outros. Os óleos residuais de fritura também podem ser utilizados, visto que o objetivo é obter condições favoráveis para a reação de transesterificação na produção do biocombustível (Melo, 2009).

Em relação à qualidade do biodiesel, o processo de autoxidação é um ponto preocupante. O combustível apresenta compostos insaturados, tornando-o suscetível ao contato com o ar. Devido apresentar um alto teor de ácido ricinoleico, o biodiesel oriundo do óleo de mamona possui uma excelente estabilidade a oxidação (Meneghetti et. al., 2006).

A análise do índice de iodo tem como objetivo representar o grau de insaturação das amostras, visto que a estabilidade oxidativa diminui quanto maior a quantidade de compostos insaturados presentes no biodiesel (Silva et. al. 2010).

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi analisar o grau de influência da blenda de óleo de soja residual e óleo de mamona no índice de iodo do biocombustível gerado.

2 - Material e Métodos

A preparação das diferentes amostras de biodiesel foi realizada através de um planejamento fatorial 2^2, conforme demonstrado na Tabela 1. Foram realizadas variações de temperatura durante o processo de produção (de 60 à 80ºC), assim como variações das fontes de oleaginosas, resultando na produção de biodiesel de mamona (2 e 4), de fritura (1 e 3) e blendas de biodiesel preparadas a partir das duas fontes seguindo a proporção de 50% v/v (C1, C2 e C3)(Cunico et al., 2008). Dessa maneira é possível observar o efeito da mistura do óleo de mamona com o óleo residual de fritura como alternativa para produção de biodiesel.

Tabela 1. Planejamento fatorial das amostras.

Amostra	Temperatura utilizada	Óleo(s) utilizado(s)
1	60° C	Fritura
2	60° C	Mamona
3	80° C	Fritura
4	80° C	Mamona
C1	70° C	50% Fritura e 50% Mamona
C2	70° C	50% Fritura e 50% Mamona
C3	70° C	50% Fritura e 50% Mamona

Considerando a maior facilidade de separação do combustível, a execução da reação de transesterificação se deu via metanólica. O processo de conversão dos óleos em biodiesel se deu de acordo com VIEIRA e colaboradores (2016). Esse processo foi realizado sete vezes, uma para cada amostra do planejamento fatorial. A partir destas amostras, parte-se para as análises do índice de iodo.

Para a determinação do índice de iodo, em um Erlenmeyer, foram adicionados 0,25 g de amostra, 10 mL de ciclohexano e 25 mL da solução de iodo-cloro (segundo Wijis). Em seguida, a mistura foi agitada, coberta e guardada protegida da luz. Após 30 minutos acrescentaram-se 100 mL de água destilada e 10 mL de uma solução de iodeto de potássio a 15%. Com o auxílio de uma proveta, titulou-se a amostra com tiossulfato de sódio (0,1 mol/L) até o aparecimento de uma suave cor amarelada. Neste momento foram adicionados 2 mL de uma solução indicadora de amido 1% e deu-se sequência na titulação até o desaparecimento da cor azulada (ASTM, 1997).

Os valores obtidos durante a titulação são inseridos na Equação 1 e então é possível encontrar o Índice de Iodo da amostra.

$$Índice\ de\ iodo = \frac{(Vb - Va)\ x\ M\ x\ 12{,}69}{P} \qquad (1)$$

Na equação tem-se que "M" é molaridade da solução de tiossulfato de sódio, "Vb" é o volume em mL gasto na titulação do branco, "Va" é o volume em mL gasto na titulação da amostra e "P" é o peso da amostra em gramas.

3 - Resultados e Discussão

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) determina valor limite para a estabilidade à oxidação de no mínimo 8 horas, e essa característica tem relação inversa com o índice de iodo, visto que quanto maior a quantidade de compostos insaturados presentes no biodiesel (maior índice de iodo), menor é a sua estabilidade oxidativa (Silva et al., 2010). Logo, foi adotado o teste de índice de iodo para verificar a estabilidade à oxidação.

A tabela 2 apresenta o valor do índice de iodo encontrado para cada uma das amostras.

Tabela 2. Valor do índice de iodo de cada amostra.

Amostra	Peso (g)	Volume (ml)	I. Iodo(g/100g)
1	0,2493	23	130,8
2	0,2525	30	94,0
3	0,2465	23,7	128,7
4	0,2543	29,3	96,8
C1	0,252	26	114,3
C2	0,2601	26,5	108,3
C3	0,2609	25,8	111,4

No estudo foi utilizado como parâmetro para o índice de iodo o limite exigido pela norma da União Européia (EN 14.214), que é de 120 g/100 g. Sendo assim, as amostras 1 e 3, oriundas do óleo de soja residual, apresentaram valores acima do limite (130,8 e 128,7 g/100 g), enquanto as amostras 2 e 4, obtidas a partir de mamona, se encontraram abaixo do limite (94 e 96,8 g/100 g). Já o biodiesel gerado a partir da mistura dos dois óleos (50:50) apresentou em média um índice de iodo de 111,3 g/100 g, ou seja, valor dentro do limite estabelecido.

No estudo de Silva et al. (2010) foram preparadas blendas de biodiesel de soja/mamona nas proporções de 20, 40, 50, 60, 80% de biodiesel de mamona, com o objetivo de estudar o efeito da adição do biodiesel de mamona e obteve-se que o mesmo apresentou uma elevada estabilidade oxidativa frente ao biodiesel de soja. Portanto, assim como no nosso estudo, podemos observar que esse o resultado indicou que na blenda o óleo de mamona reduziu o valor do índice de iodo do óleo de soja.

Segundo Christoff (2006) é possível obter biodiesel a partir do óleo residual de fritura, porém, o mesmo apresenta baixa estabilidade oxidativa. Esse comportamento é corroborado pelo índice de iodo, que indica o número de insaturações do biocombustível, expressando assim, a tendência do mesmo a sofrer oxidação. Devido a isso, podem ser utilizados antioxidantes sintéticos com o intuito de elevar seu tempo de indução e sua resistência a oxidação.

Melo (2009) observou em seu estudo a estabilidade de indução oxidativa de blendas variando nas proporções de 10, 20 e 30% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja durante o período de 60 dias. As blendas apresentaram maior estabilidade oxidativa do que o biodiesel produzido somente com óleo de soja. Além disso, foi observado que as blendas com maior quantidade de mamona apresentaram maior resistência à oxidação no período de 60 dias. Os resultados apresentados indicam, assim como no presente estudo, que no índice de iodo foi registrado um efeito positivo da adição da mamona.

4 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste estudo, podemos concluir que na blenda (50:50) o óleo de mamona reduziu o valor do índice de iodo do óleo de soja.

Dessa maneira, a produção de biocombustível através da mistura dos dois óleos se mostrou promissora visto que o biodiesel de mamona pode atuar como aditivo antioxidante ao biodiesel de soja.

6 - Bibliografia

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso:** Guaratuba, litoral paranaense. 83f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias) - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2006.

CUNICO, M. W. M.1; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorial desing: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in scientific research. **Visão Acadêmica**, v.9, n.1, 2008.

GOLDEMBERG, J. A modernização do uso de biomassa e conseqüente insersão do bodiesel na matriz energética brasileira. In: **1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto–SP**. 2003.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro.** 95f. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. **Energy & Fuels**, v.20, p.2262–2265, 2006.

SILVA, H. K. T. A.; BURITI, E. F. S.; CARVALHO, F. C.; GONDIM, A. D.; JÚNIOR, V. J. F. Influência do biodiesel de mamona como aditivo antioxidante ao biodiesel de soja. In: **Congresso Brasileiro de Mamona, 4.; Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 1., João Pessoa.** 2010.

VIEIRA, B. M.; ELICKER, C.; NUNES, C. F. P.; BAIRROS, A. V.; BECKER, E. M.; OLIVEIRA, D. M.; PIVA, E.; FONTOURA, L. A. M.; PEREIRA, C. M. P. The synthesis and characterization of Butia capitata seed oil as a FAME feedstock. **Fuel**, v. 184, p. 533-535, 2016.

Análise do índice de acidez da blenda de biodiesel de óleo de coco e peixe

Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com)

Palavras Chave: *Índice de acidez, óleo de peixe, óleo de coco.*

1 - Introdução

Com o passar dos anos, o mundo vem enfrentando uma crise energética, devido ao esgotamento dos recursos naturais e com o agravamento dos problemas ambientais. Tal situação levou a busca por combustíveis alternativos, sustentáveis e que também favoreçam ao meio ambiente (Barnwal et al., 2005).

Um desses combustíveis é o biodiesel, onde a vantagem do seu uso é que sua utilização elimina várias formas de agressão ao meio ambiente, que são inevitáveis com o uso de combustíveis derivados do petróleo, é um biocombustível que reduz a liberação de diversas substâncias prejudiciais na atmosfera, normalmente encontradas no escapamento dos veículos (Plá, 2002).

O óleo de peixe, matéria residual das indústrias ou de cooperativas de pescado, é opção para a produção de biodiesel, considerando a alta produção e baixo custo desta matéria-prima. Essas características peculiares deste óleo torna-o uma alternativa importante para a produção energética (Bery, 2012).

O coqueiro é uma das principais oleaginosas que teve fácil adaptação ao nordeste brasileiro, onde possui um excelente desenvolvimento sob o clima tropical (Almeida, 2010). Segundo Krause et al. (2008) o coco é uma oleaginosa com potencial para fins energéticos, que em seu fruto o conteúdo de óleo é de 55% – 60%, valor esse muito significante para a fabricação do biodiesel.

Um dos parâmetros a ser observado no biocombustível para saber suas características e/ou propriedades é a determinação do índice de acidez (IC), que é bastante importante de ser analisado, pois fornece dados sobre a qualidade do produto e que avalia o estado de conservação do óleo, visto que altos índices podem causar corrosão no tanque de armazenamento, bem como nos motores (ASTM, 2011).

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o índice de acidez da blenda entre o óleo de coco e o óleo de peixe no biocombustível gerado.

2 - Material e Métodos

Para a preparação das amostras de biodiesel foi realizado um planejamento fatorial 2^3, conforme demonstrado na Tabela 1. Durante o processo de transesterificação, a temperatura foi variada de 60 ºC à 80 ºC,e blendas de biodiesel preparadas a partir dos dois óleos com proporção de 1, 10, e 50% (Cunico et al., 2008).

Tabela 1. Planejamento fatorial das amostras.

Amostra	Temperatura (°C)	Blenda(%)
P1	60	1,0
P2	80	1,0
P3	60	10,0
P4	80	10,0
P5	60	1,0
P6	80	1,0
P7	60	10,0
P8	80	10,0
PC	70	5,0

Conforme VIEIRA et al (2016), a conversão dos óleos em biodiesel foi realizada através da transesterificação por via metílica por ter maior facilidade de separação do combustível em relação a produção em via etílica.

A determinação do Índice de acidez (IC) foi realizada da seguinte forma (ASTM, 2011):

Em um Erlenmeyer foi pesada 4 g da amostra, em seguida foram adicionados 25 mL de uma solução 2:1 éter etílico-etanol e duas gotas de fenolftaleína. E então essa mistura foi titulada com uma solução de NaOH (0,01 mol/L) até o aparecimento de cor rósea.

Posteriormente, os valores obtidos foram adicionados na Equação 1, onde: “V” é o volume de titulante utilizado (em mL), “f” é o fator de diluição do titulante (em mol/L) e “P” o peso da amostra (em g). O valor do IC é expresso em mg de NaOH por grama de amostra, e o valor limite estabelecido pela ANP é de 0,5 mg de NaOH/g de amostra.

$$Índice\ de\ acidez = \frac{V\ x\ f\ x\ 6{,}81}{P} \qquad (1)$$

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os índices de acidez encontrada para cada uma das amostras:

Tabela 2. Valor do Índice de acidez de cada amostra.

	Blenda %	Índice de acidez
P1	1,0	0,22
P2	1,0	0,20
P3	10,0	0,19
P4	10,0	0,22
P5	1,0	0,40
P6	1,0	0,22
P7	10,0	0,35
P8	10,0	0,23
PC	5,0	0,21

Os valores do Índice de acidez para as amostras estão satisfatórios e dentro do estabelecido pela Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014 que determina uma concentração de no máximo 0,5 mg de NaOH/g de amostra.

A acidez livre de óleos e gorduras é proveniente da hidrólise parcial dos glicerídeos, sendo sua medida muito importante, pois revela a qualidade da matéria-prima, relacionado com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação do produto (Ribeiro; Seravalli, 2007).

O grau ou Índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de sódio, em mililitros, necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de gordura ou ácidos graxos, até o ponto de equivalência, na presença do indicador fenolftaleína (Gomes, 2008).

No estudo de Lace et al., 2014 para a produção de biodiesel metílico através da reação de transesterificação via catálise básica, utilizando também como matéria-prima o óleo de coco (*Cocos nucifera L)* obteve-se resultado para o IC de 0,77 mg KOH/g, valor esse acima do estabelecido pela ANP. O que confronta os resultados da blenda do óleo de coco e peixe, onde em todas as porcentagens de óleo de coco como 1, 10 e 50% o resultado para esse parâmetro físico-químico foi satisfatório.

Segundo Castro (2009) em estudo realizado com a produção de biodiesel através do óleo de peixe, o autor obteve, valores para o índice de acidez de 0,41 mg (KOH)/g, estando dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Ainda o autor ressalta que esse é um ensaio de extrema importância a fim de evitar a corrosão e garantir a vida útil do motor.

No entanto, um elevado nível de acidez no óleo bruto interfere negativamente no rendimento do processo, sendo que a utilização de catalisadores básicos pelo método convencional (transesterificação alcalina) resulta na formação de sabões, dificultando assim a purificação do produto, tendo que ser realizado então a redução ou remoção desses ácidos graxos livres oriundos da matéria-prima lipídica (Atadashi et al., 2012).

4 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste estudo, podemos concluir que a blenda óleo de coco e óleo de peixe apresentou resultados satisfatórios e o Índice de acidez indicou valores dentro do permitido pela resolução da ANP.

5 – Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Federal de Pelotas.

6 - Bibliografia

ALMEIDA. P. A. **Etanólise do óleo de coco: estudo das variáveis de processo**. 2010. 80 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Alagoas, 2010.

ANP, **Agência de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Resolução NP Nº 45, DE 25.8.2014.

ASTM D 445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity). **Annual Book of ASTM Standards**, v. 05.01, p. 185-193, 2011.

ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A., & SULAIMAN, N. M. N Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, n. 5, p. 3275-3285, 2012.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 9, n. 4, p. 363-378, 2005.

BERY, C. C. Estudo da viabilidade do óleo de vísceras de peixes marinhos (Seriola dumerlii (arabaiana), Thunnus ssp (atum), Scomberomorus cavala (cavala) e Carcharrhinus spp (cação) comercializados em Aracaju-se para a produção de biodiesel. **Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 2, n. 3, p. 297-306, 2012.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel**. Rio de Janeiro. 119p. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

CUNICO, M. W. M.1; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.;PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorialdesing: a valuablestatistic tool to define experimental parametersapplied in scientificresearch. **Visão Acadêmica**, v.9, n.1, 2008.

GOMES, L. F. S.; DE SOUZA, S. N. M.; BARICCATTI, R. A.; Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, n. 1, p. 57-62, 2008.

LACE, V. O.; FRAGA, I. M.; FERNANDEZ, J. R. C.; GONÇALVES, C. R; Obtenção do biodiesel metílico através da t ransesterificação via catálise básica do óleo de coco-da-baía (Cocos nucifera L). **Eclética Química**, v. 39, p. 192-199, 2014.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indicadores Econômicos FEE**, v. 30, n. 2, p. 179-190, 2002.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A.G. **Química de Alimentos** 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher: 2007.

VIEIRA, B. M.; ELICKER, C.; NUNES, C. F. P.; BAIRROS, A. V.; BECKER, E.M.; OLIVEIRA, D. M.; PIVA, E.; FONTOURA, L. A. M.; PEREIRA, C. M. P. The Synthesis and characterization of Butia capitata seed oil as a FAME Feedstock. **FUEL**,v.184, p.533-535, 2016.

.

Avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel metílico derivado do óleo de Cártamo (*Carthamus tinctorius L.*)

Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG, marithiza@hotmail.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@hotmail.com)

Palavras Chave: *Carthamus tinctorius L., biodiesel, estabilidade oxidativa.*

1 - Introdução

O biodiesel representa atualmente uma das principais alternativas aos combustíveis fosseis. A soja é principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil. No entanto, a produção de biodiesel utilizando a essa oleaginosa como matéria prima, apresenta algumas desvantagens. Tais como, o baixo teor de óleo das sementes, cerca de 21% e a baixa produtividade, cerca de 560 kg/ha, o que é consideravelmente inferior a outras oleaginosas (Ramos et al., 2017). Diante disso, os agricultores e produtores de biodiesel estão em busca de matérias-primas alternativas. Uma das oleagionosas que tem ganhando a atenção da comunidade cientifica é o cártamo (*Carthamus tinctorius L.*). Diversas pesquisas tem avaliado a viabilidade de produção de biodiesel a partir dessa oleaginosa (Hamamci et al., 2011).

O cártamo pertence à família Asteraceae, possui um reduzido período de cultivo, suporta temperaturas elevadas e longos períodos de estiagem, diante dessas características apresenta uma boa adaptação ao clima brasileiro, especialmente na região nordeste. Além de apresentar alta produção e boa adaptação ao clima brasileiro.

As sementes do cártamo possui um elevado teor de óleo, que varia de 32 a 40% (Kumar et al., 2017). A colheita é mecanizada e semelhante ao de culturas outras culturas, como soja e milho. O potencial de produção do cártamo pode chegar a 3000 kg/ha, o que é consideravelmente superior ao da soja.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar as características físico-químicas do biodiesel de cártamo e determinar se a matéria-prima é adequada a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Para a reação de transesterificação solubilizou-se 0,30 g de KOH em 8,4 mL de metanol com agitação até completa dissolução do hidróxido de potássio, formando uma solução de metóxido de potássio. Foram adicionados 30 g do óleo de cártamo e a mistura aquecida aquecimento a 60 °C sob agitação, com auxílio de barra magnética. O tempo de reação foi de 2 h. A mistura foi transferida para um funil de separação para que ocorresse a separação de fases. A fase orgânica foi submetida a lavagens com solução de ácido clorídrico 5 %, água destilada e solução brine. A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro. Em seguida a solução foi filtrada para retirar o sulfato de sódio e rota evaporada, obtendo-se o biodiesel de cártamo.

O biodiesel foi submetido aos ensaios de massa específica a 20°C (ABNT NBR 14065), Viscosidade cinemática (ABNT NBR 10441) a 40°C e 100°C, estabilidade oxidativa (EN 14112), cor ASTM (ABNT 14483), determinação dos pontos de névoa e fluidez (ASTM D 2500, ASTM D 97) e a determinação glicerol livre e total, mono-, di- e triglicerídeos (ASTM D6584).

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados das propriedades físico-químicas avaliadas do biodiesel de cártamo. A massa específica do biodiesel apresenta conformidade com os limites estabelecidos na Resolução da ANP N° 45 de 2014 (ANP, 2014). No entanto, a estabilidade oxidativa, apresentou um resultado consideravelmente inferior ao estabelecido pela resolução, devido ao elevado teor de ácidos graxos insaturados presentes no óleo.

Tabela 1. Características Físico-químicas do Biodiesel de cártamo

Característica	***Resultado***	***Limites****
Massa específica (Kg/m^3)	877,52	850-900
Cor ASTM	1,8	-
Ponto de Fluidez (°C)	-8,0	-
Ponto de Nevoa (°C)	-5,0	-
Estabilidade oxidativa, mín (h)	0,26	12
Teor de Éster, mín (%m)	97,8	96,5
Monoacilglicerol, máx (%m)	0,52	0,7
Diacilglicerol, máx (%m)	0,18	0,2
Triacilglicerol, máx (%m)	0,12	0,2
Glicerol Livre (%m)	0,0004	0,02
Glicerol Total, máx (%m)	0,175	0,25

**Limites com base na Resolução da ANP N° 45 de 2014*

Os demais parâmetros avaliados não estão no escopo da resolução, mas são fundamentais para determinar a qualidade do biodiesel. O ponto de névoa e fluidez refletem o comportamento dos combustíveis em baixas temperaturas, ou seja, em regiões de clima frio (Issariyakul; Dalai, 2014). A temperatura em que o combustível começa a formar uma aparência turva é devido à formação de núcleos de cristais parafínicos é conhecida como ponto de névoa. A presença destes cristais causa um aumento da viscosidade do combustível, o que resulta na obstrução dos filtros e injetores de combustível. O ponto de fluidez, por sua vez, representa a temperatura em que o combustível não consegue mais fluir, devido a aglomeração dos cristais parafínicos (Sajjadi; Raman; Arandiyan, 2016). Os pontos de névoa e fluidez da soja, são 0°C e -3,2 °C, respectivamente. Assim, observa-se que os pontos de fluidez e névoa do biodiesel de cártamo são inferiores ao do biodiesel de soja, devido a maior concentração de ácidos graxos insaturados no óleo de cártamo (cerca de 90%) em comparação aos da soja (cerca de 84%) (Sajjadi; Raman; Arandiyan, 2016).

A concentração de glicerol livre, glicerol associado (mono-, di- e triacilglicerídeos) e o glicerol total, assim como o teor de éster apresentam conformidade com os limites estabelecidos pela resolução. O monitoramento da concentração desses compostos permite determinar a qualidade do biodiesel. O teor de glicerol reflete de forma indireta da eficiência do processo de purificação do biodiesel. Por outro lado, a presença de mono-, di- e triacilgliceróis está relacionada com a transesterificação incompleta do óleo com o álcool. Assim, o monitoramento dessas espécies permite não só avaliar a eficiência da conversão da matéria-prima, mas também permite determinar a qualidade do biodiesel. A presença desses contaminantes causam formação de depósitos, o entupimento de bicos injetores e do filtro combustível, o que prejudica a eficiência da combustão (QUADROS et al., 2011).

4 – Conclusões

O biodiesel metílico derivado das sementes de cártamo, apresentou resultados que se enquadram nas especificações exigidas pela ANP. Com exceção da baixa estabilidade oxidativa, a qual foi consideravelmente abaixo do limite determinado pela resolução. No entanto, tal característica pode ser melhorada em mistura com o biodiesel obtido de outras oleaginosas e/ou com a utilização de antioxidantes.

5 – Agradecimentos

UFG, IQ, LAMES, Capes e FUNAPE.

6 - Bibliografia

ANP. *RESOLUÇÃO ANP Nº 45*, **2014**. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>

HAMAMCI, C. et al. *Biodiesel production via transesterification from safflower (Carthamus tinctorius L.) seed oil*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, v. 33, n. 6, p. 512–520, **2011**.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. *Biodiesel from vegetable oils*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 31, p. 446–471, **2014**.

KUMAR, N. et al. *Optimization of safflower oil transesterification using the Taguchi approach*. Petroleum Science, v. 14, n. 4, p. 798–805, **2017**.

QUADROS, D. P. C. DE et al. *Contaminantes em biodiesel e controle de qualidade*. Revista Virtual de Quimica, v. 3, n. 5, p. 376–84, **2011**.

RAMOS, L. P. et al. *Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties*. Revista Virtual de Quimica, v. 9, n. 1, p. 317–369, **2017**.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A *comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 63, p. 62–92, **2016**.

Estudo da fração lipídica da semente de Cártamo (*Carthamus tinctorius L.*) como potencial matéria-prima para produção de biodiesel

Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG, marithiza@hotmail.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@hotmail.com)

Palavras Chave: *Óleos, matéria-prima, ácidos graxos.*

1 - Introdução

No Brasil cerca de 70% de todo o biodiesel produzido é obtido através da soja (ANP, 2019). No entanto, a produção de biodiesel utilizando a soja como matéria-prima apresenta algumas desvantagens, tais como, o baixo teor de óleo das sementes (cerca de 21%), além da baixa produtividade, cerca 560 kg/ha (Ramos et al., 2017). Assim, diversas pesquisa têm buscado avaliar o potencial de outras oleaginosas não convencionais para a produção de biodiesel. Nesse cenário, o cártamo *(Carthamus tinctorius L.)* foi identificado com potencial matéria-prima para a produção de biodiesel (Hamamci et al., 2011).

O cártamo é uma oleaginosa pertencente à família Asteraceae. Possui um ciclo de curto de cultivo (130 - 140 dias) que suporta altas temperaturas e climas semiáridos, além de apresentar alta produção e boa adaptação ao clima brasileiro. O teor de óleo varia de 32 a 40% (Kumar et al., 2017) podendo variar de acordo com os genótipos das sementes. A colheita é mecanizada e semelhante ao de culturas convencionais brasileiras, como soja e milho (Hamamci et al., 2011). Além disso, o cártamo possui potencial de produção de 1000 a 3000 kg de óleo por hectare, o que é consideravelmente superior ao da soja. Oleaginosas que são capazes de fornecer um maior rendimento de óleo são as preferidas para a indústria de biodiesel, uma vez que podem resultar na redução dos custos de produção (Ramos et al., 2017).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a fração lipídica da semente de cártamo como potencial matéria-prima para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

As sementes de cártamo foram trituradas em liquidificador industrial para promover a quebra das cascas. Em seguida, as sementes foram secas em estufa a 80°C por 24 horas. Após secas, as sementes foram submetidas a extração por Soxhlet utilizando hexano como solvente extrator, o tempo de extração foi de 6 horas. O solvente foi removido utilizando o rotaevaporador.

Foram realizados os ensaios de Massa Específica a 20°C (ABNT NBR 14065), viscosidade cinemática (ABNT NBR 10441) a 40°C e 100°C, estabilidade oxidativa (EN 14112), cor ASTM (ABNT 14483) e determinação dos pontos de névoa e fluidez (ASTM D 2500, ASTM D 97), para a caracterização da fração lipídica.

Determinou-se a composição em ácido graxo do óleo através da transesterificação em microescala pelo procedimento de Hartman e Lago (Antoniosi Filho, 1995). A análise da fase de ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada no cromatógrafo gasoso Shimadzu equipado com o espectrômetro de massas. A coluna capilar utilizada foi a DB-WAX de dimensões 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionaria. A programação de temperatura do forno foi iniciada a 80°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min até 250°C, mantido isotérmico por 5 min. O injetor e a interface do detector foram operados a 250°C. O gás de arraste utilizado foi o hélio 5.0, na vazão de 42,5 cm/s. A razão de split foi de 1:30. O modo de ionização foi impacto eletrônico (EI), na configuração scan com monitoramento de fragmentos variando de 20 a 350 massa/carga.

3 - Resultados e Discussão

A extração por Soxhlet do óleo das sementes de cártamo forneceu um conteúdo 29%, sendo superior ao teor de óleo da soja (Issariyakul; Dalai, 2014). A Tabela 1 mostra os resultados dos ensaios físico-químicos realizados para o óleo de cártamo.

O óleo das sementes de cártamo apresenta massa especifica de 0,91 g/cm^3 o que é semelhante a outros óleos vegetais. No entanto, o óleo de cártamo apresenta uma elevada viscosidade quando comparado a outras oleaginosas. A redução da viscosidade é a principal razão pelo qual os ésteres alquilícos (biodiesel) são usados como combustível e não os óleos vegetais puros. O processo de transesterificação dos óleos reduz a viscosidade dos óleos tornando-os adequado para o uso como combustível (Sajjadi; Raman; Arandiyan, 2016). Amostras altamente viscosas também apresentam alta tendência à oxidação, o que é comprovado pela baixa estabilidade oxidativa obtida para o óleo. Tanto a elevada viscosidade quanto a baixa estabilidade oxidativa são um indicativo da predominância de ácidos graxos insaturados no óleo (Yaakob et al., 2014). A presença destes, em contrapartida, resulta na redução do ponto de fluidez e névoa para o óleo, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização do óleo da semente de cártamo.

Ensaio	***Resultado***
Massa específica 20ºC (kg/m^3)	919,19
Cor ASTM	2,0
Viscosidade a 40 °C (mm^2/s)	27,18
Viscosidade a 100 °C (mm^2/s)	6,94
Ponto de Fluidez (°C)	-23,0
Ponto de Névoa (°C)	-14,0
Estabilidade Oxidativa (h)	2,96

Determinar o perfil de ácidos graxos, possibilita prever o tipo de biodiesel que será obtido. O óleo da semente de cártamo apresenta uma predominância de ácidos graxos insaturados, o que corresponde a 84,5% composto de ácidos contendo 18 carbonos (oleico e linoleico), conforme apresentado na Tabela 2. O alto teor de insaturação,

possibilita a redução dos pontos de névoa e fluidez, porém diminui a estabilidade oxidativa do biodiesel que será produzido, conforme observado.

Tabela 2: Composição de ácidos graxo do óleo de cártamo.

Ácido Graxo	***Percentual (%)***
Mirístico (C14:0)	0,20
Palmítico (C16:0)	10,3
Palmitoleico (C16:1)	0,1
Esteárico (C18:0)	4,2
Oleico (C18:1)	**23,7**
Linoleico (C18:2)	**60,8**
Linolênico (C18:3)	0,1
Araquídico (C20:0)	0,6
Total	***100,0***

4 – Conclusões

O óleo das sementes de cártamo apresenta massa especifica semelhante a outros óleos vegetais. No entanto, essa oleaginosas possui um elevado teor de ácidos graxos insaturados, o que resulta na elevada viscosidade e baixa estabilidade oxidativa do óleo.

5 – Agradecimentos

UFG, IQ, LAMES, Capes e FUNAPE.

6 - Bibliografia

ANP. *Matérias-prima (MP) Nacional - ANP*. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwi4tvaY_7LkAhXMIbkGHS54DuMQFjAAegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.anp.gov.br%2Fimages%2FPROD_FORN_BIOCOMBUSTIVEIS%2FBiodiesel%2FProcessamento_de_materias-primas.xlsx&usg=A>.

ANTONIOSI FILHO, N. R. *Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais*. Universidade de São Carlos, **1995**.

HAMAMCI, C. et al. *Biodiesel production via transesterification from safflower (Carthamus tinctorius L.) seed oil*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, v. 33, n. 6, p. 512–520, **2011**.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. *Biodiesel from vegetable oils*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 446–471, **2014**.

KUMAR, N. et al. *Optimization of safflower oil transesterification using the Taguchi approach*. Petroleum Science, v. 14, n. 4, p. 798–805, **2017**.

RAMOS, L. P. et al. *Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties*. Revista Virtual de Quimica, v. 9, n. 1, p. 317–369, **2017**.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. *A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 63, p. 62–92, **2016**.

YAAKOB, Z. et al. *A review on the oxidation stability of biodiesel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 35, p. 136–153, **2014**.

Destilação simulada do óleo diesel e suas misturas BX: um método alternativo a ASTM D86

Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG, marithiza@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@hotmail.com)

Palavras Chave: *Controle de qualidade, combustível, biodiesel.*

1 - Introdução

O Óleo Diesel é o combustível mais consumido no Brasil, o que o torna constantemente alvo de adulteração (Aleme; Corgozinho; Barbeira, 2010).Visando avaliar tal ocorrência, o ensaio de destilação tem sido amplamente empregado para monitorar a qualidade desse e de outros combustíveis (Cunha et al., 2016). O atual método utilizado de destilação (ASTM D86) demanda elevada quantidade de amostra e um demasiado tempo de análise. Assim, a destilação simulada por cromatografia gasosa (SimDis) surge como uma alternativa ao método convencional de destilação (ASTM D86, 2016).

Mesmo já sendo bem estabelecida, a SimDis ainda demanda aperfeiçoamento já que as correlações com a ASTM D86 não têm se demonstrado adequadas (Boczkaj; Przyjazny; Kamiński, 2011). Buscando melhorar a correlação entre a SimDis e a ASTM D86, neste estudo optou-se pelo uso de colunas cromatográficas de reduzido tamanho, diâmetro e espessura da fase estacionária, configurando assim em uma técnica de Cromatografia Gasosa Rápida (Fast-GC) com baixa retenção pela fase estacionária(ZOCCALI; TRANCHIDA; MONDELLO, 2019).

Assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver uma metodologia de destilação simulada por Fast-GC, denominada Fast-SimDis, para a análise de óleo diesel e suas misturas com biodiesel.

2 - Material e Métodos

Foi utilizado uma mistura padrão de n-alcanos (C7 a C40) diluído em Hexano (≥97.0%), para estabelecer a relação entre o tempo de retenção e o ponto de ebulição. O Óleo Diesel Tipo A S10 e o Tipo A S500, bem como o Biodiesel Metílico de Soja, foram cedidos pela distribuidora Condomínio Tescan (Senador Canedo-GO). Foram preparadas misturas BX em teores de 0 a 20% v/v, sendo denominadas consecutivamente de B0, B5, B10, B15 e B20.

Utilizou-se um cromatógrafo a gás SHIMADZU modelo GC-2010 com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID) e coluna apolar NST-SimDis, nas dimensões 10 m de comprimento, 0,10 mm de diâmetro interno e 0,01 µm de espessura de fase estacionária 100% dimetilposiloxano. O volume de injeção de 0,5 µL para análise do padrão de n-alcanos e 0,1 µL para a análise das amostras de Óleo Diesel. O injetor operou a 350 °C, no modo Split, com razão de Split de 1/100. O gás de arraste foi o hidrogênio 5.0 à velocidade linear de 60,6 $cm.s^{-1}$, obtida via pressão constante de 187,1 kPa. A temperatura inicial da coluna foi de 35 °C, com uma rampa de aquecimento de 45°C/min até a temperatura final de 340 °C, mantida por 0,20 minutos. A temperatura do FID foi de 350 °C e os gases de produção da chama foram o hidrogênio 5.0 a 40 mL/min e o ar sintético 4.7 a 400 mL/min, com nitrogênio 5.0 como gás auxiliar a 40 mL/min. Os softwares, LabSolutions (Shimadzu®) foi usado para aquisição e processamento de dados, e o software SimDis LabSolution (Shimadzu®) para obtenção das curvas de destilação.

3 - Resultados e Discussão

As temperaturas de destilação obtidas via metodologia convencional (ASTM D86) foram correlacionadas com as obtidas via Fast-SimDis, para cada percentual de destilação. As correlações entre as metodologias demonstraram-se positiva e linear. Os coeficientes de correlação obtidos variam de 0,9968 a 0,9987 para aplicação em amostras de óleo diesel S10 quanto S500, com teores de biodiesel de 0 a 20% (v/v). Os parâmetros da regressão linear para as misturas BX de óleo diesel S10 quanto S500 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de regressão linear entre as temperaturas de destilação obtidas via ASTM D86-18 e Fast-SimDis para as misturas BX de óleo diesel S10 e S500.

Tipo	BX	Coeficiente angular (a)	Coeficiente linear (b)	Coeficientes de correlação (r)
S10	B0	1,333	-85,578	0,9980
	B5	1,341	-91,270	0,9987
	B10	1,286	-79,417	0,9976
	B15	1,321	-88,934	0,9975
	B20	1,346	-96,572	0,9978
S500	B0	1,250	-62,252	0,9982
	B5	1,264	-68,074	0,9979
	B10	1,271	-70,866	0,9976
	B15	1,281	-72,728	0,9974
	B20	1,298	-77,644	0,9968

A comparação estatística entre os resultados, foi realizada por meio do teste F. Tal teste, utiliza a análise da variância de forma a comparar a precisão entre diferentes conjuntos de dados. O produto da divisão da maior variância pela menor variância, é denominado F calculado. Assim, tal valor é comparado com o F crítico da Tabela de distribuição F de Fisher-Snedecor. Quando o valor de F calculado for menor do que o F crítico, pode-se dizer então que as variâncias não diferem significativamente entre si, o que permite concluir que não há diferença significativa entre as

metodologias. Caso contrário a diferença entre as variâncias é significativa (LEITE, 2002).

Nos percentuais de destilação de 10%, 50% e 95% de destilado, utilizados para o controle de qualidade de óleo Diesel S10 (ANP, 2013), as metodologias ASTM D86 e Fast-SimDis geraram resultados estaticamente equivalentes, em todos os teores de biodiesel avaliados, conforme apresentado na Tabela 2.

Para o óleo diesel S500 e suas misturas BX as metodologias também geram resultados estatisticamente equivalentes, nos percentuais de destilação de 50% e 85% de destilado, utilizados para o controle de qualidade de óleo Diesel S500 (ANP, 2013). Os valores de F calculado para os percentuais de controle de qualidade do óleo diesel S10 e S500 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de F para os percentuais de controle de qualidade de óleo diesel S10 e S500 em diferentes teores de Biodiesel.

Tipo	BX	% Destilado			
		10%	50%	85%	95%
		F calculado			
S10	B0	5,1	6,6	-	6,0
	B5	1,4	1,3	-	0,0
	B10	13,3	5,5	-	10,0
	B15	13,0	3,5	-	0,0
	B20	1,4	4,0	-	8,3
S500	B0	**42,3**	4,0	26,0	3,7
	B5	**22,0**	1,9	0,0	**25,8**
	B10	3,6	2,0	1,0	10,1
	B15	**170,0**	4,0	0,0	**19,5**
	B20	**331,0**	0,0	0,0	5,9
F crítico =19,0					

4 – Conclusões

Assim, é possível concluir que a metodologia Fast-SimDis pode ser aplicada com confiabilidade estatística no controle de qualidade para amostras de óleo Diesel S10 e S500 e suas misturas com Biodiesel em substituição a metodologia convencional ASTM D86-18. O método Fast-SimDis apresenta como grande vantagem a redução do tempo de análise. Enquanto o ensaio via ASTM86-18 demanda 50 minutos a analise via cromatagrafia demanda 6,98 minutos.

5 – Agradecimentos

UFG, IQ, LAMES, Capes e FUNAPE.

6 - Bibliografia

ALEME, H. G.; CORGOZINHO, C. N. C.; BARBEIRA, P. J. S. Diesel oil discrimination by origin and type using physicochemical properties and multivariate analysis. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3151–3156, 2010.

ANP. **Resolução N° 50**, 2013. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013&export=pdf>

ASTM D86. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at**. [s.l: s.n.].

BOCZKAJ, G.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. A new procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 9, p. 3253–3260, 2011.

CUNHA, D. A. et al. NMR in the time domain: A new methodology to detect adulteration of diesel oil with kerosene. **Fuel**, v. 166, p. 79–85, 2016.

ZOCCALI, M.; TRANCHIDA, P. Q.; MONDELLO, L. Fast gas chromatography-mass spectrometry: A review of the last decade. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 444–452, 2019.

Extratos de *Callisthene fasciculata* como antioxidantes para biodiesel

Nicoly Luiza Moreira de Melo (nlmm.nicolyluiza@gmail.com), Pedro Jorge Soares Correa (*pedrojorgecs@gmail.com*), Marcelo Claro de Souza (marcelo.claro.souza@gmail.com), Itânia Pinheiro Soares (Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br)

Palavras Chave: *estabilidade, Vochysiaceae, aditivo*

1 - Introdução

Um dos temas relevantes para qualidade do biodiesel é a garantia da estabilidade oxidativa. Devido a degradações que o biocombustível pode sofrer exposto principalmente, a luz, temperatura e umidade, o biodiesel precisa da adição de um antioxidante para garantir sua estabilidade, de acordo com as exigências determinadas pela Agência Nacional de Petróleo, gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Atualmente, pela Resolução ANP 45/2014 o biodiesel deve apresentar no mínimo 8 horas de estabilidade no ensaio de oxidação, utilizando o Rancimat.
Os antioxidantes disponíveis comercialmente, são na maioria derivados de compostos fenólicos adicionados na razão $mg.kg^{-1}$. A adição de tais produtos também gera custo ao processo. Sendo assim, o tema tem despertado interesse das pesquisas em busca de novos potenciais antioxidantes, e de preferência, que possam ser obtidos de biomassa.

Nesse sentido, uma espécie vegetal que pode ser encontrada no Cerrado brasileiro, aparece como uma interessante biomassa a ser estudada. Espécies de *Vochysiaceae* tem despertado interesse da comunidade científica, sobretudo, por causa de possíveis propriedades medicinais. São ricas em compostos fenólicos, apresentando atividade antioxidante (Neto et al. 2011). Franco et al., 2019 caracterizaram extratos etanólicos de folhas de várias espécies de *Vochysiaceae*, quanto a composição em polifenóis, como flavonóides e taninos condensados, além da atividade antioxidante. Das espécies estudadas, a *Callisthene* foi uma das que apresentou maior atividade antioxidante. Sendo assim, nesse trabalho foram testados extratos da espécie *Callisthene fasciculata Mart*. encontrada no Cerrado brasileiro, quanto ao potencial antioxidante em biodiesel.

2 - Material e Métodos

Preparo do biodiesel – A transesterificação foi feita a temperatura de 45°C, por 60 minutos, utilizando KOH (0,8% em relação a massa de óleo de soja) e metanol.
Material vegetal – o material vegetal (*Callisthene fasciculata Mart*.) foi coletado em solo ácido da região do Cerrado, liofilizado por 24h e moído em almofariz e pistilo com N_2 líquido.

Preparo do extrato – Foram utilizados dois solventes, etanol e heptano (polar e apolar) no preparo dos extratos. 5g do material vegetal foram pesados e transferidos, juntamente com 20 mL de solvente para um balão de fundo chato, acoplado a um condensador, em uma placa de agitação magnética, com temperatura constante de 45 ºC por 2 horas. Extrato em heptano – o material foi filtrado e rotaevaporado até volume final de 5 mL.

Extrato etanólico - o material foi filtrado e rotaevaporado para e até eliminação de todo etanol. Em seguida, foram adicionados 5 mL de heptano para extrair o material do balão.

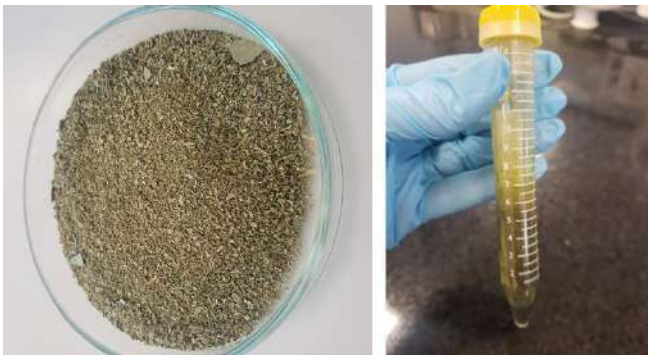


Figura 1. Folhas e extrato da *Callisthene fasciculata Mart*.

Análises - os ensaios de estabilidade à oxidação foram realizados segundo a norma EN 14112, pesando-se 3g de biodiesel com adição dos extratos (1000, 1500 e 2000 (mg kg^{-1}, em relação à massa de biodiesel) foram levados ao aquecimento acelerado, a 110 °C, com taxa de insuflação de ar de 10 L h^{-1}, utilizando um Rancimat, modelo 873.



Figura 2. Amostras de biodiesel com extratos etanólicos

3 - Resultados e Discussão

A seguir são apresentados os resultados dos extratos em heptano e em etanol.

Tabela 1. Períodos de indução para extratos com heptano

Concentração (mg kg $^{-1}$)	Média (h)	Desvio (h)
1500	3,86	0,06
2000	2,82	0,12

Tabela 2. Períodos de indução para extratos etanólicos

Concentração (mg kg $^{-1}$)	Média (h)	Desvio (h)
1000	6,31	0,57
1500	6,45	0,01
2000	6,88	0,14

Devido ao carácter polar, já conhecido, de substâncias que tem ação antioxidante, já era esperado que o extrato etanólico apresentasse melhores resultados. Por outro lado, a presença de etanol no biodiesel é indesejada. Sendo assim, foram feitos testes preliminares com extrato em heptano, por apresentar boa solubilidade no biodiesel, e os extratos em etanol foram rotaevaporados até a secura, e em seguida, solubilizados em heptano.

Os resultados utilizando extratos etanólicos foram bastante promissores, com períodos de indução passando de 6 horas, na concentração de 1000 mg.kg^{-1}. Os resultados mostraram certa linearidade, ou seja, aumentando o tempo de estabilidade com o aumento da concentração (Figura 3).

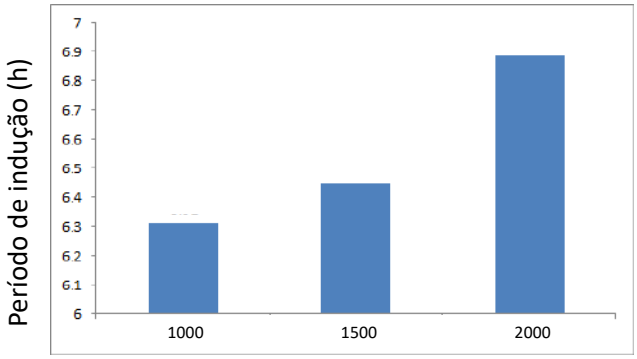


Figura 3. Resultados da estabilidade oxidativa - extratos etanólicos

Apesar de não atingirem o tempo mínimo de 8 horas de estabilidade pode se elevar esse tempo com uma massa vegetal maior, maior tempo de extração e concentração dos extratos.

Os resultados obtidos com extratos em heptano não foram tão promissores quanto os extratos etanólicos. Além disso, observou-se que elevando a concentração de 1500 mg.kg^{-1} para 2000 mg.kg^{-1} houve um decréscimo do tempo de estabilidade do biodiesel.

4 – Conclusões

A *Vochysiaceae* estudada apresentou boa atividade antioxidante, sobretudo no extrato etanólico. Além da espécie *Callisthene fasciculata*, encontrada no Cerrado, existem outras espécies que podem ser estudadas, com potencial ação antioxidante.

Os resultados aqui apresentados são preliminares, dessa forma, acredita-se que podem ser otimizados. Utilizando 2000 mg.kg^{-1} obteve-se um tempo de estabilidade próximo de 7 horas. Pode-se usar uma concentração maior do extrato e ainda outras tentativas como a concentração desse extrato, seja utilizando maior massa de material vegetal pra extração ou solubilizando o material extraído em menor quantidade de solvente. O máximo permito pela legislação é de 5000 mg.kg^{-1}.

5 – Agradecimentos

Embrapa e CNPq.

6 - Bibliografia

NETO, F.C.; ALAN CESAR PILON, A.C.; SILVA, .H.S.; BOLZANI, V. S.; CASTRO-GAMBOA, I. Vochysiaceae: secondary metabolites, ethnopharmacology and harmacological potential. Phytochem Rev **2011**, 10, 413–429.

FRANCO, R.R.; JUSTINO, A.B.; MARTINS, M.M.; SILVA, C.G.; CAMPANA, P.R.V.; LOPES, J.C.D.; DE ALMEIDA, V.L; ESPINDOLA, F.S. Phytoscreening of Vochysiaceae species: Molecular identification by HPLC-ESI-MS/MS and evaluating of their antioxidant activity and inhibitorypotential against human α-amylase and protein glycation. Bioorganic Chemistry **2019**, 91, 102122.

GÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Diário Oficial da União, 26 ago. 2014. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>>. Acesso em: 11 agosto, 2019.

NORMA EUROPÉIA EN 14112. Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).

Thermal analysis of biodiesel produced from waste cooking oil (WCO)

Fazal Um Min Allah (University of Campinas, fazaluminallah@hotmail.com), Marin Bică (University of Craiova, marinbica52@gamil.com), Dragoş Tutunea (University of Craiova, dragostutunea@yahoo.com)

Keywords: *Waste cooking oil, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry.*

1 - Introduction

The usage of biodiesel as fuel is helpful in combating the threats of climate change and energy security by substituting conventional diesel (Demirbas, 2007).The threat of food security leads to the limited usage of edible oil as feedstock for biodiesel production (Gui et al., 2008). Biodiesel produced from waste cooking oil (WCO) seems to be promising alternative to petroleum diesel (Yaakob et al., 2013). The usage of WCO as a feedstock for biodiesel production encompasses environmental and economic benefits (Hajjari et al., 2017). The method of transesterification is widely used to produce biodiesel from vegetable oils. The vegetable oil and alcohol react in the presence of a catalyst in order to yield biodiesel and glycerol (Figure 1).

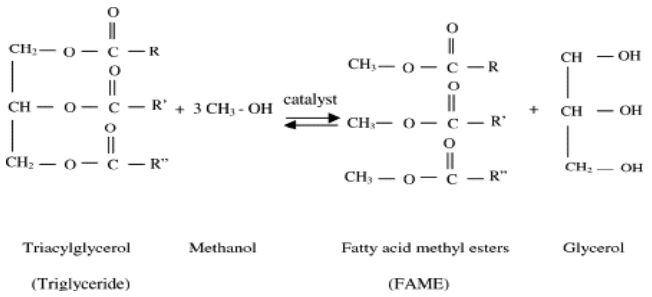


Figure 1. Transesterification process (Zhang et al., 2003).

The quality of biodiesel is characterized by its physical and chemical properties (Demirbas, 2008). Thermogravimetry is a technique in which the mass of a substance is measured as a function of temperature or time while undergoing through a controlled environment (Wunderlich, 2001). The ignition quality of biodiesel fuel can be analyzed by using thermogravimetric analysis (TGA) (Lang, 2001). The mass of a substance is measured as a function of increasing temperature in the presence of inert or oxidative environment (Jain & Sharma, 2011). The differential scanning calorimetry (DSC) is a technique in which the amount of energy released or absorbed by a substance during transition periods (Misutsu et al., 2015).

The present work aims at carrying out thermogravimetric analysis of biodiesel produced from waste cooking oil. The commercial biodiesel was purchased from a local distributor. The experiments were carried out by using PerkinElmer Diamond TG/DT analyzer. The test samples of biodiesel blends (B20, B50 and B100) were used to carry out experiments.

2 - Materials e Methods

The test samples of biodiesel blends are presented in Figure 2. The samples were placed in a crucible while heating rate and flow rate of gas were controlled by a computer program. Thermogravimetric analysis is carried out in the presence of nitrogen (flow rate of 150ml/min and heating rate of 30˚C/min). Pyris software is used in order to obtain the graphical representations of the results. The experimental setup is presented in Figure 3.



Figure2. B20, B50 and B100 biodiesel blends



Figure3. PerkinElmer Diamond TG/DT analyzer.

3 - Results and Discussion

The method adopted to produce biodiesel affects the physical and chemical properties of biodiesel. The physical and chemical properties of biodiesel are presented in Table 1. These properties satisfied the limits of European biodiesel standard EN14214 (Allah & Alexandru, 2016).

Table 1. Physical and chemical properties of biodiesel (Allah & Alexandru, 2016).

Property	Biodiesel (Wastecookingoil)
Density (kg/m^3)	887.6
Kinematic viscosity (cSt)	4.5
Flash point (˚C)	159
Saponification value (mgKOH/g)	189
Iodine value (mgIod/g)	94

Thermogravimetric study conducted by Tutunea has concluded that blends with higher concentration of rapeseed biodiesel exhibited higher thermal stability. Diesel fuel has shown lower thermal stability which is due to the presence of highly volatile compounds (Tutunea, 2013).

Thermal analysis of biodiesel blends from waste cooking oil has shown similar results. Thermal stability of blends increases with the increase in concentration of biodiesel. DTG curve shows the temperature with maximum mass loss for test fuels. Highest temperature for maximum mass loss was recorded for pure biodiesel. Pure biodiesel has shown highest thermal stability amongst the tested fuels (see Figure 4 and Figure 5).

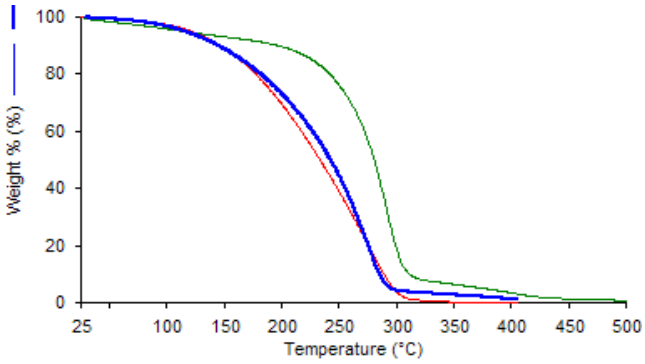


Figure 4. Comparison between TG curves for B20 (red), B50 (blue) and B100 (green).

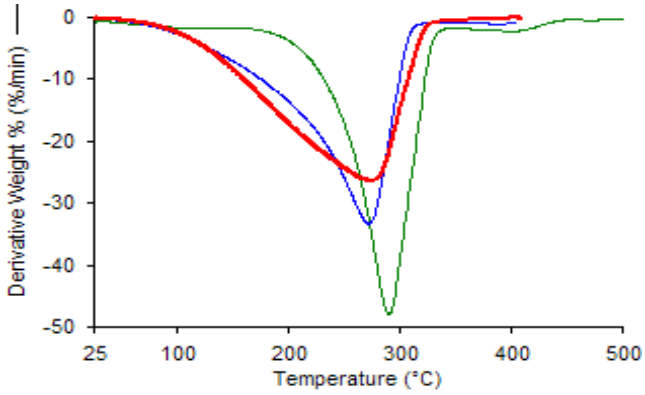


Figure 5. Comparison between differential TG curves for B20 (red), B50 (blue) and B100 (green).

Three samples of B20, B50 and B100 were analyzed by using differential scanning calorimetry. The sample was placed in platinum pans, sealed and heated at the rate of 30°C/min with nitrogen purge of 150mL/min. The DSC curves are presented in Figure 6 for each blend illustrating endothermic transitions.

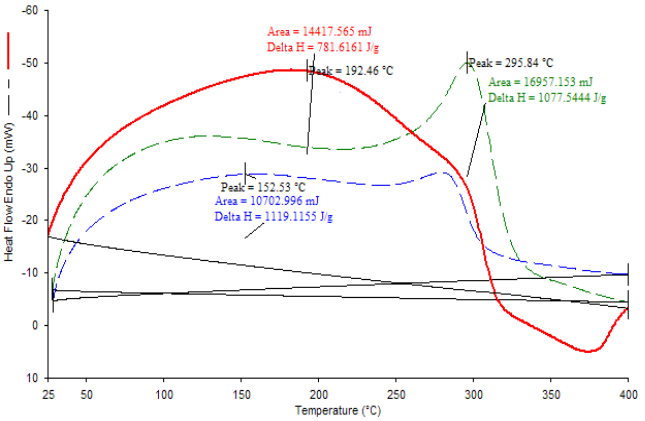


Figure 6. Comparison between differential DSC curves for B20 (red), B50 (blue) and B100 (green).

4 –Conclusions

Biodiesel produced from waste cooking oil is an important source energy which is economically beneficial and accompanies the environmental benefits. Physical and chemical properties are important in determining the quality of biodiesel. The type of biodiesel used for experiments satisfied the limits of European standard for biodiesel. Thermogravimetric analysis has shown the highest thermal stability for pure biodiesel (produced from waste cooking oil) represented by B100. Thermal stability increases with the increase in biodiesel concentration in the blend. The DSC curves exhibited one endothermic peak for each biodiesel blend representing vaporization of esters.

5 - References

ALLAH, F. U. M.; GRUIA, A. Waste Cooking Oil as Source for Renewable Fuel in Romania. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2016**, 147(1), 012133.

DEMIRBAS, A. Importance of Biodiesel as Transport Fuel. *Energy Policy* **2007**, 35, 4661-4670.

DEMIRBAS, A. Biodiesel a realistic alternative fuel for diesel engines. London: Springer, **2008**. 141p.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of Edible Oil vs. Non-edible Oil vs. Waste Edible Oil as Biodiesel Feedstock. *Energy* **2016**, 33, 1646-1653.

HAJJARI, M.; MEISAM, T.; MORTAZA, A.; GHANAVATI, H. A Review on the Prospects of Sustainable Biodiesel Production: A Global Scenario with an Emphasis on Waste-oil Biodiesel Utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 72, 445-464.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal Stability of Biodiesel and its Blends: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15, 438-448.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ P. B. Preparation and Characterization of Bio-diesels from Various Bio-oils. *Bioresource Technology* **2001**, 80, 53-62.

MISUTSU, M. Y.; CAVALHEIRO L. F.; RICCI, T. G.; VIANA, L. H.; DE OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M.; DE OLIVEIRA, L. C. S. Chapter 12: Thermoanalytical methods in verifying the quality of biodiesel, biofuels - status and perspective. London: Intech Open **2015**. 258p.

TUTUNEA, D. Thermal Investigation of Biodiesel Blends Derived from Rapeseed Oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2013**, 111(1), 869-875.

WUNDERLICH, B. Thermal Analysis. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)* **2001**, 9134-9141.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 18, 184-193.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment. *Bioresource Technology* **2003**, 89, 1-16.

Desenvolvimento de método de cromatografia líquida para identificação e quantificação simultânea dos principais produtos da transesterificação de óleo de soja

Diogo Keiji Nakai[1] (diogo.nakai@embrapa.br), Patrícia Pinto Kalil Gonçalves Costa[1] (patricia.costa@embrapa.br), José Antônio de Aquino Ribeiro[1] (jose.ribeiro@embrapa.br), Itânia Pinheiro Soares[1] (itania.soares@embrapa.br), Thaís Fabiana Chan Salum[1] (thais.salum@embrapa.br). [1] Embrapa Agroenergia

Palavras Chave: *Cromatografia líquida, transesterificação, biodiesel.*

1 - Introdução

O biodiesel é o segundo biocombustível mais utilizado no mundo (419,9 x 10^3 barris por dia), atrás somente do etanol combustível (1446,2 x 10^3 barris por dia) (INDEXMUNDI, 2012).

Durante o processo de produção do biodiesel, além dos ésteres (etílicos EE ou metílicos EM) de interesse, diversos intermediários são formados, como ácidos graxos livres (AGL), monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG). Além disso, residuais de triglicerídeos (TAG) podem também ser encontrados nos produtos finais. Para todos esses compostos existem valores limites que a legislação vigente permite. O parâmetro mais comum da análise de qualidade de biodiesel é o teor de éster. No Brasil o teor mínimo de ésteres (metílicos ou etílicos) é de 96,5% (BRASIL, 2014). O método usual para a determinação desse teor é a cromatografia gasosa. Porém essa metodologia apresenta algumas desvantagens como a necessidade de derivatização de amostras não voláteis. Além disso, amostras com baixos teores de ésteres oferecem riscos às colunas cromatográficas utilizadas (PACHECO *et al.*, 2014; PRADOS *et al.*, 2012). Essas desvantagens são eliminadas ao se utilizar a cromatografia líquida.

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento inicial de uma metodologia de cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UHPLC) com detector de espalhamento de luz (ELSD) para o monitoramento de reações de transesterificação com baixos rendimentos de ésteres ou com velocidades de reação mais lentas que a catálise homogênea padrão. E que assim seja possível quantificar de maneira prática, rápida e simultânea os principais produtos formados durante a reação. Para isso foram utilizados 22 analitos, dentre eles 5 ACG, 4 MAG, 5 EM, 5 EE e 4 DAG, além do próprio óleo de soja.

2 - Material e Métodos

Foram utilizados padrões e solventes comerciais da marca Sigma-Aldrich. Para a cromatografia líquida foram utilizados os seguintes solventes: 2-propanol (650447), hexano (650552), acetonitrila (34998) e ácido trifluoroacético (TFA) (302031). E foram utilizados os seguintes padrões: ácido palmítico (76119), ácido esteárico (85679), ácido oleico (75090), ácido linoleico (62230), ácido linolênico (L2376), monopalmitina (M7890), monoestearina (M2015), monooleína (M7755), monolinoleína (M7640), 1,2/1,3-dipalmitina (D2636), 1,3-diestearina (D8269), 1,3-dilinoleína (D9508), palmitato de etila (67107), estearato de etila (18337), oleato de etila (55441), linoleato de etila (73539), linoleato de etila (L2601), palmitato de metila (P5177), estearato de metila (S5376), oleato de metila (311111), linoleato de etila (L1876), linolenato de metila (L2626) e óleo de soja refinado (Soya, Bünge).

Para o desenvolvimento deste método foi utilizado um sistema de cromatografia líquida ACQUITY UPLC® H-class da Waters composto de um Gerenciador Quaternário de Solvente, Gerenciador de Amostras, Gerenciador de Coluna com uma coluna UPLC® HSS C18, e um Detector Evaporativo de Espalhamento de Luz (ELSD), todos controlados pelo software Empower® 2.

Foram determinados, em triplicata, os seguintes parâmetros para cada analito: tempo de retenção (TR), linearidade (R^2), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (RSD) e exatidão. Para a linearidade foram utilizadas 7 concentrações diferentes, para cada analito, sendo que a menor concentração foi o LQ e a maior cerca de 3 mg/ml. Para o limite de detecção e quantificação determinou-se concentrações de cada analito em que a relação sinal/ruído (S/N) estivessem entre 3 e 10 para o LD e maior que 10 para o LQ. Já a precisão e a exatidão foram determinadas em 3 níveis de concentração (baixo, médio e alto).

3 - Resultados e Discussão

Os resultados preliminares mostram que foi obtida uma boa separação de todos os 22 analitos e o óleo de soja num tempo total de 17 min como mostra a figura 1. Em especial, foi obtida com sucesso a separação de MAGs e AGLs que, em muitos métodos, há coeluição.

A tabela 1, por sua vez, complementa a figura 1 identificando os picos com seus respectivos tempos de retenção (TR) e ordem de eluição (OE).

A linearidade (R^2) de todos os 22 analitos foi superior a 0,99, o que é satisfatório tratando-se do detector utilizado. Os limites de detecção se mostraram entre 29 e 307 ng, enquanto os limites de quantificação entre 48 e 614 ng. Já a precisão (RSD) se mostrou satisfatória para todos os 22 analitos ficando entre 0,3 e 6,58% e a exatidão entre 81,6 a 119,9%. Os extremos de precisão e exatidão do método se encontraram em concentrações próximas ao LQ.

Neste estudo preliminar, o óleo de soja refinado (TAG) somente teve seu tempo de retenção determinado. Para a determinação dos demais parâmetros é necessário utilizar padrões analíticos de cada triglicerídeo contido no óleo de soja refinado, o que foge do objetivo deste estudo.

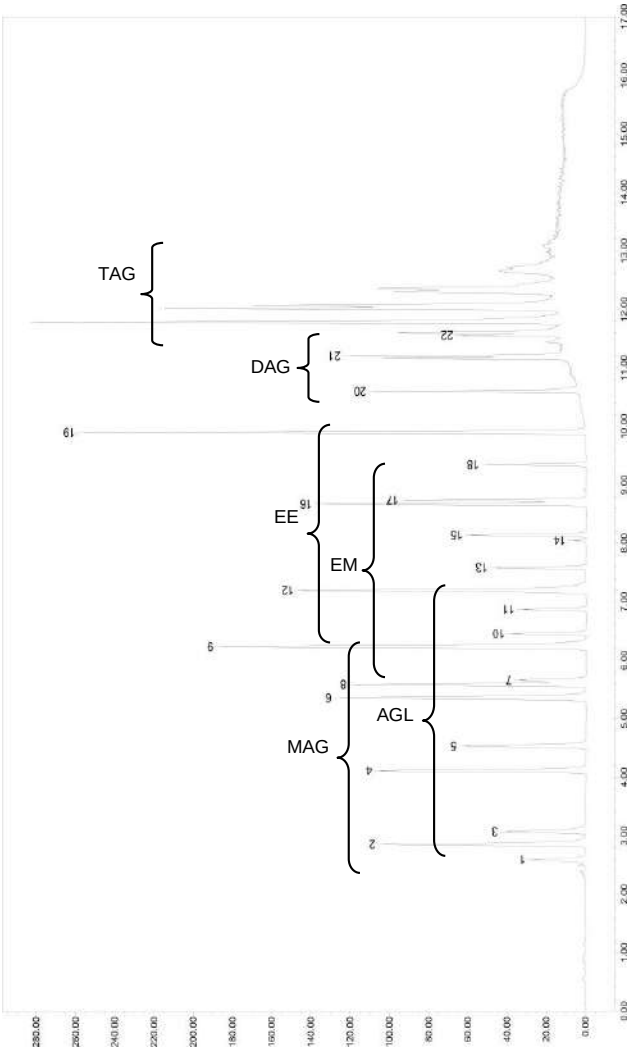


Figura 1. Perfil de eluição dos 22 analitos e óleo de soja refinado (TAG) submetidos ao método desenvolvido.

Tabela 1. Ordem e tempo de eluição (OE e TR) dos analitos e do óleo de soja refinado (TAG).

OE	Nome	TR (min)
1	Monopalmitina	2,592
2	Ácido Linolênico	2,851
3	Monolinoleína	3,069
4	Ácido Linoleico	4,109
5	Monoleína	4,535
6	Ácido palmítico	5,354
7	Linolenato de metila	5,584
8	Ácido oleico	5,660
9	Monoestearina	6,233
10	Linolenato de etila	6,453
11	Linoleato de metila	6,870
12	Ácido esteárico	7,194
13	Linoleato de etila	7,580
14	Palmitato de metila	8,044
15	Oleato de metila	8,139
16	Palmitato de etila	8,670
17	Oleato de etila	8,734
18	Estearato de metila	9,340
19	Estearato de etila	9,895
20	1.3-dioleína	10,596
21	1.2/1.3-dipalmitina	11,202
22	1.3-diestearina	11,553
	Óleo de soja refinado (TAG)	> 11,553

4 – Conclusões

O desenvolvimento inicial deste método de cromatografia líquida para a identificação e quantificação simultânea dos principais produtos da transesterificação de óleo de soja, seja a partir de etanol ou metanol, foi concluído com sucesso.

O método mostrou-se sensível, rápido, simples e robusto, sendo viável para o monitoramento em uma única análise de reações de transesterificação sem a necessidade etapas preliminares complexas de preparo de amostra ou múltiplas análises. Há de se salientar que o método em questão possui um limitador, que é a necessidade de uma nova curva de calibração para cada analito após cada batelada de análises. Isso se deve ao detector utilizado, que possui grandes variações de intensidade de resposta após ser desligado e ligado novamente. Tal desvantagem poderia ser contornada utilizando-se um detector alternativo como o de Arranjo de Fotodiodo (PDA), porém os compostos sem insaturações não seriam detectados.

De maneira geral, existem oportunidades para otimizações do método que poderão ser realizadas em trabalhos futuros para redução de tempo de análise, melhoria na resolução e diminuição do gasto de solventes.

5 – Agradecimentos

Embrapa, FINEP e FAPDF.

6 - Bibliografia

BRASIL. RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25 de agosto de 2014. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>. Acesso em: 07 ago. 2019.

INDEX MUNDI (2012). Disponível em: <https://www.indexmundi.com/>. Acesso em: 07 ago. 2019.

PACHECO, C.; PALLA,C. A.; CRAPISTE, G.; CARRÍN, M.; *Simultaneous Quantitation of FFA, MAG, DAG, and TAG in Enzymatically Modified Vegetable Oils and Fats. Food Analytical Methods* **2014**, 7, 2013–2022

PRADOS, C. P.; REZENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I.; FILHO, N. R. A.; *Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. Fuel* **2012,** 96, 476–481.

Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de degradação térmica do biodiesel de moringa

Joana Angélica Franco Oliveira (joanaangelica.f.oliveira@gmail.com); Nataly Albuquerque dos Santos (natalyjp@gmail.com); Giovanilton Ferreira da Silva (giovanilton@gmail.com)

Palavras Chave: *moringa oleífera Lam., biodiesel, termogravimetria*

1 - Introdução

Com a crescente preocupação dos efeitos da utilização dos combustíveis de origem fósseis ao meio ambiente, torna-se frequente os esforços de pesquisadores a encontrar fontes alternativas de energia que sejam renováveis e de baixo custo de produção e que possam substituir gradativamente a dependência do consumo de derivados de petróleo pelo setor de transportes.

Para atender a esta demanda se faz uso matérias-primas de origem vegetal que sejam adequadas para a produção de biocombustíveis. Se tratando do sistema de transporte de cargas no Brasil o principal modal utilizado é o rodoviário, que demanda uma grande quantidade de combustível fóssil, principalmente diesel.

Como forma alternativa a este combustível existe o biodiesel, que pode ser produzido comumente por transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal.

De acordo com PERREIRA et al (2016) a semente da moringa oleífera apresenta um teor de 35% óleo, o que torna vantajosa a sua utilização no setor energético, tendo em vista que a soja, o carro chefe no Brasil na produção de bioenergia, apresenta um teor de óleo de 21% (EMBRAPA 2015).

A escolha da matéria-prima do biodiesel interfere na qualidade do produto final, assim como as condições de armazenamento e transporte, o presente trabalho tem por objetivo estudar a degradação térmica do biodiesel de moringa utilizando a análise termogravimétrica (TGA).

2 - Material e Métodos

As sementes utilizadas nesse trabalho foram colhidas no município de Cabedelo-PB, que fica localizado na região metropolitana de João Pessoa-PB o clima é tropical chuvoso com verão seco, com temperatura máxima de 30 °C e mínima de 22°C. Sendo o índice pluviométrico de aproximadamente 1.900 milímetros anual, com chuvas concentradas entre os meses de março e julho.

As sementes foram colhidas no mês de dezembro de 2016, em período de estiagem evitando a deterioração da semente devido ao aumento da umidade das sementes pela chuva, o que ocasiona uma redução da qualidade do óleo obtido. Para obtenção do óleo de moringa a extração foi feita por prensa hidráulica a uma pressão de 30 Kgf/m2.

Foi realizado perfil de ácidos graxos por cromatografia gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (CG-MS) para determinar a massa molar do óleo de moringa extraído.

Para produção do biodiesel foi usado a proporção 1:6, razão óleo: álcool(metanol). O catalizador utilizado foi o hidróxido de sódio 1% da massa do óleo. Após separação do biodiesel da glicerina por decantação, o biodiesel foi rota evaporado para eliminar o excesso de metanol no meio. A lavagem do biodiesel ocorreu com uma solução ácido clorídrico e com água destilada.

O biodiesel purificado foi submetido a análise termogravimétrica para verificar a ação da temperatura no processo de degradação do biodiesel.

A análise de termogravimétrica (TG) foi realizada em um analisador térmico simultâneo TG-DTA (Shimadzu, modelo DTG-60H) em atmosfera de N_2, foi utilizado o fluxo de 100 $mL.min^{-1}$, e o aquecimento gradativo de 10 $ºC.min^{-1}$ a 900 ºC. Para expressar a decomposição térmica a equação de Arrhenius pode ser escrita para determinar a taxa da reação de decomposição.

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o resultado do perfil cromatográfico de óleo de moringa, identificando o ácido oleico (C18:1) monoinsaturado como majoritário. Os demais ácidos graxos apresentam concentrações muito baixas comparadas com o ácido oleico, sendo este o que tem maior contribuição para as características do óleo e consequentemente do biodiesel.

Tabela 1. Perfil de ácidos graxos majoritários no óleo de moringa.

Éster metílico do ácido	%	FORMULA MOLECULAR
Palmítico	6,7	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	3,29	$C_{18}H_{34}O_2$
Oleico	71,54	$C_{18}H_{34}O_2$
Vacênico	6,5	$C_{18}H_{34}O_2$
Behênico	5,12	$C_{22}H_{44}O_2$
Outros	6,85	-

A partir dos dados obtidos com a análise termogravimétrica foram obtidos a energia de ativação (E) e o fator de frequência (A), todos os dois relacionados a altos coeficientes de correlação que podem ser verificados na Tabela 2 e na Figura 1.

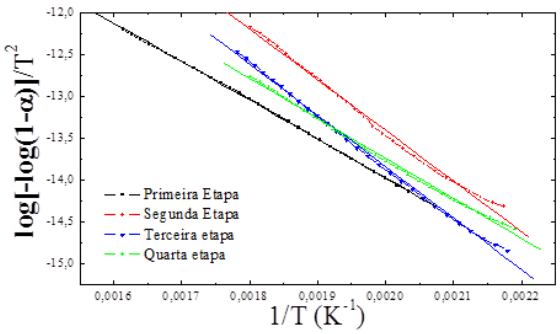


Figura 1. Representação gráfica dos coeficientes obtidos.

De acordo com os resultados descritos na Tabela 2 a etapa limitante no processo é a quarta etapa que demanda uma alta energia de ativação comparada com as demais, principalmente a primeira etapa processo, consequência da quebra de ligações mais fracas entre as moléculas, à medida que a reação avança é necessário maior energia e tempo para que ocorra a degradação térmica da amostra.

Tabela 2. Energia de ativação, fator de frequência e coeficiente de correlação para as 4 etapas.

etapas	Energia de ativação aparente (kJ/kmol)	Fator de Freqüência (min^{-1})	Coeficiente de correlação (R^2)
Primeira	79,07	$1,54 \times 10^6$	0,997
Segunda	88,09	$2,68 \times 10^6$	0,998
Terceira	117,77	$1,98 \times 10^{10}$	0,988
Quarta	131,24	$1,69 \times 10^{11}$	0,999

A Figura 2 mostra o comportamento da degradação química térmica do biodiesel de moringa analisado por termogravimétrica. A perda de massa da amostra ocorreu em uma única etapa no intervalo de temperatura de 150 a 275 °C, com 90% da perda de massa do biodiesel de moringa, indicando a volatilização e/ou decomposição dos ésteres.

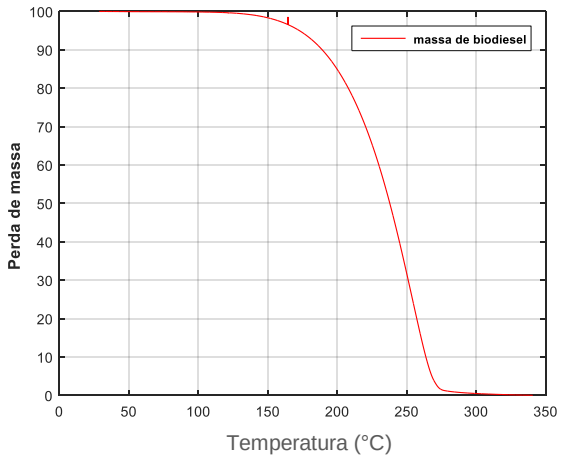


Figura 2. Curva TG para decomposição do Biodiesel de Moringa em função da temperatura.

A Figura 3 representa a conversão total da massa do biodiesel em voláteis e cinzas em função do tempo. O resultado indica que aproximadamente toda a massa utilizada no processo da análise da análise térmica foi convertido em compostos voláteis, pois a linearidade superior do gráfico tende a 1 (conversão total).

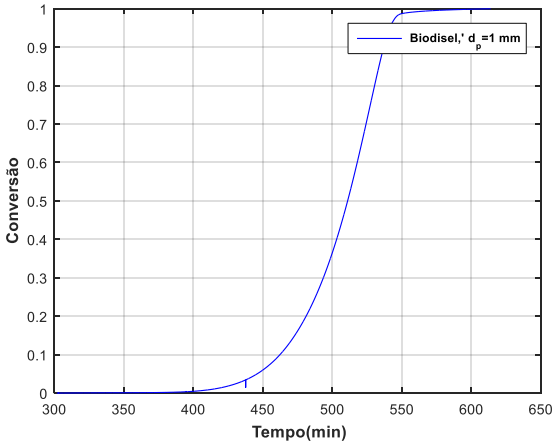


Figura 3. Curva de acompanhamento da conversão do biodiesel de moringa em voláteis e cinzas.

4 – Conclusões

Tendo em vista que a qualidade do biodiesel pode ser comprometida durante o processo de armazenamento, o conhecimento dos parâmetros cinéticos associados a degradação auxilia na construção de estratégias para minimizar os efeitos de degradação do biodiesel, como definir condições de estocagem e antioxidantes apropriados para cada caso.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ANAC. Inventário de Emissões Atmosféricas da Aviação Civil ano base 2013. 2014

EMBRAPA, Teores de Óleo e Proteína em soja: Fatores Envolvidos e Qualidade Para Indústria. Comunicado técnico 86, ISSN 2176-2889, Londrina, PR. Maio de 2015.

PERREIRA, D. F. et al, Evaluation Of Stability In Biodiesel Oxidation From The Moringa Tree. Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 33, n. 2, p. 156-164, dez. 2012.

PIGHINELLI, A. L. M. T. Estudo Da Extração Mecânica E Da Transesterificação Etílica De Óleos Vegetais. Campinas, SP: [s.n.], 2010.

J. Guo ∗, A.C. Lua. Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model.

Determinação de antioxidantes (Alfatocoferol, BHT e TBHQ) em amostras de biodiesel e avaliação de oxidação acelerada

Tayná de Souza Vargas de Moura (INT, tayna.vargas@int.gov.br), Raul Siqueira de Azevedo (INT, raul.azevedo@int.gov.br), Isabella da Silva Gomes (INT, isabella.gomes@int.gov.br), Vivianne Galvão Martins (INT, vivianne.galvao@int.gov.br), Vânia Mori (INT, vania.mori@int.gov.br), Renato de Oliveira Soares (INT, renato.soares@int.gov.br), Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (INT, eduardo.cavalcanti@int.gov.br), Simone Carvalho Chiapetta (INT, simone.chiapetta@int.gov.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, Antioxidantes, HPLC*

1 - Introdução

Os antioxidantes sintéticos são utilizados como aditivos no biodiesel para o retardo do processo de oxidação dos ácidos graxos. Os mais utilizados no Brasil são o butil-hidroxi-tolueno (BHT) e o terc-butilhidroquinona (TBHQ). O alfatocoferol pode estar originalmente presente na matriz de biodiesel, se tratando de um antioxidante natural.

O biodiesel pode ser puro ou misturado ao diesel. A quantidade de antioxidantes no biodiesel é de extrema importância, uma vez que a oxidação do mesmo pode causar danos como: queda do desempenho; aumento quanto à tendência a corrosão e a diminuição na vida útil dos motores.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelecia que a estabilidade à oxidação do biodiesel fosse de no mínimo 8h. Com base nos resultados obtidos através de testes e ensaios realizados no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), a ANP passou a exigir no mínimo 12h para o período de indução (PI). Além disso, a partir desses testes foi aprovado o aumento da mistura do biodiesel de 10% para 11% no óleo diesel, com vigência a partir de 1º de setembro de 2019 Resolução ANP nº 798, de 1.8.2019. Para a análise do PI a amostra é submetida ao ensaio de oxidação acelerada, que consiste na passagem de um fluxo de ar constante pela amostra em determinada temperatura, gerando por consequência a sua oxidação gradativa. Com a formação de produtos no processo oxidativo, ocorre o aumento da condutividade da amostra, sendo esta proporcional ao período de indução. Quando se observa um aumento brusco na condutividade, atinge-se o término da análise.

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de metodologia por cromatografia líquida de pressão simplificada para quantificar alfatocoferol, BHT e TBHQ em biodiesel e avaliar o período de indução das amostras em estudo.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Tabaco e Derivados (LATAB) e Laboratório de Corrosão e Proteção (LACOR), instalados no INT.

A amostra foi analisada logo após sua produção e também após seu estresse oxidativo no ensaio de oxidação acelerada, de acordo com a EN 14112:2016.

A amostra de B100 foi filtrada em membrana PTFE, com poro de tamanho 0,22 µm, diluída em metanol, agitada em vortex (3000 rpm.min^{-1}). A curva foi preparada em 5 níveis de concentração (5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 mg.L^{-1}).

Posteriormente, foram analisadas por HPLC-DAD nas condições descritas nas Tabelas 1 e 2. Para a avaliação do período de indução foi submetida ao ensaio de oxidação acelerada de acordo com a norma EN 14112:2016.

Tabela 1. Condições cromatográficas para a quantificação do TBHQ, BHT e alfatocoferol por HPLC-DAD.

Fase móvel	(100% ACN):(ACN:MeOH 50:50% v/v): (Ác. Acético 5%)
Coluna	Zorbax SB C18
Vol. de injeção	10,0 µL
Tempo de Análise	25 min
Temperatura da coluna	30 °C
Comprimento de onda	290 nm
Injeção	Automática
Vazão	Gradiente (Tabela 2)

Tabela 2. Gradiente de separação cromatográfica para a quantificação do TBHQ, BHT e alfatocoferol por HPLC-DAD.

Tempo (min)	%B (100% ACN)	%C (ACN:MeOH 50:50% v/v)	%D (Ác. Acético 5%)	Fluxo (mL.min^{-1})
0	0.0	90.0	10.0	1.0
7.5	0.0	90.0	10.0	1.0
8.0	100.0	0.0	0.0	1.0
20.0	100.0	0.0	0.0	1.0
21.0	0.0	90.0	10.0	1.0
25.0	0.0	90.0	10.0	1.0

3 - Resultados e Discussão

O perfil cromatográfico dos 3 antioxidantes na concentração de 1000 mg. L^{-1} é apresentado na Figura 1.

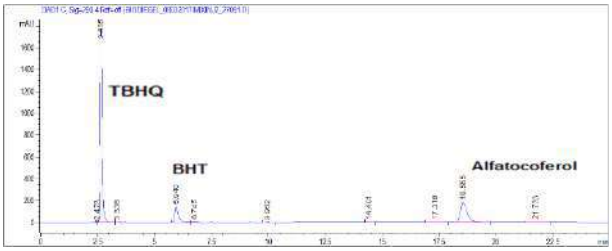


Figura 1. Perfil cromatográfico dos padrões de TBHQ, BHT e Alfatocoferol (1000 mg.L^{-1}) por HPLC-DAD, apresentando Tr= 2.635 min; 5.940 min e 18.555 min, respectivamente**.**

A análise do padrão do TBHQ resultou em tempo de retenção de 2,6 min e a curva analítica utilizada para determinação do mesmo é apresentada na Figura 2.

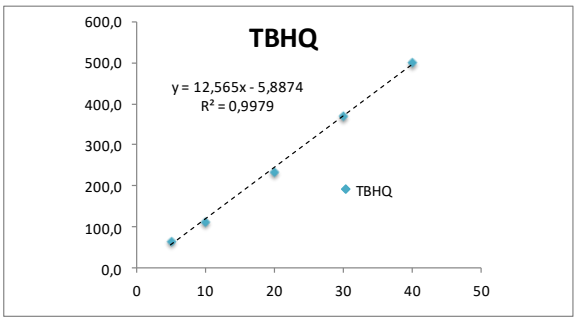


Figura 2. Curva analítica para determinação do TBHQ

Na Figura 3 é possível verificar a presença do antioxidante, uma vez que a amostra foi analisada imediatamente após sua chegada ao INT.

A Figura 4 apresenta o perfil da amostra após ser submetida a um estresse oxidativo em 110 ºC, sob fluxo constante de ar 10 $L.h^{-1}$.

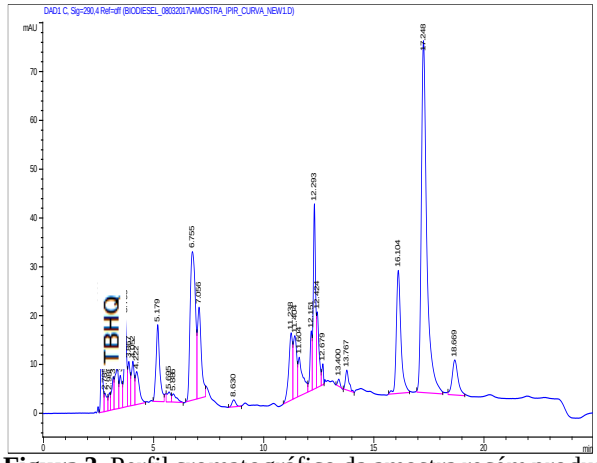


Figura 3. Perfil cromatográfico da amostra recém produzida.

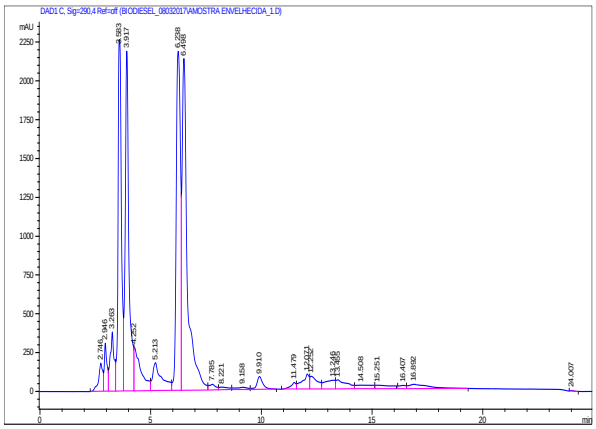


Figura 4. Perfil cromatográfico da amostra recém produzida e após o ensaio de estresse oxidativo segundo a norma EN 14112:2016.

A Figura 5 apresenta a sobreposição dos cromatogramas da amostra contendo o antioxidante e da amostra após seu estresse oxidativo, sendo possível perceber a ausência do TBHQ na amostra após estresse. Tempo de retenção para a amostra normal: 2,628 min e após estresse oxidativo: 2,74 min.

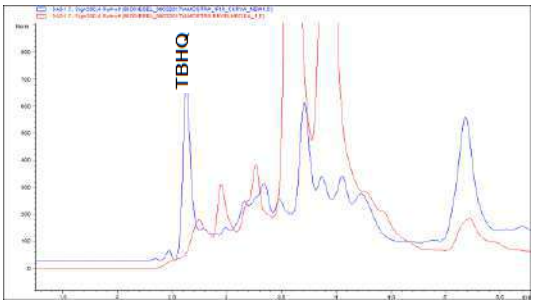


Figura 5. Perfis cromatográficos da amostra de B100 e a amostra de B100 após estresse oxidativo.

A Tabela 3 expressa os resultados do teor de TBHQ na amostra antes e após o estresse, bem como o valor da sua estabilidade oxidativa declarada durante a fabricação e no momento da análise.

Tabela 3. Teor de TBHQ na amostra e período de indução declarado x analisado.

Amostra	Conc. ($mg.L^{-1}$)	RSD (%)	Período de indução declarado (h)	Período de indução analisado (h)
Sem estresse oxidativo	20,22	± 0,41	9,9***	8,3
Após estresse oxidativo	N.Q*	N.A**	N.A**	N.A**

* NQ = Não quantificado
**NA = não aplicável
*** Valor fornecido em certificado do fabricante

4 – Conclusões

O TBHQ foi o único encontrado e quantificado, sendo este o mais utilizado pela indústria. A amostra não apresentou alfatocoferol (antioxidante natural), possivelmente devido à perda por evaporação no processo de transesterificação e a ausência do BHT pode ser justificada devido o mesmo não ser tão eficaz quanto o TBHQ. A amostra possaou por um período de estresse oxidativo de 8,3 h. e após esse processo não apresentou mais a presença de TBHQ. Isso pode ser devido a esperada degradação do TBQH, no ensaio de oxidação acelerada.

5 – Agradecimentos

CNPq, FINEP, MCTIC, Programa de Capacitação Interna (PCI).

6 - Bibliografia

FOOD INGREDIENTS BRASIL, **2009**. Dossiê antioxidantes. Disponível em: http://www.revista-fi.com/materias/83.pdf (nº 6, p. 17 e 18).

ANP, 2017. Qualidade. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/rodada-legislacao/qualidade

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, RANP 798 - 2019 Resolução ANP nº 798, de 1.8.2019 - DOU 2.8.**2019**.

DUNN, RO. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). Fuel processing technology, 86: 1071-1085, **2005**.

KNOTHE, G.; RAZON, L.F. Biodiesel fuels. Progress in energy and combustion science, **2017**.

EN 14112. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (Accelerated oxidation test), **2016.**

Validação e aplicação da técnica de cromatografia gasosa com coluna curta e fator resposta para a análise de biodiesel de diferentes matérias primas

Filipe Lins da Silva (UFAL, filipe.lins@hotmail.com), Lucas Natã de Melo (UFAL, lucasndm@outlook.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, Simoni.plentz@gmail.com), Janaína Heberle bortoluzzi (UFAL, janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br).

Palavras Chave: *biodiesel, cromatografia gasosa, coluna cromatográfica, fator de resposta.*

1 - Introdução

O biodiesel é a mistura de ésteres alquílicos produzido a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais através, principalmente, da reação de transesterificação (alcoólise alcalina). A quantificação destes ésteres alquílicos pode ser obtida através da técnica de cromatografia gasosa – GC e cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC. A GC é a técnica mais utilizada nos países produtores de biodiesel, além de apresentar expressiva seletividade (DAS, 2011; SOUSA et al., 2013).

No Brasil, o biodiesel é regulamentado e fiscalizado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que, em 2014, estabeleceu a Resolução de Nº 45, na qual está especificada a norma europeia EN14103, baseada em GC, para a determinação do teor de ésteres metílicos (ANP, 2014). O aumento do percentual de adição de 11%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel comercial no Brasil em setembro de 2019 e, a perspectiva da adição de 15% até o ano de 2023, traduz a importância da otimização de metodologias analíticas mais rápidas aplicadas à análise de ésteres alquílicos, ou seja, biodiesel (ANP 2019).

Dessa forma, neste trabalho, foi validada uma metodologia analítica baseada na técnica de cromatografia gasosa com coluna curta e fator de resposta (GCSCRF) para a determinação de ésteres metílicos provenientes de diversas matérias-primas. O diferencial deste método é o uso do fator de resposta (F), obtidos com biodiesel padrão de diferentes tipos de matéria-prima e utilizados como fator de correção do detector, para estimar o rendimento em ésteres alquílicos.

2 - Material e Métodos

No método GCSCRF (SILVA et al., 2018) foi utilizado o instrumento GC-2010/Shimadzu (Quioto, Japão) equipado com um sistema de injeção split/splitless operando a 240 °C, razão de split de 80:1, volume de amostra de 1,0 µL e detector de ionização em chama (FID) operando a 250°C. Foi empregada uma coluna capilar apolar VF–1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme e gás de arraste (hidrogênio), de alta pureza (99,95 % LINDE). A programação de temperatura foi: temperatura inicial de 50°C (1 min); aquecimento de 50 °C até 180 °C, a uma taxa de 15 °C/min; aquecimento de 180 °C até 230 °C, a uma taxa de 7 °C/min; aquecimento de 230 °C até 340 °C, a uma taxa de 30 °C/min. O tempo total de análise foi de, aproximadamente, 21 minutos. O rendimento em ésteres de ácidos graxos (R%) foi quantificado na presença de trioctanoato de glicerila (tricaprilina), que foi usado como padrão interno (PI). Aproximadamente 0,15 g dos produtos obtidos na alcoólise dos óleos vegetais foram pesados em um balão volumétrico de 1 mL, adicionou-se a massa (0,08 g) de PI e completou-se o balão com hexano. O rendimento em ésteres alquílicos (R%) foi calculado pela equação abaixo:

$$\%R = \frac{m_{PI}\ x\ A_S\ x\ F}{A_{PI} x\ m_s}\ x\ 100$$

Onde: m_{PI} é a massa do padrão interno, A_S é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 5 min e 8 min), F é o fator de resposta do padrão de biodiesel (B100), A_{PI} é a área do pico referente ao PI (pico detectado entre 10 min e 14 min) e m_s é o peso da amostra.

A validação foi realizada empregando amostras de ésteres metílicos (FAME) e ésteres etílicos (FAEE) de soja, de forma que, foram determinados os parâmetros de desempenho analítico: linearidade e faixa de aplicação; seletividade; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação, sensibilidade e robustez. A metodologia foi aplicada a análise de biodiesel de outras matérias primas em três níveis de concentração em ésteres metílico: < 20%, 20% < 40% e 40% < 60% de ésteres metílicos.

3 - Resultados e Discussão

O método demonstrou excelente seletividade (Figura 1) e, com base na curva de calibração, os limites de detecção e quantificação foram 6,76 e 20,4 mg mL^{-1}, respectivamente. Através do estudo da precisão e reprodutibilidade, foi obtido o desvio padrão DP = 0,6 e o desvio padrão relativo RSD = 7,3%.

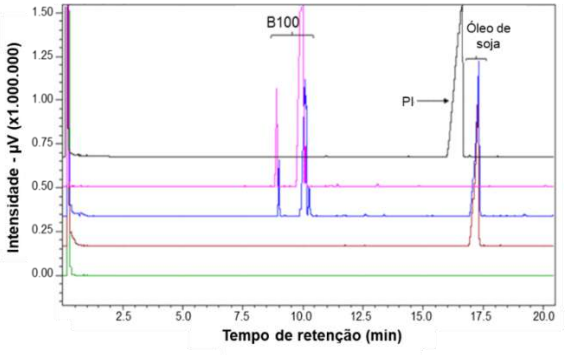


Figura 1. Seletividade: comparação de cromatogramas obtidos para o PI- padrão interno (preto), hexano (verde), óleo de soja (vermelho), mistura B100 metílico:óleo de soja (azul), B100 de soja etílico (rosa) no método de cromatográfica gasosa com coluna curta.

As Figuras 3 e 4, demonstram o estudo da exatidão do método GCSCRF para ésteres FAME e FAEE respectivamente.

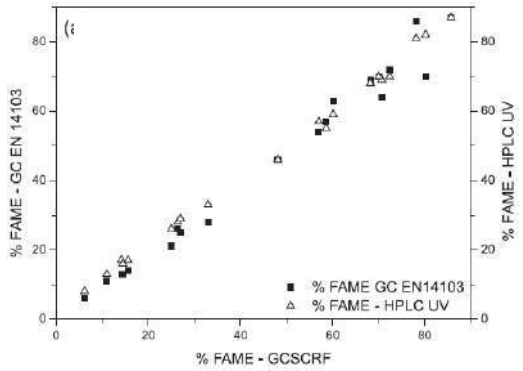


Figura 2. Análise de FAME no método GCSCRF e métodos de referência.

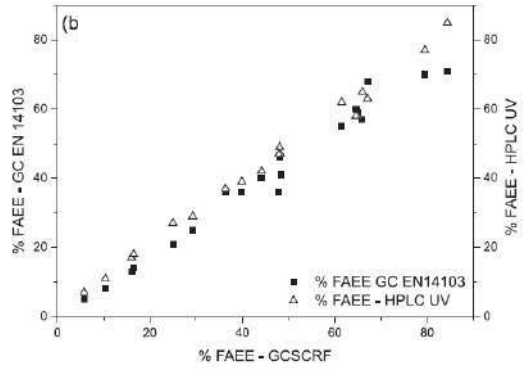


Figura 3. Exatidão: resultados para a análise FAEE no método GCSCRF e métodos de referência.

Comparando os resultados do método proposto com os resultados dos métodos de referência, EN 14103 e HPLC- UV (CARVALHO, et al, 1012), foram calculado os coeficientes de determinação: r^2 = 0,9932 e r^2 = 0,9810 (GCSCRF *versus* EN 14103), além de r^2 = 0,9924 e r^2 = 0.9924 (GCSCRF *versus* HPLC-UV) para análise de FAME e FAEE, respectivamente, comprovando a exatidão do método independentemente do tipo de álcool utilizado.

Também foi realizado o estudo da recuperação, utilizando uma amostra de biodiesel de soja (11% em ésteres metílicos) fortificada em 3 níveis e os valores obtidos ficaram entre 90,44 e 97,90% de recuperação.

As Figuras 4 e 5 mostram os cromatogramas das amostras de B100 para cada matéria graxa (algodão, canola, coco, dendê, gordura de frango, gergelim, girassol, mamona e milho), as quais foram empregadas na determinação do fator de resposta (F) para cada tipo de biodiesel.

Como pode ser visto nas Figuras 4 e 5, o método GCSCRF foi seletivo independentemente da matéria prima utilizada.

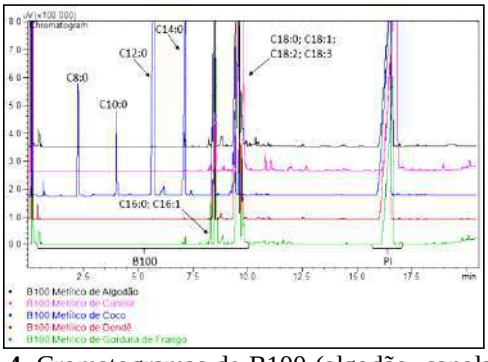


Figura 4. Cromatogramas de B100 (algodão, canola, coco, dendê e gordura de frango) analisados em GCSCRF.

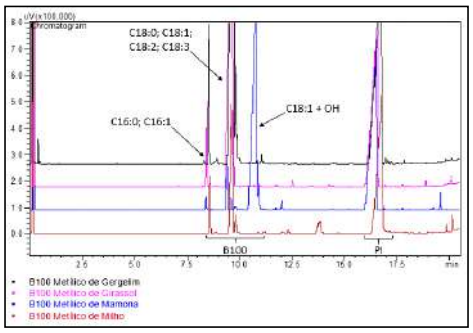


Figura 5. Cromatogramas de B100 (gergelim, girassol, mamona e milho) analisados em GCSCRF.

Após a análise das amostras de B100 obtidas para todas as matérias graxas (Fig. 4 e 5), foram analisadas amostras de biodiesel contendo diferentes concentrações (< 20%, 20% < 40% e 40% < 60%) de ésteres metílicos e o método GCSCRF se mostrou eficiente quando comparado a norma EN14103.

4 – Conclusões

O método GCSCRF foi validado com precisão, exatidão, reprodutibilidade e, dessa forma, demonstrou-se aplicável à separação e quantificação de ésteres alquílicos em amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes álcoois e matérias graxas.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Fapeal, FINEP, INCT Catálise.

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP Nº 45, **2014**.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, Despacho Nº 621, **2019**.

CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCKC, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, 23, 4, 763-769.

DAS, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SEM, R. Rapid and precise estimation of biodiesel by high performance thin layer chromatography. *Applied Energy* **2011,** 88, 5188-5192.

EN 14103, EUROPEAN STANDARD, **2011**.

RIBANI, M. BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* **2004**, 27, 771-788.

SILVA, F. L.; MELO, L. N.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; BORTOLUZZI, J. H. Determination of Alkyl Esters Content by Gas Chromatography: Validation of Method Based on Short Column and Response Factor. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, 29, 6, 1336-1343.

SOUSA, F. P.; LUCIANO, M. A.; PASA, V. M. D. Thermogravimetry and viscometry for assessing the ester content (FAME and FAEE). *Fuel Processing Technology* **2013**, 109, 133-140.

Otimização de uma metodologia analítica para a determinação dos produtos da esterificação do glicerol com ácido acético

Débora Soares da Silva (UFAL, deborasoaresdasilva@hotmail.com), Felyppe Markus Altino (UFAL, felyppealtino@gmail.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com), Janaína Heberle Bortoluzzi (UFAL, janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br)

Palavras Chave: *glicerol, esterificação, catalisador de Sn(IV), cromatografia.*

1 - Introdução

A cada 90 m^3 de biodiesel produzido a partir da transesterificação de óleos e gorduras vegetais e/ou animais, obtém-se 10 m^3 de glicerol como coproduto, e isso implica num grande volume de glicerol gerado (Mota et al, 2017). Uma das alternativas de agregar valor a este coproduto é através da esterificação do glicerol com ácido acético em insumos químicos funcionalizados, os quais são: monoacetina (MA), diacetina (DA) e triacetina (TA) (Figura 1).

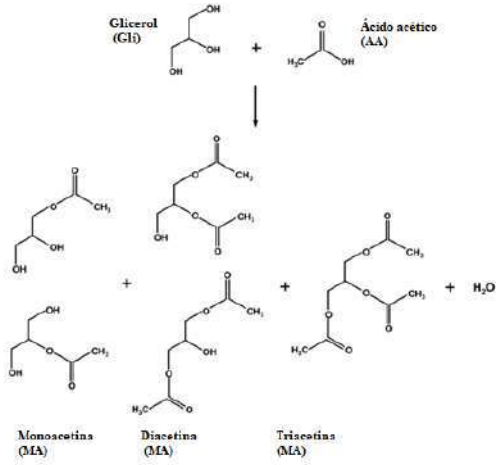


Figura 1. Esterificação do glicerol com ácido acético.

As mono- e diacetinas podem ser utilizadas como agentes gelatinizantes, amaciantes e solventes para tintas. A triacetina, por sua vez, é responsável por 10% do mercado mundial de glicerol, sendo comercializada como aditivo antidetonante para gasolina, diesel e biodiesel, em cosméticos, alimentos e solventes (Meireles et al., 2013; Liao et al., 2009).

Neste contexto, vários catalisadores estão se mostrando promissores na literatura para a transformação do glicerol em acetinas, entretanto, há poucos relatos na literatura quanto aos métodos utilizados para a determinação desses compostos.

Assim o presente trabalho objetiva a otimização de um método cromatográfico para identificação dos produtos oriundos da esterificação do glicerol com ácido acético em acetinas.

2 - Material e Métodos

A otimização do método baseou-se na técnica de cromatografia gasosa (CG) e iniciou-se com a escolha da coluna, através da análise de uma mesma amostra em quatro colunas diferentes (C_1= NST 50 50% fenil e 50% metil - 0,25 mm I.D x 0,15 µm; C_2= Rtx – Wax 100% polietileno glicol - **0,32** mm I.D x 0,25 µm; Stabil-Wax - 100% polietileno glycol - **0,25** mm I.D x 0,25 µm e OV-1 -100% Dimetilpolisiloxano - 0,25 mm I.D x 0,25 µm).

A fim de avaliar a resolução dos picos cromatográficos foram aplicados 8 métodos de análise (Tabela 1), otimização de forma univariada dos parâmetros relativos à rampa de temperatura e aplicação de isoterma, bem como pequenas variações no fluxo do gás de arraste (H_2). Cabe salientar que as temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 240°C e 250°C, respectivamente.

Tabela 1. Parâmetros utilizados de forma univariada na otimização do método cromatográfico na separação de mono, di e triacetina. M = Método e t = tempo de análise.

M	Aquecimento	Fluxo de H_2 (mL min^{-1})	$t_{análise}$ (min)
1	140 °C (5 °C.min^{-1}) 170 °C (20 °C.min^{-1}) 220 °C	2	8.5
2	140 °C (5 °C.min^{-1}) 155 °C (20 °C.min^{-1}) 220 °C	2	6.2
3	140 °C (5 °C.min^{-1}) 155 °C (20 °C.min^{-1}) 220 °C	1.5	4.0
4	140 °C (3 °C.min^{-1}) 155 °C (20 °C.min^{-1}) 220 °C	2	8.2
5	140 °C (3 °C.min^{-1}) 155 °C (20 °C.min^{-1}) 220 °C	1.5	4.5
6	140 °C (5 °C.min^{-1}) 155 °C (20 °C.min^{-1}) 220 °C	1.0	7.5
7	140 °C (5 °C.min^{-1}) 155 °C **2'** (20 °C.min^{-1}) 220 °C	1.0	9.2
8	140 °C (10min)	1.0	10.0

3 - Resultados e Discussão

Através dos cromatogramas obtidos utilizando diferentes colunas (Figura 2), infere-se que a total eluição das acetinas foi obtida com a coluna 100% polar de polietilenoglicol (PEG) com diâmetro interno de 0,32 mm, uma vez que uma maior espessura do filme melhora a resolução, por reter os analitos por mais tempo na coluna, influenciando numa melhor separação (Skoog et al., 2006).

Os resultados referentes à otimização do método e consequentemente avaliação da resolução entre os picos estão apresentados na Figura 3.

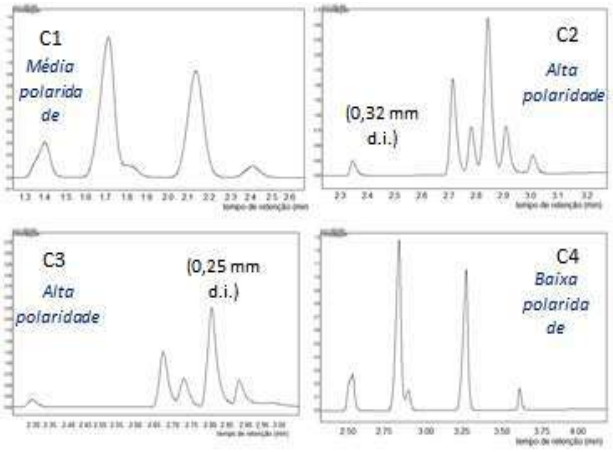


Figura 2. Separação das acetinas obtidas em diferentes colunas.

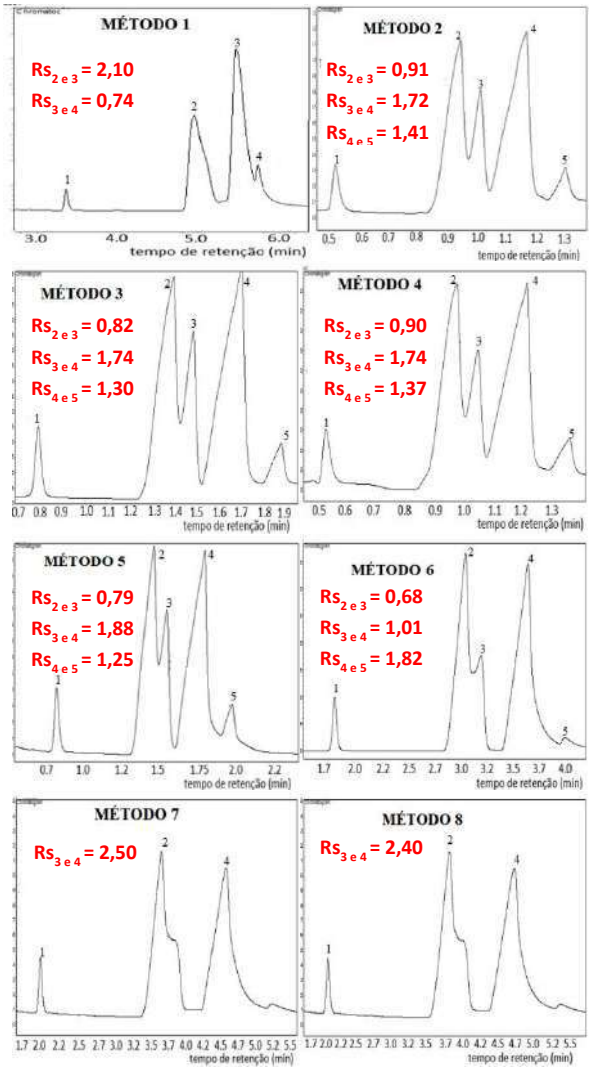


Figura 3. Cromatogramas obtidos nas diferentes metodologias aplicadas, onde 1,2-3, 4 e 5 equilavem a triacetina, diacetina, monoacetina e glicerol.

Diante dos valores de Rs observados, optou-se pela escolha do método 2, uma vez que é o único que apresenta resoluções dos picos próximas a 1,25, valor recomendado pela literatura para quantificação dos compostos. Pode-se inferir que o fluxo do gás de arraste aplicado (2,0 mL min^{-1}) contribuiu para um menor tempo de análise (3,0 min), visto que aumentando-se a vazão da fase móvel, os analitos vão ser "arrastados" mais rapidamente da coluna cromatográfica (COLLINS et al., 2006).

Em resumo, o método otimizado mostrou-se muito vantajoso diante dos poucos trabalhos relatados na literatura. Desse modo, para fins comparativos, a Tabela 3 resume as vantagens do método analítico otimizado frente ao trabalho reportado na literatura para a determinação das acetinas por CG.

Tabela 3. Comparação do método otimizado com a literatura. T_{inj} = temperature do injetor, T_{det} = temperature do detector e F= fluxo de gás de arraste.

Parâmetros	Nebel et al., 2008	Método otimizado
Coluna (m)	30	6,0
Rampa	125 °C'5 (5 °C.min^{-1}) 200 °C	140 °C (5 °C.min^{-1}) 155 °C (20 °C.min^{-1}) 220 °C
T_{inj}(ºC)	220	240
T_{det} (ºC)	250	250
F $_{H2}$ (mL min^{-1})	0,5	2
$T_{análise}$ (min)	50	3.0

Diante disso, o método apresenta novas perspectivas para a determinação das acetinas, uma vez que utiliza uma coluna curta e menor tempo de análise em comparação com trabalhos da literatura que apresentam tempo de análise de até 50 minutos.

4 – Conclusões

Em suma, o método proposto apresentou êxito quanto a determinação das acetinas, contribuindo assim na confiabilidade dos resultados obtidos da reação de esterificação do glicerol com ácido acético.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEAL, FINEP e INCT catálise.

6 - Bibliografia

COLLINS, H.; GILBERTO L.; BONATO, S.P. Fundamentos de Cromatografia. Campinas, SP: *Editora da UNICAMP*, **2006**.

LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S.G.; LI, Y. Producing triacetylglycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology*, **2009,** 90, 988–993.

MEIRELES, B.A.; PEREIRA, V. L. P. Processo para produção de acetinas a partir do glicerol via transesterificação em pregando catálise ácida homogênea ou heterogênea. PI 1002386-0 A2, 17 dez. **2013**. 14p.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química. *Revista Virtual de Química*, **2017,** 9, 135-149.

NEBEL, B. MITTELBACH, M.; GEORG URAY, G. Determination of the Composition of Acetylglycerol Mixtures by ^{1}H NMR Followed by GC Investigation. *Analytical Chemistry*, **2008,** 80, 8712–16.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, *Editora Thomson*, São Paulo-SP, 2006.

Metodologias cromatográficas para a identificação de triacilglicerídeos interesterificados utilizados na produção de biodiesel

Lucas Natã de Melo (UFAL, lucasndm@outlook.com), Letícia Amaral Santana (UFAL, l.amaralsantana@hotmail.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com), Mario Roberto Meneghetti (UFAL, mrm@qui.ufal.br), Janaína Heberle Bortoluzzi (UFAL, janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br)

Palavras Chave: *Interesterificação, cromatografia, transesterificação.*

1 - Introdução

A interesterificação é um dos processos utilizados industrialmente para a modificação de propriedades físico-químicas de óleos e gorduras. Neste processo, não ocorre alteração na composição de ácidos graxos (AGs) nos triacilglicerídeos (TAGs), mas os mesmos são redistribuídos nos TAGs, resultando na modificação do posicionamento dos mesmos esterificados ao glicerol (DIJKSTRA, 2015).

Óleos e gorduras provenientes de diferentes origens geralmente apresentam diferenças em seus TAGs em termos de composição de AGs. O óleo de soja, por exemplo, tem sua composição em termos de AGs dividida entre os ácidos linoleico, oleico, palmítico e linolênico. Por outro lado, o óleo de mamona tem cerca de 90% de sua composição atribuída ao ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-*cis*-octadecenóico), um AG hidroxilado com propriedades distintas dos ácidos presentes nos TAGs do óleo de soja. Tal característica faz com que a produção de biodiesel a partir deste óleo exija condições mais drásticas quando comparado ao óleo de soja (SERRA *et al.*, 2011). Processos de interesterificação utilizando o óleo de mamona tem o potencial de redistribuir os fragmentos deste AG hidroxilado entre mais moléculas de TAGs, gerando novos óleos com propriedades distintas.

Neste sentido, neste trabalho foram utilizadas metodologias analíticas baseadas em cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência para a identificação e comprovação da formação de novos TAGs formados após a reação de interesterificação dos óleos de soja e mamona, com o intuito de utilizar os produtos reacionais em futuros estudos quanto à produção de biodiesel pós-interesterificação.

2 - Material e Métodos

As reações de interesterificação foram realizadas com as misturas físicas (60 g) de óleo de soja (OS) e óleo de mamona (OM) em proporções (m:m) 2:1 (OS:OM 2:1), 1:1 (OS:OM 1:1) e 1:2 (OS:OM 1:2), em sistema fechado, sob vácuo, em balão de fundo redondo (100 mL) imerso em banho de óleo a 120 °C, com agitação constante durante 180 minutos, 0,4% ou 1,2% de CH_3OK como catalisador.

A metodologia baseada em GC-FID foi empregada com injeção em modo *split* (1:20), em equipamento GC-2010 da marca Shimadzu. Foi utilizada coluna capilar VF-5MS (15 m x 0,25 mm x 0,10 µm). A temperatura do forno iniciou a 300 °C e foi aumentada até 325 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}, a fim de obter eficientes separações entre os picos cromatográficos, permanecendo nesta temperatura por 75 minutos e totalizando em 80 minutos de análise. Injetor e detector foram mantidos na temperatura de 325 °C. A utilização do óleo de mamona exigiu processo de derivatização das amostras antes das análises por GC-FID, uma vez que os grupos hidroxila presents nos fragmentos de ácido ricinoleico dificultam a vaporização destes analitos. As amostras analisadas foram preparadas em clorofórmio em concentração de 10000 µg mL^{-1}.

Além de GC-FID, foi realizada a identificação de TAGs dos óleos de soja e de mamona em suas formas individuais e em misturas dos mesmos antes e após interesterificação por meio de HPLC em fase reversa. Foi utilizada adaptação de uma metodologia utilizada para a determinação simultânea de ésteres metílicos (FAME), mono- (MAGs), di- (DAGs) e triacilglicerídeos (CARVALHO *et al.*, 2012). As análises foram realizadas em um equipamento de HPLC da marca Shimadzu com detector UV ajustado na faixa de 205 nm. Como fase móvel foi utilizado um gradiente de metanol com uma mistura de isopropanol-hexano 5:4 (v:v). O gradiente de fase móvel iniciou com 100% de metanol, chegando em 50% de metanol e 50% de isopropanol-hexano em 20 minutos e foi mantido com eluição isocrática por 10 minutos. Foi empregada uma coluna apolar C18, mantida à temperatura constante de 40 °C. O volume de injeção foi de 20 µL e fluxo de 1 mL min^{-1}. O tempo total de análise foi de 33 minutos. As amostras analisadas foram preparadas dissolvendo-se 25 µL das mesmas em 2 mL da mistura isopropanol-hexano.

Os óleos de soja e de mamona, bem como as misturas OS:OM 2:1, OS:OM 1:1 e OS:OM 1:2 (antes e após interesterificação) também foram caracterizadas em termos de viscosidade cinemática (ASTM, 2012).

3 - Resultados e Discussão

O óleo de mamona apresentou viscosidade cinemática substancialmente mais elevada (250,30 mm^2 s^{-1}) do que o óleo de soja (33,15 mm^2 s^{-1}). Na Figura 1 estão apresentados gráficos de barras que ilustram a comparação entre os valores de viscosidade cinemática das misturas físicas e interesterificadas nas diferentes proporções mássicas utilizadas. As amostras interesterificadas a partir das misturas OS:OM 1:1 e 1:2 apenas apresentaram acréscimos significativos em termos de viscosidade cinemática quando foi utilizada a proporção mássica de 1,2%.

Na Figura 2 estão apresentados os cromatogramas obtidos após análises por GC-FID das misturas físicas (em cor-de-rosa) e das mesmas misturas após interesterificação com 0,4% (em preto) e 1,2% (em azul) de catalisador. Nos cromatogramas referentes às amostras interesterificadas,

para as quais foram observados aumentos significativos em sua viscosidade foram observados o desaparecimento dos picos referentes aos TAGs do óleo de mamona e a diminuição da intensidade dos picos referentes aos TAGs do óleo de soja. Foi observado o surgimento de novos picos cromatográficos apenas para misturas que não apresentaram mudanças significativas de viscosidade após interesterificação. Além disso, em todas as análises foram observados picos na faixa entre 2 e 10 minutos, os quais não podem ser associados totalmente à degradação térmica dos analitos no injetor *split*, uma vez que DAGs podem ser intermediários da reação de interesterificação.

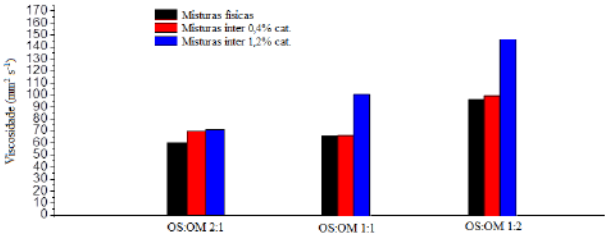


Figura 1. Comparação da viscosidade cinmática das misturas físicas (em preto) e interesterificadas com 0,4% (em vermelho) e 1,2% (em azul) de catalisador.

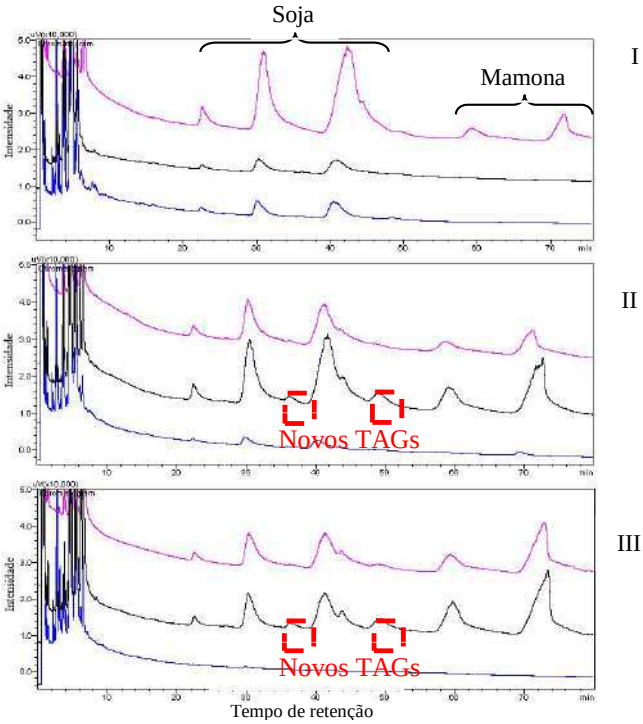


Figura 2. Cromatogramas das análises por GC-FID das misturas OS:OM 2:1 (I), 1:1 (II) e 1:2 (III) físicas (em cor-de-rosa) e interesterificadas com 0,4% (em preto) e 1,2% (em azul) de CH_3OK.

Na Figura 3 estão apresentados os cromatogramas obtidos após análise por HPLC-UV da mistura física OS:OM 2:1 (em marrom) e das mesmas misturas após interesterificação com 0,4% (em preto) e 1,2% (em azul) de catalisador. Além dos picos característicos dos óleos de soja e de mamona, os cromatogramas referentes às amostras interesterificadas, para as quais foram observados aumentos significativos em sua viscosidade em relação à mistura original, apresentam significativa diminuição de intensidade dos picos referentes aos TAGs do óleo de soja e o aparecimento de novos picos cromatográficos até o tempo de retenção de 27 min, indicando que as reações de interesterificação utilizando a mistura OS:OM 2:1 foram eficientes, com aparente formação de novos TAGs.

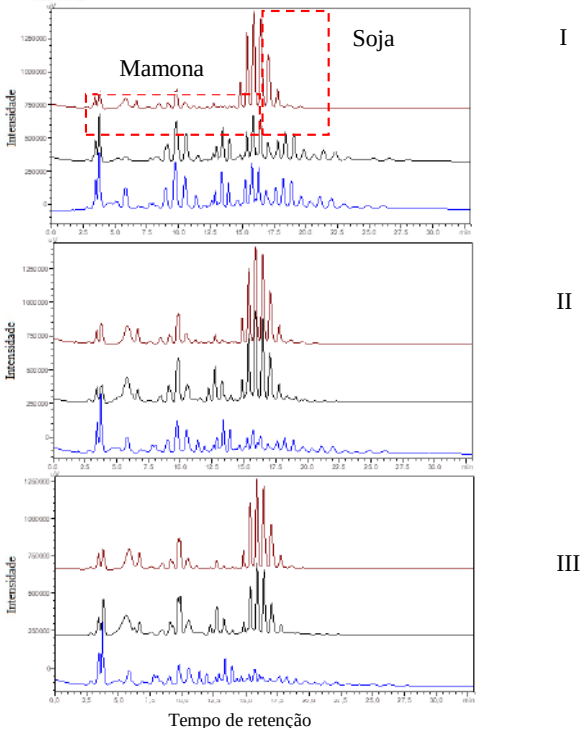


Figura 3. Cromatogramas das análises por HPLC-UV das misturas OS:OM 2:1 (I), 1:1 (II) e 1:2 (III) físicas (em marrom) e interesterificadas com 0,4% (em preto) e 1,2% (em azul) de CH_3OK.

4 – Conclusões

Apesar das análises por GC-FID das misturas interesterificadas, com mudanças significativas em valores de viscosidade, mostrarem o desaparecimento de sinais relativos aos TAGs, as análises pela metodologia baseada em HPLC-UV foram importantes na verificação de novos TAGs formados. No entanto, a utilização de outras técnicas de detecção, como MS, podem trazer melhores elucidações.

5 – Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEAL, FINEP, INCT Catálise.

6 - Bibliografia

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ASTM D4445 – 12 – Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), 2012.

CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2012**, 23, 763-769.

DIJKSTRA, A. J. Interesterification, chemical or enzymatic catalysis. *Lipid Technology*, **2015**, 27, 134-136.

SERRA, T. M.; MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. *Fuel* **2011**, 90, 2203-2206.

Utilização da fibra de coco para redução do teor de água na produção do biodísel

Wesley Marcondes de Jesus (Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis Bolsista, Campus Matão, wesleycj@hotmail.com). Lidiane Gaspareto Felippe (Doutora em Química pela UNESP, lidiane.felippe@ifsp.edu.br). Claudia R. C. S. Tininis (Doutora em Química pela UNESP, Campus Araraquara sgorlonif@ifsp.edu.br) Aristeu Gomes Tininis (Doutor em Química pela UNESP, Campus Araraquara, aristeu@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: Biodiesel, óleo residual, Fibra de coco.

1 - Introdução

A reutilização de óleo e gorduras residuais (OGR) vem aumentando no Brasil, porém, o que preocupa é o potencial poluidor desse resíduo. Quando reutilizado, este resíduo pode ser uma fonte limpa e alternativa de energia (RODRIGUES, 2015). Segundo a Aprobio, cerca de 30 milhões de litros de óleo de fritura foram utilizados pra produção de biodiesel em 2017, um valor ainda discreto e que pode crescer muito. Para utilização de OGR na produção de Biodiesel é necessário grande atenção para o nível de acidez e umidade dessa matéria prima, parâmetros estes que podem comprometer a reação de transesterificação.

O Brasil conta com cerca de 280 mil hectares de área plantada de coqueiro. Da massa do coco verde, apenas 10% é equivalente a água consumida, todo restante não tem uma destinação nobre, e a maior parte desse resíduo não é absorvido e acaba destinado a aterros e lixões. Dessa forma, temos cerca de 2,74 mi de toneladas de um material com potencial adsorvente sendo descartado todos os anos sem que haja utilidade comercial. (SILVA *et al.*, 2009 e SOUZA et al., 2017).

Na produção de biodiesel o controle da umidade é de extrema importância, a presença de água compromete o armazenamento elevando a acidez e diminuindo o ponto de fulgor. O objetivo desse trabalho foi utilizar a fibra de coco moída e seca como material adsorvente na secagem do biodiesel, comprando com a resina Amberlit (BD10DYR).

2 - Material e Métodos

A fibra do coco verde foi adquirida na cidade de Matão. A secagem do material foi realizada em estufa a 60ºC, a fim de obter teor de umidade inferior a 1%. Após seco o material foi triturado em moinho até ter uma granulometria aproximada a da Amberlit (BD10DYR), (figura 1). Após a fibra triturada e seca, ambos foram mantidos em dessecador com sílica gel.



Figura 1. À esquerda fibra de coco moída e seca, à direita Amberlit (BD10DYR)

O óleo residual foi obtido a partir de doação da comunidade, este óleo foi filtrado em jogo de peneiras com mesh: 50,70 e 100 a fim de remover todo material sólido presente. Após filtragem foram feitas as análises de umidade (titulador karl ficher) e acidez (AOCS Ca 5a – 40,1990) sendo 1370,5 ppm e 1,19 mgNaOH/g respectivamente. Para adequar o óleo residual à reação de transesterificação foi realizado uma degomagem em três etapas utilizando água a 40°C; após degomagem o óleo foi centrifugado (Analítica-universal 320R) por 5 minutos a 7000 RPM; para reduzir a umidade o óleo foi mantido em um agitador magnético com aquecimento a 70°C por 1h. Após tratamento foi novamente realizada as análises de umidade e acidez, sendo 259,1 ppm e 0,36 mgNaOH/g respectivamente, em conformidade para a reação de transesterificação.

Foi optado realizar a reação por rota metílica sendo utilizado 1:6 de óleo/álcool, 1,5% m/m de catalisador (Hidróxido de Potássio 85%), a reação foi realizada em incubadora shaker a 65 °C, 200 RPM por 60 minutos, após término da reação a mistura foi transferida para o funil de separação e mantida por 24h.

Após separação das fases o biodiesel foi lavado em 4 etapas: na primeira foi utilizada uma solução levemente salina, após lavagem o biodiesel foi centrifugado por 10 minutos a 7000 RPM, as três lavagens seguintes foram realizadas apenas com água destilada, após a última lavagem o biodiesel foi novamente centrifugado, na mesma condição.

As colunas de secagem foram montadas utilizando colunas de vidro para cromatografia (20X300 mm), kitasato e bomba de vácuo (Prismatec), em cada coluna foi adicionado 10g do material secante (figura 2).previmente mantidos em estufa por 2h a 60°C.



Figura 2. À esquerda coluna de secagem com 10g de Amberlit (BD10DYR), à direita coluna de secagem com 10 g de fibra de coco seca.

O Biodiesel lavado foi percolado nas colunas em alíquotas de 50 mL. A cada passagem, uma amostra de 3 mL foi coletada para análise de teor de água. Ao fim foram coletadas seis amostras de cada coluna e uma amostra do biodiesel apenas lavado. Posteriormente foi realizada análise de teor de água de acordo com ASTM D 6304 para determinar qual coluna teve melhor eficiência em reter a água restante no biodiesel, após a centrifugação.

Também foram realizados os ensaio de massa específica a 20°C de acordo com ABNT NBR 14066, viscosidade cinemática a 40 °C de acordo com ABNT NBR 10441; teor de água de acordo com ASTM D 6304; ponto de entupimento de acordo com ABNT NBR 14747; ponto de névoa de acordo com ASTM D 6749; ponto de fluidez de acordo com ASTM D 7683; índice de acidez de acordo com ABNT NBR 14448.

3 - Resultados e Discussão

O método de secagem apresentou efeito significativo na remoção de água do biodiesel lavado, ambas colunas conseguiram remover uma grande quantidade de umidade em apenas uma passagem pelo material adsorvente (Tabela 1). Todas amostras filtradas pela fibra do coco tiveram maior redução no teor de água em comparação as amostras filtradas na Amberlit. Fato que reforça o potencial adsorvente desse material vegetal.

O biodiesel lavado e centrifugado (B1) apresentava teor de água de 1828,7 mg/Kg e após tratamento, o teor de água nas amostras foi reduzido significativamente, porém, ainda estão fora de conformidade de acordo com a resolução ANP 45, sendo necessário mais de uma filtragem para adequar a amostra de biodiesel.

Tabela 1. Resultados do teor de água da amostras coletadas durante percolação do biodiesel na coluna de Amberlit e fibra de coco, de acordo com ASTM D6304

	Bio Sílica (mg/Kg)	Bio Fibra (mg/Kg)
Am1	1008,2	422,1
Am2	462,2	265,3
Am3	612,8	263,8
Am4	460,9	211,8
Am5	410,1	259,8
Am6	533,2	261,1
B1	lavado	1828,7 (mg/Kg)

Diferente do esperado, a primeira filtragem tanto na Amberlit quanto na fibra de coco foram as amostras com menor retenção de água, após a primeira percolação do biodiesel o teor de água continuou a cair nas amostras seguintes, porém, de forma mais estável. Até a sexta amostra passada em ambas as colunas, o material adsorvente ainda foi capaz de reter água.

Os demais ensaios para caracterização e controle de qualidade do biodiesel produzido a partir de óleo residual podem ser observados na tabela 2.

A partir destes resultados observou-se que é possível utilizar óleo residual para produção de biodiesel por transesterificação alcalina, desde que esse óleo esteja com umidade e acidez sob controle. Observando os resultados (tabela 2), vemos que o biodiesel produzido com o óleo residual pode ser perfeitamente adequado as normas vigentes na resolução ANP No 45.

Tabela 2. Análises de caracterização e determinação do controle de qualidade do biodiesel, de acordo com resolução ANP No 45.

Característica	Unidade	Bio Produz.	Limites	Método
Aspecto	/	LII	LII	Visual
Massa especifica a 20°C	Kg/m³	882,7	860-900	ABNT NBR 14066
Viscosidade cinemática	mm²/s	4,5	3,0-6,0	ABNT NBR 10441
Teor de água	mg/Kg	262,0	200	ASTM D 6304
Ponto de entupimento, máx.	°C	-4,0	14	ABNT NBR 14747
Ponto de nevoa	°C	1,0	/	ASTM D 6749
Ponto de fluidez	°C	-2,0	/	ASTM D 7683
Índice de acidez	mg KOH/g	0,38	0,50	ABNT NBR 14448

4 – Conclusões

A fibra de coco mostrou grande potencial adsorvente e pode ser melhor aproveitada agregando valor a um resíduo. Sua grande disponibilidade a torna ainda mais interessante. Estuds mais detelhados estão sendo realizados para enender como esse material se comporta em diferentes condições na coluna de secagem e qual o limite de saturação desse material, bem como emoutras aplicações.

O biodiesel produzido a partir de óleo residual está em conformidade com os ensaios realizados, com exceção do teor de água, que pode ser facilmente corrigido.

A partir do resultado apresentado, conclui-se que a utilização da fibra de coco para secagem de biodiesel é possível e que a utilização do óleo residual como matéria-prima é viavel com pequenos ajustes.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao IFSP Campus Matão, ao MEC e MCTIC pelo fomento ao projeto.

6 - Bibliografia

APROBIO, Associação dos produtores de biodiesel do Brasil, 2017. Disponível em: <https://aprobio.com.br/2017/01/10/brasil-recicla-30-milhoes-de-litros-de-oleo-de-cozinha-na-producao-de-biodiesel/>. Acesso em: 3 set. 2019.

RODRIGUES, M. C. et al. BIOCOM. 8º Simpósio Nacional de Biocombustíveis Cuiabá/MT, Abril de 2015. Disponível em: <http://www.abq.org.br/biocom/2015/trabalhos/70/6440-17885.html>. Acesso em: 3 set. 2019.

SILVA, K. M. D. da et al. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados.. Engevista, v. 15, p. 43–50, 2013.

SOUZA, A. J. M. de et al. Avaliação do potencial adsorvente da biomassa de coco verde quanto a redução da salinidade em água produzida. COINTER PDVAGRO, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2017.

Caracterização química e energética da semente do pinhão-manso após dois anos em estoque

José Jhonattan Ferreira Silva (POLICOM/UPE, jhonattanf.4@gmail.com), Clériston Moura Vieira Junior (POLICOM/UPE, cleristonvieirajr@gmail.com), Hugo Luís de Araújo Bôa-Viagem (POLICOM/UPE, hugolabv@gmail.com), Vitória dos Santos Silva (POLICOM/UPE, vitoria.santos.silva.98@gmail.com), Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (POLICOM/UPE, shirlene.tamires@hotmail.com), Ana Rita Fraga Drummond (POLICOM/UPE, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (POLICOM/UPE, sergperes@gmail.br).

Palavras Chave: *Jatropha curcas L., combustível, energia.*.

1 - Introdução

Jatropha curcas L. é uma planta oleaginosa de porte arbustivo, com até 4 metros de altura, possuindo sementes escuras e lisas (Pandey et al., 2012). É uma planta com diversos atributos, tendo como finalidade, por exemplo, o controle erosivo, recobrimento de solo ou cultura comercial (Openshaw, 2000).

O pinhão-manso quando utilizado para obter biodiesel, libera coprodutos, como o epicarpo e, posteriormente, a torta derivada da prensagem do óleo. Dessa forma, esses resíduos do processo podem ser utilizados para diversos fins. Devido a grande quantidade, torna-se pertinente o estudo das propriedades desta biomassa após um período de armazenamento.

O tempo é um dos fatores mais relevantes a serem levados em conta na estocagem, umas vez que influencia nas alterações das propriedades físico-químicas da biomassa e nos custos operacionais da plantas de geração da planta de energia (Brand, 2007). O tempo utilizado no estudo foram de dois anos.

O objetivo desse trabalho consiste na caracterização físico-química e energética da semente do pinhão-manso após dois anos de estocagem, a fim de obter dados sobre as propriedades passado esse período de armazenamento. Assim, acrescentando as informações que possam viabilizar a espécie em mais uma condição.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM). O produto foi fornecido pela EMBRAPA, no segundo semestre de 2017. Teve-se como objetivo analisar a composição imediata e elementar da semente, após dois anos de estocagem.

As sementes foram estocadas em uma saca dentro do armário do laboratório em temperatura ambiente durante dois anos. No Quadro 1 pode-se ver como se encontra a biomassa após esse período.

Para análise imediata, fez-se uso de amostras moídas. A biomassa foi inserida no moinho de facas Marconi, modelo MA-48.

As características fundamentais que foram estabelecidas para biomassa *in natura* estão presentes na Quadro 1, assim como os métodos que foram aplicados para aquisição dos resultados. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

Quadro1: Características físico-químicas e energéticas avaliadas e as normas utilizadas

Característica	Metodologia
Teor de Umidade	ABNT NBR 14.929/2003: Madeira – Determinação do teor de umidade. Método por secagem em estufa
Teor de cinzas	ABNT NBR 13.999/2003 - Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira. Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C
Material volátil	ABNT NBR 8.290/1983: Carvão vegetal do teor de matérias voláteis
Carbono Fixo	ABNT NBR 8.299/1983: Carvão mineral – Determinação do carbono fixo
Poder calorífico	ABNT NBR 8.633/1984: Carvão vegetal – Ensaios físicos para determinação da massa específica

A determinação dos teores de C, H, O podem ser encontradas através da análise imediata segundo (Parikh et al, 2007):

C= 0,673 CF + 0,455 MV

H= 0,052 CF + 0,062 MV

O= 0,304 CF + 0,476 MV

Onde CF e MV representam carbono fixo e material volátil, respectivamente. Assim, os resultados para a análise imediata estão representados na Tabela 2.



Figura 1: Sementes do pinhão-manso após estocagem.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados para os teores de umidade, cinzas, material volátil, carbono fixo, PCS, PCI estão ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização da semente do pinhão-manso.

ANÁLISE	SEMENTE
Teor de umidade (%)	10,32
Teor de cinzas (%)	2,95
Matéria Volátil (%)	84,48
Carbono Fixo (%)	2,25
PCS (MJ/kg)	29,98
PCI (MJ/kg)	12,47

Pela Tabela 2, nota-se que a semente do pinhão-manso apresentou um alto potencial calorifico superior médio, 29,28 MJ/kg, assim como o PCI, 28,83 MJ/kg. O teor de cinzas, 2,95%, se apresentando assim baixo. O teor de umidade, 10,32 %. É válido ressaltar que a umidade exerce uma forte influência sobre o poder calorífico (Quirino, 2000). A quantidade de materiais voláteis foi de 84,48%.

Os resultados se mostram compatíveis com outros da literatura, como o experimento realizado por Silva e Marchiori (2012). Nesse estudo eles obtiveram que o PCS, o teor de carbono fixo e materiais voláteis (a 900 °C) foi de aproximadamente 22,96 MJ/kg, 13,40% e 82,72%, respectivamente. Assim como o teor de cinzas encontrado, aproximadamente 3,81 %. Valores semelhantes aos encontrados neste experimento.

É importante analisar a composição elementar das sementes para identificar a massa dos principais componentes presentes na biomassa (Tabela 2).

.

Tabela 2: Análise da composição elementar.

ANÁLISE (%)	SEMENTE
C	46,38
H	5,89
O	43,94

Este procedimento é considerado como a característica técnica mais importante do combustível, compondo a base para a análise da combustão. (Dermibas, 2004; Virmond, 2007; Henriques, 2009). O teor de carbono, hidrogênio e oxigênio são respectivamente 46,38%, 5,89% e 43,94%.

4 – Conclusões

Os resultados demonstram que a semente do pinhão-manso apresentou potencial para ser utilizada com finalidades energéticas, mesmo por um tempo em estoque. Os valores obtidos são semelhantes a outros estudos realizados. Dessa forma, nota-se que a mesma pode ser utilizada para diversos fins, entre eles a obtenção de biodiesel. Entretanto, ainda pouco se sabe sobre seus aspectos fisiológicos e mais estudos devem ser realizados.

5 – Agradecimentos

À EMBRAPA pelo fornecimento do pinhão-manso, à Escola Politécnica de Pernambuco, à Universidade de Pernambuco, ao POLICOM, AES.

6 - Bibliografia

BRAND, Martha Andreia. Qualidade da biomassa florestal para o uso na geração de energia em função da estocagem. 2007.

DERMIBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Energy and Combustion Science, v.30, p.219–230, 2004.

FEY, Rubens et al. Relações interdimensionais e produtividade de pinhã-manso (Jatropha curcas L.) em sistemas silvipastoril. **Semina: Ciências Agrárias, v.35, n.2, p.-613-624, 2014.**

HENRIQUES, Rachel Martins. Potencial para geração de energia elétrica no brasil com resíduos de biomassa através da gaseificação. **Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético–COPPE, Rio de Janeiro**, 2009.

LAVIOLA, Bruno Galvêas et al. Desempenho agronômico e ganho genético pela seleção de pinhão-manso em três regiões do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, n. 5, p. 356-363, 2014.

OPENSHAW, Keith. A review of Jatropha curcas: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass and bioenergy**, v. 19, n. 1, p. 1-15, 2000.

PANDEY, Vimal Chandra et al. Jatropha curcas: A potential biofuel plant for sustainable environmental development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2870-2883, 2012.

PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005.

QUIRINO, W.F. **Utilização energética de resíduos vegetais.** Curso de capacitação de agentes multiplicadores em valorização da madeira e dos resíduos vegetais. Laboratório de produtos florestais LPF/IBAMA, 2000.

SHIVANI, Sharma et al. Jatropha curcas: a review. **Asian Journal of Research Pharmaceutical Sciences**, v. 2, n. 3, p. 107-111, 2012.

SILVA, Dimas Agostinho da; MARCHIORI, Fernanda; ANDRADE, Clarice de. Comportamento da semente de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.)* sob diferentes temperaturas visando à utilização energética. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 4, p. 414-421, 2012.

VIRMOND, Elaine et al. Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia. 2007.

YADAV, Santosh Kumar et al. Bioaccumulation and phyto-translocation of arsenic, chromium and zinc by Jatropha curcas L.: impact of dairy sludge and biofertilizer. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4616-4622, 2009.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada no estudo da temperatura de congelamento de misturas de ésteres leves de óleo de amêndoa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) com o querosene de aviação fóssil

Luiz Vitor Leonardi Harter (Universidade Federal de Uberlândia, vitorharter@ufu.br), Douglas Queiroz Santos (Universidade Federal de Uberlândia, douglas.ufu@gmail.com), José Domingos Fabris (Universidade Federal de Uberlândia, jdfabris@gmail.com), Juliana Quierati da Silva (Universidade Federal de Uberlândia, juliana.quierati@gmail.com), Samuel Peres Chagas (Universidade Federal de Uberlândia, samuel.chagas@ufu.br)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeate, ponto de congelamento, DSC.*

1 - Introdução

A macaúba é uma palmeira pertencente à família Arecaceae, e nome científico Acrocomia aculeata, nativa do Brasil. Algumas espécies da família apresentam espinhos longos e pontiagudos na base se suas folhas ou ao longo do caule. Suas flores se agrupam em cachos (MORAES, 2018).

No início dos anos 2000 a Macaúba foi vista como fonte promissora de biocombustível. Em Minas Gerais um projeto de lei regulamentado em 2012, permite o cultivo, extração, comercialização, consumo e a transformação da macaúba. Assim Minas Gerais é o único Estado em que mudas da palmeira são negociadas e seu plantio é feito em escala comercial (MANIR, 2017).

Em maciços da Macaúba observados na região do Alto Paranaíba, em Minas Gerais, as melhores plantas alcançaram 6,9 toneladas/hectare de óleo de polpa, utilizado na produção de biocombustíveis; 1,2 toneladas/hectare de óleo de amêndoa, destinado à fabricação de cosméticos e farelo para alimentação humana; 19,3 toneladas/hectare de endocarpo, matéria-prima para a produção de carvões vegetal e ativado; e 24,5 toneladas/hectare de resíduo de polpa e da amêndoa, que constituem a torta que serve para a produção de ração ou farelo para os animais (EMBRAPA, 2014).

A macaúba tem se destacado como uma das espécies mais promissoras como fonte de óleo para o biodiesel e bioquerosene, cuja produção é crescente no Brasil (EMBRAPA, 2014).

Devido ao seu grande potencial para a produção de óleo com vasta aplicação em setores industriais e energéticos, com vantagens sobre outras oleaginosas, principalmente com relação à sua maior rentabilidade agrícola e produção total de óleo. Ao comparar a quantidade da produção da macaúba com a soja, foi comprovado que a macaúba pode produzir quase seis vezes mais que a soja (MELO, 2012).

A tendência mundial no sentido da utilização de combustíveis não derivados de petróleo, renováveis ou não, começou pelos transportes terrestres, e chega agora com uma força considerável à indústria aeronáutica.

As atividades da aviação comercial contribuem para o desenvolvimento econômico do país, porém, é possível ocasionar impactos indesejados para o meio ambiente e para a população residente no entorno dos aeroportos (HENKES; PÁDUA, 2017).

Os problemas ambientais, a partir de 1990, passaram a ser tratados com uma preocupação global. Tais como, problemas relacionados com o aquecimento global, destruição da camada de ozônio e também os acidentes ambientais, que sendo devidamente divulgados para a população, passaram a ser discutidos nos âmbitos institucional, econômico, político, social e universitário (HENKES; PÁDUA, 2017). Um dos principais desafios será conciliar o aumento da demanda de transporte aéreo com a redução das emissões de CO_2 (SIMÕES; SCHAEFFER, 2002).

Assim a produção de ésteres metílicos leves através de reações de transesterificação de óleos vegetais de amêndoa de macaúba e através da técnica de destilação atmosférica do produto obtido (biodiesel) para obtenção de um destilado contendo maior concentração de ésteres metílicos leves (biodiesel leve), com composição de cadeia entre 8 a 14 átomos de carbonos e características físico-químicas semelhantes ao querosene de aviação fóssil para produção de misturas volumétricas entre estes é uma alternativa para minimizar os efeitos ambientais proporcionados pelo transporte aéreo.

O objetivo deste trabalho foi de produzir misturas do biodiesel leve de óleo de amêndoa de macaúba, com o querosene de aviação (QAV) na proporção volumétrica de 5%, 10% e 20% (v/v) e avaliar as propriedades físico-químicas das misturas obtidas através da realização de análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para avaliar o ponto de congelamento, de acordo com a resolução ANP nº37/2009, que determina as especificações para o querosene fóssil de aviação.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados no laboratório de Biocombustíveis e Análise Ambiental da Escola Técnica de Saúde e no Instituto de Química, ambos da Universidade Federal de Uberlândia.

Para obtenção dos ésteres leves (biodiesel leve) que foram utilizados para realização das misturas com o querosene fóssil (QAV-1), foram colocados no balão de destilação 800 mL de biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba, realizando a separação de 480 mL de destilado, sendo denominado para efeito de identificação, como Biodiesel Leve, que foram recolhidos em béquer e armazenados. Correspondendo a 60% do volume disponibilizado para a destilação. Durante o processo a temperatura de destilação foi acompanhada e registrada.

Após a obtenção do destilado de biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba, foram realizadas as misturas volumétricas entre os respectivos destilados e o querosene fóssil de aviação (QAV-1), na proporção de 5 %, 10 % e 20

%, sendo armazenadas em frascos âmbar e rotuladas segundo identificação descrita na Tabela 1:

Tabela 1. Identificação do querosene, destilados puros e das misturas produzidas

Nº	Destilado Macaúba	Composição
1	QAVB0M	QAV-1
2	QAVB5M	5% DTBio
3	QAVB10M	10% DTBio
4	QAVB20M	20% DTBio
5	QAVB100M	100% DTBio

Fonte: O autor (2018). DT: Destilado Total (Biodiesel Leve)

Através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foi possível realizar a determinação do ponto de fusão da amostra. Para isso as amostras foram congeladas a -60 ºC na presença de nitrogênio líquido e após o congelamento iniciou-se aquecimento com uma taxa de 5 ºC por minuto até atingir a temperatura de 10 ºC. Assim com o auxílio do programa OriginPro 8.0 construiu-se os gráficos de fluxo de calor em função da temperatura.

3 - Resultados e Discussão

As curvas DSC permitem observar a entalpia de fusão dos materiais. A temperatura máxima de fusão das misturas pode ser considerada como a temperatura máxima do pico endotérmico. A temperatura final da fusão será considerada a menor temperatura após os picos endotérmicos.

A Figura 1 representa os resultados da análise de calorimetria exploratória diferencial.

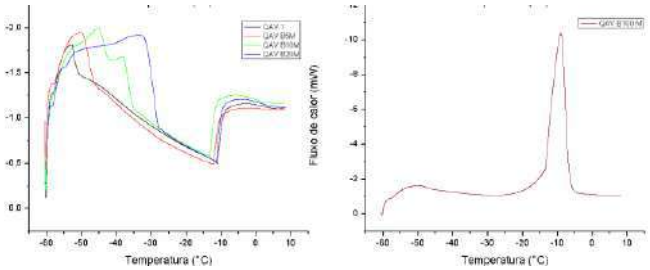


Figura 1. Resultados análise DSC para o QAV, QAVB100M e suas respectivas misturas

Utilizou-se para registro a temperatura final da fusão, que será considerada para efeito da análise das amostras como sendo o ponto de congelamento. Assim têm-se os valores para as amostras analisadas apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Ponto de congelamento do QAV, QAVB100M e suas misturas

Nº	Amostra	Temperatura Congelamento (ºC)	Padrão	Método
1	QAV	-50,59		
2	QAVB5M	-45,97	-47 ºC	NBR
3	QAVB10M	-35,25	(máx)	7975
4	QAVB20M	-27,74		
5	QAVB100M	-4,48		

Fonte: O autor (2016).

Observa-se que o QAV puro utilizado atendeu a especificação, a mistura a 5 % apresentou valores mais próximos a -47 ºC, as demais misturas de 10 % e 20 % apresentaram valores acima do permitido, bem como o destilado puro QAVB100M. Não foi utilizado o método oficial para essa análise indicado pela resolução ANP nº 37, que seria o ANP NBR 7975, que regulamenta os parâmetros de qualidade do combustível de aviação. Porém através da análise de DSC, foi possível fazer as observações desejadas.

4 – Conclusões

O ponto de congelamento, um dos parâmetros considerados críticos, não atendeu ao padrão exigido, porém ficando bem próximo para as misturas a 5 %.

Talvez através da utilização de anticongelantes possam auxiliar na adequação desse parâmetro.

As demais proporções apresentaram valores superiores ao estabelecido pela resolução.

5 – Agradecimentos

ESTES (EscolaTécnica de Saúde), IQ (Instituto de Química, UFU (Universidade Federal de Uberlândia).

6 - Bibliografia

EMBRAPA. Macaúba é matéria-prima promissora para biodiesel. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macauba-e-materia-prima-promissora-para-biodiesel. Acesso em: 21 maio 2018.

EMBRAPA. Matérias-primas para extração de óleo. Disponível em: www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html. Acesso em: 22 abr. 2018

HENKES, J. A.; PÁDUA, A. D. B. DE. Desenvolvimento Sustentável na Aviação Brasileira: histórico, principais avanços e desafios. *Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental*, [*s.l.*], v. 6, n. 2, p. 534–552, 2017. https://doi.org/10.19177/rgsa.v6e22017534-552

MANIR, M. A palmeira que desponta como novo "outro verde" do Brasil. Disponível em: https://www.bbc.com/portuguese/brasil-39788968. Acesso em: 17 maio 2018

MELO, P. G. DE. Produção e caracterização de biodieseis obtidos na partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*). **2012**. 80 f. 2012.

MORAES, P. L. Mundo Educação. Biologia. Vegetais Comestíveis **2018**. Disponível em: https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/biologia/macauba.htm. Acesso em: 21 maio 2018.

SIMÕES, A. F.; SCHAEFFER, R. Emissões de CO2 devido ao transporte aéreo no Brasil. *Revista Brasileira de Energia*, [*s.l.*], v. 9, n. 1, p. 9, **2002**.

Obtenção de resina alquídica utilizando glicerol e retalhos de tecido de poliéster

Dyovanna de Sousa Costa (UFG, dyovannaa1@gmail.com), Milena Appio Martarello (UFPR, mmartarello97@gmail.com), Aline Silva Muniz (UFG/UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Angelo R. S. Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *Glicerol, Triacilglicerol, Biodiesel, Monoacilglicerol, Óleo de soja.*

1 - Introdução

A necessidade de se buscar medidas alternativas para produção de produtos que não interfiram negativamente nos ecossistemas terrestre, aquático e atmosférico cresce cada dia mais, devido ao constante aumento da população e sua demanda por maior qualidade de vida. Têm-se como exemplo, o biodiesel, que é mais sustentável e menos poluente do que combustíveis fósseis, podendo ser uma alternativa de combustível para automóveis. Mas toda reação pode haver a formação de coprodutos durante o processo, como no caso do biodiesel citado acima, há a formação de glicerol ou glicerina.

O glicerol é um álcool de cadeia pequena e pode ser utilizado em diversas outras reações, como por exemplo, a formação de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) através da alcóolise quando colocado para reagir com triacilgliceróis (TAG). Os produtos obtidos, por sua vez, podem ter outros destinos e assim sucessivamente. Como a demanda por biodiesel é grande no Brasil, a sua produção também acontece em larga escala, consequentemente a produção de glicerol também será aumentada. Por isso se faz necessário o desenvolvimento de novas metodologias que deem um destino adequado para esses produtos.

O MAG pode compor produtos industriais na área estética, farmacêutica, alimentícia, dentre outras. A especificada nesse trabalho será a área das tintas. Quando o MAG reage com tecido feito de politereftalato de etileno - PET (também residual, proveniente de indústrias têxteis), forma uma resina aquídica que é a base para a fabricação de tintas, ou seja, um dos principais componentes.

As resinas alquídicas são polímeros que dão aspectos importantes para uma tinta como secagem rápida, brilho, fácil adesão, dentre outras. Como podem ser produzidas a partir de diferentes óleos reagindo com um poliálcool como o glicerol, há a possibilidade de obterem características diferentes umas das outras.

O objetivo desse trabalho foi obter resinas alquídicas de forma sustentável e com bom rendimento utilizando resíduos industriais como precursores.

2 - Material e Métodos

A um balão de três bocas foi acoplado um termômetro, uma vidraria de escape e um balão contendo nitrogênio, para manter a atmosfera inerte.

O experimento foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, foram adicionados ao balão, óleo de soja refinado, glicerol e hidróxido de lítio como catalisador nas quantidades de 10 mmol, 30 mmol, e 1mmol respectivamente. A reação foi mantida a 240 °C durante duas horas. Após isso, fez-se o teste do metanol.

Na segunda etapa, adicionou-se o tecido de acordo com a proporção estequiométrica, ao meio reacional, que também foi mantido a 240 °C durante o período de duas horas. Foram utilizados diferentes cores (branco, preto, azul, cinza e verde) e diferentes tecidos (dry fit e oxford).

Ao término do procedimento, o meio reacional foi solubilizado com diclorometano, filtrado e adicionado a um funil de separação, onde foi lavado 5 vezes com água destilada e braine. Posteriormente foi secada com sulfato de sódio e rotaevaporada.

As resinas obtidas foram caracterizadas e analisadas por FTIR e RMN.

3 - Resultados e Discussão

A primeira etapa realizada foi de alcóolise, onde se obteve o monoacilglicerol. Foi mantida a atmosfera inerte durante o procedimento para se evitar degradações indesejadas como a do óleo de soja, pois é necessário um alto fornecimento de energia em forma de calor para que a reação ocorra.

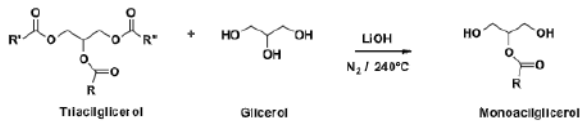


Figura 1 – Obtenção de monoacilglicerol

Já a segunda etapa foi de policondensação "on pote", onde se obteve a resina alquídica, também realizada sob atmosfera nitrogenada.

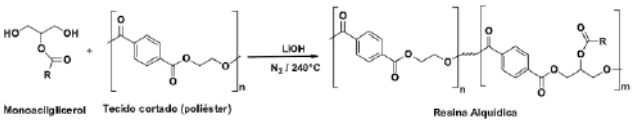


Figura 2 – Obtenção da resina alquídica

Tabela 1 - Rendimento das resinas alquídicas obtidas de diferentes tecidos e cores

Tipos e cores dos tecidos	Amostra	Rendimento mássico
Resina do tecido branco - Dry fit	T1R	93%
Resina do tecido azul - Oxford	T6R	95%
Resina do tecido preto - Oxford	T7R	97%
Resina do tecido preto descolorido-Oxford	T7DR	97%
Resina do tecido verde - Oxford	T8R	86%
Resina do tecido cinza - Dry fit	T9R	88%

Resina do tecido branco e cinza	M2R	97%
Resina do tecido verde, preto e azul	M3R	90%
Resina do tecido branco, cinza, verde, preto e azul	M5R	96%

É possível notar que as resinas obtidas tiverem um alto rendimento, independentemente do tipo de tecido e do pigmento que continha nele.

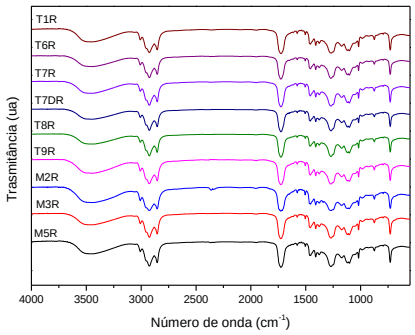


Figura 3 – Espectros de FTIR das resinas alquídicas

A confirmação da obtenção do produto desejado pôde ser observada através dos estiramentos apresentados pelo espectro acima. Encontrou-se a presença de hidroxila devido o estiramento axial (OH; 3453 cm^{-1}), estiramentos C-sp^2 (C=C; 3011 cm^{-1}) e C-H sp^3 intenso (C-H; 2919 cm^{-1}) devido a ligações hidrocarbônicas. Há também a presença de carbonila de éster (C=O; 1724 cm^{-1}), banda representando a ligação dupla entre carbonos de anéis aromáticos (C=C; 1576 e 1507 cm^{-1}) e estiramentos da ligação simples entre carbono e oxigênio (C-O; 1040 cm^{-1}). Encontra-se também um movimento de rocking com quatro ou mais grupos metilenos de cadeia aberta longa (CH_2; 732 cm^{-1}).

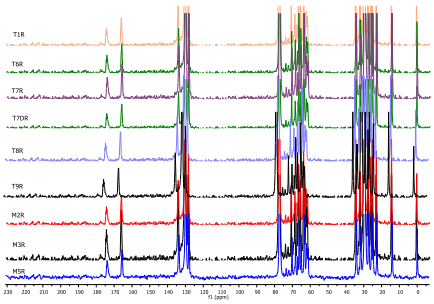


Figura 4 – Espectros de ^{13}C NMR das resinas alquídicas

A partir da análise do espectro acima é possível dizer que o produto obtido contém carbonila de éster ligada a anel aromático (166,3 ppm), carbonila de éster de grupamento alquil (C=O; 173 ppm); carbono oximetino do esqueleto carbônico (-**C**H-O-C=O; 68 ppm), carbonos metilênicos (-CH_2-, 32,0 a 22,6 ppm) do grupamento alquila, C-sp^2 de anel aromático (C=C, 133 ppm) e grupamento metila terminal (CH_3, 14,4 ppm). Esses sinais são mais um indício de que a resina foi alquídica foi obtida ao final do processo.

Tanto o espectro de FTIR quanto o de NMR nos mostra que o produto obtido é o mesmo para as diferentes cores e tipos de tecido. Há resíduo de pigmento presente no produto formado, o que faz com que possa ser utilizado para a fabricação de tintas de acordo com a cor que desejar.

O GPC (cromatografia por permeação em gel) salientou que o polímero obtido possui baixa massa molecular, como já era esperado, cerca de 1300 – 1800 $g.mol^{-1}$.

4 – Conclusões

O método utilizado foi eficiente para a obtenção de resina alquídica a partir de resíduo de indústrias têxteis e também do glicerol que é um coprodutro do biodiesel. A reação foi bem efetiva e teve um alto rendimento, entre 88 e 97%.

Os diferentes tipos de tecido e os diferentes tipos de corantes não interferiram na produção da resina alquídica, sendo que a sua cor final depende do tipo de pigmento presente no tecido utilizado.

5 – Agradecimentos

FAPEG, FUNAPE, CAPES, e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos ao Centro de RMN/UFG, IQ/UFG, DQ/UFPR, ao MCTIC, à RBTB e à FINEP.

6 - Bibliografia

DE CARVALHO, A. R. Utilização de Glicerol na Reciclagem Química de PET Visando a Produção de Poliésteres Sulfonados. Curitiba, **2011**.

DE CARVALHO, R. K. C.; Síntese de Resinas Alquídicas via Alcoólise Enzimática. São Bernardo do Campo, **2016**.

CAROLINA P. PRADOS, DANIELA R. REZENDE, LILIAN R. BATISTA, MARIA I.R. ALVES, NELSON R. ANTONIOSI FILHO. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. Fuel, **2012**, 96, 476–481

DOS SANTOS, N. B. L.;* REZENDE, M. J. C. Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (2), 118-129.

Tratamento de óleo residual com borra de café para a produção de biodiesel

Ayla Fernanda André de Oliveira (Engenharia de Energias Renováveis, ayla.fernanda@aluno.ifsp.edu.br), Antony Leandro de Moraes (Engenharia de Energias Renováveis, antony.moraes@aluno.ifsp.edu.br), Giulia Queiroz Alves (Engenharia de Energias Renováveis, giulia.q@aluno.ifsp.edu.br), Christiann Davis Tosta Filho (Engenharia de Energias Renováveis, christiann.filho@aluno.ifsp.edu.br), Aristeu Gomes Tininis (Professor orientador, aristeu@ifsp.edu.br), Claudia Regina Cancado Sgorlon Tininis (Professora orientadora, sgorlonc@hotmail.com)

Palavras Chave: *borra de café, biodiesel, óleo residual.*

1 - Introdução

A energia é algo fundamental desde os primórdios da humanidade. Ao longo dos anos, o homem vem aprimorando os modos de utilizá-la e transformá-la a favor do mundo, visto que muitos processos que envolvem a conversão de energia causam impactos ambientais negativos. Uma alternativa que visa não esgotar os recursos naturais disponíveis são os biocombustíveis: combustíveis de origem biológica ou natural que substituem parcial ou totalmente os combustíveis derivados de petróleo.

Dentre os principais biocombustíveis utilizados no Brasil está o biodiesel. Ele surgiu como uma alternativa ecologicamente viável e sua produção/consumo no Brasil avançou com a criação do Plano Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004. Obtido através do craqueamento, esterificação ou transterificação, é produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou produtos residuais, como o óleo de cozinha.

O óleo de cozinha quando descartado de forma inadequada tem grandes impactos negativos no meio ambiente, poluindo a água e o solo. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) a contribuição deste resíduo na produção de biodiesel é de 1%. O uso de óleos de descarte como matéria prima para produção de biodiesel é interessante sob os pontos de vista ambiental e econômico, porém, algumas características como altos teores de umidade ou de ácidos graxos livres nesse óleo podem dificultar ou inviabilizar a reação de produção de biodiesel visto que essas características promovem a rancidez oxidativa ou hidrolítica.

O objetivo desse trabalho foi tratar óleo residual através da filtração na borra de café (exaurida de óleo), visando reduzir o índice de acidez e o teor de umidade para a posterior utilização dele como matéria prima para a produção de Biodiesel.

2 - Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no laboratório do Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia de São Paulo situado na cidade de Matão, São Paulo.

Em conjunto com o projeto de coleta de óleo residual caseiro que existe no campus, o óleo foi coletado nas casas dos estudantes visando, principalmente, evitar seu descarte de forma incorreta.

Inicialmente, o óleo presente em parte da borra de café foi retirado utilizando o método soxhlet.

O óleo residual foi filtrado em papel filtro, ficando livre de suas impurezas sólidas e, posteriormente, filtrado a vácuo nos dois tipos de borra. Análises de densidade, umidade e acidez foram feitas com as três amostras de óleo.

A densidade foi medida através do densímetro automático da marca Rudolph, aonde aproximadamente 2 mililtiros de amostra foram injetados no aparelho com o auxílio de uma seringa e, após 1 minuto, os resultados foram apresentados na tela do aparelho.

A umidade foi estabelecida pelo titulador de dosagem da marca Metrohm com o reagente Karl Fischer tendo como procedimento a pesagem de 0,5 mililitros de óleo e a posterior inserção desse no aparelho que, após aproximadamente dois minutos, apresentou o resultado.

Para a determinação do teor de acidez, utilizou-se o método oficial AOCS Ca 5ª-40 (1990) que está baseado na dissolução do óleo em solvente, seguido de titulação utilizando solução previamente padronizada de NaOH, na presença de fenolftaleína como indicador.

O biodiesel foi produzido em escala laboratorial por catálise ácida utilizando o metanol como solvente. O aparelho banho metabólico da marca Dubnoff garantiu a agitação e o aquecimento da mistura.

Todos os testes foram realizados em duplicata, visando obter resultados mais exatos. Os dados obtidos foram comparados a fim de analisarmos a interferência dos agentes filtrantes no óleo.

3 - Resultados e Discussão

Houve resultado positivo entre os óleos passados nos agentes filtrantes, fato que viabiliza o pré-tratamento do óleo residual com a utilização da borra de café.

A tabela a seguir exibe os resultados dos testes de densidade, umidade e acidez obtidos das três amostras de óleo, sendo elas óleo residual, óleo residual filtrado na borra de café e óleo residual filtrado na borra de café sem óleo, respectivamente.

Tabela 1. Resultados dos testes feitos com as amostras de óleo.

Óleo	Densidade (g/cm^3)	Umidade (ppm)	Acidez (%)
Amostra I	0,9164	1503,7	2,45
Amostra II	0,9152	498,31	2,06
Amostra III	0,9147	254,25	2,04

Fonte: Elaborada pela autora.

Os dados presentes na tabela revelam que ambos agentes filtrantes atuaram de forma eficiente, tendo em vista que os valores de umidade e acidez decresceram consideravelmente se comparados aos valores do óleo no primeiro estágio de filtragem. O óleo filtrado na borra de café sem óleo apresentou resultados ainda mais satisfatórios.

A presença de água no óleo vegetal diminui o rendimento da reação de transterificação pois a água faz com que o triglicerídeo seja hidrolisado e a presença de ácidos graxos livres propicia a saponificação na reação. Os valores dispostos na tabela revelam que a borra de café pode substituir processos como o de esterificação para diminuir o índice de acidez e a secagem da matéria-prima para redução a umidade.

Sabendo que a densidade tabelada da água é de 1 g/cm^3 e a do óleo é de aproximadamente 0,92 g/cm3, o porquê de a densidade decrescer junto à umidade fica evidente: a presença de água no óleo altera a relação massa/volume da amostra, modificando o valor da densidade. Como o valor de umidade diminui após a inserção do agente filtrante, mesmo que de forma minuciosa, o valor da densidade também caiu.

4 – Conclusões

A borra do café atua como um bom agente filtrante para o pré-tratamento do óleo para a produção de biodiesel, verificado que diminui índices que em altos valores prejudicam as reações do processo e substitui etapas que implicam no encarecimento da produção desse combustível.

As expectativas sobre a geração de energia de forma sustentável crescem e a matriz energética, que hoje é composta na maior parte por fontes não renováveis, pode mudar.

5 – Agradecimentos

Instituto Federal de Matão, SP; técnicos do laboratório Guilherme Christiani, Guilherme Francisco Pegler, José Antônio Maruyama e Yuri Farias Tejo; orientadores Aristeu Tininis e Claudia Tininis.

6 - Bibliografia

ALVES, E. D. O crescimento da demanda de energia no mundo. Revista eletrônica Ecodebate. Cidadania & Meio Ambiente. Março 2012.

BASKAR, G., AISWARYA, R., “Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 57, 2016.

Neyda De la Caridad Om Tapanes; Donato Alexandre Gomes Aranda; Rodolfo Salazar Perez; Yordanka Reyes Cruz; BIODIESEL NO BRASIL: MATÉRIAS PRIMAS E TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO, vol. 1 , 2013.

Viscosidade de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão

Juliana de Xisto Silva (G-Óleo/UFLA, julianaxisto@outlook.com), Adeilson Carvalho (G-Óleo/UFLA, adeison@transportes.ufla.br), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Jackson Antônio Barbosa (DEA/UFLA, jackson@ufla.br), Ronald Leite Barbosa (IFMG, ronald.leite@ifmg.edu.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., viscosidade cinemática, reologia.*

1 - Introdução

A produção de biodiesel pode ser realizada a partir de uma grande variedade de matérias-primas que incluem a maioria dos óleos vegetais e gorduras de origem animal, bem como óleos e gorduras residuais. Dentre estas matérias-primas se destaca o algodão, que tem dado resultados otimistas em relação a ser utilizado como biocombustível pela quantidade de óleo presente no caroço, que pode chegar a 20%.

O algodão (Gossypium hirsutum L.) é uma planta da família das Malvaceae, seus frutos são conhecidos como maçãs, quando novos e capulhos, quando maduros. É um produto de extrema importância socioeconômica para o país. Além de ser a mais significativa fonte natural de fibras, o seu subproduto, o caroço, representa importante fonte energética, podendo ser utilizado de forma in natura, para alimentação animal ou esmagado, permitindo a elaboração de subprodutos importantes, tais como a torta para ração animal e o óleo, utilizado, principalmente, pela indústria de combustíveis (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2017).

Algumas desvantagens do biodiesel, em relação à sua eficiência no motor, é que, em baixas temperaturas, ocorre cristalização. Logo, em regiões muito frias, pode ocorrer o aumento da viscosidade cinemática, podendo haver a formação de pequenos cristais, impedindo o bom funcionamento do motor. Além disso, pode ocasionar o acúmulo de resíduos nos bicos injetores, sendo necessária a sua limpeza (QUINTELLA et al., 2009).

A viscosidade de um combustível tem influência na lubrificação da bomba e bicos injetores e está relacionada à sua atomização, à sua distribuição no motor e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Uma alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão, por diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor, além de causar um maior esforço da bomba injetora. Valores baixos de viscosidade resultam em desgaste excessivo e vazamentos nestas partes do sistema de alimentação (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; VERDUZCO, 2013). De acordo com Hussan et al. (2013), cerca de 5 dos 8 problemas mais frequentes relacionados a falhas de motores diesel estão relacionados, na verdade, com a viscosidade do combustível.

A viscosidade dinâmica de qualquer fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Para fluidos newtonianos, essa relação é constante e a viscosidade não depende da taxa de deformação (ZUNIGA et al., 2011).

Visando a importância da viscosidade para o bom funcionamento do motor, esse trabalho teve como objetivo analisar este parâmetro em misturas diesel/biodiesel de óleo de algodão em comparação com o biodiesel de algodão puro B100 e o diesel comercial S10.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e no Laboratório de refrigeração do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA-UFLA), em Lavras, Minas Gerais.

Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller.

O biodiesel foi produzido por transesterificação básica por via metanólica. A reação foi conduzida em reator de inox encamisado com capacidade de 500L, em temperatura de 60°C com agitação mecânica por 40 minutos. Foram utilizadas proporções de 25% em volume e 1% em massa de álcool metílico e hidróxido de potássio, respectivamente, em relação ao óleo. Após finalizada a reação, o produto foi transferido para um decantador de inox a fim de haver a separação da glicerina e do biocombustível. Após a separação, houve a etapa de purificação do produto feita em um lavador específico para biodiesel, em que foram feitas duas lavagens com água destilada e ácido clorídrico. Por fim, o biodiesel purificado passou pela etapa de secagem em secadora especifica para biodiesel.

Para a produção das misturas foi utilizado o biodiesel de óleo de algodão produzido (B100) e o diesel comercial (DC), disponível nos postos de abastecimento, tomando-se esse diesel como referência, para a análise das suas diversas misturas com as diferentes proporções de biodiesel. Deve-se ressaltar que esse diesel, tomado como referência durante a execução do experimento, contém 8% de biodiesel de matéria-prima não especificada. Em seguida, foram utilizadas e analisadas misturas deste diesel (DC) tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão (B100), em diferentes proporções, assim descritas: 98% DC e 2% B100; 94% DC e 6% B100; 88% DC e 12% B100; 80% DC e 20% B100; 76% DC e 24% B100; 50% DC e 50% de B100; 20% DC e 80% B100. Foram analisados, também, DC e o B100.

A viscosidade das misturas foi obtida com a utilização de viscosímetro Brookfield DV-III Ultra à

temperatura de 40° C e resultados expressos em mm^2/s. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade e utilizou-se o Sistema para Análise de Variância - SISVAR (FERREIRA, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Avaliando na temperatura de estudo deste trabalho (40°C), constatou-se que o comportamento reológico do diesel, B100 e todas as misturas BX, pode ser classificado como newtoniano, uma vez que se verificou uma variação linear (com coeficiente linear igual a zero) da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento (Figura 1).

Houve diferença estatística significativa entre as amostras analisadas (Figura 1). A viscosidade do B100 produzido se encontra dentro do limite imposto pela RESOLUÇÃO ANP Nº 45/2014 (RT nº 3/2014) que é 3,0 a 6,0 mm^2/s. Apenas as misturas 50% e 80% estavam acima do intervalo estabelecido pela RESOLUÇÃO ANP Nº 30 DE 23/06/2016 (RT nº 2/2016) de 1,9 a 4,1 mm^2/s, apesar de estarem dentro do limite estabelecido pela resolução ANP 5/2014.

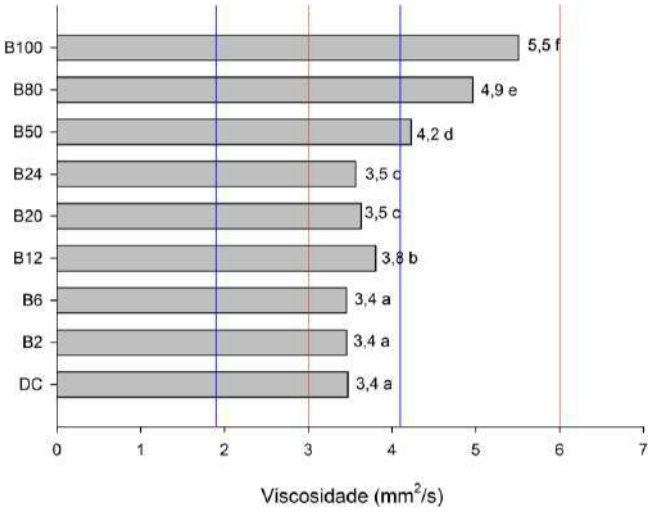


Figura 1. Valores médios de viscosidade, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade. Linha de referência azul representa limite Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

Considerando a legislação mais recente, as misturas acima de 24% não estariam aptas ao uso, podendo não proporcionar o melhor funcionamento possível do motor.

4 – Conclusões

As misturas entre 2% e 24% apresentam valores de viscosidade dentro do intervalo estabelecido pela legislação em vigor para misturas de BX até B30.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

_____. Resolução n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 mar. 2016. Seção 1, p. 1.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Perspectivas para a agropecuária:** safra 2017/2018: produtos de verão. Brasília: Conab, Brasília, 2017. v. 5, 112 p.

FERREIRA, D. F. **Sisvar**. Lavras: DEX/UFLA, 2000. v. 5.

HUSSAN, M. J. et al. Tailoring key fuel properties of diesel-biodiesel-ethanol blends for diesel engine. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 51, p. 118-125, July 2013.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

ONUKWULI, D. O. et al. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, Amsterdam, v. 26, n. 1, p. 103-110, Mar. 2017.

QUINTELLA, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 793–808, 2009.

VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 19, p. 652-665, Mar. 2013.

ZUNIGA, A. D. G. et al. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas**: revista de ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011.

Índice de acidez de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão

Adeilson Carvalho (G-Óleo/UFLA, adeison@transportes.ufla.br), Juliana de Xisto Silva (G-Óleo/UFLA, julianaxisto@outlook.com), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Jackson Antônio Barbosa (DEA/UFLA, jackson@ufla.br), Ronald Leite Barbosa (IFMG, ronald.leite@ifmg.edu.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., ácidos graxos livres, transesterificação.*

1 - Introdução

De acordo com a legislação vigente, o biodiesel pode ser classificado como qualquer combustível alternativo, de natureza renovável, que possa oferecer vantagens socioambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). No entanto o único tipo de biodiesel, já regulamentado no território brasileiro, corresponde aos ésteres alquílicos derivados de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal (RAMOS et al., 2017).

O biodiesel puro é referido como B100 ou somente biodiesel, enquanto as misturas diesel-biodiesel são designadas por BX, sendo X a porcentagem volumétrica de biodiesel misturado ao óleo diesel (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011). No Brasil, a venda de mistura BX é obrigatória em todos os postos combustíveis que revendem óleo diesel. Como em vários países, no Brasil, os percentuais de biodiesel em óleo diesel têm aumentado sucessivamente; iniciou-se pela mistura B2 e, durante maior parte do tempo, houve o uso da mistura B5, sendo atualmente obrigatório o uso mínimo da mistura B11, e autorizativo o uso de misturas B12 a B15.

O índice de acidez expressa o teor de ácidos graxos livres que estão contidos em óleos vegetais ou gorduras sejam residuais ou virgens e, quando presentes no biodiesel, podem ser oriundos do processo de produção ou de sua degradação O alto índice de acidez pode causar deposição de sedimentos no motor e desgaste da bomba e filtro de combustível (MIYASHIRO et al., 2013).

Visando a importância da acidez para o bom funcionamento do motor, esse trabalho teve como objetivo analisar este parâmetro em misturas diesel/biodiesel de óleo de algodão em comparação com o biodiesel de algodão puro B100 e o diesel comercial S10.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de refrigeração do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) e no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais.

Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller. O biodiesel foi produzido por transesterificação básica por via metanólica.

Foi utilizado o diesel comercial (DC), disponível nos postos de abastecimento, tomando-se esse diesel como referência, para a análise das suas diversas misturas com as diferentes proporções de biodiesel. Ressalta-se que esse diesel, tomado como referência durante a execução do experimento, contém 8% de biodiesel de matéria-prima não especificada. Em seguida, foram utilizadas e analisadas misturas deste diesel (DC) tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão (B100), em diferentes proporções, assim descritas: 98% DC e 2% B100; 94% DC e 6% B100; 88% DC e 12% B100; 80% DC e 20% B100; 76% DC e 24% B100; 50% DC e 50% de B100; 20% DC e 80% B100. Foram analisados, também, DC e o B100.

O índice de acidez foi determinado pela titulação potenciométrica, segundo o método normalizado ASTM D 664 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2009). A titulação das amostras foi realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em mg KOH/g amostra. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade e utilizou-se o Sistema para Análise de Variância - SISVAR (FERREIRA, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Os índices de acidez de cada amostra estão representados no gráfico abaixo (Figura 1).

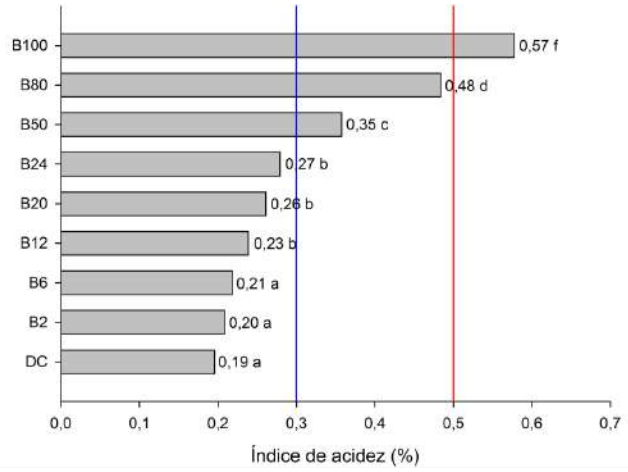


Figura 1. Valores médios de índice de acidez, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.

Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível

de 5% de probabilidade. Linha de referência azul limite máximo Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

Houve diferença estatística significativa entre as amostras analisadas. A legislação vigente (RESOLUÇÃO ANP 45/2014), que estabelece os parâmetros de qualidade para o biodiesel, preconiza um limite máximo de índice de acidez de 0,5% e, consequentemente, o biodiesel produzido com óleo de algodão analisado se encontra acima desse limite. Já RESOLUÇÃO ANP 30/2016 que estabelece a especificação de óleo diesel BX a B30 impõe valor máximo de 0,3% para o índice e acidez, assim, as misturas (2, 6, 12, 20 e 24%) estão de acordo com a legislação, o que indica que não causarão problemas de corrosão a partes metálicas dos tanques de armazenamento e do motor.

Miyashiro et al. (2013) produziram biodiesel, a partir de óleos e gorduras residuais e encontraram valores máximos 0,50 mg de KOH/g de acidez, valores abaixo ao encontrado no presente trabalho.

Tendo visto que os valores de acidez das misturas com maior proporção de biodiesel ficaram acima do limite da legislação atual, pode-se recomendar que seja feita aditivação com outro biodiesel de valor menor de acidez e também, que se trabalhe com as misturas de menor proporção de biodiesel. Posteriormente em outra produção com o mesmo lote de óleo pode se avaliar a mudança de método de purificação do óleo ou também a via reacional para a obtenção do éster.

4 – Conclusões

As misturas até 24% apresentam índice de acidez em conformidade com a legislação em vigor.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

_____. Resolução n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM 664**: standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 mar. 2016. Seção 1, p. 1.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. **Biomass Bioenergy**, Oxford, v. 35, p. 2861-2866, 2011.

FERREIRA, D. F. **Sisvar**. Lavras: DEX/UFLA, 2000. v. 5.

MIYASHIRO, C. S. et al. Produção de biodiesel a partir da transeterificação de óleos residuais. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Palotina, v. 1, p. 63-76, 2013.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

Ponto de fulgor de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão

Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Adeilson Carvalho (G-Óleo/UFLA, adeison@transportes.ufla.br), Juliana de Xisto Silva (G-Óleo/UFLA, julianaxisto@outlook.com), Jackson Antônio Barbosa (DEA/UFLA, jackson@ufla.br), Ronald Leite Barbosa (IFMG, ronald.leite@ifmg.edu.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., Diesel S10, B100.*

1 - Introdução

O algodão (Gossypium hirsutum L.) é uma planta da família das Malvaceae, seus frutos são conhecidos como maçãs, quando novos e capulhos, quando maduros. É um produto de extrema importância socioeconômica para o país. Além de ser a mais significativa fonte natural de fibras, o seu subproduto, o caroço, representa importante fonte energética, podendo ser utilizado de forma in natura, para alimentação animal ou esmagado, permitindo a elaboração de subprodutos importantes, tais como a torta para ração animal e o óleo, utilizado, principalmente, pela indústria de combustíveis (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2017).

A produção de biodiesel pode ser realizada a partir de uma grande variedade de matérias-primas que incluem a maioria dos óleos vegetais e gorduras de origem animal, bem como óleos e gorduras residuais. Dentre estas matérias-primas se destaca o algodão, que tem dado resultados otimistas em relação a ser utilizado como biocombustível pela quantidade de óleo presente no caroço, que pode chegar a 20%.

O ponto de fulgor indica a facilidade de um combustível se inflamar. Assim, o ponto de fulgor do biodiesel B100, completamente isento de resíduo de álcool, é superior à temperatura do meio ambiente, indicando que B100 é um combustível não inflamável nas condições normais de manuseio.

Visando a importância do ponto de fulgor para se obter a queima adequada do combustível, esse trabalho teve como objetivo analisar este parâmetro em misturas diesel/biodiesel de óleo de algodão em comparação com o biodiesel de algodão puro B100 e o diesel comercial S10.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de refrigeração do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) e no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais.

Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller. O biodiesel foi produzido por transesterificação básica por via metanólica.

Foi utilizado o diesel comercial (DC), disponível nos postos de abastecimento, tomando-se esse diesel como referência, para a análise das suas diversas misturas com as diferentes proporções de biodiesel. Ressalta-se que esse diesel, tomado como referência durante a execução do experimento, contém 8% de biodiesel de matéria-prima não especificada. Em seguida, foram utilizadas e analisadas misturas deste diesel (DC) tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão (B100), em diferentes proporções, assim descritas: 98% DC e 2% B100; 94% DC e 6% B100; 88% DC e 12% B100; 80% DC e 20% B100; 76% DC e 24% B100; 50% DC e 50% de B100; 20% DC e 80% B100. Foram analisados, também, DC e o B100.

O ponto de fulgor de cada amostra foi determinado com base no método da ASTM D 93 (ATSM, 2010). Homogeneizou-se a amostra no recipiente original; condicionou-se a temperatura da amostra para, no mínimo, 18 ºC abaixo do ponto de fulgor esperado. Transferiu-se uma alíquota para a cuba do aparelho, preenchendo até a marca de enchimento; colocou-se a tampa na cuba e ajustou-a no aparelho; acendeu-se a chama de teste e a ajustou para 4 mm de diâmetro; anotou-se a temperatura do ponto de fulgor, quando aconteceu um lampejo no interior da cuba ao aplicar-se a chama.

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade e utilizou-se o Sistema para Análise de Variância - SISVAR (FERREIRA, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Diferença estatística foi detectada entre as amostras (Figura 1). O B100 está de acordo com a Resolução ANP n° 45 de 2014 que estabelece um valor mínimo de 100ºC para o ponto de fulgor do biodiesel B100 (Figura 1). Já as misturas, independentemente da concentração, estão em consonância com a Resolução ANP nº 30/2016 que determina um ponto de fulgor mínimo de 38°C para o diesel BX a B30. Sinha e Murugavelh (2016), trabalhando com biodiesel de semente de algodão, encontraram ponto de fulgor de 136°C para B100, valor abaixo do encontrado neste trabalho, e Onukwuli et al. (2017), ao produzirem biodiesel de óleo de algodão, constataram um valor de 193°C para o biodiesel B100.

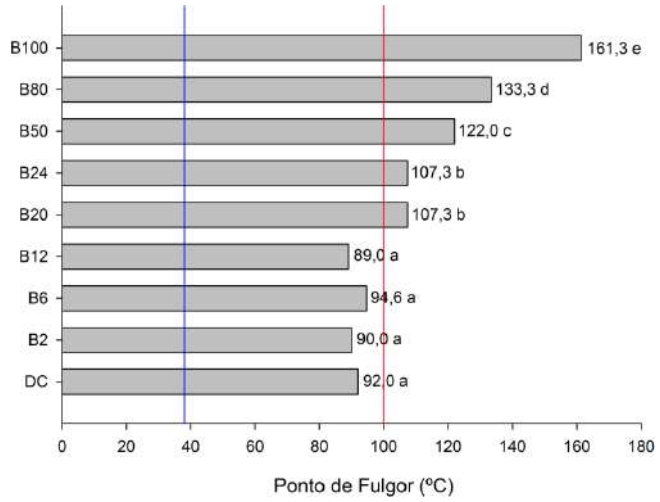


Figura 1. Valores médios de ponto de Fulgor, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade. Linha de referência azul representa limite mínimo Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

4 – Conclusões

O biodiesel puro de óleo de algodão (B100) apresentou ponto de fulgor em conformidade com a legislação em vigor, assim como as misturas com diesel comercial.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

_____. Resolução n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

_____. **ASTM D93**: standard test for flash point by pensky-martens closed cup tester. West Conshohocken: ASTM International, 2010.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 mar. 2016. Seção 1, p. 1.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Perspectivas para a agropecuária:** safra 2017/2018: produtos de verão. Brasília: Conab, Brasília, 2017. v. 5, 112 p.

FERREIRA, D. F. **Sisvar**. Lavras: DEX/UFLA, 2000. v. 5.

ONUKWULI, D. O. et al. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, Amsterdam, v. 26, n. 1, p. 103-110, Mar. 2017.

SINHA, D.; MURUGAVELH, S. Performance studies of biodiesel produced from waste cotton seed oil using low cost catalyst. **Perspectives in Science**, Amsterdam, v. 8, p. 237-240, 2016.

Poder calorífico de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão

Juliana de Xisto Silva (G-Óleo/UFLA, julianaxisto@outlook.com), Adeilson Carvalho (G-Óleo/UFLA, adeison@transportes.ufla.br), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Jackson Antônio Barbosa (DEA/UFLA, jackson@ufla.br), Gabriel Araújo e Silva Ferraz (DEA/UFLA, gabriel.ferraz@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., Diesel S10, B100.*

1 - Introdução

O algodão (*Gossypium hirsutum L.*) é uma planta da família das Malvaceae, seus frutos são conhecidos como maçãs, quando novos e capulhos, quando maduros. É um produto de extrema importância socioeconômica para o país. Além de ser a mais significativa fonte natural de fibras, o seu subproduto, o caroço, representa importante fonte energética, podendo ser utilizado de forma in natura, para alimentação animal ou esmagado, permitindo a elaboração de subprodutos importantes, tais como a torta para ração animal e o óleo, utilizado, principalmente, pela indústria de combustíveis (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2017).

A produção de biodiesel pode ser realizada a partir de uma grande variedade de matérias-primas que incluem a maioria dos óleos vegetais e gorduras de origem animal, bem como óleos e gorduras residuais. Dentre estas matérias-primas se destaca o algodão, que tem dado resultados otimistas em relação a ser utilizado como biocombustível pela quantidade de óleo presente no caroço, que pode chegar a 20%.

O poder calorífico ou calor de reação determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, por uma reação química (KNOTHE, 2008). É uma propriedade de suma importância, na determinação da viabilidade de um combustível, ao passo que influencia diretamente a saída de potência do motor (SHAHIR et al., 2014).

Desta forma, define-se que quanto maior a quantidade de hidrogênio na composição de um combustível, maior seu poder calorífico (SOUZA, 2010). O poder calorífico é dividido em poder calorífico inferior (PCI) e o poder calorífico superior (PCS). A diferença entre os dois, é que no PCI, a água formada entra-se em forma de vapor, enquanto que no PCS, a água encontra-se na fase líquida. A diferença em valor entre os dois é a quantidade de calor necessária para evaporar a água contida nos gases de exaustão. Tanto o PCS quanto o PCI são obtidos através de calorimetria. Este é um dado importante, pois, ao ser comparado ao poder calorífico do óleo diesel, quando menor for o poder calorífico do combustível, maior também será o consumo de biodiesel para liberar a mesma energia do óleo diesel (PERES, 2007). Portanto, é um parâmetro importante para comparar o consumo de biodiesel em relação ao de óleo diesel. Porém a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a ANP, através da resolução 45/2014 estabelece as principais propriedades do biodiesel a ser comercializado no Brasil, não especificada o nenhum valor mínimo ou máximo para o poder calorífico (ANP, 2014).

Visando a importância do poder calorífico para o funcionamento do motor, esse trabalho teve como objetivo analisar este parâmetro em misturas diesel/biodiesel de óleo de algodão em comparação com o biodiesel de algodão puro B100 e o diesel comercial S10.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de refrigeração do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) e no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais.

Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller. O biodiesel foi produzido por transesterificação básica por via metanólica.

Foi utilizado o diesel comercial (DC), disponível nos postos de abastecimento, tomando-se esse diesel como referência, para a análise das suas diversas misturas com as diferentes proporções de biodiesel. Ressalta-se que esse diesel, tomado como referência durante a execução do experimento, contém 8% de biodiesel de matéria-prima não especificada. Em seguida, foram utilizadas e analisadas misturas deste diesel (DC) tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão (B100), em diferentes proporções, assim descritas: 98% DC e 2% B100; 94% DC e 6% B100; 88% DC e 12% B100; 80% DC e 20% B100; 76% DC e 24% B100; 50% DC e 50% de B100; 20% DC e 80% B100. Foram analisados, também, DC e o B100.

O poder calorífico das amostras foi obtido com a utilização de uma Bomba calorimétrica automática fab/mod: IKA / C-200. Resultados expressos em Kcal/Kg. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade e utilizou-se o Sistema para Análise de Variância - SISVAR (FERREIRA, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos de poder calorífico superior (PCS) para o biodiesel metílico de óleo de algodão, estão apresentados na Figura 1. O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é

queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral, mas é menor.

Houve diferença estatística entre as amostras avaliadas (Figura 1). À medida em que foi ocorrendo acréscimo de biodiesel ao diesel, pôde-se observar uma diminuição no poder calorífico, em virtude do biodiesel ter um poder calorífico menor em relação ao combustível fóssil. Misturas com adição de até 6% ao diesel comercial não influenciam o seu poder calorífico.

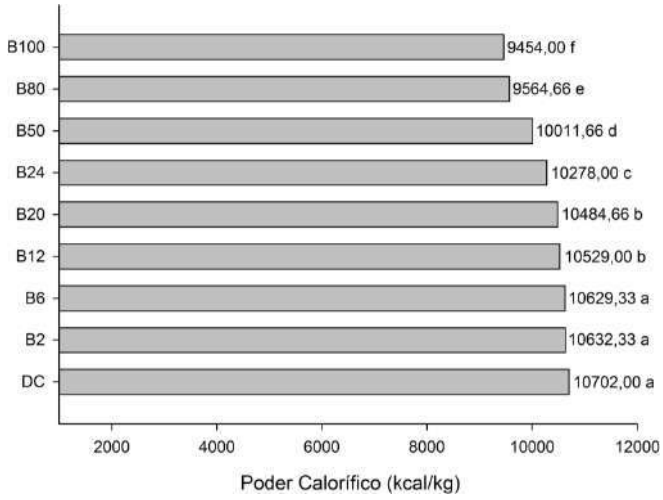


Figura 1. Valores médios de poder calorífico, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade.

O biodiesel de óleo de algodão (B100) apresentou um poder calorifico de 36530,01 kJ/kg, sendo significativa a diferença para o diesel comercial S10 que tem poder calorífico de 41755,13 kJ/kg, o que pode explicar o maior consumo de combustível observado por Barbosa et al. (2008).
Contudo a responsabilidade do maior consumo não pode ser apenas do poder calorifico tendo em vista que vários outros fatores influenciam nesse parâmetro.

4 – Conclusões

O biodiesel de algodão apresentou valores de poder calorifico próximo aos valores já encontrados por outros autores em outros tipos de biodiesel, onde o biodiesel apresenta valores menores que o diesel de petróleo.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

_____. Resolução n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

BARBOSA, R. L.; Silva, F. M.; Salvador, N.; Volpato, C. E. S. **Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel.** Ciênc. agrotec., Lavras, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, Oct. 2008.
COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Perspectivas para a agropecuária: safra 2017/2018: produtos de verão. Brasília: **Conab**, Brasília, 2017. v. 5, 112 p.
FERREIRA, D. F. **Sisvar**. Lavras: DEX/UFLA, 2000. v. 5.
KNOTHE. 2008. Propriedades do combustível. In: KNOTHE et al. **Manual do biodiesel**. 1º edição. Editora Blucher. Curitiba, PR, Brasil. 83-177.
PERES, S. 2007. Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de Cetano de Vários Tipos de Biodiesel Através da Cromatografia.
SHAHIR, S. A. et al. Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: an assessment of properties, material compability, safety and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 32, p. 379-395, Apr. 2014.
SOUZA G. 2010. **Impactos da adição de biodiesel no motor ciclo diesel**. Trabalho de conclusão de curso.

Scale up of semipreparative liquid chromatography in isolating acylglycerol-rich fractions

Danielle Ignácio Mançano de Mattos (UFRJ, danielleignacio@eq.ufrj.br), Pamella Cristina Gonzaga Nascimento Nazareth (UFRJ, pamellacgn@gmail.com), Renan de Oliveira Muniz (UFRJ, rendo.muniz@gmail.com), Cristiane Gimenes de Souza (UFRJ, cristianegimenes@yahoo.com.br), Rafael Cavalcante dos Santos (UFRJ, rafaelcavalcante.santos@hotmail.com), José Luiz Mazzei (FIOCRUZ, mazzei@pq.cnpq.br), Luiz Antonio d'Avila (UFRJ, davila@eq.ufrj.br)

Keywords: *Acylgycerols, Glycerolysis, Semipreparative, Liquid Chromatography, Scale up.*

1 - Introduction

Residual acylglycerols in biodiesel can lead to severe operational problems in engines, including deposit formation, filter plugging and fuel deterioration. Thus, the need to monitor the quality of biodiesel added to diesel oil is important (Holcapek *et al.*, 1999). Regulatory agencies in fuels establish the quality parameters of biodiesel, in which the maximum levels of free glycerol (GL), monoacylglycerols (MAG), diacylglycerols (DAG), and triacylglycerols (TAG) are restricted. The methods for determining these parameters (ASTM D6584 and European Standard 14105) apply gas chromatography (GC) (ANP, 2014). These methodologies have a derivatization step with a silylation reagent and MAG, DAG and TAG contents are calculated against the internal standard tricaprine. In addition, to identify the region of the chromatogram of elution of each acylglycerol class, monoolein, diolein and triolein standards are also included. Due to their high purity (≥ 99%) (ANP, 2014), the requirement of these standards implies a high cost of acquisition.

Liquid chromatography (LC) and high performance LC (HPLC) have been applied to separate and isolate chemical reference materials, especially at semipreparative and preparative scales (Mazzei & d´Avila, 2003). In fact, Blatt (2014) developed a LC method for obtaining acylglycerol-rich materials from transesterification of biodiesel at low yield and conversion employing an open column chromatography. Moreover, Carvalho (2018) performed this separation starting from an optimized glycerolysis product that has yielded a higher content of main acylglycerol classes.

Compounds that are representative of the main biodiesel classes are fundamentally important for biodiesel quality control. Thus, the present study proposes to apply the scale up for semipreparative HPLC applying mathematical models as a tool to isolate rich fractions of MAG and DAG from a glycerolysis product from vegetable oil on a laboratory scale, especially applicable by quality control laboratories of biodiesel.

2 - Material and Methods

A glycerolysis reaction involving soybean oil and glycerol under reflux by 30 min at optimal conditions was performed for producing the acylglycerol mixture (Carvalho, 2018).

A Thermo Fisher Scientific Ultimate 3000 HPLC chromatograph, equipped with two HPG-3200BX pumps, VWD-3400RS single channel UV-VIS detector, AFC-3000 fraction collector, and Rheodyne 8125 manual injection valve with a 2 mL-loop was used. Chromeleon 7.0 (Thermo Fisher Scientific, USA) software was applied for operation and to set the equipment. The column was a Kinetex C18 (150 × 10 mm × 5 µm). HPLC methodology described by Andrade *et al.* (2011) was employed with mobile phase composed of methanol (A) and *i*-propanol:*n*-hexane (5:4 v/v, B) at gradient elution: 0-50%B, 0-15 min; 50-100%B, 15-25 min; 100%B, 25-30 min. Chromatograms at 205 nm were analyzed and manually integrated using Chromeleon software v.6.80 SR11 (Thermo Scientific Acclaim, USA). Samples were diluted at 5% in methanol.

Resulting chromatograms were analyzed through the MagicPlot Student v. 2.7.2 (MagicPlot Systems LLC) using the Gaussian peak deconvolution function to estimate the retention time and half-height width of the individual components.

Microsoft Excel version 2016 was applied to execute a spreadsheet, prepared following the described by Mazzei & d´Avila (2013), to simulate the chromatographic profiles in the analyzed and intended scales, from the estimated parameters, column dimensions and flow-rate. The spreadsheet is based on equations proposed by Van Deemter *et al*. (1956) and by Stenberg (1966) that considers large injection volumes.

HPLC fractions were collected by an AFC-3000 equipment and their solvents were evaporated under nitrogen. After proper dilution, the dry residue was submitted for GC analysis using the reference method ASTM D6584 on an Agilent Technologies model 7890A equipped with an on-column injector and a ZB-5HT (30 m × 0.32 mm × 0.1 µm) column (Phenomenex).

3 - Results and Discussion

The semipreparative separations were performed at flow-rate of 2.85 mL/min and with 30 µL-injection (Figure 1a), based on a direct transposition of conditions established by Andrade *et al.* (2011). The parameters (t_R and w_h) of 16 peaks (3 of MAG, 9 of DAG and 4 of TAG) were estimated by the MagicPlot software (Figure 1b) and these values were applied on the simulation of the analytical chromatogram (Figure 1c) using the equation of Van Deemter *et al.* (1956) to verify them.

Chromatograms with large volumes of injections were simulated by Stenberg model (Figure 2a) to plan semipreparative fractionating. Runs of 150 µL were

performed (Figure 2b) and fractions at run times of 3-6 min and 10-14 min were separately collected. Fractions of same retention were pooled and further analyzed by GC. The fractions were composed only of MAG and of DAG contained only 0.8% MAG, respectively. TAG was not detected in both isolated fractions.

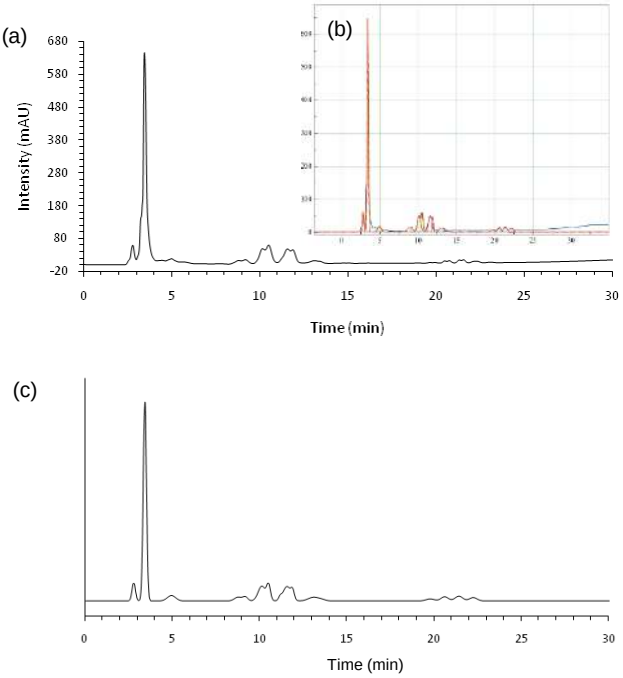


Figure 1. Experimental chromatogram at analytical scale (a), deconvolution using MagicPlot (b) and simulated chromatogram by Van Deemter *et al*. equation (c).

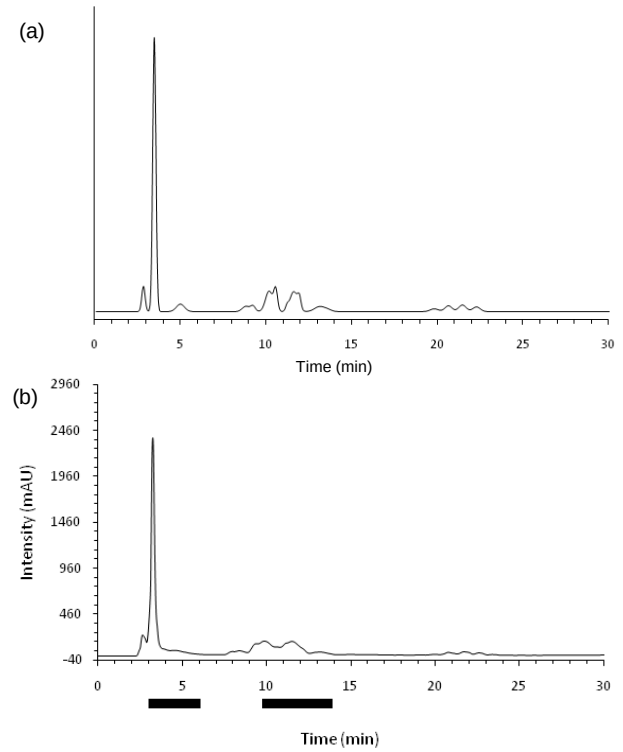


Figure 2. Chromatograms with 150 µL-injection: simulated using Stenberg model (a) and obtained experimentally (b). Horizontal bars indicate time windows for collection.

4 – Conclusion

In a scale up planning of HPLC separation of acylglycerols-rich fractions, the chromatographic conditions were firstly performed by a direct transposition from analytical runs found in the literature. In semipreparative scale, retention and efficiency parameters were estimated at reduced volume of injection and, then, large injection volume (150 µL) was planned with helping of mathematical models. Further, semipreparative runs were successfully performed, with profile identical to the simulated chromatogram, allowing to obtain two fractions that were rich in different acylglycerol classes: MAG and DAG.

5 – Acknowledgement

EPQB/UFRJ and LABCOM/UFRJ

6 - References

ANDRADE, D. F.; MAZZEI, J. L.; D'AVILA, L. A. Separation of acylglycerols from biodiesel by high performance liquid chromatography and solid-phase extraction. *Revista Virtual de Química* **2011**, 3, 452-466.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N°45/2014. Available in http://www.anp.gov.br. Access on 02 jun 2018.

BLATT, G. G. Utilização da cromatografia em coluna e da cromatografia líquida de alta eficiência na separação, isolamento e identificação das principais classes constituintes do biodiesel. Dissertação de Mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2014**. 115f.

CARVALHO, R. C. Obtenção de frações enriquecidas e/ou componentes individuais de monoacilgliceróis e diacilgliceróis a fim de obter padrões em escala laboratorial pela reação de glicerólise. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2018**. 90f.

HOLČAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER J.; PROKEŠ, B. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods. *Journal of Chromatography A* **1999**, 858, 13-31.

MAZZEI, J. L.; D'AVILA, L. A. Chromatographic models as tools for scale-up of isolation of natural products by semi–preparative HPLC. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* **2003**, 26, 177-193.

STENBERG, J. C. Extracolumn contributions to chromatographic band broadnening. In: GIDDINGS, J. C.; KELLER, R. A. (ed.). *Advances in Chromatography*. New York: Marcel Dekker, **1966**, 205-270.

VAN DEEMTER, J. J.; ZUIDERWEG, F. J.; KLINKENBERG, A. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as cases of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Sciences* **1956**, 5, 271-289.

Biodiesel como indicador de adulteração de gasolinas

Pâmela Oliveira Campos (UFRJ, pam_oc@hotmail.com), Kissya Kropf da Silva (UFRJ, kissya@eq.ufrj.br), Gisele Alves Borges (UFRJ, gisele@eq.ufrj.br), Amanda Pereira Franco dos Santos (UFRJ, apfranco@eq.ufrj.br), Luiz Antonio d'Avila (UFRJ, davila@eq.ufrj.br)

Palavras Chave: *óleo diesel, gasolina, biodiesel.*

1 - Introdução

A gasolina é um combustível derivado do petróleo que consiste em uma mistura complexa de compostos, na qual os hidrocarbonetos são os principais constituintes. Este tipo de combustível possui ponto de ebulição na faixa de 25,0 a 215,0ºC e é composto, basicamente, de hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos, cuja composição e as propriedades são críticas para o desempenho de motores e a quantidade de poluentes gerados pela combustão (MEDEIROS, 2009; BRITO, 2014). A Resolução ANP N° 40, de 2013, estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

As gasolinas automotivas brasileiras podem ser do tipo comum ou premium e classificam-se em gasolina A, isenta de componentes oxigenados, e gasolina C, obtida da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível. A diferença entre ambas está no índice de antidetonante (resistência à detonação) (RESOLUÇÃO ANP Nº40, 2013).

A adulteração dos combustíveis se caracteriza pela adição irregular de qualquer substância, usualmente, sem o devido recolhimento de impostos, tendo como finalidade a obtenção de lucro ilegal (ANP, 2015). A adição irregular de óleo diesel à gasolina é, dentre as adulterações, a mais fácil e, recorrentemente, efetuada, uma vez que o óleo diesel tem preço inferior ao da gasolina. Assim, segundo o Boletim do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a segunda maior não conformidade obtida nas amostras de gasolina coletadas em território nacional em julho de 2019 foi referente ao ensaio de destilação atmosférica, com 40,0% do total das não conformidades, o que pode indicar a presença de substância mais pesada do que a gasolina, tais como o óleo diesel (BOLETIM DA QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS DO PROGRAMA DE MONITORAMENTO DA ANP, 2019).

O uso de gasolina adulterada traz diversas consequências, sendo que a primeira a ser notada pelos consumidores são os danos provocados no veículo. Os solventes mais usados na adulteração da gasolina são o óleo diesel, querosene e refinados petroquímicos (TEIXEIRA *et al*., 2001), além do solvente de borracha (DAGOSTIN, 2003) e o excesso de álcool anidro (OLIVEIRA *et al*., 2004, AVILA *et al*., 2018). O óleo diesel, por exemplo, como tem temperaturas de ebulição maiores que da gasolina (são mais pesados), faz com que aumente o consumo de combustível e reduza o desempenho do motor devido a uma atomização ineficiente e queima não completa, podendo causar também uma corrosão prematura do tanque de combustível e de componentes internos do motor devido ao acúmulo de sujeira (TAKESHITA, 2006).

Diversas técnicas estão sendo utilizadas para detectar adulteração da gasolina, tais como a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em associação a técnicas de classificação quimiométrica multivariada (TEIXEIRA *et al*., 2008), raios ultrassônicos (SHARMA & GUPTA, 2007), destilação atmosférica e métodos multivariados (MENDES & BARBEIRA, 2013), cromatografia gasosa bidimensional associada a métodos multivariados (PEDROSO *et al*., 2008), entre outros.

Neste trabalho observou-se a influência da presença de óleo diesel nos parâmetros físico-químicos da gasolina, realizados rotineiramente em laboratórios de monitoramento de qualidade de combustíveis. A identificação e quantificação do óleo diesel presente nas amostras de gasolina, foi baseada na presença do biodiesel através da banda da carbonila nos resíduos de destilação, por espectroscopia de infravermelho médio.

2 - Material e Métodos

85 (oitenta e cinco) amostras de gasolinas comuns comerciais, de postos revendedores dos estados brasileiros do Rio de Janeiro e Espírito Santo, foram submetidas aos ensaios físico-químicos rotineiros do PMQC, como aspecto e cor visual, massa específica, teor de enxofre, teor de etanol e destilação atmosférica.

No ensaio de destilação, 23 amostras apresentaram PFE fora de especificação. Sendo assim, os resíduos dessas amostras foram analisados, conforme metodologia EN14078, através da banda da carbonila, situada no comprimento de onda de 1745 cm^{-1}, para identificação de biodiesel em óleo diesel, já que o óleo diesel utilizado foi o B10, com 10% de biodiesel. O equipamento de infravermelho médio utilizado para confirmação da presença de óleo diesel na gasolina foi da marca NICOLET, modelo IR200.

Na ausência de qualquer material de referência para detectar adulteração de gasolina com óleo diesel, foram preparadas 8 (oito) amostras padrão com óleo diesel B10 (10,0 % de biodiesel) nas concentrações de 0,1%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, 3,0%, e 3,5%, em volume, na gasolina tipo C comum importada e 04 (quatro) amostras de verificação. Para quantificação de óleo diesel presente foi construída uma curva analítica e realizado o acompanhamento da exatidão e precisão do método proposto.

3 - Resultados e Discussão

Das 85 (oitenta e cinco) amostras de gasolinas comuns comerciais, de postos revendedores dos estados brasileiros do Rio de Janeiro e Espírito Santo, 23 (vinte e três) apresentaram ponto final de ebulição acima da especificação e em 19 (dezenove) delas foi encontrado óleo diesel. Também foi identificada a presença de óleo diesel em outras 15 (quinze) amostras de gasolina, apesar do PFE estar dentro da especificação. O valor médio do PFE das gasolinas brasileiras testadas foi de 202,0°C, enquanto que o PFE da gasolina importada foi de 181,0°C. De acordo com a especificação da ANP, o PFE já apresenta não conformidade com a presença de apenas 0,5% de óleo diesel na gasolina brasileira, diferentemente da gasolina importada que pode ser adulterada com até 3% de óleo diesel, sem apresentar não conformidade.

O método proposto para identificação de óleo diesel em gasolinas automotivas mostrou-se adequado para identificação qualitativa de 0,1% de óleo diesel em gasolinas automotivas, repetitivo e validado para amostras com concentração de óleo diesel acima de 2,0%, uma vez que os erros relativos obtidos nas amostras de verificação foram menores que 15%, valor definido como erro máximo admissível.

4 - Conclusões

Do total de 85 (oitenta e cinco) amostras de gasolinas comuns comerciais, de postos revendedores dos estados brasileiros do Rio de Janeiro e Espírito Santo, 34 apresentaram a presença de óleo diesel nos resíduos de destilação, das quais 19 com PFE acima do especificado e 15 com PFE de acordo com o limite.

O método proposto apresentou-se adequado para identificação qualitativa de 0,1% de óleo diesel em gasolinas automotivas, repetitivo e validado para amostras com concentração de óleo diesel acima de 2,0%, uma vez que os erros relativos obtidos nas amostras de verificação foram menores que 15%, valor definido como erro máximo admissível. Desse modo, mostrou-se eficaz para identificar e quantificar amostras de gasolinas adulteradas com óleo diesel, através da presença do biodiesel nos resíduos de destilação, por espectroscopia de infravermelho médio, pela identificação da banda da carbonila.

O PFE das gasolinas brasileiras testadas ficaram fora de especificação com a adição de 0,5% de óleo diesel enquanto que as gasolinas importadas testadas puderam ser adulteradas com até 3% de óleo diesel, sem que o seu PFE apresentasse não conformidade.

É possível, portanto, adulterar uma amostra de gasolina importada mais facilmente que uma gasolina brasileira, já que seu ponto final de ebulição é menor que das amostras de gasolinas brasileiras.

5 - Agradecimentos

Programa de Pós Graduação da EQ UFRJ – PEPQB

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis* **2019**.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP N° 40* **2013**.

BRITO, L. R. *Determinação de aditivos detergentes e dispersantes em gasolina utilizando a técnica do ring oven e imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo.*UFPE, **2014**.

DAGOSTIN, A. P. D. *Estudo da Contaminação da Gasolina com Solvente de Borracha*. UFSC, **2003**.

GRAPNER, O.; MUNDT, M.; SCHUTZE, A.; LOUIS, J. J. J.; KENDALL, D. R.; TAIT, N. P. *Gasoline additives*. US 20050172545A1, **2005**.

MEDEIROS, A. R. B. *Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva*. UnB, **2009**.

MENDES G.; BARBEIRA P. J. S. *Detection and quantification of adulterants in gasoline using distillation curves and multivariate methods*. Fuel **2013**, 112, 163-171.

OLIVEIRA F. C. C.; SOUZA A. T. P. C.; DIAS J. A.; DIAS S. C. L.; RUBIM J. C. *A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos*. Química Nova **2004**, 27, 218-225.

PEDROSO M. P.; GODOY L. A. F.; FERREIRA E. C.; POPPI R. J.; AUGUSTO F. *Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing.* Fuel **2008**, 201, 176-182.

SHARMA R. K.; GUPTA A. K. *Detection / Estimation of Adulteration in Gasoline and Diesel using Ultrasonics. Second International Conference on Industrial and Information Systems* **2007**, ICIIS, 509-511.

TAKESHITA, E. V. *Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos*. UFSC, **2006**.

TEIXEIRA L. S. G.; OLIVEIRA F. S.; SANTOS H. C.; CORDEIRO P. W. L.; ALMEIDA S. Q. *Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline*. Fuel **2008**, 87, 346-352.

TEIXEIRA, L. S. G.; GUIMARÃES P. R. B.; PONTES L. A. M.; ALMEIDA S. Q.; ASSIS J. C. R.; VIANNA R. F. *Studies on the effects of solvents on the physicochemical properties of automotive gasoline*. Society of Petroleum Engineers **2001**, 69587, 1-6.

Caracterização físico-química do óleo de níger (*Guizotia abyssinica*) proveniente de extração mecânica

Marcela Santos Moreira (G-Óleo/UFLA, marcela.moreira96@gmail.com), Alice Bartels Fernandes (G-Óleo/UFLA, alicebartels@oleo.ufla.br), Ana Cristina Marchette Marinho (G-Óleo/UFLA, crismarchette96@gmail.com), Rafael Peron Castro (G-Óleo/UFLA, peron@oleo.ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Guizotia abyssinica*, *caracterização*, *oleaginosa.*

1 - Introdução

O níger (*Guizotia abyssinica*) é uma planta dicotiledônea herbácea anual, pertencente à família Asteraceae. Planta nativa da África, das regiões entre a Etiópia e Malawi, sendo sua semente muito importante como matéria-prima da obtenção de óleo na Etiópia e algumas regiões da Índia (BOTTEGA, 2013).

A semente de níger é rica em óleo, em torno de 30 a 40% de sua composição, podendo ser aplicado na produção de alimentos, fabricação de tintas ou sabonetes. Já a torta de níger, apresenta certa 18% de proteína, bom indicativo para implementação na ração animal e até mesmo como adubo (BOTTEGA, 2013). Devido as características dessa oleaginosa, o níger é uma excelente alternativa de matéria-prima para geração de biodiesel.

Para obtenção do óleo vegetal, geralmente são aplicados três métodos de extração: prensagem total, extração total com solvente ou pré-prensagem (com prensas expeller) seguida de extração com solvente (GRIMALDI, 1994). O método mais simples é a prensagem total utilizando uma prensa tipo *expeller*, levando em consideração o aquecimento e umidade dos grãos para que não haja perda na qualidade do óleo.

O objetivo desse trabalho foi averiguar a qualidade do óleo de níger obtido da extração mecânica para uma possível aplicação na produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Núcleo de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel (G-Óleo) presente na Universidade Federal de Lavras.

Inicialmente fez-se a extração mecânica do óleo das sementes de níger na prensa tipo *expeller* da marca Scoth Tech®. Reservou-se aproximadamente 300g de sementes para realização do teor de óleo, as quais foram secas por 24 horas à 100°C na estufa após serem moídas no moinho de facas tipo *Willey*. Com o término da secagem, foi feita a extração química no *soxhlet* com o solvente hexano no período de 3 horas. Em seguida, recuperou o solvente no roto-evaporador e por conseguinte o óleo foi levado a estufa a 60°C para retirada do hexano residual. Para cálculo do teor de óleo, utilizou-se os valores das pesagens das sementes secas e moídas, antes e depois da extração química.

Já o óleo de níger obtido pela extração mecânica, primeiramente, foi filtrado à vácuo para retirada da borra e demais impurezas suspensas. Em seguida, efetuou a caracterização físico-química, sendo analisado: acidez, saponificação, peróxido, refração; baseado na metodologia da American Oil Chemists Society (AOCS, 1990).

Após a obtenção dos dados experimentais, realizou-se uma análise estatística dos valores encontrados com auxílio do *software* Excel®.

3 - Resultados e Discussão

Após a realização das análises laboratoriais, fez-se a análise estatística com o auxílio do *software* Excel®. Na tabela 1 estão expostos os valores experimentais da caracterização físico-química do óleo de níger juntamente com o desvio padrão.

Tabela 1. Caracterização físico-química do óleo de níger proveniente de extração mecânica

Análises	Valor
Teor de óleo – Base seca (%)	35,372 ± 0,360
Acidez (mg NaOH/g)	6,739 ± 0,253
Saponificação (mg NaOH/g)	191,010 ± 1,363
Peróxido (meq.peróxido/kg)	3,918 ± 0,223
Refração (nD á 25°C)	1,476 ± 0,000

Baseado na tabela 1, observa-se erros baixos ao se comparado com os valores médios, bom indicador para relevância dos dados.

O teor de óleo de 35,372% era esperado de acordo com a literatura (BOTTEGA, 2013), sendo um valor considerável.

De modo comparativo, foram utilizados os dados do artigo dos Atinafu, Shamshad e Libsu (2015), sendo acidez 8,69 ± 0,39 mg KOH/g, peróxido 3,80 ± 0,28 meq.peróxido/kg e saponificação 162,76 ± 0,69 mg KOH/g. Observou-se que os valores experimentais variaram pouco em relação ao da literatura, o que pode ter sido influenciado desde o plantio, espécie de planta, clima da região, solo, dentre outros fatores físicos.

Com intuito de avaliar o óleo de níger para obtenção de biodiesel, notou-se que a acidez apresentou um valor superior ao permitido para realização da transesterificação (reação que tem como produto principal o biodiesel). O níger obteve aproximadamente 3,386% de ácido graxo livre, enquanto o limite esperado era de 3%, de acordo com EMBRAPA. Nesse caso, recomenda-se a esterificação (reação entre o ácido graxo livre e álcool de cadeia curta) para diminuição da acidez. Outro fator que se espera melhorar com a reação de esterificação é o índice de

saponificação, o qual revela o quão saponificável é o óleo. Além da esterificação, também pode ser realizado a neutralização do óleo, reação que permite o consumo dos ácidos graxos em presença de uma base forte (hidróxido de sódio, por exemplo).

4 – Conclusões

O níger é uma oleaginosa rica em óleo e apresenta parâmetros físico-químicos favoráveis, podendo, assim, ser aplicado como matéria-prima para geração de biodiesel se for realizado um pré-tratamento para diminuição do índice de acidez do mesmo.

5 – Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, Capes, Finep, MCTIC, RBTB, G-Óleo, Olea.

6 - Bibliografia

AMERICAN OIL CHEMISTS society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaing, USA, A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official Method Cd 8-53].

ATIFANU, D.G; B, S. K; LIBSU, S; *Quality characterization of Niger seed oil (Guizotia abyssinica Cass.) produced in Amhara Regional State, Ethiopia. African Journal of Biotecnology.* Vol. 14(3). p. 172. 2015.

BOTTEGA, S. P; RECH, J; SOUZA, L. C. F; MARQUES, R. F; PEDROTTI, M. C; TORRES, L. D; Desempenho agronômico do níger em função da época de semeadura para Região Sul do Mato Grosso do Sul. Pesq. Agrop. Gaúcha, v.19, ns. 1/2, p. 123. 2013.

ATIFANU, D.G; B, S. K; LIBSU, S; *Quality characterization of Niger seed oil (Guizotia abyssinica Cass.) produced in Amhara Regional State, Ethiopia. African Journal of Biotecnology.* Vol. 14(3). p. 172. 2015.

GRIMALDI, R. Adequação tecnológica para extração e refino do óleo de canola/colza. UNICAMP: Campinas, 1994. Tese de mestrado.

EMBRAPA. Disponível em < https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html >. Acesso em: 28 de setembro de 2019.

Validação de método alternativo para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)

Diane Osterberg Laroque (UFRGS, CECOM, dianeolaroque@gmail.com), Alexandre de Jesus (UFRGS, CECOM, alexvanjesus@gmail.com), Juvane Vieira (UFRGS, CECOM, juvanevieira@hotmail.com), Ana Carla Boeira (UFRGS, CECOM, ana_sboeira@hotmail.com), Márcia Messias Silva (UFRGS, CECOM, marciamessiassilva@gmail.com)

Palavras Chave: *biodiesel, microemulsão, preparo de amostras, metais, F AAS.*

1 - Introdução

O biodiesel é uma alternativa promissora em substituição ao óleo diesel, pois é considerado uma fonte de energia renovável, uma vez que é um combustível produzido a partir de biomassa como óleos vegetais, gordura animal ou da reutilização de óleos de fritura de alimentos, além de reduzir a emissão de alguns poluentes atmosféricos (Fangrui et al., 1999). A presença de metais em biodiesel pode promover a oxidação, decomposição e ainda podem gerar abrasivos sólidos ou sabões insolúveis. Como resultado, tem-se a formação de depósitos nas peças motoras, ocasionando a corrosão e levando ao mau funcionamento da mecânica dos veículos. Entre os metais, os que têm sido especialmente controlados são Na e K, pois seus hidróxidos são os mais empregados no processo de transesterificação, como catalisadores de reação. Também destacam-se o Ca e Mg, pois são oriundos da etapa de lavagem do processo (Antunes, 2014). Devido a estes fatores, é extremamente importante o desenvolvimento de métodos para a determinação desses metais em amostras de biodiesel.

Amostras com alto teor orgânico como o biodiesel podem dificultar a análise por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Este problema poderia ser solucionado pela mineralização da amostra, através de métodos de digestão, mas estes métodos apresentam desvantagens como contaminação e/ou perda do analito, além do tempo relativamente longo requerido no processo. A diluição com solvente orgânico adequado, é um método simples e rápido e por isso é o método adotado pelas normas brasileiras. No entanto, problemas como a baixa estabilidade dos analitos no meio, necessidade do uso de padrões orgânicos e toxidez dos solventes orgânicos, são as desvantagens desse método. A emulsificação da amostra poderia ser outra possibilidade, mas neste caso podem ocorrer problemas com a estabilidade da emulsão e calibração. O uso de microemulsão como preparo de amostra é uma alternativa promissora na determinação de metais em biodiesel. As microemulsões são termodinamicamente estáveis, transparentes, homogêneas e com baixa viscosidade (Lyra et al., 2010). As principais vantagens deste método são a rapidez no preparo, a estabilidade do analito na microemulsão, devido ao uso do HNO_3, e o uso de padrões inorgânicos na calibração, tornando-o mais simples e eficaz.

O objetivo deste trabalho foi a validação de método analítico rápido, exato e de baixo custo que possa ser aplicado rotineiramente na determinação de elementos traço de interesse em amostras de biodiesel. O método desenvolvido foi baseado no uso de microemulsão como preparo de amostra, substituindo o uso de xileno utilizado no método de referência, utilizando F AAS.

2 - Material e Métodos

Para a determinação dos analitos em estudo foi utilizado Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo AAS Vario 6 (Analytik Jena AG), equipado com uma Lâmpada de Cátodo Oco para cada analito. Como gás combustível foi empregado acetileno para todos analitos, já como gás oxidante utilizou-se o ar comprimido para K, Mg, Na e óxido nitroso para Ca. A razão entre o C_2H_2/ar foi de 0,104, 0,096, 0,080 para K, Mg e Na, respectivamente. Já para o Ca a razão de C_2H_2/N_2O foi de 0,459. Os parâmetros instrumentais otimizados para cada analito estão descritos abaixo conforme Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros Instrumentais do F AAS para determinação de metais em biodiesel.

Analito	λ (nm)	HCL (mA)	Fenda (nm)	Taxa de aspiração ($mL.min^{-1}$)
K	766, 5	6	0,8	2,4
Mg	285,2	3	1,2	2,4
Ca	422,7	3	1,2	2,4
Na	589	6	0,5	3,5

Para o preparo das microemulsões foi pesado diretamente em frasco de polipropileno 1,7g de amostra de biodiesel. Posteriormente foi pipetado 1100µL de Água/HNO_3 1,4 $mol.L^{-1}$ e foi avolumado a 10mL com n-propanol. Em seguida foi realizada agitação manual por alguns segundos até a formação de uma solução transparente e estável.

Para a calibração as microemulsões foram preparadas pesando 0,9g de ácido oleico, posteriormente foi pipetado o padrão inorgânico e 1100µL de Água/HNO_3 1,4 $mol.L^{-1}$, logo após avolumado a 10mL com n-propanol. Em seguida foi agitada manualmente por alguns segundos.

3 - Resultados e Discussão

O método foi validado utilizando a norma DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2007) para os metais K, Mg, Ca e Na. Os parâmetros avaliados foram: estabilidade, linearidade, sensibilidade, limite de detecção e quantificação, precisão, efeito de matriz e robustez.

A estabilidade dos analitos na microemulsão foi investigada e verificou-se que o sinal de absorvância permaneceu constante por um período de até 4 dias, conforme apresentado na Figura 2.

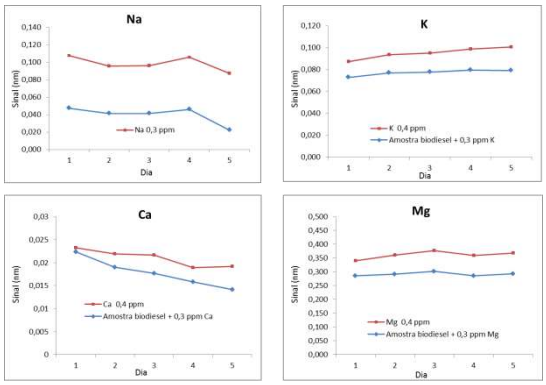


Figura 2. Estudo da Estabilidade dos analitos Na, K, Ca e Mg na microemulsão.

A faixa de trabalho e faixa linear foram obtidas em duas etapas. Na etapa 1 foram preparadas 7 curvas de calibração e na etapa 2 foram preparadas mais 7 curvas, porém a amostra foi utilizada para preparar a mesma, assim foram obtidas as regressões lineares nas duas etapas conforme tabela 2.

Tabela 2. Resultados de linearidade, Coeficiente de correlação (R^2)

Analitos	Regressão linear (padrão)	R^2	Regressão linear (amostra)	R^2
K	y=0,2780x - 0,000214	0,9992	y= 0,2626x + 0,0016	0,9983
Mg	y= 1,1086x + 0,0063	0,9993	y= 1,050x + 0,0052	0,9983
Ca	y= 0,2617x + 0,0022	0,9959	y= 0,2760x + 0,0038	0,9969
Na	y=0,7989x + 0,004671	0,9978	y=0,8319x + 0,0050	0,9988

O método analítico desenvolvido mostrou-se eficiente para a determinação dos elementos estudados em amostras de biodiesel por F AAS com baixos limites de detecção e quantificação para K, Mg, Ca e Na, conforme a Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Resultados de Limites de Detecção, Limites de Quantificação e Concentração Característica.

Analitos	LOD ($mg.kg^{-1}$)	LOQ ($mg.kg^{-1}$)	Co ($mg.L^{-1}$)
K	0,05	0,16	0,016
Mg	0,02	0,06	0,004
Ca	0,07	0,23	0,017
Na	0,03	0,08	0,006

O Coeficiente de variação - CV (%) obtido (0,3 a 5,72) para todos os níveis foi menor que o CV máximo de Horwitz (16 a 19) indicando que o método é preciso. Testes de recuperação apresentaram resultados entre 90 a 110% mostrando que não houve efeito de matriz.

A robustez foi avaliada através do teste de Youden indicando que não houve efeito nas variações propostas.
Nas tabelas 4 e 5 são apresentados os fatores e as variações que foram realizadas para determinação da robustez para o K e Ca, respectivamente. Fatores e variações semelhantes foram utilizadas para Mg e Na. As variáveis para Ca se diferem dos demais analitos, pois ao invés de ser avaliado a taxa de aspiração foi avaliado a concentração de KCl. Etapas de exatidão com Material de Referência Certificado e o cálculo da incerteza para todos os elementos estão em andamento.

Tabela 4. Variáveis para determinação da robustez para K.

Fator	Nominal	Variação
Massa amostra (B100) g	1,7	1,6
µL H2O na ME	1100	1000
Composição da chama (L/h)	60	50
Taxa de aspiração (mL/min)	2,6	2,4
Altura do queimador	5	6
Solução-mãe	nova	vencida
Ácido oleico (g na curva)	0,9	1,0

Tabela 5. Variáveis para determinação da robustez para Ca.

Fator	Nominal	Variação
Massa amostra (B100) g	1,7	1,6
µL H2O na ME	1100	1000
Composição da chama (L/h)	200	190
KCl (%)	0,05	0,06
Altura do queimador	7	6
Solução-mãe	nova	vencida
Ácido oleico (g na curva)	0,9	1,0

4 – Conclusões

O método por microemulsão validado mostrou-se eficiente para a determinação dos elementos estudados em amostras de biodiesel por F AAS, com baixos limites de detecção, quantificação e boa linearidade. A estabilidade dos analitos na microemulsão permaneceu constante por um período de até 4 dias. Ou seja, esse método é sensível, preciso e robusto, sendo adequado para determinar os metais K, Mg, Ca em biodiesel.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes

6 - Bibliografia

ANTUNES, G. A. Desenvolvimento de método para determinação de ferro, cobre e zinco em microemulsão de biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.

DOQ-CGCRE-008. INMETRO, 2007

FANGRUI M.A.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 1999, 70, 1-15, 1999.LYRA F. H.; CARNEIRO M.T.W.D.; BRANDÃO G. P.; PESSOA H.M.; CASTRO E.V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation. Microchem. J. 2010, 9, 180-185.

Densidade de misturas diesel/biodiesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão

Adeilson Carvalho (G-Óleo/UFLA, adeison@transportes.ufla.br), Juliana de Xisto Silva (G-Óleo/UFLA, julianaxisto@outlook.com), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Jackson Antônio Barbosa (DEA/UFLA, jackson@ufla.br), Gabriel Araújo e Silva Ferraz (DEA/UFLA, gabriel.ferraz@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., Diesel S10, B100.*

1 - Introdução

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Neste contexto, o uso de biodiesel como combustível alternativo ao diesel mineral torna-se cada vez mais importante, por preocupações ambientais, econômicas e sociais (DEMIRBAS, 2008; RAMOS et al., 2017).

O biodiesel puro é referido como B100 ou somente biodiesel, enquanto as misturas diesel-biodiesel são designadas por BX, sendo X a porcentagem volumétrica de biodiesel misturado ao óleo diesel (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011). No Brasil, a venda de mistura BX é obrigatória em todos os postos combustíveis que revendem óleo diesel. Como em vários países, no Brasil, os percentuais de biodiesel em óleo diesel têm aumentado sucessivamente; iniciou-se pela mistura B2 e, durante maior parte do tempo, houve o uso da mistura B5, sendo atualmente obrigatório o uso da mistura B10.

A densidade constitui indicativo de como a matéria está organizada num corpo, ou seja, pode ser representada pela quantidade de massa por unidade de volume do combustível injetado no motor (ZUNIGA et al., 2011). Essa propriedade fluidodinâmica deve ser considerada na avaliação do funcionamento de motores à injeção por compressão (motores diesel).

Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes, para cada condição de operação, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada (FOLQUENIN, 2008; ZUNIGA et al., 2011).

Visando a importância da densidade para o sistema de injeção de combustível, esse trabalho teve como objetivo analisar este parâmetro em misturas diesel/biodiesel de óleo de algodão em comparação com o biodiesel de algodão puro B100 e o diesel comercial S10.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de refrigeração do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) e no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais.

Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller. O biodiesel foi produzido por transesterificação básica por via metanólica, em reator encamisado a 60ºC com agitação mecânica por 40 minutos, em um reator com capacidade de 500L sendo feita uma batelada de 400L. Foi utilizada uma proporção de 25% em volume de álcool e 1% em massa de catalisador, KOH (hidróxido de sódio), em relação ao óleo.

Foi utilizado o diesel comercial (DC), disponível nos postos de abastecimento, tomando-se esse diesel como referência, para a análise das suas diversas misturas com as diferentes proporções de biodiesel. Ressalta-se que esse diesel, tomado como referência durante a execução do experimento, contém 8% de biodiesel de matéria-prima não especificada. Em seguida, foram utilizadas e analisadas misturas deste diesel (DC) tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão (B100), em diferentes proporções, assim descritas: 98% DC e 2% B100; 94% DC e 6% B100; 88% DC e 12% B100; 80% DC e 20% B100; 76% DC e 24% B100; 50% DC e 50% de B100; 20% DC e 80% B100. Foram analisados, também, DC e o B100.

Os dados de densidade foram determinados em um Densímetro Digital de bancada (DMA 4500, Anton Paar). As amostras de biodiesel foram injetadas diretamente no equipamento com o auxílio de uma seringa descartável, sem bico rosqueado. Após a estabilização da temperatura, foi efetuada a leitura. Resultados expressos em Kg/m^3. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade e utilizou-se o Sistema para Análise de Variância - SISVAR (FERREIRA, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Houve interação estatística significativa entre as amostras analisadas para a variável densidade. Quanto maior a quantidade de biodiesel adicionada ao diesel comercial maior foi a densidade da amostra (Figura 1).

Todas as misturas analisadas, diesel comercial e biodiesel (B100), estão de acordo com os limites preconizados pelas resoluções ANP Nº 45/2014 (850 a 900 Kg/m^3) e apenas a mistura contendo 80% de biodiesel estava acima do limite máximo aceitável pela ANP Nº 30/2016 (817 a 865 Kg/m^3), sendo 4% mais densa que o diesel comercial. Alptekin e Canakc (2008) encontraram um valor de 880 Kg/m^3 para o biodiesel de óleo de algodão.

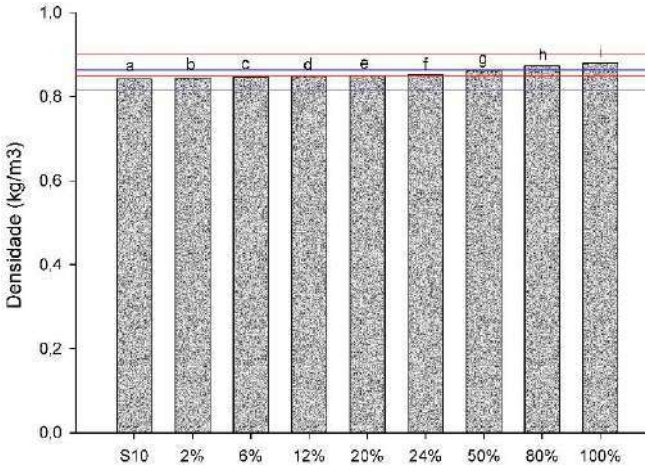


Figura 1. Valores médios de densidade, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade. Linha de referência azul representa limite Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

4 – Conclusões

O biodiesel de algodão e suas misturas apresentaram valores de densidade dentro do padrão especificado pela ANP, sendo assim não deverá alterar o funcionamento normal do sistema de injeção de combustível.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

_____. Resolução n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. **Biomass Bioenergy**, Oxford, v. 35, p. 2861-2866, 2011.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 mar. 2016. Seção 1, p. 1.

DEMIRBAS, Y. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 49, p. 125-130, 2008.

FERREIRA, D. F. **Sisvar**. Lavras: DEX/UFLA, 2000. v. 5.

FOLQUENIN, E. K. F. **Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas Diesel – Biodiesel**. 2008. 62 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

ZUNIGA, A. D. G. et al. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas**: revista de ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011.

Caracterização físico-química do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) visando à viabilidade na produção de biodiesel

Luiz Fernando Meneghetti de Avila (G-Óleo/UFLA, luiz.avila@estudante.ufla.br), Lucas Barros Patricio (G-Óleo/UFLA, lucas.patricio@estudante.ufla.br), Felipe Keven de Carvalho Neves (G-Óleo/UFLA, feneves4@gmail.com), Lucas Nogueira de Siqueira (G-Óleo/UFLA, lucas.siqueira1@estudante.ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Mauritia flexuosa L., óleo, caracterização.*

1 - Introdução

O Buritizeiro (*Mauritia flexuosa L.*) é uma palmeira que cresce em terrenos alagados, podendo possuir de 20 a 30 m de altura, com troncos de 30 a 50 cm de diâmetro, produzindo cachos de 2 a 3 metros de comprimento.

No Brasil, o buritizeiro é geralmente encontrado em muitos estados como é o caso de Minas Gerais, São Paulo, Tocantins, sendo especialmente distribuído em maior proporção na região Amazônica

As frutas palmáceas buriti, geradas pelo mesmo, são uma fonte vegetal rica em tocoferóis, carotenoides e em ácidos graxos. A presença de tocoferóis na alimentação humana é importante, pois possuem atividade pró-vitamina E, além de serem antioxidantes naturais sequestrastes de radicais livres.

O óleo é extraído da polpa do fruto de buriti e apesar de ter grande valor nutricional, o buriti é pouco cultivado e explorado, e a produção do óleo é baixa ou insuficiente para atender a demanda do mercado. Atualmente as indústrias de cosméticos e alimentícios são as principais responsáveis pelo uso industrial de buriti.

Devido à procura de novas matérias-primas na área de bioprocessos, principalmente na de biocombustíveis à partir de óleos vegetais, estudos vêm sendo realizados a fim de avaliar o potencial e a viabilidade do óleo de buriti para a produção de biodiesel.

Esse trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química do óleo de buriti que estão incluídos: o índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo, índice de refração e massa específica, tendo como objetivo a caracterização da qualidade do óleo através dessas propriedades a fim de constatar sua viabilidade como matéria prima na síntese de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A matéria-prima utilizada para a realização desse trabalho foi o óleo de buriti extraído no Laboratório de Química, localizado no Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais, Gorduras e Biocombustíveis (G-Óleo), situado na Universidade Federal de Lavras (UFLA).



Figura 1. Semente de buriti.



Figura 2. Óleo de buriti.

Após o processo de extração foi realizada a caracterização físico-química do óleo de buriti. As propriedades analisadas foram os índices de acidez, refração, peróxido, iodo, saponificação, refração e massa específica e teor de ácidos graxos livres. Seguindo as metodologias do Instituto Adolfo Lutz e American Oil Chemist Society.

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização físico-química do óleo de Buriti.

Tabela 1. Caracterização físico-química do óleo de Buriti.

Característica	Valor
AGL	21,8885 (%)
Índice de saponificação	111,3523 (mgNaOH/g óleo)
Índice de Iodo	63,14741 (I2/100g óleo)
Índice de peróxido	0,197711 (mEq / 1000g óleo)
Índice de refração	1,464933 (nD)
Massa específica (20°C)	0,9177 (g/cm³)

O valor de acidez é um dos parâmetros utilizados para expressar a qualidade de óleos e gorduras. De acordo com o Codex Alimentarius (1999), é permitido teor de AGL

de até 2 % (expressa em base oléica) para óleo bruto. Neste estudo, o óleo apresentou teor de AGL em torno de 22 %, por isso a necessidade de desacidificação do mesmo, Valores distintos de AGL foram observados por Vásquez-Ocmín et al. (2010) e França et al. (1999), os quais encontraram 2,1 % e 10,8 %, respectivamente.

Está elevada acidez pode ser causada pelo fato de o buriti normalmente ser colhido diretamente do chão, ou colhido sob as águas dos rios, os quais são trazidos pelas marés, interferindo assim na conservação do óleo, indicando a possível degradação do óleo determinada pela acidez oxidativa devido ao armazenamento ou exposição a temperaturas elevadas, prejudicando as suas propriedades organolépticas.

O índice de peróxido também representa a qualidade de óleos e gorduras e expressa o nível de oxidação dos mesmos. Segundo Codex Alimentarius (1999), o limite aceitável de peróxido para óleo não refinado é de até 15 mEq/kg. Portanto, os valores deste índice encontrado no presente estudo, se adequa perfeitamente.

Os índices de saponificação, iodo e refração, para óleo de buriti, estão próximos aos valores encontrados para o azeite de oliva (196 mg KOH/g, 80 g I/100g e 1,47 à 20°C, respectivamente) (O'BRIEN, 2009).

Em relação ao índice de refração, este foi de 1, 464933 (nD), sendo bastante utilizado esse índice como critério de qualidade e identidade do óleo.

4 – Conclusões

Devido à grande porcentagem de ácidos graxos livres presentes no óleo de Buriti, a acidez do mesmo é muito elevada. Esse fato torna o óleo qualitativamente não adequado para o processo de produção de biodiesel.

Com isso deve -se ser realizado um tratamento de purificação desse óleo, como o processo de neutralização, a fim de desacidificar o óleo, tornando-o viável a produção.

5 – Agradecimentos

UFLA, FAPEMIG, FINEP, CNPq, CAPES, MCTIC,, RBTB, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

DURÃES, J. A.; DRUMMOND, A. L.; PIMENTEL, T. A. P. F.; MURTA, M. M.; BICALHO, F.S.; MOREIRA, S. G. C.; SALES, M. J. A. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends. European Polymer Journal. V. 42, 3324-3332, 2006.

LORENZI,H.et AL.Palmeiras no Brasil-nativas e exóticas.Nova Odessa?Plantaraum,p.112.1996.

CODEX ALIMENTARIUS COMISSION, Standard for Named Vegetable Oils, Codex –Stan 210, 1999.

FRANÇA , L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO , N. T.; BRUNNER, G. J. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (Mauritia flexuosa), a fruit from the Amazon region. The Journal of Supercritical Fluids, v. 14, 1999.

VÁSQUEZ-OCMÍN, P. G.; ALVARADO, L. F.; SOLÍS, V. S.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. Chemical characterization and oxidative stability of the oils from three morphotypes of Mauritia flexuosa L.f, from the Peruvian Amazon. Grasas y Aceites, v. 61(4), 2010.

Avaliação do potencial do azeite de dendê para fazer biodiesel com diferentes proporções de metilato de potássio

Ana Cristina Marchette Marinho (G-Óleo/UFLA, crismarchette96@gmail.com), Felipe Keven de Carvalho Neves (G-Óleo/UFLA, feneves4@gmail.com), Maria Julia Laender Lopes (G-Óleo/UFLA, maria.lopes@estudante.ufla.br), Marcela Santos Moreira (G-Óleo/UFLA, marcela.moreira96@gmail.com), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br)

Palavras Chave: *biodiesel, óleo, Elaeis guineensis, Jacq.*

1 - Introdução

O dendê *(Elaeis guineensis, Jacq)*, é um fruto oleaginoso que possui um mesocarpo com teor em torno de 20-22% de óleo (palma) enquanto a amêndoa pode alcançar cerca de até 55% de óleo (palmiste).

O óleo obtido da extração deste fruto é muito utilizado na indústria alimentícia e de cosméticos por apresentar antioxidantes (combate radicais livres), e por possuir efeito de conservante natural, aumentando a vida útil dos alimentos.

Entretanto, quando este óleo atinge sua validade, este é descartado, assim surge a necessidade de definir um destino correto para este resíduo. Uma opção para reduzir os substratos é a produção de biocombustíveis devido a composição lipídica do azeite de dendê, rica em ácidos graxos.

A vantagem ao utilizar esta matéria prima para produzir biodiesel, é a redução de emissão de poluentes no meio ambiente. Além de evitar a utilização de combustíveis fósseis que possuem reservas limitadas.

O objetivo deste trabalho foi analisar o potencial do azeite de dendê para produção de biodiesel com proporções diferentes de metilato de potássio.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizadas no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras – MG. Utilizou-se como matéria prima o azeite de dendê proveniente de um descarte devido a extrapolação do prazo de validade.

A obtenção destes biodieseis foi feito em etapas: secagem do óleo, transesterificação alcalina, purificação e análises físico-química em triplicatas. Diversificando apenas a quantidade de metilato de potássio durante a reação, variando em 1%, 2% e 3% (v/v).

A secagem deste azeite foi realizada em uma estufa a vácuo a 70°C para retirada da umidade. Em sequência, foi feita a transesterificação alcalina. Durante esse processo o óleo é colocado no reator encamisado à 50°C junto com o metanol e o metilato de potássio (hidróxido de potássio diluído em metanol). Posteriormente, o produto reacional foi colocado em um funil de decantação para a formação das duas fases: biodiesel (fase leve) e glicerina (fase pesada). Após a separação, realizou-se a purificação desse biocombustível, secagem do biodiesel purificado e, por fim, caracterização físico-química do mesmo.

Para caracterizar o biodiesel de dendê foram utilizados os parâmetros da American Oil Society de determinação dos índices de acidez e massa específica.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados médios aferidos da caracterização do biodiesel de dendê, apresentados na Tabela 1, foram analisados comparando-os com a Resolução da ANP nº 45/2014 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

Tabela 1. Resultados médios da caracterização do biodiesel de dendê.

Metilato de Potássio	Massa específica a 20°C (kg/m³)	Acidez (mg de NaOH/g de óleo)
1%	0,852	0,702
2%	0,848	0,700
3%	0,847	0,745

Segundo a ANP a massa específica a 20°C de um biodiesel deve estar dentro do limite de 850 a 900 kg/m³. Ao compararmos com os três biodieseis verifica-se que apenas o biocombustível realizado com 1% de metilato de potássio está de acordo com a resolução. Enquanto ao aumentar a porcentagem de reagente aferimos que a massa específica diminui.

Já o índice de acidez não deve ultrapassar o limite de 0,50 mg de NaOH/g de óleo. Ao averiguarmos os resultados obtidos dos biodieseis, conclui-se que os valores ultrapassaram o valor pré-estabelecido pela ANP. Além de apresentar uma variação nos resultados, em que o menor indicativo de acidez é o do combustível com 2% de reagente e a maior é o com 3%.

Ao analisarmos a determinação destes indicativos afere-se que está relacionada a estrutura molecular das moléculas do combustível.

A acidez está relacionada à presença de água no biocombustível, já que com o decorrer do tempo há uma oxidação do mesmo, e aumento o número de ácidos graxos de cadeia curta. Desse modo podemos afirmar que há um grande número de ácidos graxos no biodiesel de azeite de dendê.

4 – Conclusões

A qualidade do biodiesel de azeite de dendê não foi a ideal em nenhuma das concentrações do reagente metilato de potássio. Demonstrando assim que a rota direta de transesterificação alcalina não foi a maneira correta de produzir o biocombustível. Já que a matéria prima estava com prazo de validade extrapolado.

A alternativa para esse problema é realizar um pré-tratamento do óleo de dendê a fim de produzir um biodiesel

com os indicativos dentro da normativa da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP, MCTIC, RBTB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

_____. Resolução n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

AMERICAN OIL CHEMISTS society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaing, USA, A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official Method Cd 8-53]

FEROLDI, M.; CREMONEZ, P. A.; ESTEVAM, A. Dendê: do cultivo da palma à produção de biodiesel. REMOA - v.13, n.5, dez. **2014**, p.3800-3808

Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de Murumuru (*Astrocaryum farinosum*)

Ana Cristina Marchette Marinho (G-Óleo/UFLA, crismarchette96@gmail.com), Luana de Castro Barboza (G-Óleo/UFLA, luanabarbooza@gmail.com), Maria Isabela Ravani Ferreira Correa (G-Óleo/UFLA, maria.correa@estudante.ufla.br), Paula Fernanda Andrade (G-Óleo/UFLA, paula.andrade1@estudante.ufla.br), Marcela Santos Moreira (G-Óleo/UFLA, marcela.moreira96@gmail.com), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *biodiesel, óleo, Astrocaryum farinosum.*

1 - Introdução

O biodiesel destaca-se por ser um combustível renovável e biodegradável, podendo ser obtido por meio da transesterificação de óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal. É constituído da mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos cuja utilização é associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão/ciclo diesel.

No Brasil a produção desse biocombustível é a partir de sementes domesticadas. No intuito de estudar outras oleaginosas, como o murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.), devido ao seu alto teor de óleo..

O *Astrocaryum murumuru* é uma espécie perene, de ocorrência em todo o território do rio Amazonas, conforme Souza & Tezza (2000), citados por (PEREIRA et ai., 2006). Com um rendimento de óleo na amêndoa de 40% (CASTRO, 2006).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar o biodiesel de óleo de murumuru para analisar de acordo com a normativa da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

2 - Material e Métodos

As análises foram realizadas no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras – MG. Para obter o óleo de murumuru foi feita a extração mecânica por meio da prensagem das amêndoas. Este óleo se transforma em uma gordura sólida, que para realizar a reação de transesterificação alcalina foi necessário aquecê-lo para torná-lo líquido.

Em sequência, foi realizada a transesterificação, durante esse processo o óleo é colocado no reator encamisado à 50ºC junto com o metanol e do metilato de potássio. Posteriormente este produto final foi colocado em um funil de decantação e separado a glicerina (glicerol).

Subsequentemente a esses processos o biodiesel foi purificado por meio da lavagem com ácido clorídrico (HCl) e água quente, sob constante agitação. Logo após esse procedimento foi separado o biodiesel da água de lavagem por meio da decantação, e realizado a secagem em uma estufa a vácuo a 70ºC.

Por fim, foram realizadas as análises deste biocombustível, seguindo os parâmetros do Instituto Adolfo Lutz e American Oil Society de determinação do índice de acidez, índice de iodo e massa específica a 20°C.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados médios obtidos a partir da caracterização do biodiesel de murumuru estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados médios da caracterização do biodiesel de murumuru

Índice de Acidez (mg de NaOH/g)	0,507
Massa específica a 20°C (kg/m³)	0,853
Índice de Iodo (I_2/ 100g)	10,103

Segundo a Resolução da ANP nº 45/2014 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) o biocombustível de murumuru está de acordo com a normativa. Já que o biodiesel apresentou o valor de 0,507 mg NaOH/g de óleo, permanecendo no valor limite do índice de acidez de 0,5. Assim como a massa específica com resultado de 0,853 kg/m³ a 20ºC que está dentro do limite de 850 a 900 kg/m³.

Já o índice de iodo teve como resultado 10,103 I2/100g óleo, segundo a resolução apenas deve ser anotado este resultado. Isto porque esta análise é responsável pela representação da emissão de óxidos de nitrogênio do combustível, durante a combustão. E quando há o excesso desses gases na atmosfera afeta o meio ambiente e prejudica a saúde da população.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos estão de acordo com suas normativas estabelecidas pela ANP, sendo assim o uso do óleo de murumuru como matéria prima para geração de biodiesel é viável.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP, MCTIC RBTB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

AMERICAN OIL CHEMISTS society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaing, USA, A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official Method Cd 8-53]

Biodiesel e óleo vegetal in natura / Wilma Araújo Gonzalez … [et al.]. Brasília : Ministério de Minas e Energia, 2008. 168 p. : il.; (Soluções energéticas para a Amazônia) ISBN 978-85-98341-04-0

CASTRO, 1. C. Produção sustentável de biodiesel a partir de oleaginosas amazônicas em comunidades isoladas. Congresso Brasileiro de Biodiesel. 2006.

IAMAGUTI**,** P. S.; Desempenho Operacional do Tato Agrícola com Proporções de Biodiesel. 2017. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual de São Paulo ESP. Jaboticabal. 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. V. 1. Métodos Química e Físicos para análise de Alimentos. 3.Ed.. São Paulo: IMESP, 1985. p.245-246

PEREIRA, S. S. c.; BEZERRA, V. S.; FERREIRA, L. A. M.; LUCIEN, V. G.; CARJM, M. de J. V.; GUEDES, M. C. Avaliações físico-químicas do fruto do l1lurumuruzeiro (Astrocaryul11 murumuru Mart.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 3., 2006, Varginha. Varginha: UFLA, 2006. p. 576-580.

PESCE, Celestino. Oleaginosas da Amazônia. 2 ed., rev. e atual. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi; Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2009. 334 p.: il. ISBN 978-85-61377-06-9 (MPEG) e 978-85-60548-39-2 (MDA)

Caracterização físico-química do óleo de açaí (*Euterpe oleracea*)

Felipe Keven de Carvalho Neves (UFLA, feneves4@gmail.com), Ana Luiza Theodoro Ferreira Barreto (UFLA, analuizatfbarreto@gmail.com), Paula Fernanda Andrade (UFLA, paula.andrade1@estudante.ufla.br), Luiz Fernando Meneghetti de Ávila (UFLA, luiz.avila@estudante.ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, oleo@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Euterpe oleracea, Açaí, palmeiras*

1 - Introdução

A palmeira de açaí (*Euterpe oleracea*) é uma árvore nativa brasileira que é comumente encontrada nos estados do Pará, Amazonas, Maranhão e Amapá, porém também pode ser encontrado em países como Guianas e Venezuela (SHANLEY, P.). A palmeira e muito conhecida devido ao seu fruto e os benefícios que o mesmo trás para aqueles que o consomem. Além de alimentação o fruto desta árvore também tem diversas outras funções como a produção de óleos que vem despertando grande interesse de empresas devido às suas propriedades promissoras (NOGUEIRA, O.L.%CARVALHO, C.J.R. de MULLER, C.H. GALVAO, E.V.P. et al.).

A extração de óleo de açaí ainda não e muito popular apesar do crescimento que a mesma vem tendo nos últimos tempos, porém indústrias de cosméticos que tem a cada dia mais utilizado o fruto e seu óleo para a produção de produtos que por sua vez trazem benefícios contra o envelhecimento, preservação dos ossos e até mesmo o fortalecimento do sistema imunológico. Além disso, o uso do óleo de açaí para a produção de biodiesel tem ganhado muita visibilidade no âmbito dos biocombustíveis.

Portanto, a caracterização deste óleo é de extrema importância para aperfeiçoar o processo produtivo de biodiesel e observar os possíveis tratamentos que o mesmo tenha que passar para atingir os padrões aceitáveis. Logo, este trabalho tem como objetivo analisar através de métodos físico químicos as características do óleo de açaí e avaliar a viabilidade da produção do biocombustível com este óleo natural.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Pesquisas em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel (G-Óleo) da Universidade Federal de Lavras – MG. Primeiramente se utilizou o método de extração química através do instrumento soxhlet para obter o óleo de açaí, partindo disso foi possível traçar uma rota de análises que seriam executadas visando adquirir o maior número de dados possíveis.

O teste de acidez foi executado por meio de um método analítico volumétrico que por sua vez é um processo de titulação. Em um frasco erlenmeyer colocou-se 2,00 gramas da amostra do óleo extraído e junto a ele 25,00ml de uma solução éter:álcool 2:1, logo após isso colocou-se 3 gotas do indicador fenolftaleína. A mistura contida no frasco foi titulada com hidróxido de sódio 0,1M até o aparecimento da coloração rósea.

O peróxido, consiste em uma análise feita com o objetivo analisar o grau oxidação que o óleo analisado se encontra, podendo-se averiguar o grau de degradabilidade do mesmo. Para determinar o índice de Peróxido, pesou-se aproximadamente 5,00 gramas da amostra em um frasco Erlenmeyer e posteriormente, 30,00 ml de solução ácido acético e 0,50 ml da solução saturada de KI foram adicionadas. Após isso, colocou-se em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água e titulou com solução de tiossulfato de sódio 0,01N em constante agitação até que a coloração amarelada tenha quase desaparecido. Adicionou-se 0,50mL de solução de amido indicadora, prosseguindo a titulação até o desaparecimento a cor.

O índice de iodo, foi uma análise efetuada visando como resultado obter um parâmetro do grau de instauração do óleo de açaí e consequentemente mede a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na amostra. Para a determinação do Índice de Iodo pesou-se de 0,40 a 0,49 g de amostra. Adicionou-se 20,00 ml de Clorofórmio. Em seguida, transferiu-se com auxílio de uma bureta, 25,00 ml de solução de Wijs no frasco Erlenmeyer que contém a amostra. Logo após, as amostras foram deixadas em repouso ao abrigo da luz e a temperatura ambiente, por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 20,00 ml da solução de iodeto de potássio a 15%. A titulação é realizada com solução tiossulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma coloração avermelhada. Por fim adicionou-se de 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1%, prosseguindo a titulação até o completo desaparecimento da cor azul.

Outra análise realizada foi a do índice de saponificação que representa quantos miligramas de hidróxido de potássio é necessária para saponificar um grama da amostra. Para isso, pesou-se, aproximadamente, 10,00 gramas de óleo, em seguida, foi adicionado 50 mL da solução de acetona, aguardando de 7 a 10 minutos. A Titulação foi realizada com HCl até o desaparecimento da cor verde e o aparecimento da cor amarela.

Não menos importante a massa específica da amostra foi calculada partindo de uma relação de massa por volume. Além disso foi calculado o índice de refração do óleo com o auxílio de um refratômetro de luz para diagnosticar a saturação das ligações deste óleo.

Enfim, é válido relatar que todas as análises citadas acimas foram feitas em triplicata, para assim obter um resultado consistente e logo em seguida foi feito uma média aritmética simples dos resultados obtidos

3 - Resultados e Discussão

Seguindo toda metodologia descrita, foi possível coletar o Máximo de dados possíveis, os quais estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Dados experimentias da caracterização físico-química do óleo de açaí.

Análise	Resultado
Acidez	2,57 mg de NaOH/g de óleo
Peróxido	37,02336 mEq/Kg de óleo
Saponificação	54,56 mg de base/g de óleo
Iodo	64,13 I2/100g óleo
Índice de refração	1,43 nD
Massa específica	0,98 g/ml

Partindo dos dados coletados e fazendo uma comparação com os dados do óleo de soja, uma das principais matérias primas usadas para a produção de biodiesel no Brasil. Tomando como base a RESOLUÇÃO-RDC Nº 270, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005 proposta pela ANVISA é possível ressaltar que o valor padronizado do óleo prensado a frio e não refinado para a análise de acidez é de até 4,0 mg KOH/g que apesar de usar bases diferentes é possível observar que o óleo de açaí se enquadra neste parâmetro. E possui esse valor devido ao grau de insaturações presentes em suas moléculas.

Já o índice de peróxido demonstrou um comportamento contrário, sendo que o valor médio geralmente para este tipo de óleo é no máximo 15 mEq/kg o qual está muito discrepante do obtido do óleo de açaí. Nesta análise é possível averiguar o grau de oxidação que o óleo em questão se encontra que se relaciona a degradabilidade da matéria prima escolhida. Portanto a variação deste parâmetro pode estar diretamente ligado a safra do fruto colhido ou até mesmo com a estocagem do mesmo.

Agora quando comparamos a refração o valor médio é 1,43 que quando comparado ao valor de 1,46 do óleo de soja, demonstra uma diferença não muito significativa o que demonstra que o grau de saturação das ligações de ambos os óleos são parecidos.

Para o valor encontrado de Massa específica pode se dizer que o valor também não se mostra discrepante quando comparado ao do óleo de soja, de aproximadamente 0,92 g/ml e esta analise se refere ao volume que certa quantidade de matéria ocupa.

4 – Conclusões

Ao final deste experimento, foi possível analisar que o óleo de açaí possui grande potencial para a produção de biodiesel pois além de parâmetros aceitáveis este mesmo tem grande influência em fatores socioeconômicos.

Foi possível averiguar também que estes fatores estão suscetíveis a mudanças diante a fatores externos, comprovando a importância da boa estocagem e até mesmo um frequente controle de qualidade da matéria prima.

Logo, a viabilidade do uso deste óleo foi comprovada e com os parâmetros coletados é possível começar a planejar rotas de produção que visem o menor custo e maior eficiência.

5 – Agradecimentos

UFLA, FAPEMIG, FINEP, CNPq, CAPES, MCTIC, RBTB, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

SHANLEY, P. et. al.: Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica, 2005, CIFOR, IMAZON, Editora Supercores, Belém, p. 300.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 2005.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=643062246>. Acesso em 28 de Agosto de 2019.

JORGE, Neuza et al . Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. Quím. Nova, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 947-951, Dec. 2005 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000600003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 28 de Agosto de 2019.

ANVISA, RESOLUÇÃO-RDC Nº 270, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005.

Caracterização físico-química do Biodiesel de Óleo de Buriti

Lucas Nogueira de Siqueira (UFLA, lucas.siqueira1@estudante.ufla.br); Maria Julia Leander Lopes (UFLA, maria.lopes@estudante.ufla.br) ; Lucas Barros Patricio (UFLA, lucas.patricio@engenharia.ufla.br); Luana de Castro Barbosa (UFLA, luanabarboosa@gmail.com); Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, óleo@ufla.com); Antônio Carlos Fraga (UFLA, fraga@ufla.br)

Palavras Chave: *Mauritia Flexuosa, óleo, biodiesel, caracterização físico-química.*

1 - Introdução

Atualmente, vem crescendo a preocupação Ambiental, em que a poluição atmosférica tem ganhado grande destaque. Na busca por alternativas para os combustíveis fósseis, responsáveis por parte significativa dessa poluição, tem-se estudado os biocombustíveis, que são obtidos a partir de matérias-primas renováveis (óleos vegetais, ou gorduras animais).

Superando culturas como soja, girassol e amendoim, por produzir até 3,6 toneladas por hectare, o óleo do buriti vem se tornando uma opção de matéria-prima na produção do biodiesel no país.

O Buriti (*Mauritia Flexuosa*) é uma espécie de palmeira de origem amazônica, também conhecida pelos nomes de buriti-do-brejo, carandá-guaçu, carandaí-guaçu, coqueiro-buriti, itá, palmeira-dos-brejos e buritizeiro.

É predominantemente encontrado na região Norte, mas também aparece com frequência nos estados de Maranhão, Piauí, Bahia, Ceará, Distrito Federal, Minas Gerais e Mato Grosso.

Seu óleo é rico em ácidos graxos monoinsaturados, principalmente ácido oléico.



Figura 1. frutos e óleo de buriti.

O seguinte trabalho tem como objetivo a caracterização físico-química (acidez, iodo, saponificação, massa específica e refração) do biodiesel produzido com o óleo de buriti, pela rota de transesterificação, e sua comparação com os valores de referência da ANP (Agência Nacional de Petróleo).

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Química do Núcleo de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biocombustíveis (G-Óleo), situado na Universidade Federal de Lavras.

Inicialmente o óleo de buriti foi colocado em um reator encamisado juntando com um banho termostático com temperatura regulada em 50ºC e submeteu o mesmo ao processo de transesterificação usando Álcool Metílico (metanol) e Hidróxido de Potássio e deixou em agitação durante 40 minutos em uma rotação de 500 rpm.

Em seguida foi lavado com água ultrafiltrada e solução de Ácido Clorídrico 0,5 mol/L, após a retirada de todo o catalisador foi seco em uma estufa à vácuo com temperatura de 75ºC.

Foram determinados as seguintes caracterizações Índice de Acidez, Índice de Saponificação, Índice de Refração, Massa específica e Índice de Iodo, seguindo as metodologias do Instituto Adolfo Lutz e American Oil Chemist Society. Todas as análises realizadas foram feitas em triplicatas.



Figura 2. palmeiras de buriti.

3 - Resultados e Discussão

As reações de transesterificação são aquelas em que se obtém um éster por meio de outro éster. Esse método é bastante viável porque, visto que ocorre em apenas uma etapa, ele se processa de modo rápido na presença de um catalisador, é simples, barato e se realiza em pressão ambiente.

Os resultados da caracterização físico-química do Biodiesel de óleo de buriti estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do biodiesel de buriti.

Análise	Resultados
Acidez (mg NaOH/g)	0,88613
Índice de iodo (g I2/ 100g de óleo)	61,3903
Índice de saponificação (mg de base/g de óleo)	90,0786
Índice de refração (nD)	26,2666
Massa específica 20°C (g/mL)	0,86882

De acordo com a Resolução ANP Nº 45 de 2014, o índice de acidez máximo deve ser de 0,5, porém foi observado que o biodiesel de óleo de buriti apresentou acidez acima do valor exigido.

O índice de iodo representa o número de insaturação das moléculas de triacilgliceróis, o resultado observado é maior quando comparado com as gorduras, pois de acordo com Cunha (2008), isso ocorre porque amostras que apresentam um alto grau de ácidos graxos insaturados em sua composição se apresentam em forma líquida em temperatura ambiente. Já as substâncias que apresentam uma maior concentração de ácidos graxos saturados, por exemplo, o sebo bovino apresenta-se em forma sólida na temperatura ambiente.

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores, tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

4 – Conclusões

Portanto, foi observado que as características do biodiesel de óleo de buriti estão dentro dos valores exigidos pela ANP, excetuando-se o índice de acidez. Com isso se faz necessária a realização da neutralização do óleo antes de submetê-lo ao processo de transesterificação.

5 – Agradecimentos

UFLA, FAPEMIG, FINEP, CNPq, CAPES, INCTAA, RBTB, G- Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – Resolução ANP Nº45, de 25 de agosto de 2014. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Brasília: Diário Oficial da União de 26/08/2014.

CUNHA, M. E. da. Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja. 2008. 72 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

BARROS, Talita Delgrossi; JARDINE, José Gilberto. **ÁRVORE DO CONHECIMENTO Agroenergia.** Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3flbr6im.html>. Acesso em: 29 ago. 2019.

FIGUEREDO, Lopes de; PRADOS, Porto; MILHOMEM, Vasconcelos. **OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE BURITI.** Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2015/trabalhos/5/7089-20809.html>. Acesso em: 29 ago. 2019.

Determinação da precisão intermediária do ensaio de teor de éster conforme a norma EN 14103

Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (Lames/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, teor de éster, precisão intermediária.*

1 - Introdução

O biodiesel é um biocombustível feito a partir de biomassa, (matéria orgânica de origem vegetal ou animal) como, por exemplo, plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). Pode-se dizer então que biodiesel é a energia que vem das plantas (APROBIO, 2019).

Sua principal finalidade é de substituir o óleo diesel usado em automóveis pesados como caminhões e ônibus. Ele pode ser usado em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (APROBIO, 2019).

O principal parâmetro para avaliar a taxa de conversão de óleos vegetais e/ou animais em biodiesel é a determinação do teor de ésteres alquílicos de ácidos graxos formados ao final do processo de transesterificação (Ribeiro et al., 2017).

A precisão intermediária, de acordo com o VIM (2012), refere-se à precisão avaliada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo dum período extenso de tempo.

A precisão intermediária é uma das fontes que mais contribuem na incerteza de medição, neste sentido, o objetivo desse trabalho foi estimar a precisão intermediária do ensaio de teor de éster, utilizando planejamento hierárquico.

2 - Material e Métodos

O ensaio de teor de éster foi realizado conforme a norma EN 14103, baseada na técnica de cromatografia gasosa. Para o ensaio, utilizou-se uma amostra de biodiesel comercial oriundo de óleo de soja. A pureza do padrão interno C19 foi determinada. Foram realizadas 40 análises, sendo 20 pela analista A e 20 pelo analista B, num período de 07 dias, utilizando um cromatógrafo a gás 7890A acoplado a um detector de ionização por chama.

Para o cálculo da precisão intermediária, foi utilizado o planejamento hierárquico, conforme descrito na norma ABNT NBR 14597. Os dados obtidos no estudo foram tratados utilizando os testes de Grubbs, de normalidade Shapiro-Wilk e de Cochran. Os fatores avaliados para o cálculo da precisão intermediária para o ensaio de teor de éster foram: analista e tempo.

3 - Resultados e Discussão

A pureza do C19 (nonadecanoato de metila) foi de 99,55 % (m/m) de acordo com a norma a pureza do mesmo de ser de no mínimo 99,5 % (m/m).

O teste de Grubbs é utilizado para verificar a presença de valores extremos em observações amostrais. Nenhum dos resultados obtidos pelos analistas A e B foi considerado aberrante, com nível de 95% de significância.

Os testes de normalidade são utilizados para verificar se a distribuição de probabilidade associada a um conjunto de dados pode ser aproximada pela distribuição normal. A técnica utilizada foi a de Shapiro-Wilk, onde a hipótese de normalidade não foi rejeitada no nível de 95% de significância. A Figura 1 apresenta aos dados de teor de éster utilizados no teste de normalidade.

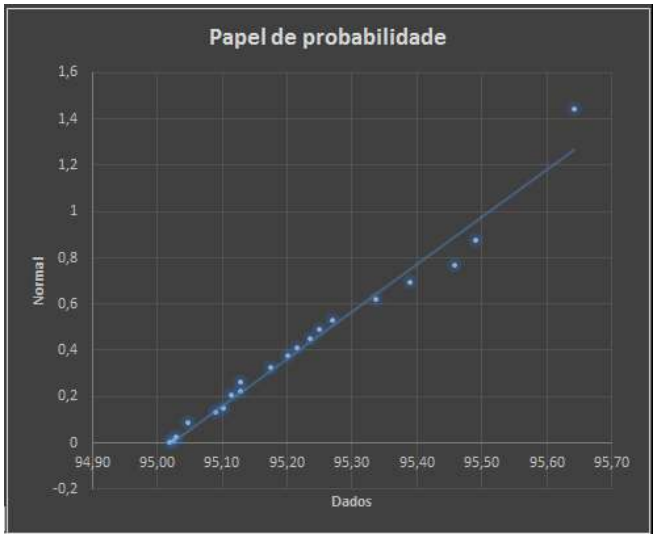


Figura 1. Teste de normalidade Shapiro-Wilk teor de éster

O Teste de Cochran compara a variância dos analistas. Para o teste, o Ccalculado foi de 0,6226 enquanto que o Ctabelado foi de 0,7226, o que demonstra que a variância dos analistas é homogênea, com um nível de significância de 95%.

Após todos os testes estatísticos, a precisão intermediária foi calculada, obtendo o valor de 0,27% m/m. O limite da precisão intermediária foi de 0,75% m/m, valor abaixo da repetibilidade determinada pela norma EN 14103 (1,01 % m/m), o que demonstra a validade do resultado.

4 – Conclusões

O valor obtido para a precisão intermediária foi considerado satisfatório, sendo este utilizado como uma das fontes no cálculo da incerteza de medição do ensaio de teor de éster.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

APROBIO. Biodiesel – O que é, como é feito, vantagens, desvantagens produção no Brasil. Disponível em: https://aprobio.com.br/2019/03/22/biodiesel-o-que-e-como-e-feito-vantagens-desvantagens-producao-no-brasil/: Acessado em 12/08/2019.

RIBEIRO, M. D.; CALERA, G. C.; FLUMIGNAN, D. L. Determinação e quantificação do teor de ésteres em biodiesel provenientes de matérias-primas de baixa qualidade por cromatografia gasosa. *Revista Brasileira de Energias Renováveis* **2017**, v. 6, 29-38.

Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012. 94 p.

DIN EN 14103:2015 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 14597:2012. Programa intralaboratorial de métodos analíticos – Determinação da repetibilidade e precisão intermediária

Controle de qualidade de óleo diesel S500 B10

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S500, Mistura B10, Controle de qualidade.*

1 - Introdução

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, em que sua composição se dá por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Classifica-se este de acordo com o teor de enxofre no qual S10 pode ter no máximo 10 mg/Kg (10 ppm) de enxofre e no S500 máximo de 500 mg/Kg (500 ppm) de enxofre.

O óleo diesel S500 é utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em caminhões, veículos ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2019).

A principal diferença entre o biodiesel e o óleo diesel é dada no seu processo de fabricação no qual o biodiesel é um combustível proveniente de uma transesterificação de óleos e gordura animal, ou seja, um processo renovável. Este pode ser usado por carros e caminhões com motores a diesel e deve atender as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (Revista Agropecuária, 2015).

O biodiesel quando misturado ao diesel de petróleo produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes (BORSATO et al., 2010).

De acordo com a lei nº 13.263/16 no Brasil é obrigatória a adição do biodiesel ao óleo diesel para o consumo, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B10, ou seja, 10% de biodiesel no óleo diesel B S500 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

Por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) foram coletadas as amostras a serem analisadas em postos revendedores no estado de Goiás e também foram recebidas por agentes de fiscalização da ANP para a realização das análises entre 01 de março de 2018 a 21 de fevereiro de 2019.

Os parâmetros de análise das amostras foram os ensaios de aspecto, cor visual, teor de biodiesel, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. A mistura B10 em óleo diesel B S500 foi analisada de acordo com as normas dos ensaios físico-químicos da tabela 1, com o objetivo de avaliar a conformidade do combustível em relação aos limites da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S500

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Teor de biodiesel	EN 14078
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos para as amostras de óleo diesel B10 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S500

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Teor de biodiesel	10,0	0,8	% v/v
Destilação (10%)	177,9	11,8	°C
Destilação (50%)	284,3	8,0	°C
Destilação (85%)	345,5	6,6	°C
Destilação (90%)	357,8	8,6	°C
Massa específica a 20°C	846,2	4,4	Kg/m³
Ponto de fulgor	41,8	8,4	°C

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Os resultados das análises da mistura de óleo diesel e biodiesel (B10) indicam que, para a maioria das amostras, a qualidade do combustível está de acordo com a resolução vigente.

Das 1354 amostras de óleo diesel B S500, 171 (12,6 %) apresentaram ponto de fulgor abaixo do limite estabelecido e 127 (9,4 %) com o teor de biodiesel fora da faixa da especificação vigente, conforme se pode observar nas Figuras 1 e 2.

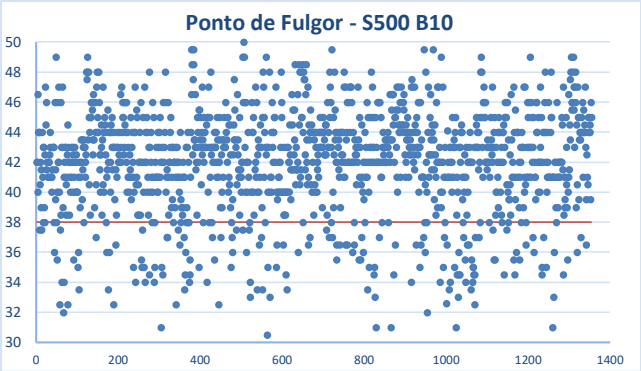


Figura 1. Ponto de fulgor em óleo diesel S500 B10

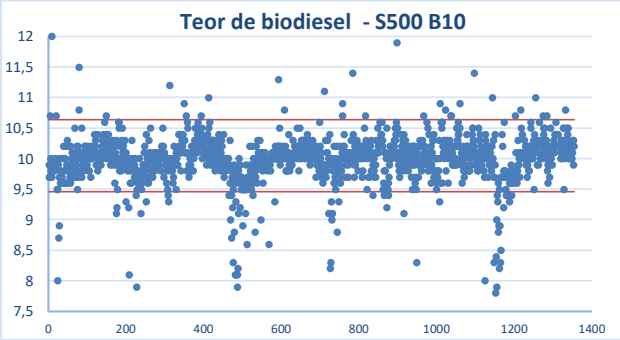


Figura 2. Teor de biodiesel em óleo diesel S500 B10

Conforme Santos et al. (2009), o ponto de fulgor indica a temperatura mínima na qual o combustível forma com o ar uma mistura inflamável, sendo de grande importância para a segurança no transporte, manuseio e armazenamento

Além do ponto de fulgor e do teor de biodiesel, 9 amostras apresentaram o aspecto turvo, totalizando 307 não conformidades.

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que há qualidade adequada para o uso da mistura de óleo diesel S500 B10 na grande maioria dos postos revendedores do estado de Goiás, pois estava dentro das especificações vigentes. O ponto de fulgor foi a característica que mais apresentou não conformidades, seguida do teor de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCT, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq, UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. *Acta Amazonica* 2009, 39 (2), 383-388.

Controle de qualidade de óleo diesel S10 B10

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S10, Mistura B10, Controle de qualidade.*

1 - Introdução

Óleo diesel é um combustível derivado do refino do petróleo no qual, sua composição é dada por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Classifica-se este óleo de acordo com a sua quantidade de enxofre, sendo o S10 com o máximo de 10 mg/Kg de enxofre e o S500 com máximo de 500 mg/Kg de enxofre.

Biodiesel é um combustível derivado de um processo químico renovável denominado transesterificação. Este pode ser usado por carros e caminhões com motores a diesel e deve atender as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (Revista Agropecuária, 2015).

Desde o início de 2014, o Brasil introduziu nos postos de combustíveis o óleo diesel S10, em substituição do óleo diesel S50 no intuito de diminuir a emissão de gases que intensificam o efeito estufa.

Atualmente, no Brasil, todo óleo diesel disponível ao consumidor tem o percentual mínimo obrigatório de biodiesel de acordo com a lei vigente, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

A utilização de misturas homogêneas de biodiesel no óleo diesel não compromete o funcionamento dos motores automotivos (BORSATO et al., 2010). Além disso, seu uso trás vantagens como a diminuição de emissão de gases que intensificam o efeito estufa, um melhor desempenho do motor, menor risco de explosões e utilização de matéria prima renovável e geração de emprego (HOLANDA, 2004).

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B10 composta de 10% de biodiesel no óleo diesel S10 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

As amostras analisadas foram coletadas em postos revendedores por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) do estado de Goiás e recebidas por agentes de fiscalização no período de 01 de março de 2018 a 21 de janeiro de 2019.

Para a caracterização das amostras foram realizados os ensaios de aspecto, cor visual, cor ASTM, teor de biodiesel, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. Os ensaios físico-químicos para a mistura B10 no S10 foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 1, no sentido de avaliar a conformidade em relação aos limites da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S10

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Cor ASTM	ASTM D6045
Teor de biodiesel	EN 14078
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados das amostras de óleo diesel B S10 com mistura B10 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S10

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Cor ASTM	< 3,0	-	-
Teor de biodiesel	10,0	1,2	% v/v
Destilação (10%)	196,4	16,0	°C
Destilação (50%)	273,0	10,6	°C
Destilação (90%)	351,7	8,2	°C
Massa específica a 20°C	838,3	5,6	Kg/m³
Ponto de fulgor	54,2	10,2	°C

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Os resultados das análises da caracterização físico-química das amostras de mistura de óleo diesel e biodiesel (B10) mostram que para a maioria das amostras, a qualidade dos combustíveis está de acordo com a resolução vigente. Das 2054 amostras de óleo diesel S10, 212 (10,3%) apresentaram teor de biodiesel fora da faixa da especificação vigente conforme apresentado na Figura 1.

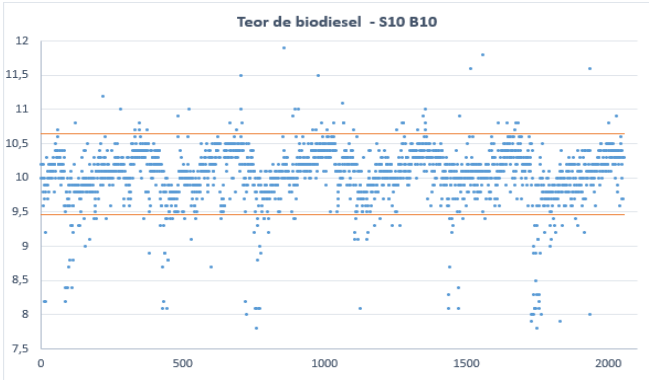


Figura 1. Teor de biodiesel em óleo diesel S10 B10.

Para a utilização da mistura de biodiesel e óleo diesel (B10), a caracterização físico-química de cada amostra se fez necessário para avaliar se estas estão de acordo com o estabelecido em sua resolução específica. O teor de biodiesel teve o maior percentual de amostras fora da especificação. Para as outras características, 6 amostras ficaram fora da especificação para o ensaio de destilação e 10 amostras para o ponto de fulgor, num total de 228 não conformidades.

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a grande maioria dos postos revendedores do estado de Goiás apresentava o óleo diesel S10 B10 com qualidade adequada para o uso e dentro das especificações vigentes. O teor de biodiesel em diesel foi a característica que mais apresentou não conformidades.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2004. Acessado em: 26/08/2019.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

Controle de qualidade de óleo diesel S500 B8

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S500, Biodiesel, Mistura B8.*

1 - Introdução

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Tem sua classificação de acordo com a quantidade de enxofre presente (S10 = máximo de 10 mg/Kg de enxofre, ou 10 ppm e S500 = máximo de 500 mg/Kg de enxofre, ou 500 ppm).

O óleo diesel S500 é utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em caminhões, veículos ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2019).

O biodiesel é um combustível que pode ser usado em carros ou caminhões que tenham motores a diesel, produzido a partir de fontes renováveis, que atende as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). O biodiesel é feito a partir de plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). (Revista Agropecuária, 2015).

O biodiesel quando misturado ao diesel de petróleo produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes (BORSATO, et al., 2010).

No Brasil é obrigatória a adição do biodiesel ao óleo diesel para o consumo, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

As vantagens de se utilizar a mistura de biodiesel em óleo diesel são principalmente diminuição de emissão de gases de efeito estufa, melhor desempenho do motor, menor risco de explosão, utilização de matéria prima renovável e geração de emprego (HOLANDA, 2004).

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B8, ou seja, 8% de biodiesel no óleo diesel S500 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

As amostras utilizadas foram coletadas em postos revendedores em todo o estado de Goiás por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) as amostras de fiscalização foram coletadas pelos agentes de fiscalização da ANP, durante o período de 01 de março de 2017 a 28 de fevereiro de 2018, sendo um total de 1336 amostras.

Para a caracterização das amostras foram realizados os ensaios de aspecto, cor, teor de biodiesel, enxofre total, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. Os ensaios físico-químicos para a mistura B8 em óleo diesel B S500 foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 1, no sentido de avaliar se este se apresentava dentro dos limites aceitáveis da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S500

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Teor de biodiesel	EN 14078
Enxofre total	ASTM D5453
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos para as amostras de óleo diesel S500 com mistura B8 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S500

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Teor de biodiesel	7,9	1,0	% v/v
Enxofre total	261	105,0	mg/Kg
Destilação (10%)	192,6	18,8	°C
Destilação (50%)	283,8	7,8	°C
Destilação (85%)	342,8	9,0	°C
Destilação (90%)	355,3	11,2	°C
Massa específica a 20°C	847,6	9,2	Kg/m³
Ponto de fulgor	50,2	12,0	°C

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Como os valores de enxofre total variam muito para as amostras de S500, consequentemente o desvio calculado foi muito alto.

Os resultados das análises da caracterização físico-química das amostras de mistura de óleo diesel e biodiesel (B8) indicam que para a maioria das amostras, a qualidade dos combustíveis está de acordo com a resolução vigente.

Das amostras de óleo diesel B S500, 69 (5,2%) apresentaram teor de biodiesel fora da faixa da especificação vigente, sendo que na época a faixa aceitável era de 8,0 ± 0,5 % v/v, conforme se pode observar na Figura 1.

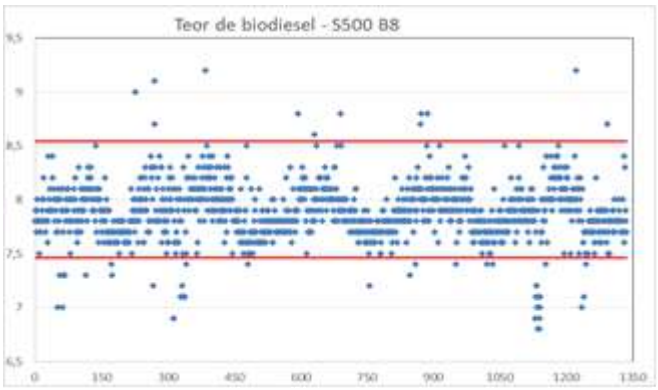


Figura 1. Teor de biodiesel em óleo diesel S500 B8

A caracterização físico-química de cada amostra se fez necessário para avaliar se estas estão de acordo com o estabelecido em sua resolução específica tornando assim um parâmetro a ser considerado para seu uso. Além do teor de biodiesel, foram evidenciadas amostras fora da especificação para o aspecto (8 amostras) e ponto de fulgor (20 amostras) onde o mínimo aceitável é de 38°C, conforme Figura 2, totalizando 97 resultados não conformes.

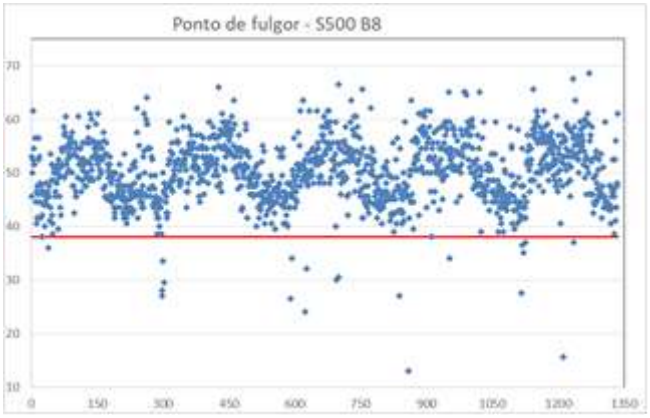


Figura 2. Ponto de fulgor – óleo diesel S500 B8

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que 94,8% dos postos revendedores do estado de Goiás apresentavam óleo diesel S500 B8 com qualidade adequada para o uso e dentro das especificações vigente.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCT, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq, UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2004. Acessado em: 26/08/2019.

http://www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/ Acessado em: 14/08/2019.

Controle de qualidade de óleo diesel S10 B8

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S10, biodiesel, Mistura B8.*

1 - Introdução

O óleo diesel é o principal produto obtido pelo refino de petróleo, composto por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Tem sua classificação de acordo com a quantidade de enxofre presente (S10 = máximo de 10 mg/Kg de enxofre, ou 10 ppm e S500 = máximo de 500 mg/Kg de enxofre, ou 500 ppm).

Desde o início de 2014, o Brasil introduziu nos postos de combustíveis o óleo diesel B S10, em substituição do óleo diesel B S50, com intuito de diminuir a emissão de gases do efeito estufa (ANP, 2019).

O biodiesel é um combustível que pode ser usado em carros ou caminhões que tenham motores a diesel, produzido a partir de fontes renováveis, que atende as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). O biodiesel é feito a partir de plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). (Revista Agropecuária, 2015).

Atualmente, no Brasil, todo óleo diesel disponível ao consumidor tem o percentual mínimo obrigatório de biodiesel de acordo com a lei vigente, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

A mistura de biodiesel no óleo diesel produz misturas homogêneas que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos.

A utilização da mistura tem como vantagens a diminuição de emissão de gases de efeito estufa, o melhor desempenho do motor, um menor risco de explosão, utilização de matéria prima renovável e geração de emprego (HOLANDA, 2004).

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B8, ou seja, 8% de biodiesel no óleo diesel B S10 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

As amostras utilizadas foram coletadas em postos revendedores em todo o estado de Goiás por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) e amostras de fiscalização coletadas pelos agentes de fiscalização da ANP entre 1 de março de 2017 e 28 de fevereiro de 2018, sendo um total de 1973 amostras.

Para a caracterização das amostras foram realizados os ensaios de aspecto, cor, cor ASTM, teor de biodiesel, enxofre total, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. Os ensaios físico-químicos para a mistura B8 em óleo diesel B S10 foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 1, no sentido de avaliar se este se apresentava dentro dos limites aceitáveis da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S10

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Cor ASTM	ASTM D6045
Teor de biodiesel	EN 14078
Enxofre total	ASTM D5453
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos para as amostras de óleo diesel B S10 com mistura B8 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S10

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Cor ASTM	< 3,0	-	-
Teor de biodiesel	7,9	0,8	% v/v
Enxofre total	6,3	3,4	mg/Kg
Destilação (10%)	202,6	12,4	°C
Destilação (50%)	272,6	6,4	°C
Destilação (90%)	334,2	5,4	°C
Massa específica a 20°C	838,1	5,2	Kg/m³
Ponto de fulgor	58,3	10,4	°C

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Os resultados das análises da caracterização físico-química das amostras de óleo diesel (B8) indicam que para a maioria das amostras, a qualidade dos combustíveis está de acordo com a resolução vigente.

Das 1973 amostras de óleo diesel B S10, 114 (5,8%) apresentaram teor de biodiesel fora da faixa da especificação vigente, sendo que na época a faixa aceitável era de 8,0 ± 0,5 % v/v conforme apresentado na Figura 1.

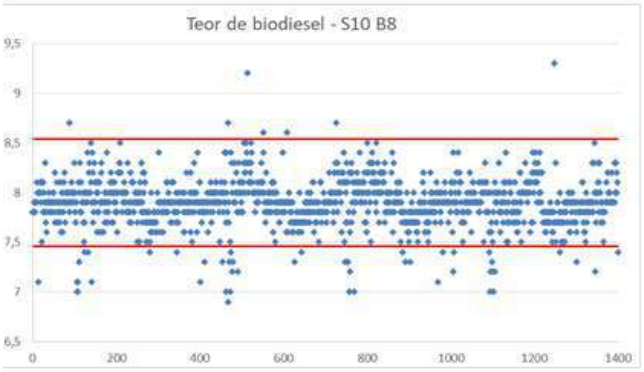


Figura 1. Teor de biodiesel em óleo diesel S10 B8

A caracterização físico-química de cada amostra se fez necessário para avaliar se estas estão de acordo com o estabelecido em sua resolução específica tornando assim um parâmetro a ser considerado para seu uso.

O teor de biodiesel teve o maior percentual de amostras fora da especificação, seguido do enxofre total com 2,5% (50 amostras) das amostras analisadas acima do permitido pela resolução da ANP, conforme Figura 2.

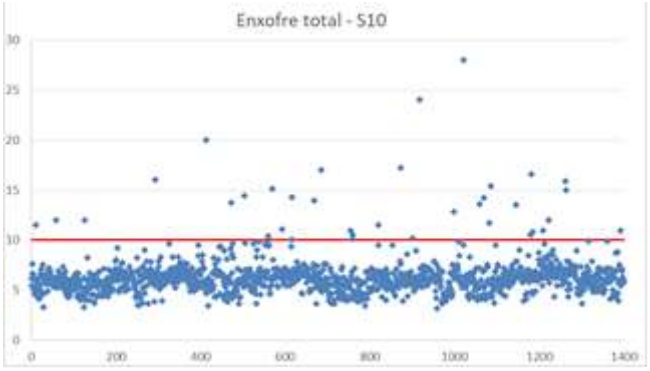


Figura 2. Enxofre total em óleo diesel S10 B8

Para as demais análises foram observadas 3 amostras com aspecto turvo e 7 amostras com o ponto de fulgor abaixo do permitido pela resolução, obtendo um total de 174 não conformidades.

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a grande maioria dos postos revendedores do estado de Goiás apresentava óleo diesel S10 B8 com qualidade adequada para o uso e dentro das especificações vigente.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2004. Acessado em: 26/08/2019.

http://www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/ Acessado em: 14/08/2019.

Controle de qualidade de óleo diesel S500 B7

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S500, Biodiesel, Mistura B7.*

1 - Introdução

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Tem sua classificação de acordo com a quantidade de enxofre presente (S10 = máximo de 10 mg/Kg de enxofre, ou 10ppm e S500 = máximo de 500 mg/Kg de enxofre, ou 500 ppm).

O óleo diesel S500 é utilizado principalmente nos motores de combustão interna e ignição por compressão (ciclo Diesel) em geradores de energia elétrica e em veículos ferroviários, caminhões e marítimos (ANP, 2019).

O biodiesel é um combustível que pode ser usado em carros ou caminhões que tenham motores a diesel, produzido a partir de fontes renováveis, que atende as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). O biodiesel é feito a partir de plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). (Revista Agropecuária, 2015).

No Brasil é obrigatória a adição do biodiesel ao óleo diesel para o consumo, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

O biodiesel quando misturado ao diesel de petróleo produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes (BORSATO, et al., 2010).

As vantagens de se utilizar a mistura de biodiesel em óleo diesel são principalmente diminuição de emissão de gases de efeito estufa, melhor desempenho do motor, menor risco de explosão, utilização de matéria prima renovável e geração de emprego (HOLANDA, 2004).

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B7, ou seja, 7% de biodiesel no óleo diesel B S500 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

As amostras utilizadas foram coletadas em postos revendedores por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) e recebidos por agentes de fiscalização para a realização de análises de fiscalização de 01de novembro de 2014 a 28 de fevereiro de 2017.

Para a caracterização das amostras foram realizados os ensaios de aspecto, cor, teor de biodiesel, enxofre total, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. Os ensaios físico-químicos para a mistura B7 em óleo diesel B S500 foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 1, no sentido de avaliar se este se apresentava dentro dos limites aceitáveis da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S500

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Teor de biodiesel	EN 14078
Enxofre total	ASTM D5453
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos para as amostras de óleo diesel B7 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S500

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Teor de biodiesel	7,0	1,4	% v/v
Enxofre total	290	164,8	mg/Kg
Destilação (10%)	191,5	17,4	°C
Destilação (50%)	283,6	8,8	°C
Destilação (85%)	347,7	12,2	°C
Destilação (90%)	361,9	12,0	°C
Massa específica a 20°C	850,8	8,2	Kg/m³
Ponto de fulgor	48,4	10,4	°C

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Como os valores de enxofre total variam muito para as amostras de S500, consequentemente o desvio foi muito elevado.

Os resultados das análises da caracterização físico-química das amostras de mistura de óleo diesel e biodiesel (B7) indicam que para a maioria das amostras, a qualidade dos combustíveis está de acordo com a resolução vigente.

Foram analisadas 2475 amostras de óleo diesel S500, onde 160 (6,5%) apresentaram teor de biodiesel e 39 (1,6%) o ponto de fulgor fora da especificação vigente, totalizando 199 não conformidades, conforme se pode observar nas Figuras 1 e 2.

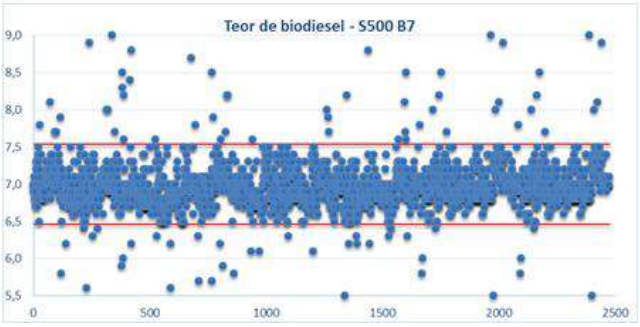


Figura 1. Teor de biodiesel em óleo diesel S500 B7

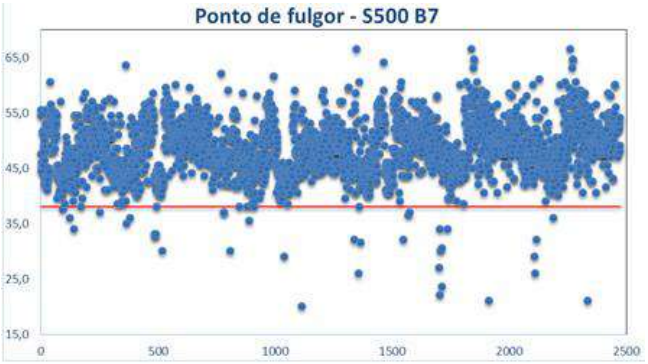


Figura 2. Ponto de fulgor de óleo diesel S500 B7

Não houve não conformidades para os demais ensaios realizados.

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que 94,5% dos postos revendedores do estado de Goiás apresentavam óleo diesel B S500 B7 com qualidade adequada para o uso e dentro das especificações vigente.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCT, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq, UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2004. Acessado em: 26/08/2019.

http://www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/ Acessado em: 14/08/2019.

Controle de qualidade de óleo diesel S10 B7

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S10, Biodiesel, Mistura B7.*

1 - Introdução

O óleo diesel é o principal produto obtido pelo refino de petróleo, composto por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Tem sua classificação de acordo com a quantidade de enxofre presente (S10 = máximo de 10 mg/Kg de enxofre e S500 = máximo de 500 mg/Kg de enxofre).

Desde o início de 2014, o Brasil introduziu nos postos de combustíveis o óleo diesel S10, em substituição do óleo diesel S50, com intuito de diminuir a emissão de gases do efeito estufa (ANP, 2019).

O biodiesel é um combustível que pode ser usado em carros ou caminhões que tenham motores a diesel, produzido a partir de fontes renováveis, que atende as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). O biodiesel é feito a partir de plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). (Revista Agropecuária, 2015).

Atualmente, no Brasil, todo óleo diesel disponível ao consumidor tem o percentual mínimo obrigatório de biodiesel de acordo com a lei vigente, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

A mistura de biodiesel no óleo diesel produz misturas homogêneas que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos (BORSATO et al., 2010).

A utilização da mistura tem como vantagens a diminuição de emissão de gases de efeito estufa, o melhor desempenho do motor, um menor risco de explosão, utilização de matéria prima renovável e geração de emprego (HOLANDA, 2004).

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B7, ou seja, 7% de biodiesel no óleo diesel S10 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

As amostras utilizadas foram coletadas em postos revendedores por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) e recebidas por agentes de fiscalização entre 01 de novembro de 2014 e 28 de fevereiro de 2017.

Para a caracterização das amostras foram realizados os ensaios de aspecto, cor visual, cor ASTM, teor de biodiesel, enxofre total, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. Os ensaios físico-químicos para a mistura B7 no S10 foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 1, no sentido de avaliar a conformidade conforme dos limites da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S10

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Cor ASTM	ASTM D6045
Teor de biodiesel	EN 14078
Enxofre total	ASTM D5453
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos para as amostras de óleo diesel B S10 com mistura B7 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S10

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Cor ASTM	< 3,0	-	-
Teor de biodiesel	7,1	0,6	% v/v
Enxofre total	6,1	6,4	mg/Kg
Destilação (10%)	204,4	16,6	°C
Destilação (50%)	272,4	8,4	°C
Destilação (90%)	333,9	8,2	°C
Massa específica a 20°C	839,8	8,2	Kg/m³
Ponto de fulgor	57,9	13,0	°C

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Os resultados das análises das amostras de mistura de óleo diesel e biodiesel (B7) indicam que para a maioria das amostras, a qualidade dos combustíveis está de acordo com a resolução vigente. Das 2595 amostras de óleo diesel S10, 54 (2,1%) apresentaram teor de biodiesel fora da faixa da especificação, conforme apresentado na Figura 1.

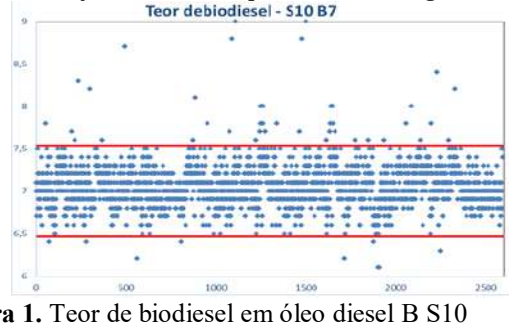


Figura 1. Teor de biodiesel em óleo diesel B S10

Depois do teor de biodiesel, a característica que apresentou maior percentual de amostras fora da especificação foi enxofre total com 1,7% do quantitativo analisado (44 amostras) acima do permitido, conforme Figura 2.

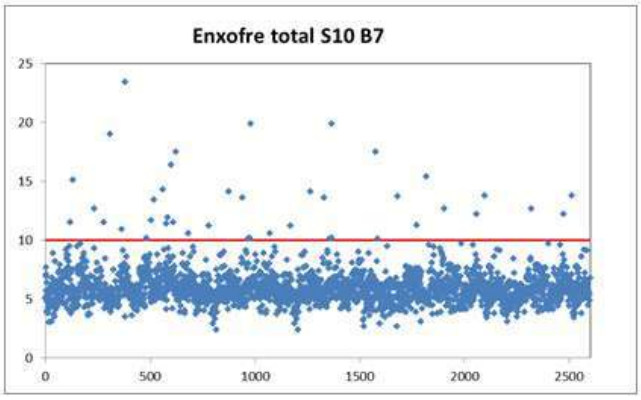


Figura 2. Enxofre total – óleo diesel S10 B7

Para os demais ensaios, apresentaram não conformidades: aspecto (1 amostra), destilação (1 amostra) e ponto de fulgor (3 amostras), sendo no total 103 resultados não conformes.

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a grande maioria dos postos revendedores do estado de Goiás apresentava o óleo diesel B S10 B7 com qualidade adequada para o uso e dentro das especificações vigente. Durante a vigência do B7, o teor de biodiesel em diesel foi a característica que mais apresentou não conformidades.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2004. Acessado em: 26/08/2019.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

Controle de qualidade de óleo diesel S500 B6

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S500, Biodiesel, Mistura B6.*

1 - Introdução

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Tem sua classificação de acordo com a quantidade de enxofre presente (S10 = máximo de 10 mg/Kg de enxofre e S500 = máximo de 500 mg/Kg de enxofre).

O óleo diesel S500 é utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em caminhões, veículos ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2019).

O biodiesel é um combustível que pode ser usado em carros ou caminhões que tenham motores a diesel, produzido a partir de fontes renováveis, que atende as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). O biodiesel é feito a partir de plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). (Revista Agropecuária, 2015).

No Brasil é obrigatória a adição do biodiesel ao óleo diesel para o consumo, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

O biodiesel quando misturado ao diesel de petróleo produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes (BORSATO et al., 2010).

As vantagens de se utilizar a mistura de biodiesel em óleo diesel são principalmente diminuição de emissão de gases de efeito estufa, melhor desempenho do motor, menor probabilidade de explosão, utilização de matéria prima renovável e geração de emprego (HOLANDA, 2004).

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B6, ou seja, 6% de biodiesel no óleo diesel S500 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

As amostras utilizadas foram recebidas por agentes de fiscalização para a realização de análises de fiscalização e coletadas em postos revendedores por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) no período de 01 de julho a 31 de outubro de 2014.

Para a caracterização das amostras foram realizados os ensaios de aspecto, cor, teor de biodiesel, enxofre total, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. Os ensaios físico-químicos para a mistura B6 em óleo diesel B S500 foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 1, no sentido de avaliar se este se apresentava dentro dos limites aceitáveis da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S500

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Teor de biodiesel	EN 14078
Enxofre total	ASTM D5453
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos para as amostras de óleo diesel B6 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S500

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Teor de biodiesel	6,0	0,8	% v/v
Enxofre total	381	19,2	mg/Kg
Destilação (10%)	178,1	5,6	°C
Destilação (50%)	275,0	4,6	°C
Destilação (90%)	345,4	4,6	°C
Massa específica a 20°C	361,2	5,2	°C
Ponto de fulgor	842,8	2,6	Kg/m³

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Os resultados das análises da caracterização físico-química das amostras de mistura de óleo diesel e biodiesel (B6) indicam que para a maioria das amostras, a qualidade dos combustíveis está de acordo com a resolução vigente.

Das 811 amostras de óleo diesel B S500, 206 (22,1%) apresentaram teor de biodiesel fora da faixa da especificação vigente, conforme se pode observar na Figura 1.

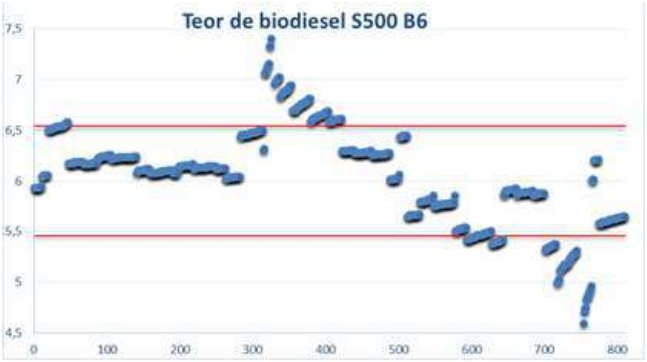


Figura 1. Teor de biodiesel em óleo diesel S500 B6

A caracterização físico-química de cada amostra se fez necessário para avaliar se estas estão de acordo com o estabelecido em sua resolução específica tornando assim um parâmetro a ser considerado para seu uso. Para os outros ensaios, 1 amostra apresentou massa específica a 20°C abaixo da especificação e 9 amostras apresentaram ponto de fulgor abaixo do limite estabelecido, totalizando 216 não conformidades.

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a grande maioria dos postos revendedores do estado de Goiás apresentava óleo diesel S500 B6 com qualidade adequada para o uso e dentro das especificações. Durante a vigência do B6, o teor de biodiesel em diesel foi a característica que mais apresentou não conformidades.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2004. Acessado em: 26/08/2019.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

Controle de qualidade de óleo diesel S10 B6

Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (LAMES/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Óleo diesel S10, Biodiesel, Mistura B6.*

1 - Introdução

O óleo diesel é o principal produto obtido pelo refino de petróleo, composto por hidrocarbonetos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Tem sua classificação de acordo com a quantidade de enxofre presente (S10 = máximo de 10 mg/Kg ou 10 ppm de enxofre e S500 = máximo de 500 mg/Kg ou 500 ppm de enxofre).

Desde o início de 2014, o Brasil introduziu nos postos de combustíveis o óleo diesel S10, em substituição do óleo diesel S50, com intuito de diminuir a emissão de gases do efeito estufa.

O biodiesel é um combustível que pode ser usado em carros ou caminhões que tenham motores a diesel, produzido a partir de fontes renováveis, que atende as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). O biodiesel é feito a partir de plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). (Revista Agropecuária, 2015).

Atualmente, no Brasil, todo óleo diesel disponível ao consumidor tem o percentual mínimo obrigatório de biodiesel de acordo com a lei vigente, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal.

A mistura de biodiesel no óleo diesel produz misturas homogêneas que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos (BORSATO et al., 2010).

A utilização da mistura tem como vantagens a diminuição de emissão de gases de efeito estufa, o melhor desempenho do motor, um menor risco de explosão, utilização de matéria prima renovável e geração de emprego (HOLANDA, 2004).

No entanto é importante que se avalie a qualidade da mistura de biodiesel – óleo diesel para a sua utilização, nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da mistura B6, ou seja, 6% de biodiesel no óleo diesel B S10 durante sua vigência.

2 - Material e Métodos

As amostras utilizadas foram coletadas em postos revendedores por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis e recebidos por agentes de fiscalização para a realização de análises de fiscalização entre 01 de julho e 30 de outubro de 2014.

Para a caracterização das amostras foram realizados os ensaios de aspecto, cor, cor ASTM, teor de biodiesel, enxofre total, destilação, massa específica a 20°C e ponto de fulgor. Os ensaios físico-químicos para a mistura B6 no S10 foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 1, no sentido de avaliar se este se apresentava dentro dos limites aceitáveis da Resolução ANP Nº 50, 2013.

Tabela 1. Caracterização do óleo diesel B S10

Característica	Método
Aspecto (visual)	ABNT NBR 14954
Cor (visual)	-
Cor ASTM	ASTM D6045
Teor de biodiesel	EN 14078
Enxofre total	ASTM D5453
Destilação	ABNT NBR 9619
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D56 e D93

3 - Resultados e Discussão

A média dos resultados obtidos para as amostras de óleo diesel B S10 com mistura B6 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das amostras de S10

Ensaio	Média	Desvio	Unidade
Cor ASTM	< 3,0	-	-
Teor de biodiesel	6,1	0,4	% v/v
Enxofre total	5,8	1,6	mg/Kg
Destilação (10%)	203,2	12,5	°C
Destilação (50%)	273,1	7,5	°C
Destilação (90%)	339,1	4,5	°C
Massa específica a 20°C	840,6	3,5	Kg/m³
Ponto de fulgor	58,7	8,3	°C

O desvio foi calculado com nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Os resultados das análises da caracterização físico-química das amostras de mistura de óleo diesel e biodiesel (B6) indicam que, para a maioria das amostras, a qualidade dos combustíveis está de acordo com a resolução vigente. Das 251 amostras de óleo diesel S10, 77 (30,7%) apresentaram não conformidade para o teor de biodiesel conforme apresentado na Figura 1.

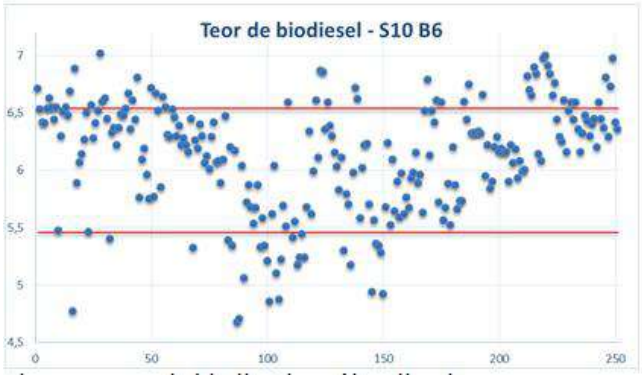


Figura 1. Teor de biodiesel em óleo diesel S10 B6

A caracterização físico-química de cada amostra se fez necessário para avaliar se estas estão de acordo com o estabelecido em sua resolução específica tornando assim um parâmetro a ser considerado para seu uso. O teor de biodiesel teve o maior percentual de amostras fora da especificação, porém, para os outros aspectos, 3 amostras ficaram fora das especificações para destilação, 1 amostra para o ponto de fulgor e 3 amostras apresentava o teor de enxofre acima do permitido pela resolução da ANP num total de 84 não conformidades.

4 – Conclusões

Os resultados apresentados mostram que a grande maioria dos postos revendedores do estado de Goiás apresentava o óleo diesel S10 B6 com qualidade adequada para o uso e dentro das especificações vigente. Durante a vigência do B6, o teor de biodiesel em diesel foi a característica que apresentou o maior número de não conformidades.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, ANP, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ANP. Óleo Diesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel/. Acessado em: 26/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* 2010, 32, 187-192.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2004. Acessado em: 26/08/2019.

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 50 de 23.12.2013

Controle da qualidade do biodiesel utilizado para a mistura B8

Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (Lames/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, Controle de Qualidade, Mistura B8.*

1 - Introdução

O setor de biodiesel ganhou impulso para aumentar a sua produção no país depois do Governo Federal estabelecer, pela Lei nº 13.263/16, que o percentual de adição ao diesel comum de 7% para 8%, em março de 2017.

O biodiesel é um tipo de combustível produzido a partir de fontes renováveis e utilizado de forma pura ou misturada ao diesel fóssil em motores automotivos (caminhões, tratores, camionetas, automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor). Os percentuais de adição variam e denominam as misturas existentes. O B8, por exemplo, indica que 8% de biodiesel foram adicionados ao diesel comum. Assim acontece com todos os números até chegar ao B100, que representa o biodiesel puro. Para que um combustível possa ser comercializado em larga escala, de forma a atender a demanda de um mercado, é de vital importância que a sua qualidade seja garantida, a fim de proporcionar características físicas e químicas uniformes em todos os pontos de abastecimento em qualquer parte do país (Quadros et al., 2011).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade do biodiesel durante o uso da mistura B8, ou seja, 8% de biodiesel no óleo diesel.

2 - Material e Métodos

Os biodieseis utilizados no estudo são provenientes de ações de fiscalização durante o período de vigência do B8. Todas as amostras foram obtidas por meio de rota metílica. Para a caracterização das amostras de biodiesel foram realizados os ensaios apresentadas pela Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do biodiesel

Característica	Método
Estabilidade oxidativa	EN 14110
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Teor de água	ASTM D6045
Ponto de fulgor	ASTM D93
PEFF	ABNT NBR 14747
Índice de acidez	ASTM D664
Glicerol livre	ASTM D6584
Glicerol Total	ASTM D6584
Teor de éster	EM 14103

3 - Resultados e Discussão

Os resultados de cada característica estão demonstrados nas Figuras de 1 a 6.

De acordo com a resolução vigente durante o período da análise das amostras de biodiesel o valor aceitável para a estabilidade á oxidação a 110 °C era de 8h.

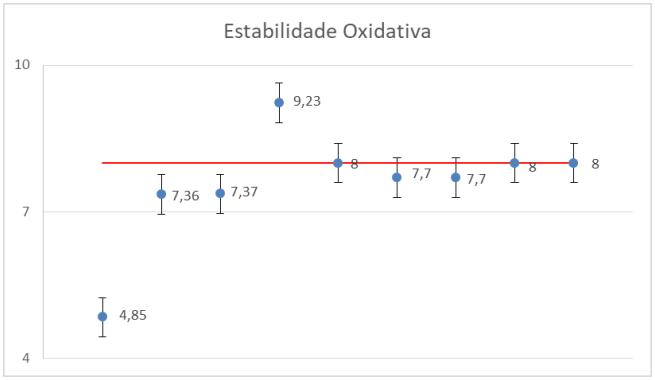


Figura 1. Resultados obtidos de estabilidade à oxidação a 100 °C

O valor para a massa específica a 20 °C tem que estar compreendido entre 850 a 900 kg/m^3.

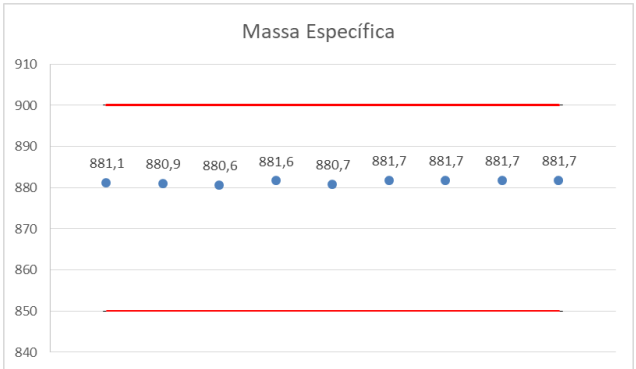


Figura 2. Resultados obtidos de massa específica a 20°C

Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, é admitida uma variação de + 150 mg/kg para o distribuidor.

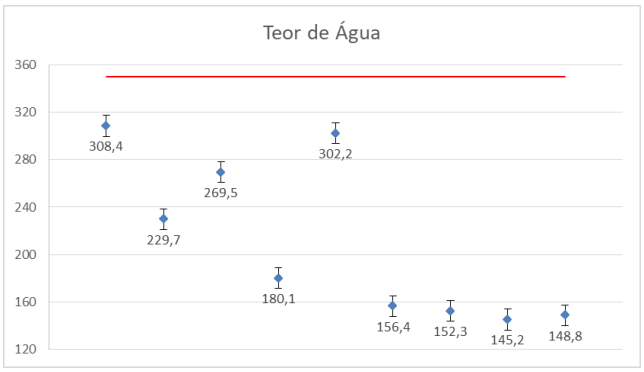


Figura 3. Resultados obtidos de teor de água

Para glicerol livre é aplicável o limite máximo de 0,02% em massa. O glicerol total o limite máximo é de 0,25% em massa. Os valores de teor de éster deverão ser de no mínimo de 96,5% em massa.

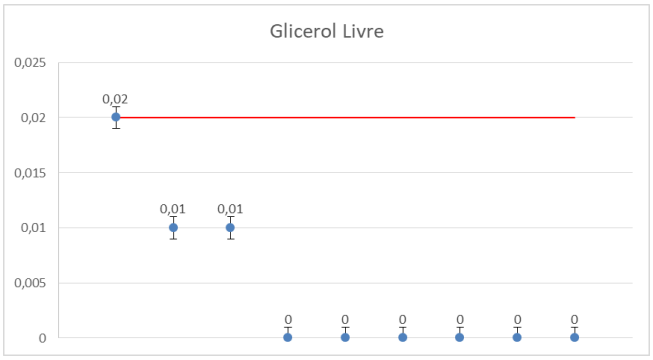


Figura 4. Resultados obtidos de glicerol livre

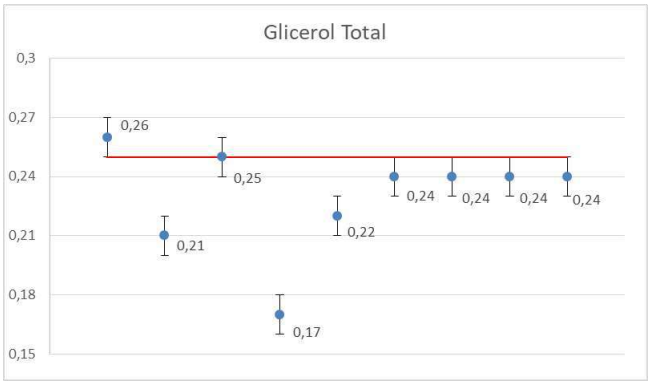


Figura 5. Resultados obtidos de glicerol total

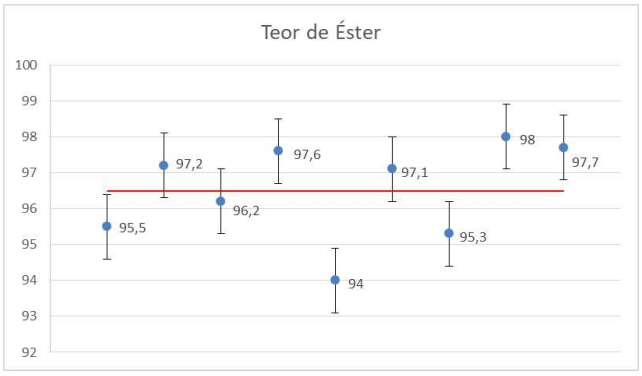


Figura 6. Resultados obtidos de teor de éster

Foram verificadas não conformidades para os ensaios de estabilidade oxidativa a 100 °C (3 amostras) e teor de ester (3 amostras) com nível de confiança de 97,7%, baseada na regra de aceitação vigiada (risco consumidor), o que mostra que para a maioria das características a qualidade dos biodieseis está de acordo com a resolução vigente.

4 – Conclusões

Durante o período de vigência do B8, o teor de éster foi o parâmetro responsável pela maior parte das não conformidades detectadas nas amostras de biodiesel, juntamente com estabilidade oxidativa a 100 °C. Os demais parâmetros obtiveram resultados considerados satisfatórios.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A.J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Revista Virtual de Química* **2011**, vol. 3, N.5, 376-384.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 45 de 25.8.2014

Controle da qualidade do biodiesel utilizado para a mistura B7

Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (Lames/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, Controle de Qualidade, Mistura B7.*

1 - Introdução

O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres alquílicos, obtidos pela transesterificação de triacilgliceróis, presentes em óleos vegetais ou gorduras animais, com álcoois de cadeia curta, em geral metanol ou etanol. A qualidade do combustível irá influir decisivamente em aspectos relevantes, do ponto de vista do distribuidor, do comerciante, do frentista operador da bomba, do consumidor final e, não menos importante, da própria sociedade. Dentre esses aspectos, pode-se destacar: a possibilidade de corrosão em tanques de armazenamento; a toxicidade e segurança no seu manuseio; o desgaste de componentes do motor; o desempenho do motor e o seu consumo por quilometragem; e as emissões de poluentes para a atmosfera (Quadros et al., 2011)

O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade do biodiesel durante o uso da mistura B7, ou seja, 7% de biodiesel no óleo diesel.

2 - Material e Métodos

Os biodieseis utilizados no estudo são provenientes de ações de fiscalização durante o período de vigência do B7. Todas as amostras foram obtidas por meio de rota metílica. Para a caracterização das amostras de biodiesel foram realizados os ensaios apresentadas pela Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do biodiesel

Característica	Método
Estabilidade oxidativa	EN 14110
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Teor de água	ASTM D6045
Ponto de fulgor	ASTM D93
PEFF	ABNT NBR 14747
Índice de acidez	ASTM D664
Glicerol livre	ASTM D6584
Glicerol Total	ASTM D6584
Teor de éster	EM 14103

3 - Resultados e Discussão

Os resultados de cada característica estão demonstrados nas Figuras de 1 a 6.

De acordo com a resolução vigente durante o período da analise das amostras de biodiesel o valor aceitável para a estabilidade á oxidação a 110 °C era de 8h.

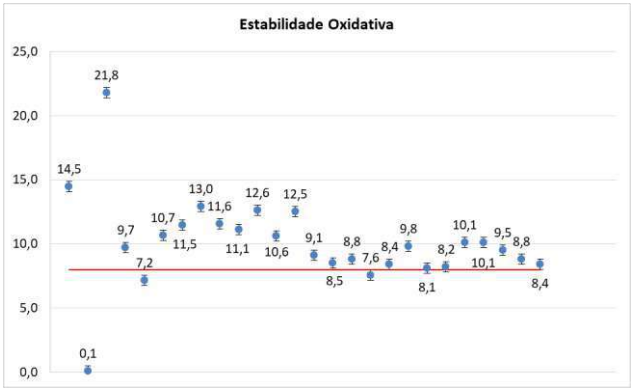


Figura 1. Resultados obtidos de estabilidade à oxidação

O valor para a massa específica a 20 °C tem que estar compreendido entre 850 a 900 kg/m3.

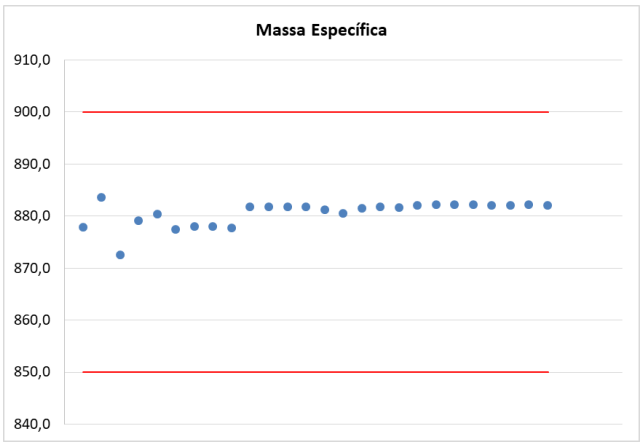


Figura 2. Resultados obtidos de massa específica a 20°C

Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, é admitida a variação de + 150 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o distribuidor.

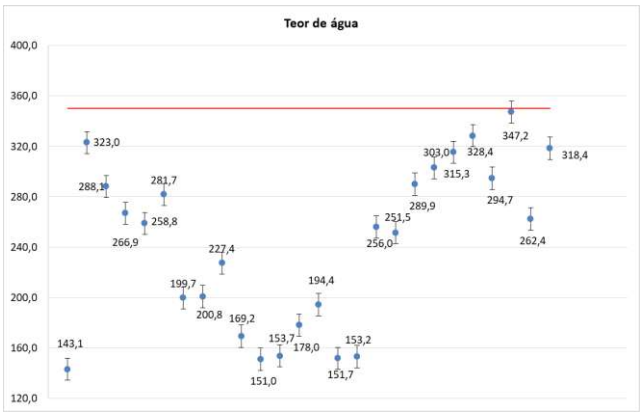


Figura 3. Resultados obtidos de teor de água

Para glicerol livre é aplicável o limite máximo de 0,02 % em massa. O glicerol total o limite máximo é de 0,25 % em massa. Os valores de teor de éster deverão ser de no mínimo de 96,5% em massa.

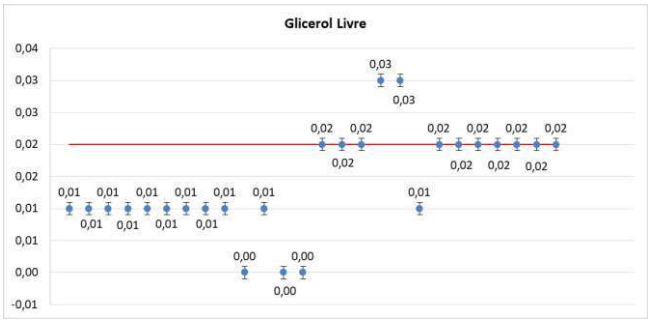


Figura 4. Resultados obtidos de glicerol livre

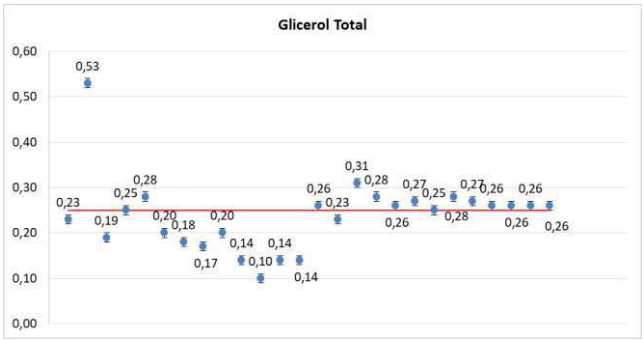


Figura 5. Resultados obtidos de glicerol total

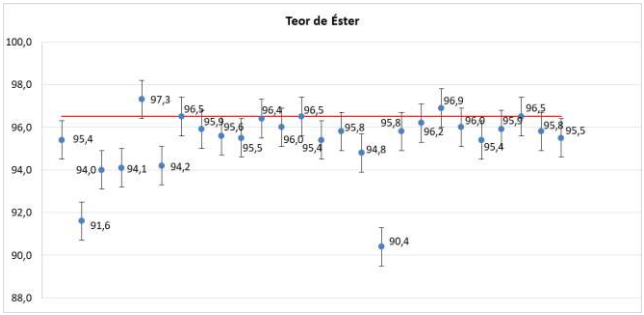


Figura 6. Resultados obtidos de teor de éster

Foram verificadas não conformidades para os ensaios de estabilidade oxidativa a 100 °C (2 amostras), glicerol livre (2 amostra), glicerol total (6 amostras) e teor de ester (11 amostras) com nível de confiança de 97,7%, baseada na regra de aceitação vigiada (risco consumidor).

Os resultados das amostras de biodiesel indicam que, para a maioria das características a qualidade dos biodieseis estava de acordo com a resolução vigente, exceto para teor de éster.

4 – Conclusões

Durante o período de vigência do B7, o teor de éster foi o parâmetro responsável pela maior parte das não conformidades detectadas nas amostras de biodiesel. Os demais parâmetros obtiveram resultados considerados satisfatórios.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A.J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Revista Virtual de Química* **2011**, vol. 3, N.5, 376-384.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 45 de 25.8.2014

Controle da qualidade do biodiesel utilizado para a mistura B6

Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (Lames/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, Controle de Qualidade, Mistura B6.*

1 - Introdução

O biodiesel é um combustível que pode ser usado em carros ou caminhões que tenham motores a diesel, produzido a partir de fontes renováveis, que atende as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel. O éster obtido do processo químico denominado transesterificação, somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel). Atualmente, no Brasil, todo óleo diesel disponível ao consumidor tem o percentual mínimo obrigatório de biodiesel de acordo com a legislação vigente, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal (Revista Agropecuária, 2015).

O biodiesel, quando misturado ao diesel de petróleo, produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes (BORSATO et al., 2010).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade do biodiesel durante o uso da mistura B6, ou seja, 6% de biodiesel no óleo diesel.

2 - Material e Métodos

Os biodieseis utilizados no estudo são provenientes de ações de fiscalização durante o período de vigência do B6. Todas as amostras foram obtidas por meio de rota metílica.

Para a caracterização das amostras de biodiesel foram realizados os ensaios apresentadas pela Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do biodiesel

Característica	Método
Estabilidade oxidativa	EN 14110
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Teor de água	ASTM D6045
Ponto de fulgor	ASTM D93
PEFF	ABNT NBR 14747
Índice de acidez	ASTM D664
Glicerol livre	ASTM D6584
Glicerol Total	ASTM D6584
Teor de éster	EN 14103

3 - Resultados e Discussão

Os resultados de cada característica estão demonstrados nas Figuras de 1 a 6.

De acordo com a resolução vigente durante o período da análise das amostras de biodiesel o valor aceitável para a estabilidade á oxidação a 110 °C era de 6h.

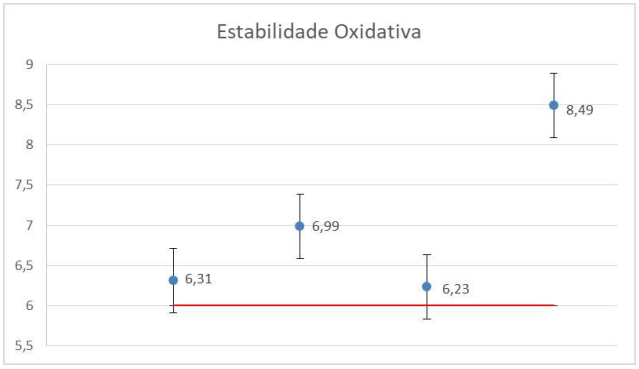


Figura 1. Resultados obtidos de estabilidade à oxidação

O valor para a massa específica a 20°C tem que estar compreendido entre 850 a 900 kg/m^3.

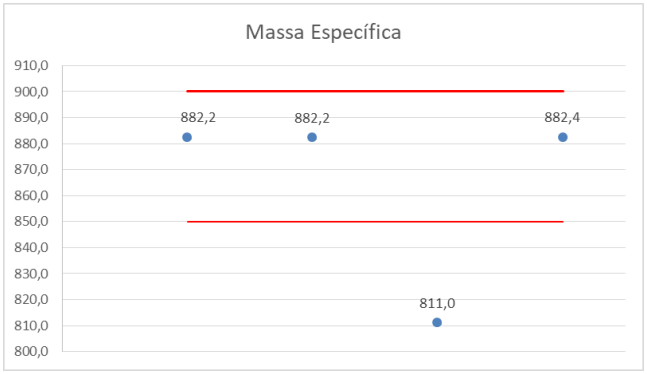


Figura 2. Resultados obtidos de massa específica a 20°C

Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, é admitida a variação de + 150 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o distribuidor.

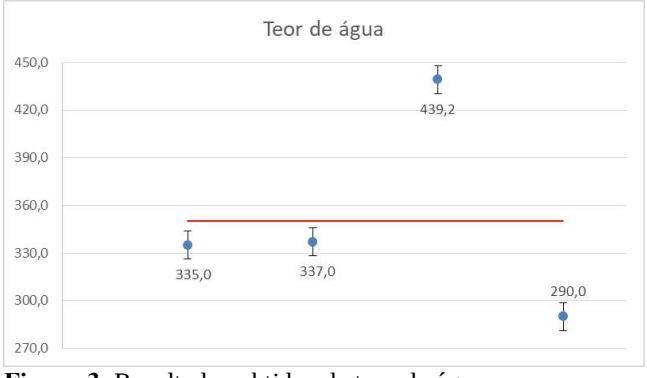


Figura 3. Resultados obtidos de teor de água

Para glicerol livre é aplicável o limite máximo de 0,02 % em massa. O glicerol total o limite máximo é de 0,25 % em massa. Os valores de teor de éster deverão ser de no mínimo de 96,5 % em massa.



Figura 4. Resultados obtidos de glicerol livre

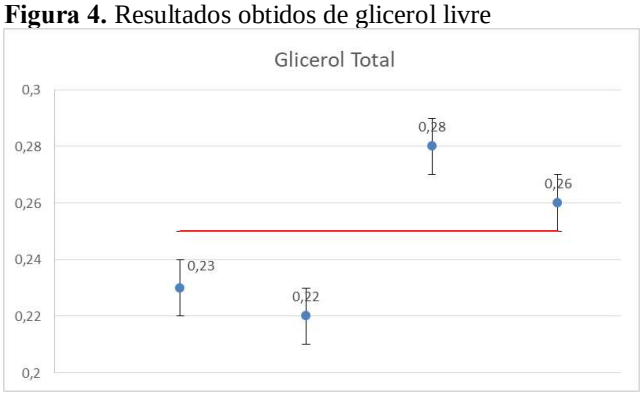


Figura 5. Resultados obtidos de glicerol total

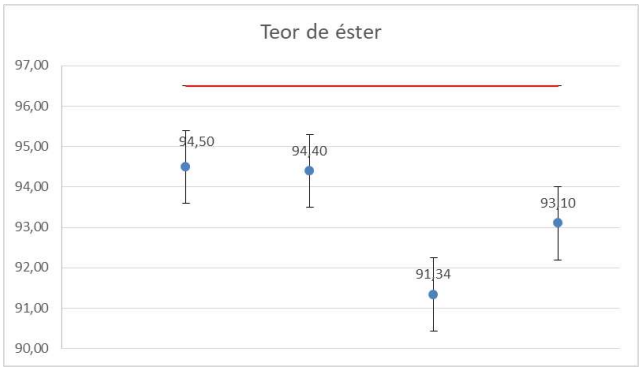


Figura 6. Resultados obtidos de teor de éster

Foram verificadas não conformidades para os ensaios de massa específica a 20 °C, teor de água e glicerol total (1 amostra cada) e teor de ester (4 amostras) com nível de confiança de 97,7%, baseada na regra de aceitação vigiada (risco consumidor).

Os resultados das amostras de biodiesel indicam que, para a maioria das características, a qualidade dos biodieseis estava de acordo com a resolução vigente, exceto para teor de éster.

4 – Conclusões

Durante o período de vigência do B6, o teor de éster foi o parâmetro responsável pela maior parte das não conformidades detectadas nas amostras de biodiesel. Os demais parâmetros obtiveram resultados considerados satisfatórios.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

REVISTA AGROPECUÁRIA. A utilização do biodiesel. Disponível em: www.revistaagropecuaria.com.br/2015/04/24/a-utilizacao-do-biodiesel/. Acessado em: 14/08/2019.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V.; Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology* **2010**, 32, 187-192.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução nº 45 de 25.8.2014

Determinação da precisão intermediária do ensaio de índice de acidez conforme a norma ASTM D664

Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (Lames/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, índice de acidez, precisão intermediária.*

1 - Introdução

Biodiesel é produzido pela reação de transesterificação de triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. Nesta reação ocorre a hidrólise dos ésteres alquílicos de ácidos graxos que levam a formação de ácidos graxos livres (AGL). A propriedade que prediz a quantidade de AGL presentes no biodiesel é o índice de acidez (IA) (ELIAS et al., 2009).

O índice de acidez corresponde à quantidade em mg de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1g de óleo. Quanto maior for o índice de acidez, maior volume de base será consumido na titulação, justamente pela liberação desses íons hidrogênio (De Lima, et al., 2015)

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (Lôbo et al., 2009).

A precisão intermediária, de acordo com o VIM (2012), refere-se à precisão avaliada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo dum período extenso de tempo.

A precisão intermediária é uma das fontes que mais contribuem na incerteza de medição, neste sentido, o objetivo desse trabalho foi estimar a precisão intermediária do ensaio de índice de acidez em biodiesel, utilizando planejamento hierárquico.

2 - Material e Métodos

O ensaio de índice de acidez foi realizado conforme a norma ASTM D664, baseada na técnica de titulação potenciométrica, utilizou-se uma amostra de biodiesel comercial oriundo de óleo de soja. Foram realizados um total 36 analises entre 6 analistas ao longo de 2 semanas, utilizando um titulador potenciométrico AT500N.

Para o cálculo da precisão intermediária, foi utilizado o planejamento hierárquico, conforme descrito na norma ABNT NBR 14597. Os dados obtidos no estudo foram tratados utilizando os testes de Grubbs, de Normalidade Shapiro-Wilk e de Cochran. Os fatores avaliados para o cálculo da precisão intermediária para o ensaio de índice de acidez foram: analista e tempo.

3 - Resultados e Discussão

O teste de grubbs é utilizado para verificar a presença de valores extremos em observações amostrais. Nenhum dos resultados obtidos pelos 6 analistas foram considerados aberrantes, em um nível de 95% de significância.

Os testes de normalidade são utilizados para verificar se a distribuição de probabilidade associada a um conjunto de dados pode ser aproximada pela distribuição normal. A técnica utilizada foi a de Shapiro-Wilk, onde a hipótese de normalidade não foi rejeitada no nível de 95% de significância. A Figura 1 apresenta aos dados de índice de acidez utilizados no teste de normalidade.

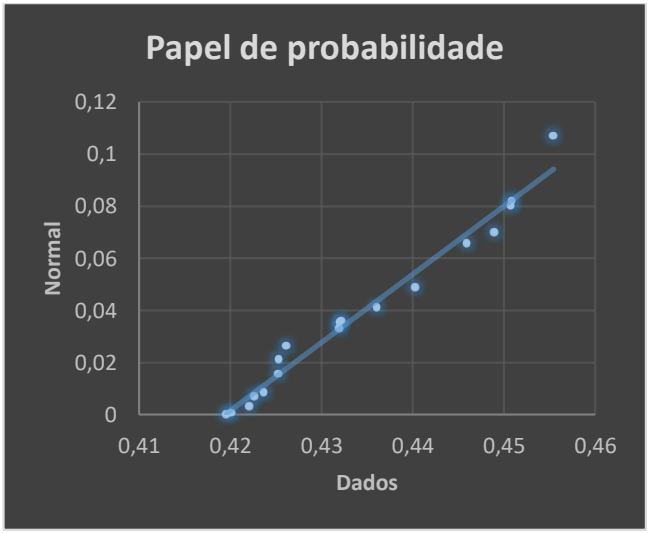


Figura 1. Teste de normalidade Shapiro-Wilk índice de acidez

O Teste de Cochran compara a variância dos analistas. Para o teste, o Ccalculado foi de 0,4061 enquanto que o Ctabelado foi de 0,4447, o que demonstra que a variância dos analistas é homogênea, com um nível de significância de 95%.

Após todos os testes estatísticos, a precisão intermediária foi calculada, obtendo o valor de 0,03 mg KOH/g. O limite da precisão intermediária foi de 0,07 mg KOH/g, valor abaixo da reprodutibilidade determinada pela norma EN 14103 (0,124 mg KOH/g) e acima da repetibilidade (0,019 mg KOH/g), o que demonstra a validade do resultado.

4 – Conclusões

O valor obtido para a precisão intermediária foi considerado satisfatório, sendo este utilizado como uma das fontes no cálculo da incerteza de medição do ensaio de índice de acidez.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ELIAS, T.; ARICETTI, J. A.; TUBINO, M. *Determinação de índice de acidez em biodiesel e óleos.* Campinas: UNICAMP, Instituto de Química - IQ, UNICAMP, **2009**.

DE LIMA, A. G. B.; MOREIRA, R. I.; MIRANDA, B. P. K.; DE SOUZA, G. M. P.; DE ABRANTES, N. A. C. *análise comparativa do índice de acidez e purificação do óleo residual usado em frituras para sintetização do biodiesel*. **2015**, ISBN 978-85-85905-15-6

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos *Quím. Nova* **2009**, vol.32 no.6 São Paulo.

Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012. 94 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 14597:2012. Programa intralaboratorial de métodos analíticos – Determinação da repetibilidade e precisão intermediária

American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM D6304:2016 – Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration.

Determinação da precisão intermediária do ensaio de glicerol livre e total conforme a norma ASTM D6584

Eliéser Viégas Wendt (Lames/UFG, elieserwendt@gmail.com), Cárita Lorenza Santos Sousa (Lames/UFG, caritagyn@hotmail.com), Leonardo Alves Carvalho Rodrigues (Lames/UFG, leonardoalves.quimica@gmail.com), Leonardo Silva Gonçalves (Lames/UFG, gonc.leonardo@gmail.com), Patrícia Rodrigues Fernandes Metri (Lames/UFG, patriciaengalimentos@gmail.com), Willian Pereira Nonato (Lames/UFG, willianpereiragyn@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (Lames/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, Glicerol Livre e Total, Precisão Intermediária.*

1 - Introdução

A glicerina é um subproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem (Lôbo et al., 2009).

A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, logo, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. A glicerina combinada pode ser calculada a partir das concentrações de mono-, di- e triglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria prima (Lôbo et al., 2009).

A precisão intermediária, de acordo com o VIM (2012), refere-se à precisão avaliada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo dum período extenso de tempo.

A precisão intermediária é uma das fontes que mais contribuem na incerteza de medição, neste sentido, o objetivo desse trabalho foi estimar a precisão intermediária do ensaio de glicerol livre e total, utilizando planejamento hierárquico.

2 - Material e Métodos

O biocombustível utilizado no estudo foi proveniente de origem comercial, sintetizado por meio de rota metílica, tendo a soja como matéria-prima (100%).

A determinação do glicerol livre e total foi realizada segundo a norma ASTM D6584, baseada na técnica de cromatografia gasosa.

Foram realizadas 40 análises, sendo 20 pela analista A e 20 pelo analista B, num período de 07 dias, utilizando um cromatógrafo a gás (CG) equipado com injetor on-column e detector de ionização por chama.

Para o cálculo da precisão intermediária, foi utilizado o planejamento hierárquico, conforme descrito na norma ABNT NBR 14597. Os dados obtidos no estudo foram tratados utilizando os testes de Grubbs, de Normalidade Shapiro-Wilk e de Cochran. Os fatores avaliados para o cálculo da precisão intermediária para o ensaio de glicerol livre e total foram: analista e tempo.

3 - Resultados e Discussão

A quantificação do teor de glicerol livre e glicerina combinada, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos foram feitas separadamente.

O teste de grubbs é utilizado para verificar a presença de valores extremos em observações amostrais. Nenhum dos resultados obtidos pelos analistas A e B foram considerados aberrantes, com nível de 95% de significância.

Os testes de normalidade são utilizados para verificar se a distribuição de probabilidade associada a um conjunto de dados pode ser aproximada pela distribuição normal. A técnica utilizada foi a de Shapiro-Wilk, onde a hipótese de normalidade não foi rejeitada no nível de 95% de significância.

As Figuras 1, 2, 3 e 4 correspondem aos dados para glicerol livre, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, respectivamente.

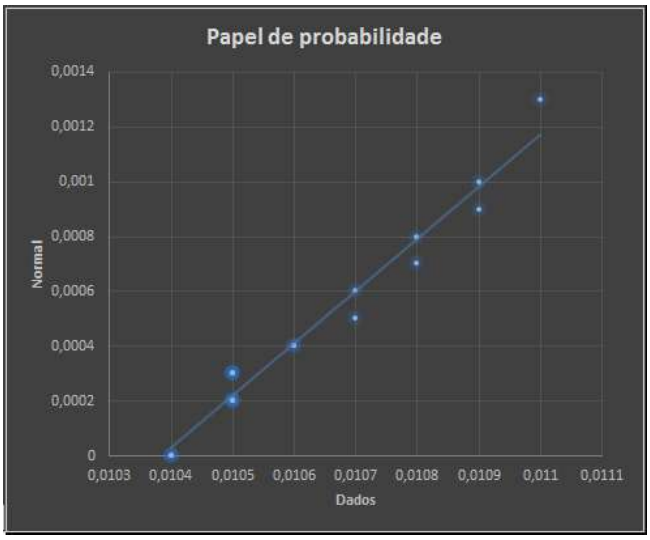


Figura 1. Teste de normalidade Shapiro-Wilk glicerol livre

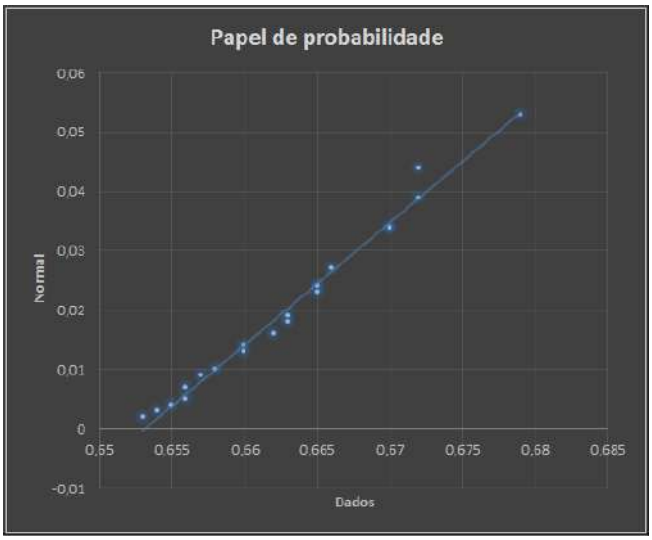


Figura 2. Teste de normalidade Shapiro-Wilk monoglicerídeos

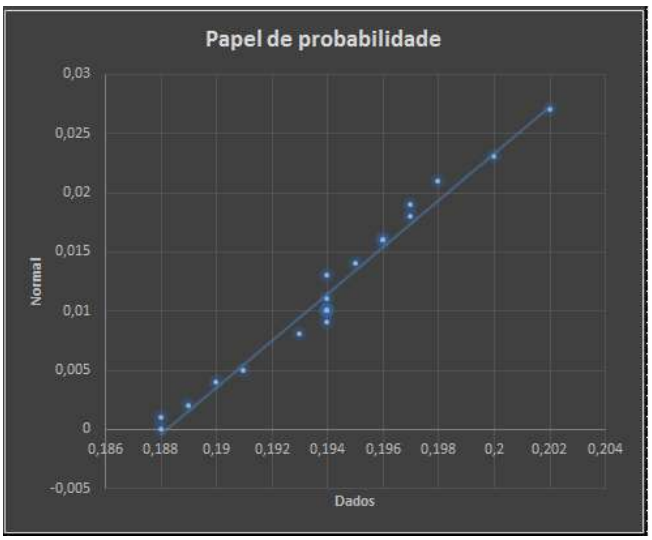


Figura 3. Teste de normalidade Shapiro-Wilk diglicerídeos

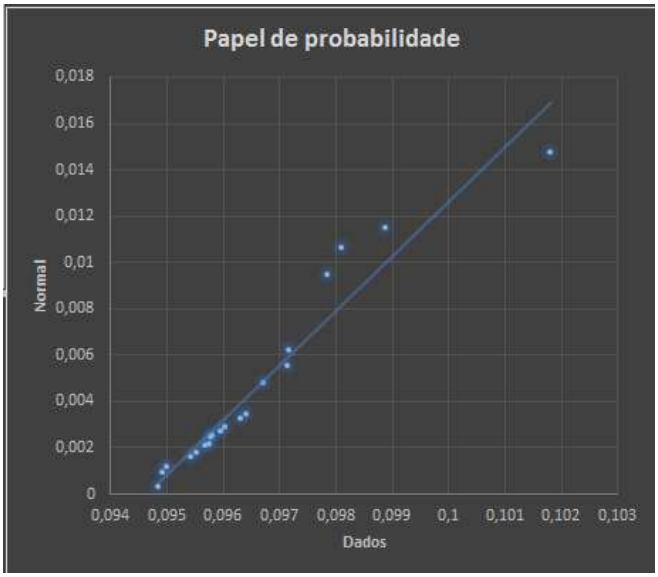


Figura 4. Teste de normalidade Shapiro-Wilk triglicerídeos

O Teste de Cochran compara a variância dos analistas. Com um nível de significância de 95%, o Ccalculado foi menor que o Ctabelado tanto para o glicerol livre quanto para os gliceróis mostrando que a variância dos analistas é homogênea. Os dados dos Ccalculado e Ctabelado estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de Ccalculado e Ctabelado

	Ccalculado	Ctabelado
Glicerol	0,5206	0,7226
Monoglicerídeos	0,5411	0,7226
Diacilglicerídeos	0,5043	0,7226
Triacilglicerídeos	0,5633	0,7226

A precisão intermediária obtida com o número total de 40 medidas foi de 0,000281% m/m para glicerol livre, de 0,01243% m/m para monoglicerídeos, de 0,0070710% m/m para diglicerídeos e de 0,0032% m/m para triaglicerídeos. Os resultados foram multiplicados por 2,77 para obtenção do limite da precisão intermediária e comparados com os dados de precisão da norma ASTM D6584. Os valores obtidos foram inferiores aos de repetibilidade, o que demonstra a validade dos resultados.

4 – Conclusões

O valor obtido para a precisão intermediária para cada subproduto se mostrou satisfatória, sendo que estes valores foram usados para o cálculo da incerteza de medição do ensaio de teor de glicerol livre e total.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos *Quím. Nova* **2009**, vol.32 no.6 São Paulo.

Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012. 94 p.

American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM D6584:2017 – Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 14597:2012. Programa intralaboratorial de métodos analíticos – Determinação da repetibilidade e precisão intermediária

Quantificação de biodiesel em amostras comerciais de B10 por cromatografia de fase gasosa

Julio Cesar Longato (juliocesarlongato98@gmail.com), Débora Merediane Kochepka (deborakochepka@gmail.com), Luiz Pereira Ramos (luiz.ramos@ufpr.br)

Palavras Chave: *B10, diesel S-10 e S-500, cromatografia de fase gasosa.*

1 - Introdução

O biodiesel é de grande importância industrial, visto que pode ser usado como combustível alternativo ao diesel fóssil. Este biocombustível é obtido preferencialmente por transesterificação e pode ser comercializado como combustível após a sua purificação e tratamento, visando atender as normas vigentes de controle de qualidade. As políticas de regulamentação de biodiesel iniciaram-se por volta de 2003-2004, sendo que em 2003 foram criadas a Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel e o Grupo Gestor, ambas do Governo Federal, e em 2004 foi implementado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Sendo assim, nesses primeiros anos as políticas se concentraram na regulamentação do biocombustível na matriz energética do país (ANP, 2018).

Com o sucesso da introdução do biodiesel no mercado brasileiro, as porcentagens da mistura biodiesel–diesel cresceram gradualmente até os atuais 10%, que foram implementados em março de 2018. Concomitante a isto, as normas regulamentadoras de qualidade do biodiesel foram sendo adequadas e, atualmente no Brasil, a qualidade é regulamentada principalmente pelas Resoluções ANP nº 30/2016 e ANP nº 45/2014.

O teor de biodiesel no diesel pode ser determinado por diversos métodos. Uma dessas alternativas é a análise via cromatografia de fase gasosa (CFG), tomando como base a norma britânica BS EN 14103:2011 para o preparo das soluções utilizadas nos experimentos (ANP, 2018).

No presente trabalho realizou-se a determinação do teor de biodiesel em amostras de diesel S-10 e S-500 obtidos em postos de gasolina da cidade de Curitiba.

2 - Material e Métodos

O equipamento utilizado neste trabalho foi um cromatógrafo de fase gasosa da marca Shimadzu 2010 com injetor modelo AOC-20i, coluna CP7727 (0,25 mm x 50 m; 0,2 µm) acoplado a detecção por ionização por chama. Para preparo das amostras e padrões utilizou-se uma micropipeta com capacidade limite de 1000 µL, balões volumétricos de 10 mL e balança analítica com precisão de 4 casas decimais. Nesse procedimento foi usado um padrão interno de nonadecanoato de metila (98%). Com esse padrão cromatográfico foi construída uma curva de calibração na faixa de linearidade de 0,1578 mg/L a 1,2624 mg/L. A solução padrão para adição de biodiesel ao diesel continha 10,052 mg/L de ésteres metílicos fornecidos pela Potencial Biodiesl (Lapa, PR). Ademais, a análise qualitativa dos ésteres metílicos foi feita pela injeção dos seguintes padrões: palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato de metila.

Para esse experimento foram estudadas três amostras distintas de diesel. Duas delas eram de diesel S-10 de origens distintas e uma amostra de diesel S-500 comprada em um posto de combustível. As amostras foram preparadas da seguinte forma: pesou-se aproximadamente 100 mg de frações de diesel as quais foram adicionadas 1 mL de solução padrão de 10,052 mg/L. O restante do volume foi completado com heptano (99%) e 1µL desta solução foi injetada em modo de divisão de amostra de 1:10.

A corrida cromatográfica iniciou-se na temperatura de 60ºC, permanecendo nela por 3 min; depois, a temperatura foi progressivamente elevada a 25ºC/min até 175ºC, na qual permaneceu por 0,5 min; posteriormente, a temperatura foi acrescida a 4ºC/min até 230ºC, sendo então mantida por 10 min até o final da corrida. O injetor e o detector foram mantidos a 250ºC durante a análise.

Após análise o tratamento dos dados foi realizado no software GC solutions, onde os picos dos analítos foram integrados e a seguinte equação foi utilizada para determinar a composição de ésteres:

$$C = [(\Sigma A - A_{EI})/A_{EI}]x(W_{EI}/W)x100$$

onde ΣA é a area total do pico dos ésteres metílicos presentes na amostra, A_{EI} é o pico correspondente ao padrão interno, WEI é a massa em miligramas do padrão interno e W a massa em miligramas da amostra.

3 - Resultados e Discussão

A curva de calibração obtida está representada na Figura 1. O R^2 obtido foi superior a 0,9998, o que configura um valor aceitável para que a curva de calibração possa ser utilizada.

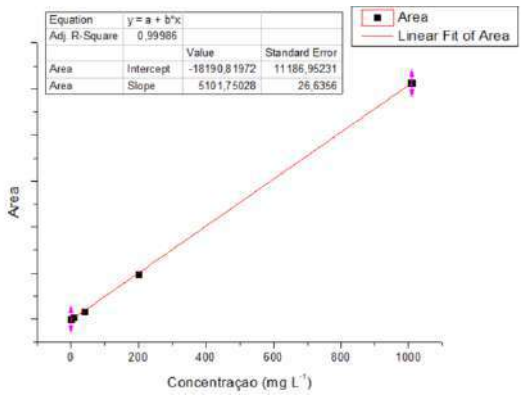


Figura 1. Curva de calibração linearizada.

Após a análise, foi possível aferir quais picos correspondiam aos ésteres metílicos mediante comparação com os t_R dos padrões puros e com os componentes das amostras de diesel analisadas. Primeiramente foi analisada

uma amostra de biodiesel comercial. A Figura 2 representa a análise cromatográfica do biodiesel e as Figuras 3, 4 e 5 mostram os cromatogramas obtidos das análises de diesel contendo 10% de biodiesel.

Na Figura 2 pode-se observar que a composição de ésteres graxos presentes na amostra é similar ao biodiesel obtido quando a soja é utilizada como matéria prima, sendo esta a principal fonte para a produção de biodiesel no Brasil. Ainda, nota-se que tal perfil manteve-se quando analisado na presença das demais amostras de diesel.

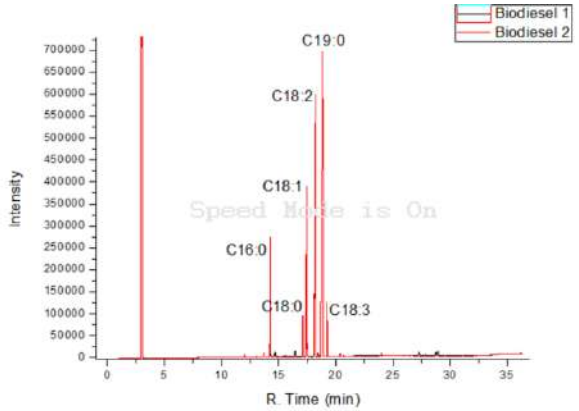


Figura 2 – Cromatograma de biodiesel comercial.

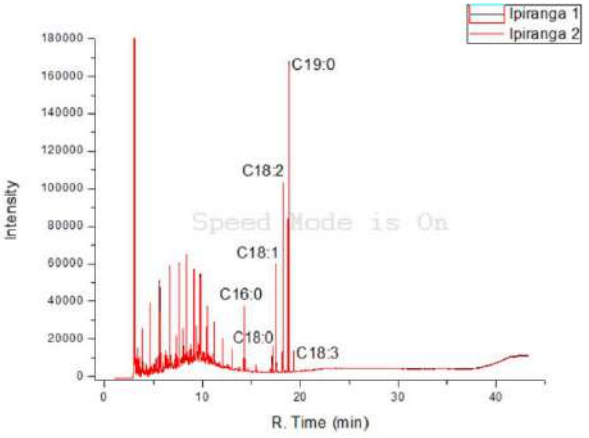


Figura 3 – Cromatograma de diesel S-10 (amostra 1)

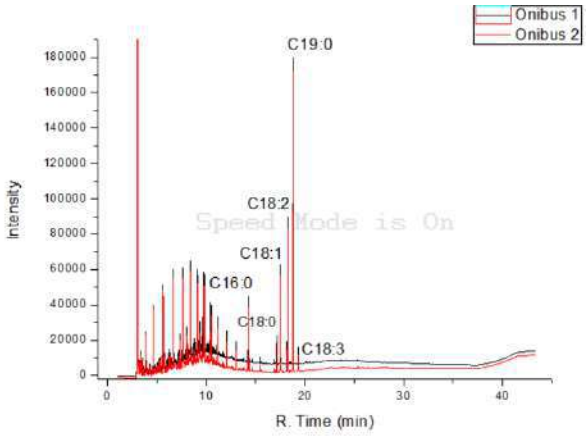


Figura 4 – Cromatograma de diesel S-10 (amostra 2)

A partir disso a análise quantitativa foi realizada e a Tabela 1 contém os resultados obtidos. Os resultados da demonstraram que os teores das amostras de Diesel S10 e Diesel S500 estavam conformes com a resolução vigente da ANP, enquanto que a amostra de Diesel S10 obtida em um posto de combustível local (Diesel S10 Ipiranga) estava fora dos padrões exigidos pelas normativas brasileiras.

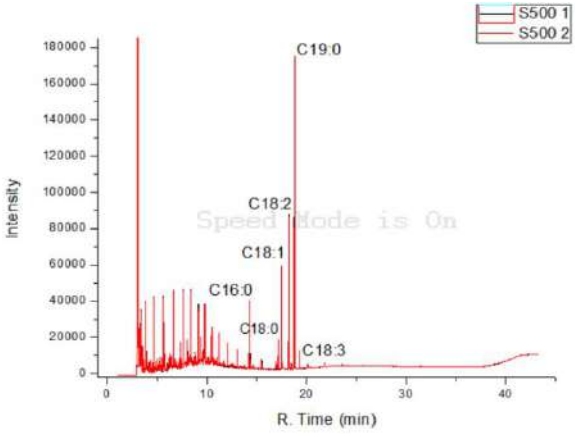


Figura 5 – Cromatograma de diesel S-500

Tabela 1 – Porcentagem de ésteres metílicos nas amostras de diesel

Amostras	Teor de ésteres (%m/m)
Diesel S10 Ônibus	10,18 ±0,01
Diesel S10 Ipiranga	11,55 ±0,01
Diesel S500	10,54 ±0,01

4 – Conclusões

A metodologia utilizada no trabalho demonstrou-se reprodutível e possibilitou determinar a porcentagem de biodiesel no diesel de três amostras locais. De acordo com a norma da ANP, a porcentagem de biodiesel no diesel deveria ser de 10%. Pode-se observar que, dentre as amostras colhidas em maio de 2019, a de diesel S-10 e de diesel S-500 atenderam aos pré-requisitos da norma, não contendo nenhuma adulteração. Portanto, a análise por cromatografia de faze gasosa se mostrou bastante eficaz na determinação dos componentes de biodiesel no diesel, podendo ser usada para diversos fins de especificação.

5 – Agradecimentos

UFPR, CNPq, CAPES, COPEL.

6 - Bibliografia

CEN- Norma BS EN 14103:2011. Fat and oils derivatives- Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, **2011**.

ANP- Agência nacional de Petróleo, gás natural e biocombustíveis, 2019. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/>. Data de acesso: **03/09/2019.**

RANP nº 30/2016. Disponível em: < http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2016/junho&item=ranp-30-2016>. Data de acesso: **04/04/2019**.

RANP nº 45/2014. Disponível em: < http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>. Data de acesso: **04/04/2019**.

Purificação de biodiesel metílico de soja através da filtração por membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim

Ana Maria Salomão dos Reis (UFU, anasalomao@iftm.edu.br), Andressa Tironi Vieira (UFU, dessaqtironi@yahoo.com.br), Allyson Leandro Rodrigues dos Santos (UFU, leandroallyson@hotmail.com.br), Marcos Vinícius Ferreira (UFU, viniciusfuture@gmail.com), Antônio Carlos Ferreira Batista (UFU, batistaacf@ufu.br), Rosana Maria Nascimento de Assunção (UFU, rosana.assuncao@ufu.br), Guimes Rodrigues Filho (UFU, guimes@ufu.br), Elaine Angélica Mundim Ribeiro (UFU, eamundim@yahoo.com.br), Anizio Marcio de Faria (UFU, anizio@ufu.br)

Palavras Chave: *Celulose regenerada, membranas, filtração, biodiesel, casca de amendoim.*

1 - Introdução

O biodiesel é um combustível sustentável e biodegradável que vem aumentando sua participação na matriz energética brasileira (ANP, 2019). Apesar da fácil produção, o biodiesel requer uma purificação eficiente para atender requisitos de qualidade para sua comercialização. O objetivo principal da purificação é a remoção do glicerol, subproduto da transesterificação dos óleos vegetais, do álcool reagente, do catalisador e de outras substâncias dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

O método convencional de purificação é baseado na lavagem com água destilada, mas este processo é pouco atraente econômico e ambientalmente devido ao enorme volume de água residual gerado, estima-se que para cada litro de biodiesel produzido são utilizados 10 litros de água para a puificacao. (BERRIOS; SKELTON, 2008; OKUMUS *et al*., 2019). A purificação do biodiesel a seco, tal como a filtração por membranas, tem sido uma alternativa menos agressiva ao ambiente e econômica e ambientalmente mais interessante. Diversas membranas têm sido empregadas, obtendo a redução significativa dos interferentes do biodiesel, mostrando sua eficácia no processo de purificação (ATADASHI, 2015).

Neste trabalho, propõe-se o uso de membranas de celulose regenerada da celulose da casca de amendoim para purificação do biodiesel. O reaproveitamento da casca de amendoim para o tratamento do biodiesel pode ser uma alternativa econômica e ambientalmente eficiente na remoção do glicerol e outros interferentes do biodiesel e sem a utilização de água.

2 - Material e Métodos

A celulose foi extraída da casca de amendoim de acordo com o procedimento proposto por Viera (2007). Inicialmente, a casca de amendoim foi lavada com água destilada, solução de NaOH e porções sucessivas de etanol/HNO_3 para remoção de impurezas. Em seguida, o material seco e moído, foi submetido ao processo de extração com sol. KOH a 24 % m/V sob atmosfera inerte à temperatura ambiente, deixando sob agitação constante por 2 h. A mistura foi submetida ao processo de filtração, sendo lavada sequencialmente com soluções de NaOH, ácido acético e água destilada. O material foi seco a 105 ºC por 3 h, obtendo a celulose.

A preparação das membranas de celulose regenerada foi otimizada empregando planejamento de experimentos. Um planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} foi primeiramente empregado para selecionar as variáveis mais importantes, dentre 5 estudadas, na preparação das membranas. Em seguida, foi empregado um delineamento composto central rotacional (DCCR) com duas variáveis: proporção celulose:solvente (cuproetilenodiamino, CUEN) e massa de agente porogênico, para otimização das condições de preparação das membranas de celulose regenerada. Em ambos os planejamentos a resposta medida foi o teor total de éster metílico de ácidos graxos (FAME, *fatty acid methyl esters*) nos permeados obtidos da filtração com as membranas de celulose, considerando ótimas as membranas que resultaram em biodieseis filtrados >96,5% de teor total de FAME.

Após otimizada a preparação, as membranas de celulose foram caracterizadas físico-química e morfologicamente, empregando espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial.

Membranas de celulose regenerada foram empregadas na filtração de biodiesel metílico de soja, sendo o permeado caracterizado de acordo com o teor total de FAME, teor de glicerol livre, teor de acidez, viscosidade cinemática e gravidade específica.

3 - Resultados e Discussão

Utilizamos o planejamento fatorial fracionado para avaliar as melhores condições para obtenção de membranas eficientes na filtração do biodiesel.

Foram fixadas nesta etapa as variáveis discretas: agitação magnética e uso de purga de N_2 durante a dissolução da celulose. As membranas se apresentaram resistentes e flexíveis, com diâmetro de 3,1 cm e espessura de 51 μm, Figura 1.



Figura 1. Imagem de uma membrana de celulose regenerada produzida a partir da celulose extraída da casca de amendoim.

As condições ótimas de obtenção das membranas foram definidas a partir da porcentagem de FAME total no permeado pelas membranas de celulose, preparados de

acordo com o DCCR. A razão de 1 g de celulose para 25 mL de cuproetilenodiamino e uma massa de 0,60 g foram as que resultaram nas purificações de biodiesel mais eficientes (Figura 2).

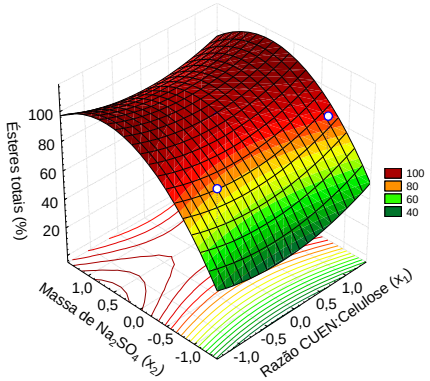


Figura 2. Porcentagem de ésteres totais no biodiesel filtrado por membranas de celulose, empregando um DCCR.

De acordo com os resultados de caracterização, as membranas de celulose regeneradas otimizadas são densas e não porosas, porém em contato com o biodiesel sofre expansão da sua espessura em 80 % devido às ligações de hidrogênios estabelecidas entre as hidroxilas da celulose e moléculas de glicerol e metanol. Além disso, o processo de filtração se dá pela adsorção de moléculas de glicerol na membrana hidrofílica de celulose, permitindo a permeação dos ésteres metílicos.

Os resultados da tabela 1, indicaram que as filtrações do biodiesel pelas membranas de celulose são, no mínimo, tão eficientes quanto ao processo de lavagem e dentro dos parâmetros recomendados pela Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (Res. ANP nº 7/2008) (ANP, 2008).

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos dos biodieseis bruto e purificados pelo método convencional (lavagem com H_2O) e por filtração com membrana de celulose regenerada.

Biodiesel	Bruto	Lavado	Filtrado
Ésteres totais (%)	89,9	98,0	98,3
Glicerol livre (%)	0,044 ± 0,013	0,026 ± 0,015	0,012 ± 0,006
Acidez ($mg_{KOH/g}$)	0,12 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,12 ± 0,01
Gravidade (g cm^{-3})	0,885±0,003	0,888±0,007	0,884±0,004
Viscosidade (cSt)	4,0±0,2	4,4±0,1	4,2±0,3

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que o processo de purificação do biodiesel empregando as membranas de celulose regenerada é eficiente na remoção do glicerol, acima de 70% em relação ao teor de glicerol inicialmente presente no biodiesel bruto. Além disso, análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama da amostra de biodiesel filtrada pela membrana de celulose regenerada apresentou um perfil característico de biodiesel metílico de soja, Figura 3. Como pode ser observado no cromatograma, a presença apenas dos ésteres C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3, sem presença de outros picos confirmam a pureza do permeado.

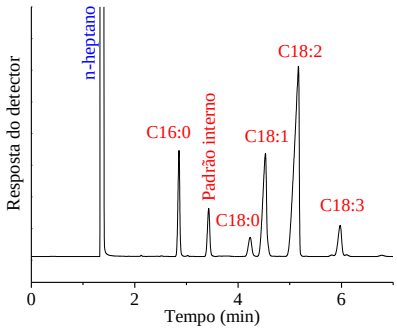


Figura 3. Cromatograma da separação dos ésteres metílicos do biodiesel de óleo de soja, filtrados por uma das membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim.

4 – Conclusões

As membranas de celulose regeneradas da celulose da casca de amendoim se apresentaram como eficiente alternativa para a purificação do biodiesel. Sua estrutura hidrofílica e porosa permite a adsorção do glicerol e a permeação dos ésteres de ácidos graxos, garantindo os parâmetros de qualidade do biodiesel dentro das normas técnicas estabelecidas pela ANP.

5 – Agradecimentos

FAPEMIG, Finep (01.11.0135.00 e 01.13.0371.00)

6 - Bibliografia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 7 de 19 de março de **2008**. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: outubro de 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 798 de 1º de agosto de **2019**. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: setembro de 2019.

ATADASHI, I. M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal* **2015**, 54, 1265-1272.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 14, 459-465.

OKUMUŞ, Z. Ç.; DOĞAN, T. H.; TEMUR, H. Removal of water by using cationic resin during biodiesel purification. *Renewable Energy* **2019**, 143, 47-51.

VIERA, R. G. P.; RODRIGUES FILHO, G; ASSUNÇÃO R. M. N.; MEIRELES, C. S.; VIEIRA, J. C.; OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrante Polymers* **2007**, 67, 182-189.

Determinação de cálcio em Biodiesel por voltametria usando microemulsão como preparação da amostra

Carlos A. F. Conceição (Universidade Federal do Maranhão/NEPE: LAPQAP & LPQA), carllosanderson@yahoo.com.br), Maira S. Ferreira (Universidade Federal do Maranhão/NEPE: LAPQAP & LPQA, maira_qm@yahoo.com.br), Helmara Diniz Costa (Universidade Federal do Maranhão: NEPE: LAPQAP & LPQA), helmaradiniz@hotmail.com), Lorena C.M.Azevedo (Universidade Federal do Maranhão: NEPE: LAPQAP & LPQA, lorenamartinianoazevedo@gmail.com), Edmar P. Marques (Universidade Federal do Maranhão: NEPE: LAPQAP & LPQA, edpemarques@hotmail.com) e Aldaléa L. B. Marques (Universidade Federal do Maranhão: NEPE: LAPQAP & LPQA, aldalea.ufma@hotmail.com).

Palavras Chave: *cálcio,, microemulsão de biodiesel, voltametria.*

Os contaminantes metálicos presentes no biodiesel podem influenciar na sua estabilidade à oxidação [1-4], mesmo em pequenas concentrações.

1 - Introdução

Os contaminantes metálicos presentes no Biodiesel podem influenciar na sua estabilidade à oxidação, mesmo em pequenas concentrações (De Quadros et. al., 2011; Santos et al., 2012; Knothe, 2007). Alguns elementos são introduzidos durante o processo de produção (Na, K, Ca e Mg), enquanto outros elementos estão presentes na matéria-prima (P, S e Zn) ou usados como aditivo (Si, Mn, Cr, Fe e Ni), ou ainda são introduzidos durante o armazenamento ou transporte (Knothe, 2007; Iqbal et al, 2010). A concentração de contaminantes é regulada por normas técnicas padrões, sendo parâmetros indicados no controle de qualidade para a comercialização do biodiesel (www.anp.gov.br). A determinação de espécies metálicas nos combustíveis é frequentemente difícil e requer cuidados especiais na preparação das amostras, devido à alta complexidade dessas matrizes (Korn et al, 2007). No caso do biodiesel, o procedimento de preparação de amostras recomendado (www.anp.gov.br) é a dissolução da amostra em xileno e subsequente determinação por espectrometria de absorção atômica por chama (FASS) ou plasma acoplado indutivamente, por espectrometria de emissão óptica (ICPOES) (Lôbo et al, 2009). Esses procedimentos geralmente requerem o uso de padrões organometálicos, que são caros e instáveis em soluções, e podem ser propensos a transportar interferências se não for feita a correspondência adequada da matriz entre amostras e padrões.

Métodos eletroanalíticos, em particular, a voltametria de redissolução (SV), são comumente usados para determinação de metais em vários tipos de matrizes, (Martiniano (A) et al, 2013; Martiniano (B) et al, 2013). Para amostras complexas, o principal desafio é o tratamento da amostra devido à necessidade de um meio iônico apropriado. Para evitar a mineralização da amostra com ácidos inorgânicos concentrados, uma alternativa promissora tem sido o uso de microemulsões, inclusive as realizadas neste laboratório (Martiniano (A) et al, 2013; Martiniano (B) et al, 2013) .

Quando microemulsões são empregadas em técnicas eletroanalíticas, a amostra orgânica é estabilizada no sistema aquoso, permitindo a formação de um meio condutor homogêneo [8,9].

No presente trabalho, um procedimento eletroanalítico alternativo para a determinação de cálcio em microemulsão de biodiesel é proposto.

2 - Material e Métodos

Todos os reagentes químicos utilizados foram de pureza analítica P.A. e a água foi purificada em um sistema Nanopure Barnstead. Na produção do biodiesel metílico de babaçu puro (BMB-100), o hidróxido de potássio e o metanol foram de origem Merck.

O etanol usado como cotensoativo e os três diferentes surfactantes (Brometo de cetiltrimetil amônio - CTAB; Dodecil sulfato de sódio – SDS e polyethyleneglycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenylether – Triton x100™) . foram todos de origem Merck. Estes reagentes foram usados numa combinação binária álcool/surfactante na razão 2:1.

O comportamento elétrico das amostras foi estudado pela técnica espectroscopia de impedância eletroquímica, em um Potenciostato Autolab (Metron) PGSTAT 302, interfaceado a um computador para registro dos dados. Utilizou-se para as análises, uma célula eletroquímica de teflon de 5 cm de diâmetro com capacidade 0,5 mL de solução, e dois eletrodos de platina, semelhantes e posicionados, paralelamente. As condições foram: 50 mV de amplitude rms, intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz, aplicando 10 pontos por década de medida, em potencial de circuito aberto (OCP).

As medidas voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico Autolab (Metrohm) PGSTAT 302, interfaceado a um computador para registro dos dados.

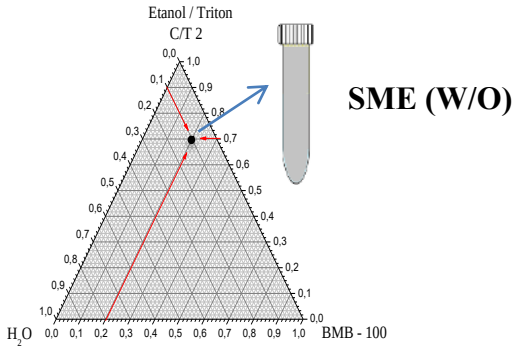
A técnica utilizada para determinação do metal Ca^{2+}foi a Voltametria de redissolução, no modo onda quadrada. Os parâmetros usuais referentes à técnica foram otimizados para melhorar a sensibilidade da técnica e encontram-se no item Resultados e Discussão.

3 - Resultados e Discussão

Inicialmente, fez-se um estudo buscando a composição ideal da mistura microemulsionada, cuja razão entre os constituintes garantisse a estabilidade requerida para as medidas voltamétricas. Esse estudo foi feito para saber a influência dos constituintes da mistura, através de três gráficos cartesianos avaliando-se as linhas fixas no diagrama pseudoternário e seus respectivos pontos predefinidos, comparando com as amostras que representam cada ponto. Antes das medidas voltamétricas, realizou-se um teste com uma série de adições de água a cada microemulsão, para se verificar o limite da concentração micelar crítica

(desestabilização), ou seja, a microemulsão que suportasse a maior carga de adições de água, sendo esta, selecionada, para as medidas voltamétricas, subsequentes. A Figura 1 mostra sua localização dentro do diagrama de fase.

Figura 1. Localização da amostra de microemulsão no diagrama de fase pseudoternário.



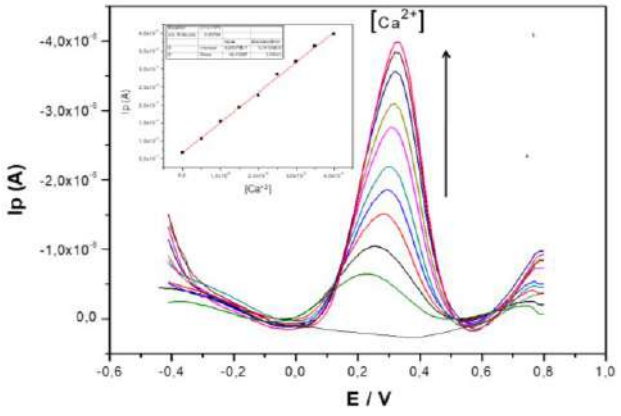
Fonte: Próprio autor

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1, a razão escolhida foi de 70% da razão C/T (Etanol/Triton™) na proporção 2:1, sendo 20% de biodiesel metílico de babaçu puro (BMB-100) e 10% de solução aquosa de HNO_3.

Para as medidas voltamétricas de determinação de cálcio, um estudo de otimização das condições experimentais foi realizado, variando-se um parâmetro de cada vez e mantendo-se os demais constantes. O estudo do pH ideal foi feito com o sistema tampão Britton Robinson, e um valor de pH 8,0 foi escolhido. Os seguintes parâmetros do equipamento foram escolhidos porque proprocionaram maior sensibilidade das medidas: tempo de deposição:60s, tempo de equilíbrio: 15s, Potencial de deposição: 0,6V, frequência: 10Hz, amplitude de pulso: 25 mV, potencial de escada: 15 mV, sentido da varredura: catódica, modo de varredura: onda quadrada.

A Figura 2 mostra a curva analítica para cálcio em microemulsão de biodiesel.

Figura 2. Voltamogramas e curva analítica para análise de Ca^{2+} em microemulsão de Biodiesel de Babaçu. $[Ca^{2+}]$: (A) branco: C/T Butanol/ SDS; (B) Amostra microemulsionada BMB-100; Adições sucessivas (B) – (L) (20µL) $2{,}5x10^{-9}$ mol L^{-1}. Eletrodo de Referência: Ag/AgCl; Eletrodo de Trabalho: Carbono Vítreo; Eletrodo Auxiliar: Fio de platina. (b) Curva analítica.



A regressão linear da curva analítica (figura inserida), representada pela equação: $y=6{,}65x10^{-7} + 84\ [Ca^{2+}]$, mostrou um coeficiente de correlação de 0,999, indicando boa linearidade e excelente sensibilidade. A exatidão, avaliada por teste de recuperação (102%, $[Ca^{2+}]_{adicionado} = 7{,}7 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}) e a precisão, avaliada pela repetibilidade (DPR: 3,5%) da corrente do analito (corrente média= 4,06 µA; $[Ca^{2+}] = 4x10^{-8}$ mol L^{-1}) indicam confiabilidade ao novo procedimento. Acredita-se, ainda, que a alta sensibilidade obtida pode ser atribuída à etapa de pré-concentração e a uma possível complexação de Ca^{2+} com um ou mais dos componentes da microemulsão, proporcionando o aumento da concentração do analito na superfície do eletrodo.

4 – Conclusões

Apesar do método não ter sido validado por um método oficial, os bons resultados de estabilidade das microemulsões, sensibilidade, exatidão e precisão das medidas analíticas obtidos indicam que o procedimento estudado se apresenta como uma alternativa possível e viável para a determinação voltamétrica de Cálcio em microemulsão de biodiesel.

5 – Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMA, ANP.

6 - Bibliografia

DE QUADROS DPC, CHAVES ES, SILVA JSA, TEIXEIRA LSG, CURTIUS AJ, PEREIRA PAP. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Rev Virtual Quim* **2011**;3(5):376–84.

IQBAL J, CARNEY WA, LACAZE S, THEEGALA CS. Metals determination in biodiesel (b100) by icp-oes with microwave assisted acid digestion. *Open Anal Chem J* **2010**; 4:18–26.

KNOTHE G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process Technol* **2007**;88(7):669–77.

KORN MG, SANTOS DSS, WELZ B, VALE MGR, TEIXEIRA AP, LIMA DC, et al. Atomic spectrometric methods for the determination of metaland metalloids in automotive fuels – a review. *Talanta*, **2007**;73:1–11.

LÔBO IP, F ERREIRA SLC, CRUZ RS. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodosanalíticos. *Quím Nova*, **2009**; 32(6):1596–608.

MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, MARQUES, E. P.; MARQUES, A.L.B. Simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. *Fuel (Guildford)*. **2013** , v.103, p.1164 - 1167.

MARTINIANO, L.; ALMEIDA, J.; MARQUES, E.P.; MARQUES, A.L.B.Simple, Direct and Simultaneous Stripping Voltammetric Determination of Lead and Copper in Gasoline Using an In Situ Mercury Film Electrode. *Current Analytical Chemistry*., **2013**, v.10, p.498 - 504.

SANTOS AL, TAKEUCHI RM, MUÑOZ RAA, ANGNES L, STRADIOTTO NR. Electrochemical determination of inorganic contaminants in automotive fuels. *Electroanalysis*, **2012**; 24(8):1681–91.

Análise de Glicerol no monitoramento da reação de transesterificação do óleo de babaçu em biodiesel

Leila M. S. da Silva (Universidade Federal do Maranhão, *leilamari@hotmail.com);* Helmara D, C. Viégas (Universidade Federal do Maranhão, *helmaradiniz@hotmail.com*), Deracilde S. S. Viegas (Universidade Federal do Maranhão, *cindy.g.f@hotmail.com*), Suzyéth Monteiro Melo (Universidade Federal do Maranhão, *suzyeth@hotmail.com*), Rita C. S. Luz (Universidade Federal do Maranhão, *rita_rcsluz@yahoo.com.br*), Cristina A. Lacerda (Universidade Federal do Maranhão, *crisalves@hotmail.com*), Edmar P. Marques (Universidade Federal do Maranhão, *edpemarques@hotmail.com*) e Aldaléa L. B. Marques (Universidade Federal do Maranhão, *aldalea.ufma@hotmail.com*).

Palavras Chave: *glicerol, biodiesel, transesterificação*

1 - Introdução

Os contaminantes presentes no biodiesel, oriundos do processo de fabricação podem levar à problemas operacionais severos nos motores de combustão, incluindo a formação de depósitos (PLANK e LORBEER, 1995). Os métodos analíticos desempenham um papel importante, principalmente no monitoramento de contaminantes na etapa de transesterificação para a produção do biodiesel (MONTEIRO et al., 2008; LÔBO et al., 2009; SATO, et al., 2016).

Dentre os contaminantes do biodiesel, o glicerol pode ser considerado um dos mais importantes, em termos de sua avaliação e monitoramento, pois a sua presença pode trazer diversos inconvenientes, entre eles, o baixo desempenho nos motores (NEHER, 1995).

A literatura mostra vários trabalhos sobre métodos eletroquímicos para análise de biodiesel (TORREZANI et al., 2011; SANTOS et al., 2014; ALMEIDA et al., 2014). Entretanto, apenas um trabalho foi encontrado, envolvendo estudos da conversão do óleo de girassol em biodiesel (SOUSA e RIBEIRO, 2012).

O presente trabalho propõe um estudo voltamétrico sobre a conversão do óleo babaçú em biodiesel, através do monitoramento da concentração do glicerol, em diferentes etapas do processo de transesterificação do óleo vegetal.

2 - Material e Métodos

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT12, uma célula eletroquímica de 10 mL e três eletrodos: disco de platina (0,17 cm^2) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo Ag/AgCl/3 mol L^{-1} como eletrodo de referência. Para a extração do glicerol no biodiesel foi utilizado um agitador de tubos VORTEX modelo MX-S para homogeneização das amostras e posteriormente levadas a uma centrifuga LAB 1000 modelo DM0412 com 12 tubos.

3 - Resultados e Discussão

A reação de transesterificação foi realizada em diferentes tempos de reação (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos). Foram retiradas alíquotas da mistura de óleo de babaçu e metóxido de potássio, previamente preparadas. Em seguida extraiu-se o glycerol à temperatura ambiente nas proporções de biodiesel/água (v/v) 1:1; 1,5:0,5; 1,75:0,25; e 1,9:0,1, totalizando um volume de 2 mL para cada proporção preparada. Os tubos vortex foram agitados (5 min) e centrifugados (5 min) a 2500 rpm. Retirou-se a fase aquosa contendo glicerol e transferiu-se 1 mL da mesma para a célula eletroquímica contendo 4 mL do eletrólito suporte (0,1 mol L^{-1} da solução tampão Britton Robinson - BR) para realização das análises voltamétricas, no modo diferencial de pulso, com parâmetros otimizados (potencial de deposição, tempo de deposição, amplitude de pulso e velocidade de varredura).

Em seguida os valores de corrente de pico do analito glicerol nas amostras foram monitorados durante o processo de transesterificação (Figura 1), onde observou-se mudanças de coloração no meio reacional, atribuídas à formação de compostos intermediários. Uma das duas etapas observdas é rápida (formação de monogliceríideos e diglicerídeos) e a outra é lenta (formação dos ésteres metílicos) (RINALDI et al., 2007).

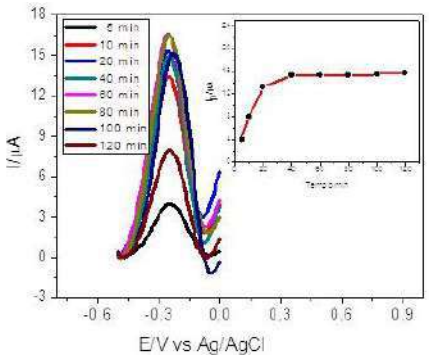


Figura 1: Voltamogramas de Pulso Diferencial referentes à oxidação do glicerol em diferentes tempos da reação de transesterificação. Condições: pH 12 (Tampão BR 0,1 mol L^{-1}), contendo 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol. tdep = 30s, Edep= -0,5 V, v= 0,05 V s^{-1}. Figura inserida: Correntes de pico em função do tempo.

Os primeiros 20 minutos da reação são determinantes determinantes para a formação do glycerol. Após esse tempo a formação do analito continua a acontecer, mesmo que, lentamente. A formação do glicerol foi medida nos primeiros 30 minutos da reação de transesterificação (5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) e os resultados confirmam que a maior parte da formação do glicerol ocorreu nos primeiros 20 minutos.

A quantificação de glicerol também foi feita em tempos inferiores (5, 10 e 15 min) (Tabela 1). Observa-se que a principal variação no teor de glicerol ocorre entre 5 e

20 minutos, confirmando os resultados observados na Figura 1. O tempo de 20 minutos foi considerado como sendo um tempo razoável para se realizar a concentração do glicerol no processo, com a sensibilidade adequada.

Tabela 1. Teor de glicerol em diferentes tempos durante a reação de transesterificação.

Tempo da reação (min)	Teor de Glicerol* (mmol L^{-1})
5	1,14 (±0,23)
10	2,62 (±0,10)
15	3,70 (±0,20)
20	4,32 (±0,67)
30	4,60 (±0,24)

* Valores de concentração determinados sem considerar o fator de diluição da amostra de 5 vezes.

A Figura 2 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial referentes à determinação do glicerol no tempo de 20 minutos durante a reação de transesterificação, em pH=12 (tampão BR 0,1 mol L^{-1}). Os voltamogramas foram obtidos pela adição de 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol da amostra na célula eletroquímica contendo 4 mL do eletrólito de suporte, seguida por adições sucessivas de alíquotas da solução padrão de glicerol.

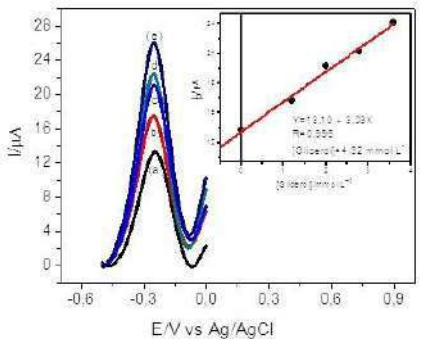


Figura 2: Voltamogramas de Pulso Diferencial referentes à oxidação do glycerol, no tempo de 20 min da reação de transesterificação. Condições: pH 12 (Tampão BR 0,1mol L^{-1}), 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol. t_{dep} = 30s, E_{dep}= -0,5 V, v= 0,05V s^{-1}. Figura inserida: Gráfico das correntes de pico em função do tempo.

A boa linearidade observada entre a concentração do glicerol e a corrente de pico é representada pela equação Y = 13,10 x 10^{-6} + 3,02 x 10^{-3} x (r=0,997). A concentração média do glicerol encontrada foi de 4,32 (± 6,65 x 10^{-4}) mmol L^{-1} (n =3). Considerando o fator de diluição (5 vezes) a concentração media de glicerol (n=3) foi de 21,60 mmol L^{-1}. A concentração de glicerol encontrada foi superior ao limite máximo permitido (2,17 x 10^{-3} mol L^{-1}) (ANP, 2014), o que foi justificado pelo fato das amostras terem sido analisadas sem o processo de lavagem e purificação do biodiesel.

A Tabela 1 mostra os resultados referentes à avaliação estatística do procedimento proposto, considerando analyses em triplicata em um nível de confiança de 95%.

Tabela 1. Parâmetros de mérito para a determinação do glicerol no tempo de 20 min da reação de transesterificação por Voltametria de Pulso Diferencial.

Parâmetros	Valor
$X_{(média)}$ (mmol L^{-1})	4,32
SD /Desvio Padrão	1,31 x 10^{-8}
CV (%)	1,02 - 3,16
LOD (mmol L^{-1})	0,01
LOQ (mmol L^{-1})	0,04
Coeficiente de correlação	0,997
µ (95%)	6,65 x 10^{-7}
Sensibilidade (µA/mol L^{-1})	3,03
Exatidão (% recuperação média; n=5)	99 – 113

O teor de glicerol determinado através da curva analítica (Y = 13,10 x 10^{-6}+ 3,03 x 10^{-3} x) pelo método de adição padrão, apresentou uma concentração média de glicerol de 4,32 (± 6,65 x 10^{-7}) mmol L^{-1}.

A exatidão do método (teste de recuperação) mostrou uma recuperação da concentração de glicerol adicionada, entre 99 a 113%, o que comprova que o método proposto é exato e adequado para análise de glicerol durante o processo de transesterificação pela técnica voltametria de pulso diferencial.

4 – Conclusões

O procedimento voltamétrico mostrou-se eficiente no acompanhamento da reação de transesterificação do óleo de babaçu. A proporção 1:1 da mistura biodiesel/água foi a mais eficiente, em termos de sensibilidade para a extração de glicerol da fase biodiesel para o meio aquoso. O método voltamétrico proposto para a determinação de glicerol na reação de transesterificação, no tempo de 20 minutos, mostrou boa precisão, exatidão e sensibilidade adequada para monitoramento de glicerolduran a reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel.

5 – Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMA, ANP.

6 - Bibliografia

ALMEIDA, J. M.S.; DORNELLAS, R. M.; YOTSUMOTO-NETO, S.; GHISI, M.; FURTADO, J. G.C.; MARQUES, E. P.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L.B. A simple electroanalytical procedure for the determination of calcium. in biodiesel. *Fuel*, v. 115, p. 658–665, **2014**.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n.6, p. 1596-1608, **2009**.

MONTEIRO, M. R., AMBROZIN, A. R. P., LIÃO, L. M., FERREIRA, A. G., Critical review on analytical methods for Biodiesel characterization, *Talanta*,.77, p. 593–605, **2008**.

NEHER, A. et al. Process for the production of acrolein. *USPTO Patent Full*. Patent nº 5,387,720, **1995**.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography* A, v. 697, p.461-468, **1995**.

SATO, R. T.; STROPPA, P.H.F.; SILVA, A. D. DA; OLIVEIRA, M.A. L. DE. Fast GC–FID method for monitoring acidic and basic catalytic transesterification reactions in vegetable oils to methyl ester biodiesel preparation. *Quim. Nova*, v. 39, n 3, p.352-355, **2016**.

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUÑOZ, R. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical determination of organic compounds in automotive fuels. *Electroanalysis*, v. 26, n. 2, p. 233-242, **2014**.

SOUSA, R.A., RIBEIRO, C. Avaliação de Metodologia eletroquímica no monitoramento da conversão de óleo de girassol em Biodiesel. *Química. Nova*, v. 35, n. 1, 51-54, **2012**.

TORREZANI, L.; SACZK, A.A; OLIVEIRA, M.F.; STRADIOTTO, N. R; OKUMURA, L. L. Voltammetric Determination of Phosphate in Brazilian Biodiesel Using Two Different Electrodes. *Electroanalysis* (New York, N.Y.), v. 23, p.p. 2456-2461, **2011**.

Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação de sódio em biodiesel

Suzyeth M. Melo (Universidade Federal do Maranhão - UFMA, suzyeth@hotmail.com), Bárbara Ellen C. F.Soares UFMA, barbaraellen.feitosa@gmail.com), Helmara D, C. Viégas (Universidade Federal do Maranhão, helmaradiniz@hotmail.com), Cristina A. Lacerda (UFMA, crisalves@hotmail.com), Edmar P.Marques(UFMA, edmar.marques@ufma.br), Luiz Henrique Mazo (Instituto de Química, USP-São Carlos, lhmazo@iqsc.usp.br Aldalea L.B. Marques(UFMA, aldalea.brandes@ufma.br).

Palavras Chave: *Sensor eletroquímico, eletrodo modificado, Controle de qualidade*

1 - Introdução

A presença dos íons de metais alcalinos Na^+ e K^+ prejudicam injetores e peças do motor (Quadros et al., 2011). A concentração máxima permitida é de 5 mg Kg^{-1} desses íons no biodiesel e as técnicas de detecção recomendadas são espectroscópicas (FAAS e ICP-OES). Todavia, os métodos oficiais requerem técnicas com equipamentos complexos, de alto custo e que necessitam mão de obra especializada na manipulação, aspectos que estimulam à busca e desenvolvimento de métodos alternativos mais acessíveis (Castilho e Stradiotto, 2008, Zezza e Stradiotto, 2013).

A utilização de ionóforos como modificadores de sensores eletroquímicos é bastante promissora no reconhecimento de cátions de metais alcalinos (Morita et al, 2004). Para esses íons os modificadores mais indicados são os éteres de coroa ou organosiloxanos, os quais possuem heteroátomos organizados em estrutura cíclica que formam uma cavidade que facilita a entrada e o transporte de íons metálicos (Haiduc, 1999; Flink et al., 1998).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método voltamétrico para determinar sódio em biodiesel, utilizando eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com filme de octafenilciclotetrasiloxano para determinação de Na^+.

2 - Material e Métodos

A imobilização do OFCTS no eletrodo de carbono vítreo foi alcançada por adsorção usando a técnica *drop coating*. Como eletrólito foi usado o tampão Britton-Robinson pH 1,8 (sem perclorato de sódio).

A caracterização do sensor foi realizada pela por FT-IR e DRX. A interação metal:ligante foi estudada por Espectrofotometria UV-Vis e Voltametria Cíclica (VC). O par redox $[Ru(NH_3)_5]^{2+/3+}$ foi empregado como íon sonda, sendo monitorado por voltametria no modo pulso diferencial. À célula, contendo tampão BR 0,04mol L^{-1} e solução 10^{-4} mol L^{-1} de $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$, foram adicionadas alíquotas da solução de NaCl 1000 mg L^{-1} e realizadas varreduras voltamétricas a cada adição.

A validação analítica foi realizada pelos parâmetros linearidade, sensibilidade, seletividade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação. O método alternativo foi aplicado para amostra real, e o preparo da amostra de biodiesel foi realizado por digestão ácida.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na caracterização pelas de FT-IR e DRX mostraram conformidade com o esperado da estrutura e composição do OFCTS.

Os estudos de interação ligante e íon sódio por UV-Vis ocorreram na região de transição eletrônica do ligante, que sofreu alterações de acordo com a proporção de ligante: metal no meio estudado mostrando aformação de complexo. Na voltametria cíclica trabalhou-se com o cloreto de pentaaminclororutênio(III) ($[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$) como sonda, pois o mesmo tem seus picos de oxidação e redução bem definidos. A resposta da interação sódio e ligante foi visualizada pela intensidade do pico voltamétrico do par redox $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+/3+}$, conforme aumentava a concentração de sódio na célula o pico do par redox diminuía. Avaliando o resultado, entende-se que a ligação do Na^+ ao OFTCS por interações eletrostáticas causa repulsão ao par redox $[Ru(NH_3)_5]^{2+/3+}$, inibindo a corrente de pico. A partir desses dados, aplicou-se a voltametria de pulso diferencial (VPD). As condições experimentais da voltametria de pulso diferencial foram otimizadas e os parâmetros estão listados na tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais otimizadas definidas através da técnica de VPD/VA com o ECV-OFCTS.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
Tempo de Deposição	60 s
Tempo de Equilíbrio	15 s
E_i/E_f	-0,6 V/ 0,4V
Potencial de Deposição	- 0,5 V
Amplitude de Pulso	100 mV
Velocidade de varredura	10 mV s^{-1}
Direção de Varredura	Anódica
Modo de Varredura	DP

Por se tratar de um estudo que mede a diminuição de I_p de um íon em função da adição de outro, o delta da corrente de pico (ΔI_p) do íon sonda $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ em função da concentração de íons Na^+ em solução representa melhor a linearidade do método (ver figura 1). Os parâmetros de mérito ou validação foram calculados e descritos na Tabela 2.

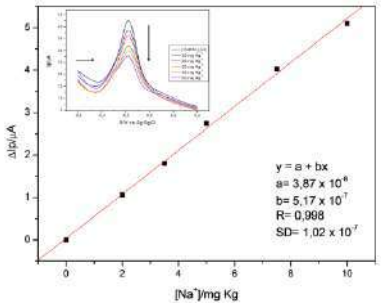


Figura 1. Curva analítica do delta da corrente de pico (ΔIp) em função da concentração de sódio adicionada à célula

eletrolítica. Condições Experimentais: 9,75 mL de Tampão BR (pH 1,8) + 250 µL de solução de $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Em destaque os voltamogramas (VPD/VA) obtidos para o ECV modificado com OFCTS.

Tabela 2. Figuras de mérito para o método proposto.

Faixa de trabalho (mg Kg^{-1} de sódio)	R	LD (mg Kg^{-1})	LQ (mg Kg^{-1})	Rec. média %	CV%
0 a 50	0,998	2,7 x 10^{-5}	9,2 x 10^{-5}	99,3	10,9

O mecanismo do método desenvolvido tem duas fases distintas que são a etapa de adsorção do filme e a outra a interação sódio/ligante causando repulsão ao par redox (espécie eletroativa no sistema) (ver Figura 2).

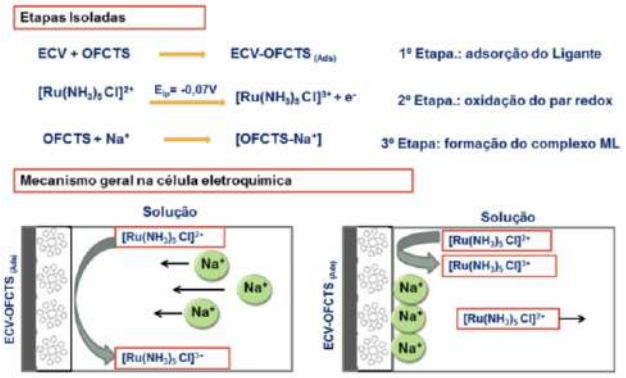


Figura 2. Mecanismo de reação proposto para o sistema ECV-OFCTS-Na+/$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+/3+}$.

O preparo da amostra foi por digestão ácida em micro-ondas. O biodiesel usado foi B100 proveniente do material certificado pelo programa interlaboratorial da ANP, e o mesmo contém um teor de sódio médio de 1,6 mg Kg^{-1}. Fez a curva usando a matriz e depois a amostra foi fortificada com 4,0 mg Kg^{-1} de sódio e o resultado da recuperação calculada segundo Inmetro está na tabela 3.

Tabela 3. Concentrações obtidas para Na^+ (mg Kg^{-1}) no processo de recuperação.

Valor adicionado mg Kg^{-1}	Valor médio encontrado mg Kg^{-1}	Valor real mg Kg^{-1}	Rec. média%
4,0	5,80 ± 1,18	1,60	105,0

Foi analisada outra amostra interlaboratorial com o teor de sódio no relatório de 4,16 mg kg^{-1} ± 1,55, a concentração encontrada pelo método voltamétrico sem fortificação foi 4,09 mg kg^{-1} ± 0,40, muito próximo ao valor real.

Na análise de interferente, avaliou-se a interação do potássio com o OFCTS e depois a adição de sódio à célula na presença de uma concentração fixa de potássio. Conforme a figura 3.

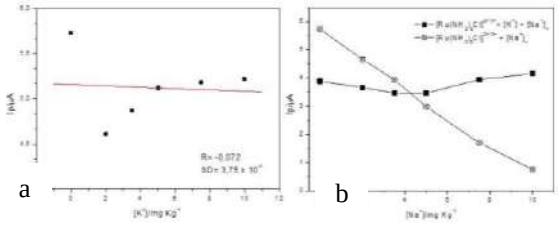


Figura 3. Estudo de íon K^+ como interferente. **a)** Efeito das adições do K^+ ao par redox na ausência de sódio. **b)** Efeito das adições de Na^+ na presença de K^+ em concentração fixa de 4mg kg^{-1}.

Na figura 3b fica evidente que a presença de íons potássio interfere nn a determinação de íons sódio, já que na presença de potássio o sinal da corrente do cloropentaamim se manteve quase inalterada. Entretanto, a figura 3a mostra que a interação do potássio com o OFCTS parece não acontecer como acontece com o sódio, ao contrário a corrente do par redox aumenta, o que pode indicar uma solubilidade da monocamada adsorvida no eletrodo para a solução na presença de K^+.

4 – Conclusões

O resultado obtido com a recuperação ficou dentro do limite dos percentuais de recuperação de 70 a 120% estabelecidos pelo INMETRO mostrado a viabilidade do método, porém, o mecanismo do estudo de interferente parece ser complexo e necessita de maiores avaliações.

5 – Agradecimentos

FAPEMA, LPQA, LAPQAP, ANP, USP e FINEP

6 - Bibliografia

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP. Resolução nº. 45, de 25.8.2014 (DOU 26.8.2014). Regulamento Técnico n° 03/ 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2014.

CASTILHO, M. de S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. *Talanta***,** v. 74, p. 1630-1634, **2008.**

FLINK, S.; BOUKAMP, B. A.; Van den BERG, A.; Van VEGGEL; F. C. J. M.; REINHOUDT, D. N., Electrochemical detection of electrochemically inactive cations by SAM. *J. Am. Chem. Soc*., v. 120, p. 4652-4657, **1998.**

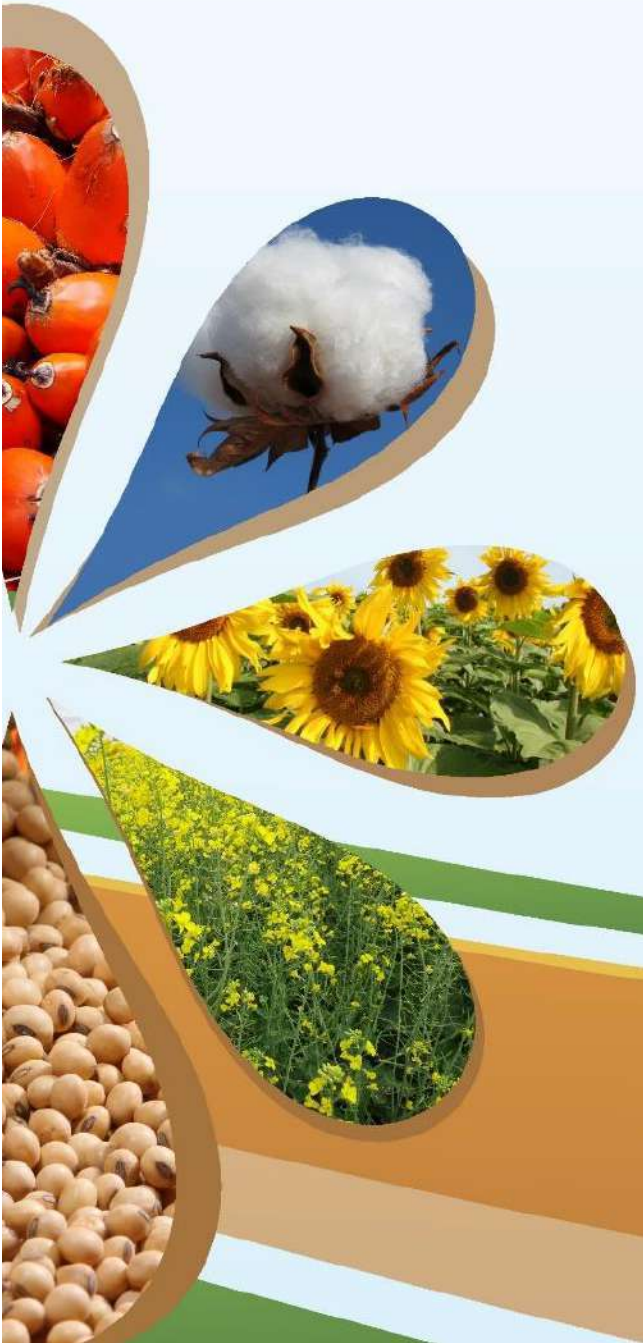
HAIDUC, I.; EDELMANN, F. T. *Supramolecular Organormetallic Chernistry*. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto; Wiley-VCH, 1999. 29-70 p.

MORITA, K.; YAMAGUCHI, A.; TERAMAE N. J. Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition. *Electroanalytical. Chem***.** v. 563, p. 249-255, **2004.**

QUADROS, D. P, C. de; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Rev. Virtual Quim*. v. 3, 5, p. 376-384. **2011.**

ZEZZA TRC, PAIM LL, STRADIOTTO NR. Determination of Mg (II) in biodiesel by adsorptive stripping voltammetry at a mercury film electrode in the presence of sodium thiopentone. *Int J Electrochem Sci*, v. 8, p. 658–69, **2013**.

Coprodutos e bioprodutos



Tratamento da água residual do processo de produção de Biodiesel por fotocatálise heterogênea

Marcello Augusto Cebolli da Cunha (IFSP – Campus Matão, Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis, ma.04@hotmail.com). Carla Yuri Kisen (IFSP – Campus Matão, Orientadora, ckisen@gmail.com).

Palavras Chave: *titânio; processo oxidativo avançado; água de lavagem; carbono orgânico; radiação UVC; toxicidade.*

1 - Introdução

O biodiesel, apesar de ser um combustível renovável, acarreta um processo de produção que desperdiça muita água, ao qual para seu tratamento e purificação, são necessários 3 litros de água para cada litro de biodiesel. Neste processo de purificação é retirado o excesso de catalisador, óleos e graxas, glicerol residual, álcool e sabão.

Segundo dados de 2017 da ANP, a produção do mês de outubro foi maior do que 409 mil m³ de biodiesel, um recorde para o ano. Logo, para a lavagem desse biodiesel foram gerados 1,2 milhões de m³ de resíduos líquidos, que sem tratamento adequado seriam despejados em corpo d'água, os contaminando.

Com relação aos estudos já realizados para o tratamento da água de lavagem do Biodiesel podemos destacar a fotocatálise heterogênea e os processos oxidativos avançados.

O objetivo do estudo é encontrar soluções para indústrias que descartam seus resíduos do processo de produção do biodiesel em corpos d'água e causam mudanças no sistema ao qual os seres vivos vivem, além disso pode-se destacar o desperdício de água e consequentemente dinheiro, enquanto poderiam utilizar algumas medidas para o reuso dessa água de lavagem.

2 - Material e Métodos

Este projeto é sequência de um trabalho anterior realizado no ano de 2018 em que os métodos de síntese e fotoatividade dos materiais foram testados com corante Rodamina-B e a construção do fotoreator foi executada. Atualmente compõe um projeto maior em que se investigam diversos materiais a base de TiO_2 empregados como fotocatalisadores e/ou catalisadores nas diferentes etapas do processo de produção do Biodiesel: etapa de esterificação de óleos graxos, etapa de produção do Biodiesel por transesterificação e etapa de tratamento dos resíduos gerados no processo. Ou seja, os catalisadores podem ser utilizados em toda a cadeia produtiva do Biodiesel.

A realização desse projeto prevê quatro etapas:

Preparo da amostra

Devido a supersaturação de carbono orgânico na água de lavagem proveniente do IFSP – Campus Matão feito por alunos, foi necessário a preparação da própria amostra com os seguintes compostos e suas quantidades:

Tabela 1 - Composição por litro da água de lavagem

Cloreto de Potássio (KCl)	0,0145 $g.L^{-1}$
Hidróxido de Sódio (NaOH)	0,0205 $g.L^{-1}$
Metanol	25 $ml.L^{-1}$
Glicerina	10 $ml.L^{-1}$
Biodiesel	1 $ml.L^{-1}$

Fonte: Adaptado de Oliveira (2010)

Foi produzido 1 L de amostra de água de lavagem para a realização dos testes necessários.

Teste de fotólise

O teste de fotólise foi feito no reator construído no laboratório do IFSP – Campus Matão, onde não houve a utilização de catalisador, apenas a incidência da radiação UVC sobre a amostra de água de lavagem.

Teste de degradação do carbono orgânico presente na amostra

Para a realização deste teste a amostra foi submetida a 4h de irradiação UV-C (OSRAM Puritech 9W), agitação magnética (MARQLABOR) e temperatura ambiente. A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas de aproximadamente 10 ml e separadas para posterior análise de carbono orgânico total (TOC) no Instituto de Química da Unesp em Araraquara. O método analítico de TOC mensura a quantidade de carbono orgânico presente na amostra e pode-se identificar a eficiência da degradação do resíduo, logo, a eficiência do processo fotocatalítico proposto.

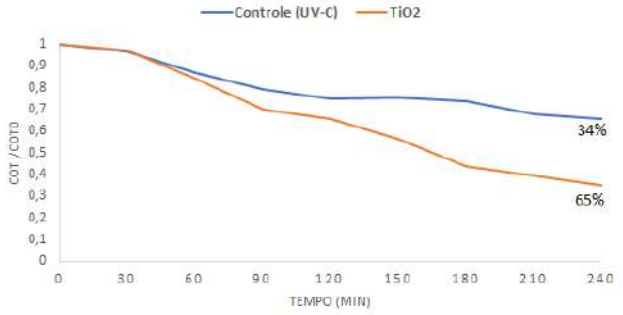
Análise de carbono orgânico total (TOC)

A análise de TOC foi realizada em equipamento TOC Shimadzu 5000 A, no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LAPOA) do Instituto de Química da Unesp em Araraquara. As amostras foram diluídas em 100 vezes para serem analisadas.

3 - Resultados e Discussão

Após a análise do TOC pôde-se avaliar o percentual de degradação do carbono orgânico, onde com o uso do catalisador (TiO_2) o resultado obtido foi de 65% para a remoção do composto ao passo de que o controle realizado (sem o uso do catalisador, apenas da irradiação) obteve o resultado de 34%. Como se pode ver no gráfico a seguir, os resultados mostram o decaimento do nível de carbono orgânico total, onde até a análise de 30 minutos não há diferença entre o uso do catalisador ou não, porém a partir desse instante as distâncias entre as linhas se torna maior, considerando assim o poder de ação do titânio sob os compostos.

Figura 1 - Análise de TOC x tempo nas amostras de controle e com catalisador



Fonte: Elaborado pelo autor

4 – Conclusões

Um importante resultado visando o decréscimo de carbono orgânico total presente na amostra, representa a ação do titânio na fotocatálise heterogênea com a exploração dos processos oxidativos avançados, onde a atuação deste catalisador fez com que houvesse uma aceleração no processo de degradação, otimizando o mesmo e ainda contribuindo para a não poluição de efluentes que seriam descartados de maneira incorreta ao meio ambiente.

5 – Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao IFSP – Campus Matão por fomentar a pesquisa e ceder os laboratórios e reagentes para que essa IC fosse realizada. Agradecer também ao Instituto de Química da Unesp por nos receber para a realização das análises descritas no projeto. Além disso, aos meus colegas Renato, Janaína e Carolaine por me dar todo o suporte; à minha orientadora Carla pelo paciência e dedicação ao projeto.

6 - Bibliografia

AZIZ, A. A.; CHENG, C. K.; IBRAHIM, S.; MATHESWARAN, M.; SARAVANAN, P. Visible light improved, photocatalytic activity of magnetically separable titania nanocomposite. Chem. Eng. J., v. 183, p. 349-356, 2012.

BUTHIYAPPAN, A.; AZIZ, A.; RAMAN, A.; DAUD, W.; ASHRI, W. M. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. Rev. Chem. Eng., v. 32, p. 1-47, 2016.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. Chem. Eng. J., v. 284, p. 582-598, 2016.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental, applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., v. 95, p. 69-96, 1995.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO2 in surfaces: principles, mechanisms, and selected results. Chem. Rev., v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. Quím. Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO2 powder. Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 58, n. 7, p. 2015-2022, 1985.

Avaliação do potencial adsorvente e calorífico da fibra do coco verde, além da extração de óleo da polpa do coco verde para produção de biodiesel

Ana Beatriz de Oliveira Camargo (IC), Claudia R. C. S. Tininis, Aristeu G. Tininis, (IFSP, Campus Matão) aristeu@ifsp.edu.br

Palavras Chave: *resíduo, biodiesel, fermentação.*

1 - Introdução

Nos últimos anos, especial atenção vem sendo dada para minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais. Os resíduos provenientes da indústria e comércio de alimentos envolvem quantidades apreciáveis de casca, caroço e outros elementos. Esses materiais, além de fonte de matéria orgânica, servem como fonte de proteínas, enzimas e óleos essenciais, passíveis de recuperação e aproveitamento, como o caso do coco (SENHORAS, 2003).

A produção de coco no Brasil encontra-se em crescimento, aproximando-se das 1.721.500 de toneladas por ano (IBGE, 2017). Está embasada em dois segmentos diferenciados: a da produção de coqueiro destinada ao consumo de coco seco e da produção coco verde destinado à água de coco.

A questão do acúmulo dos cocos verdes descartados ainda é um gargalo a ser resolvido, que evitaria poluição visual e contaminação.

A principal dificuldade de utilização do óleo de fritura para a produção do biodiesel é o alto índice de acidez apresentado pelo óleo residual, que ocorre devido à grande quantidade de ácidos graxos liberados durante as quebras da cadeia lipídica do óleo quando este é aquecido a aproximadamente 180 ºC (CHOE; MIN, 2007).

O óleo de coco é composto, em sua maioria, por ácidos graxos saturados. Na composição dos principais óleos vegetais, o óleo de coco é uma exceção, pois os ácidos graxos saturados estão presentes em quantidades muito maiores que os insaturados. (ANVISA, 1999).

O objetivo do presente trabalho foi verificar a eficiência de redução da umidade e da acidez do óleo residual de fritura utilizando a fibra de coco como material adsorvente; Analisar o poder calorífico da fibra de coco verde antes e após o processo de adsorção; Produzir biodiesel a partir do óleo de coco bruto e caracterizá-lo.

2 - Material e Métodos

As matérias primas utilizadas foram: coco verde e óleo de soja residual. O coco verde foi obtido a partir do lixo de um comerciante local da cidade de Matão – SP. O óleo de soja residual foi fornecido pela cantina do Instituto Federal de São Paulo – Campus Matão.

Os cocos verdes foram cortados, pesados e mantidos na estufa a 65ºC, totalizando dez dias, sendo efetuado a moagem e armazenagem.

Em cinco amostras (50g cada) de óleo residual de soja, retiradas de um mesmo lote, adicionou-se 0,00; 2,00; 4,00; 6,00 e 8,00 g de fibra de coco verde. Após 24h em repouso (sistema fechado), os sistemas foram filtrados e as amostras de óleo obtidas foram submetidas à determinação do teor de umidade e índice de acidez.

Além disso, amostras de aproximadamente 10 g (cada) da fibra de coco antes e depois do processo de adsorção foram submetidas à análise do poder calorífico.

As análises foram realizadas no Calorímetro Exploratório Diferencial DSC (Perkin Elmer DSC 8500, EUA), O procedimento foi feito baseado na metodologia de Nassu e Gonçalves (1994), usando um Calorímetro Exploratório Diferencial DSC. Pesou-se de 3 a 5 mg de matéria-prima em uma balança micro analítica (Perkin Elmer 650, EUA). Usaramse cadinhos de alumínio para as amostras (Perkin Elmer 650, EUA).

O teor de umidade foi determinado por titulação coulumétrica segundo método ASTM D6304.

A polpa foi pesada e colocada na estufa a 70ºC, a polpa seca foi triturada em um moinho de facase posteriormente submetida a extração por Soxhlet.

Preparou-se dois cartuchos com 48 g de polpa de coco desidratada e triturada um papel de filtro. O óleo bruto obtido foi pesado e armazenado em frasco âmbar.

A determinação dos teores de ácidos graxos livres (% AGL) e o índice de acidez foram realizados conforme o item, seguindo o método AOCS Ca 5a-40 (AMERICAN OIL CHEMISTRY SOCIETY, 1990).

Para a produção de biodiesel com MeOH, (1:6), o tempo de reação foi mantido fixo em 40 minutos a 65ºC.

Na caracterização do biodiesel de óleo de coco, determinou-se o índice de acidez, o teor de umidade, através da titulação coulométrica via Karl Fisher, a densidade, o teor de éster metílico por cromatografia gasosa (de acordo com a EN 14103) e a massa específica em densímetro digital.

3 - Resultados e Discussão

Foram realizadas dois tipos de análises para acompanhar a eficácia do processo de adsorção da fibra de coco em relação ao tratamento do óleo de soja residual, são elas: teor de umidade e índice de acidez.

No primeiro teste, foram analisadas as proporções mássicas de fibra em relação ao óleo em um tempo de 24 horas, através dos resultados do teor de umidade e dos cálculos dos índices de acidez Foram realizadas dois tipos de análises para acompanhar a eficácia do processo de adsorção da fibra de coco em relação ao tratamento do óleo de soja residual, são elas: teor de umidade e índice de acidez. Essas propriedades estão diretamente relacionadas ao rendimento e a qualidade de biodieseis.

No primeiro teste, foram analisadas as proporções mássicas de fibra em relação ao óleo em um tempo de 24

horas, através dos resultados do teor de umidade e dos cálculos dos índices de acidez, sendo os resultados apresentados na Tabela 01:

Tabela 1 – Resultados do teor de umidade e do índice de acidez do óleo antes e após o processo de adsorção.

Amostra	Teor de umidade (mg/kg)	Índice de acidez (mg KOH/g)
Óleo de soja residual sem fibras	1380	1,11
Óleo de soja residual + 2 gramas de fibras	504,6	1,09
Óleo de soja residual + 4 gramas de fibras	592,9	1,05
Óleo de soja residual + 6 gramas de fibras	602,2	1,04
Óleo de soja residual + 8 gramas de fibras	247,2	1,00
Óleo de soja residual + 10 gramas de fibras	247,5	1,02

Observa-se um valor de índice de acidez alto, quando comparado com o valor do óleo de soja refinado, que deve possuir, de acordo com a especificação da ANVISA, índice de acidez menor que 0,3 mg KOH/g. Embora não exista especificação oficial para a produção de biodiesel, relata-se que altas taxas de acidez e umidade podem reduzir o rendimento da reação.

A umidade do óleo residual de soja obtido após o processo de adsorção teve uma redução de até 82% e de 10% do índice de acidez. Porém, observando os resultados obtidos, percebe-se que o processo de adsorção por meio da fibra de coco, não acarretou variações relevantes quanto à diminuição do índice de acidez das amostras. Porém, acarretou uma diminuição significativa no teor de umidade. A proporção em que se obteve os melhores resultados foi a de 8 gramas de fibra, como apresentado na Tabela 1. Esta amostra obteve uma redução expressiva quando comparada com a amostra inicial. Por isso, esta relação mássica foi escolhida para a continuação do teste de poder calorífico.

Na Tabela 2, estão expressos os resultados obtidos com a análise do poder calorífico da fibra de coco in natura e após o processo de adsorção.

Tabela 2 – Poder calorífico da fibra de coco obtida em comparação de outros combustíveis da literatura.

Combustível	Poder Calorífico (MJ/kg)
Fibra de coco	17,33 (1) 16,74 (2)
Fibra de coco após processo de adsorção	30,28 (1)
Óleo de soja	34,02 (2)
Bagaço de cana (20% de água)	13,4 (2)
Borra de café	6,57 (2)
Carvão vegetal	31,4 (2)

medido(1) Arauterm, (2015). (2)

O teor de óleo de coco obtido no presente trabalho, 25% foi próximo ao valor encontrado na literatura 30%, constatando que a extração por Soxhlet foi eficiente. Dessa forma, estes valores indicam que esta oleaginosa tem um bom potencial para fornecer óleo para a produção de biodiesel.

Além disso, quando comparado com outras fontes oleaginosas, o teor de óleo na polpa de coco verde apresentou melhores resultados, como no caso da soja, cujo óleo é responsável por mais de 82% da produção de biodiesel no Brasil, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

O óleo de coco bruto foi caracterizado em função de suas principais propriedades físico-químicas, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do óleo de coco bruto

Propriedades	Valores	Literatura
Ácidos graxos livres (%)	2,92 (1)	2,30 (2)
Índice de acidez (mg KOH/g)	5,81 (1)	5,0 (3)
Teor de umidade (%)	0,3 (1)	0,53 (2)
Densidade 20°C (g/cm³)	0,894 (1)	0,921 (3)

Fonte: Elaborado pela autora, (2018). (1) ARAUJO, (2008). (2) ANVISA, (1999). (3)

A partir da caracterização do óleo procedeu-se a reação de transesterificação em meio com catalise alcalina, com MeOH a temperatura de 65 ^{0}C, Obteve-se rendimento de 83%.

Foram, efetuadas as análises físico químicas e os resultados são apresentados na Tabela 04.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do biodiesel produzido.

Propriedades	Valores	Literatura
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,0 (1)	0,5 (2)
Teor de umidade (mg/kg)	107 (1)	200 (2)
Teor de éster (% massa)	96,9 (1)	96,5 (2)
Massa específica (kg/m³)	870 (1)	850 a 900 (2)

Fonte: Elaborado pela autora, (2018). (1) ANP, (2015) (2)

Avaliando-se os resultados obtidos neste trabalho, em relação ao teor de umidade e massa específica, observou-se que foram atendidas a exigências mínimas em relação a estas propriedades. Entretanto, o índice de acidez apresentou um valor acima do permitido, consequência do elevado teor do índice de acidez do óleo utilizado.

4 – Conclusões

Em relação à utilização da fibra de coco verde como material adsorvente, os resultados obtidos indicam que a bioadsorção foi eficiente, reduzindo consideravelmente o teor de umidade do óleo residual, além de apresentar potencial para diminuição da acidez do mesmo.

Além disso, o poder calorífico da fibra obtida, comparada ao bagaço da cana-de-açúcar, a viabiliza e qualifica superiormente como fonte de combustível para a geração de energia térmica.

O biodiesel produzido a partir do óleo de coco bruto apresentou-se límpido e satisfatório em relação às normas da ANP para três das quatro propriedades físico-químicas analisadas, em contrapartida, o índice de acidez do biodiesel ficou acima do limite estipulado pela ANP.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao Campus Matão do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, onde o trabalho foi realizado, ao MEC e MCTIC pelo fomento ao projeto.

6 - Bibliografia

ANP. Resolução ANP nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

ANVISA (Brasil). Resolução - RDC nº 482, de 23 de Setembro de 1999. Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais. DOU, Brasília, DF, 11 mar.1999.

ALVES, R. F.; GUIMARÃES, S. M.; ABREU T. C.; SILVA, R. D. Índices de Acidez Livre e de Peróxido. Relatório para a Disciplina de Bioquímica, Curso Técnico de Química Industrial, Centro de Educação Profissional Hélio Augusto de Sousa, São José dos Campos, SP, 2009.

Utilização da borra de café como matéria-prima e filtro para resíduos da produção de biodiesel

Ester Vicentini de Alencar (IC), Claudia R. C. S. Tininis, Aristeu G. Tininis, (IFSP, Campus Matão) aristeu@ifsp.edu.br .

Palavras Chave: *resíduo, biodiesel, fermentação.*

1 - Introdução

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores de café no mundo e durante seu processamento na indústria são gerados resíduos dentre os quais atenta-se para a borra de café, que é gerada em larga escala. Pesquisas demonstram que esta possui significativo teor de óleo, se comparada a principal matéria-prima utilizada para produção de biodiesel no Brasil (soja), que apresenta dificuldade logística na distribuição do biocombustível, devido a distância dos polos produtores do biocombustível aos postos revendedores. Diante da grande disponibilidade da borra de café no Brasil e a possibilidade de extrair seu óleo para produzir biodiesel o objetivo deste trabalho foi verificar a potencialidade de extração do óleo da borra de café, bem como suas características físico-químicas visando produção de biodiesel e utilização da borra de café exaurida de óleo enquanto filtro de baixo custo para resíduos como água de lavagem e glicerina obtida do processamento do biodiesel, haja vista a necessidade de descartar corretamente estes subprodutos em corpos d'água de modo que não influenciem negativamente sobre o meio ambiente.

2 - Material e Métodos

Arrecadou-se borra de café proveniente de doação de fonte doméstica, cantinas e bares, com secagem desta em estufa a 60ºC, a fim de obter teor de umidade inferior a 1%. Após tal procedimento pesou-se 20g transferiu-se para extrator Sohxlet, adicionou-se 350mL dos solventes etano, éter de petróleo e hexano em cada extrator, sendo esse procedimento executado em 4 replicatas.

Para quantificar o rendimento da extração submeteu-se os balões contendo óleo e solvente a rotaevaporador acoplado a bomba de vácuo Prismatec® e Banho Ultratermostático até a evaporação máxima de solvente. Após tal procedimento submeteu-se os balões a estufa durante 48h à 70ºC para assegurar ausência de solvente na amostra. Posteriormente colocaram-se as amostras em dessecador de sílica gel até atingirem temperatura ambiente, onde em sequência pesou-se os balões com as amostras e quantificou o rendimento da extração.

Em continuidade, realizou-se análises físico-químicas do óleo seguindo procedimentos da AOCS (American Oil Chemists' Society), sendo estas: teor de ácidos graxos livres (Ca 5a – 40, 2003); índice de iodo (Cd 1- 25, 1990); índice de refração (Cs 7- 25, 1993); índice de saponificação (Cd 3-25, 1993); índice de peróxidos (Cd 8-53, 2003); matéria insaponificável (Ca6b – 53, 2003). Realizou-se também análise do perfil composicional em ácidos graxos pela ISO 12966-2 (International Organization of Standarlization). Para a densidade relativa empregou-se método para óleos programado no densímetro.

3 - Resultados e Discussão

As extrações foram realizadas em equipamento Sohxlet de acordo com a Figura 01.



Figura 01: Sistema de extração por Sohxlet

As massas de borra de café seca, balão vazio, com óleo e rendimento para cada solvente podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Solventes, massa do balão vazio, massa do balão após extração, massa da borra seca e rendimento da extração.

Solvente	Massa balão vazio (g)	Massa balão após extração (g)	Massa da borra seca (g)	Rendimento da extração %
Hexano	186,1595g	188,7949	20,1135	13,10
Éter de Petróleo	186,5418	189,3301	20,0985	13,94
Etanol	200,4579	205,2706	20,0697	23,89

Observou-se um maior rendimento da extração realizada com etanol, devido à extração de outros compostos não identificados que promoveram aumento da massa de óleo. Já os resultados das análises podem ser observados na Tabela 2 e na Figura 02.

Tabela 2. Resultados das análises físico-químicas

Índice de acidez	4,75%
Índice de peróxidos	14,40 meq/Kg
Matéria insaponificável	14,70%
Densidade relativa	0,95665g/cm^3
Índice de refração	1,3302
Índice de saponificação	52,27g I$_2$/ g
Índice de iodo	166,118mgKOH/g
Perfil composicional	
C18:0	7,71
C18:1n9C	7,81
C18:2n6C	43,75
C20:0	3,02
C20:1	0,24
C18:3n3	1,16
C21:0	0,09
C22:0	0,88
C20:4n6	0,09
C24:0	0,26

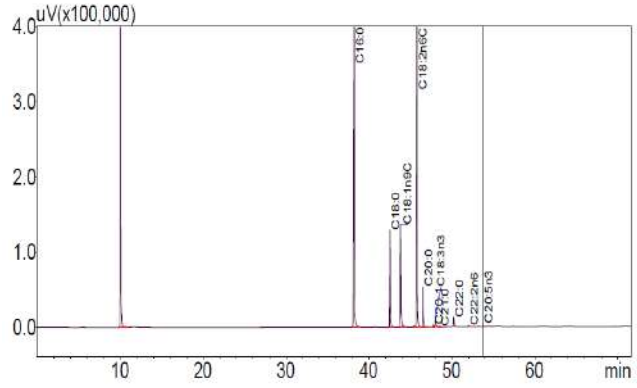


Figura 2. Cromatograma demonstrando os ácidos graxos existentes no óleo da borra de café

A partir destes resultados observou-se que este óleo possui elevada acidez, fato que é comprovado pelo alto teor de ácido linoleico em sua molécula, sendo necessário atentar para a formação de sabões durante a transesterificação.

Os resultados das análises da água de lavagem e glicerina são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado das análises de água de lavagem e glicerina, brutas e filtradas.

Análise	Resultado glicerina	Resultado glicerina filtrada	Resultado água de lavagem	Resultado água de lavagem filtrada
pH	12	12,42	4,13	4,82
Condutividade elétrica (µS/cm)	1.523,725	2.013,09	21.296,45	19.884,28
Turbidez (UNT)	0	0	11,25	6

Tendo-se em vista a Resolução Conama 357/2005, comparando-se os resultados das análises da água de lavagem com os valores estipulados pela legislação em 2005 para águas doces padrão, que correspondem a pH entre 6 e 9, turbidez até 40 NTU, tem-se que esta água de lavagem necessita de outro tratamento para aumento de pH e que sua turbidez se enquadra na legislação para descarte. Foi possível concluir que a filtragem ocasionou pequena variação nestas características das amostras de água de lavagem e glicerina.

4 – Conclusões

Relacionado ao maior rendimento extrativo obtido com o solvente etanol tem-se a possibilidade de haver ocorrido extração de outros compostos com polaridade semelhante à do etanol, bem como o modo de preparo do café (presença ou ausência de açúcar) pode ter exercido influência sobre o resultado.

Para isto indica-se realizar testes de lavagem da borra de café com antes da extração do óleo para retirar possíveis resíduos do preparo, assim como análise dos compostos extraídos com tal solvente, para verificação se correspondem a ácidos graxos ou compostos diferentes do esperado na extração.

Já para avaliação com maior aprofundamento da capacidade filtrante da borra de café para a água de lavagem e glicerina do biodiesel recomenda-se submeter amostras brutas destes resíduos a análises que possuam maior sensibilidade, à exemplo das técnicas cromatográfica e espectrofotométricas.

Em relação à disponibilidade da borra de café no Brasil verifica-se grande potencialidade de utilização, pois se para a cidade de Matão com cerca de 82 mil habitantes há significativa disponibilidade, em metrópoles como São Paulo a disponibilidade ocorre em larga escala. Porém, indica-se examinar fatores como logística e viabilidade de extração de óleo e posterior produção de biodiesel em escala industrial para atestar sua viabilidade.

Contudo, conclui-se que o óleo da borra de café é propício à produção de biodiesel em escala laboratorial, levando-se em conta sua acidez, bem como a borra de café exaurida de óleo propicia mudanças nas características de pH, condutividade elétrica e turbidez da água de lavagem, mas não promoveu alteração na turbidez da glicerina.A extração do óleo da borra de café testando etanol, éter de petróleo e hexano foi realizada utilizando-se extrator Sohxlet e a filtragem da água de lavagem e glicerina foi conduzida em seringa plástica contendo algodão e borra de café exaurida de óleo. Assim, verificou-se que o solvente etanol propiciou elevado rendimento extrativo (%) e que existe potencial favorável da borra de café exaurida de óleo como filtro para água de lavagem e glicerina proveniente da produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao Campus Matão do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, onde o trabalho foi realizado, ao MEC e MCTIC pelo fomento ao projeto

6 - Bibliografia

ADANS, M.R.; DOUGAN, J. Waste Products In: CLARKE, R.J. & MACRAE, R. Coffee: Technology, Elsevier Applied Science, London, 1985. v.2, p. 282-291

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário Estatístico 2017:

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. A.O.C.S. Champaign. USA, 1990.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. A.O.C.S. Champaign. USA, 1993.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. A.O.C.S. Champaign. USA, 2003.

TODA, T. A. Minimização de Resíduos do Processamento do Café Solúvel através do Reaproveitamento da Borra para Extração de Óleo utilizando Solvente Renovável. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, 2016.

Modificação química do biodiesel etílico de soja para obtenção de aditivo lubrificante antidesgaste e de extrema pressão

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Ana Luiza Reis Rodrigues da Cunha (LAMES/UFG, analuizarodriguesdacunha@hotmail.com) Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: Bioproduto, atrito, lubrificação.

1 - Introdução

Produtos derivados de óleos e gorduras vegetais são considerados ótimos substitutos lubrificantes. O biodiesel apresenta boa lubricidade, sendo capaz de formar filmes lubrificantes no contato entre superfícies metálicas (Zulki et al., 2016; Mcnutt et al., 2016), no entanto, as insaturações na cadeia carbônica do biodiesel o tornam suscetível à degradação térmica (Kania et al., 2015) formando radicais livres, o que contribui para formação de borras e substâncias corrosivas. O uso de aditivos pode evitar esses problemas.

Aditivos lubrificantes são adicionados ao óleo básico para conferir características específicas que melhoram o desempenho do motor. O pacote de aditivos varia de 10 a 30% em volume adicionado ao óleo base e deve ser compatível ao óleo em diferentes concentrações e temperaturas (Koh et al., 2002). Poucos trabalhos são relatados para obtenção de aditivos lubrificantes derivados de fontes renováveis, com isso, utilizando a indústria de biodiesel, novas rotas sintéticas de baixo custo são investigadas a fim de agregar novos produtos à indústria (Alves, 2011).

Ésteres compostos de ametais em sua estrutura se tornam aditivos antidesgaste por apresentar excelente lubricidade e suportar cargas mais elevadas (Carreteiro et al., 2006). Neste contexto, um aditivo foi sintetizado a partir do biodiesel de soja obtendo um produto oleoso em que ésteres insaturados foram convertidos a ésteres clorados. A lubricidade em alta frequência foi testada a fim de utilizar o produto como aditivo lubrificante.

2 - Material e Métodos

Para obtenção do aditivo utilizou-se reação de adição em reator de vidro borossilicato âmbar, com volume de 250 mL e tampa de rosca. O reator foi imerso em água para controle de temperatura. A reação foi realizada a 90 °C sobre agitação magnética em vaso fechado. A razão molar foi de 1:14 de biodiesel: cloreto de terc-butila (50 g de biodiesel e 87 mL de cloreto de terc-butila). Utilizou-se tempo de reação de 4 horas e 3% (m/m) de óxido de zinco previamente seco. O produto foi transferido para o funil de separação e lavado 5 vezes com água destilada a 60 °C (volume de água 3: 1 volume do produto da reação). O produto foi filtrado sobre camada de sulfato de sódio e levado ao evaporador rotativo por 5 horas a 130 °C. Este produto foi armazenado em um frasco de PEAD e denominado AGC (Ácidos Graxos Clorados).

A esterificação foi realizada a 80 °C no mesmo reator por duas horas a uma razão AGC: etanol de 1:3 m/v e 0,5 % m/v de catalisador HCl. O produto foi lavado até pH neutro com hidróxido de sódio (3 mol L^{-1}) e água, seco com sulfato de sódio anidro e rota-evaporado. O produto foi denominado EEC (éster etílico clorado).

Os produtos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando ATR (Refletância Total Atenuada) e ressonância magnética nuclear (NMR). Os testes físico-químicos avaliados seguem a resolução ANP n° 22 de 2014.

3 - Resultados e Discussão

O óleo de soja, conforme determinado, é composto predominantemente por 23,8% de ácido oleico (18:1 n-9) e 52,8% de ácido linoleico (18:2 n-6). No biodiesel derivado do óleo de soja são acrescentados 30% de gordura bovina a fim de aumentar sua estabilidade oxidativa. Devido ao alto percentual de insaturações, foi necessário realizar uma reação de adição para transformar o biodiesel em outros produtos de maior valor agregado. Durante a reação de adição nas ligações duplas há várias possibilidades de inserção de cloro nos ésteres de ácidos graxos, isto é, o cloro pode ser inserido em qualquer carbono que envolva a insaturação podendo obter ésteres clorados e ésteres saturados.

Na Figura 1 são observadas bandas características de olefinas a 3008 e 1653 cm^{-1}, relacionadas à deformação das ligações =CH e C=C, respectivamente. Após a reação de adição com cloreto de t-butila, essas bandas desapareceram, o que indica que as ligações duplas foram convertidas em grupos clorados. Além disso, é possível ver uma redução da banda a 1154 cm^{-1}, relacionada à ligação do grupo éster C-O-C, indicando a quebra dos ésteres do biodiesel a ácidos graxos. Esses ácidos foram convertidos novamente a ésteres pela substituição da carbonila em 1710 cm^{-1} pela carbonila de éster a 1740 cm^{-1}. O ressurgimento da banda larga a 1154 cm^{-1} confirma a conversão completa do produto AGC em éster de ácido graxo clorado (EEC).

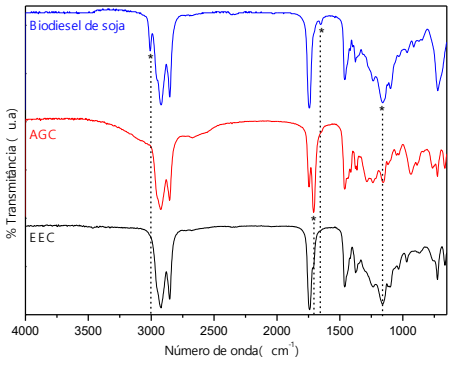


Figura 1. Espectros de infravermelho dos produtos.

Nos espectros de RMN ^{13}C a saturação das ligações duplas é confirmada pela ausência de picos a 130 ppm em comparação com o espectro do biodiesel, além disso, a ocorrência de deslocamento a 64 ppm refere-se à ligação carbono-cloro. Na Figura 2 são mostrados os espectros ^{13}C RMN quantitativo do biodiesel e os produtos sintetizados, respectivamente. O produto AGC mostrou o deslocamento em 177,93 ppm pela formação de ácidos graxos livres e o deslocamento a 38,56 ppm que são carbonos metilênicos adjacentes ao carbono-cloro. A quantificação de carbonos por integrais em 38,56 ppm indica que a reação de adição ocorre em apenas um carbono da ligação dupla, ou seja, cada carbono ligado ao cloro (64 ppm) apresenta dois carbonos vizinhos em 38,56 ppm.

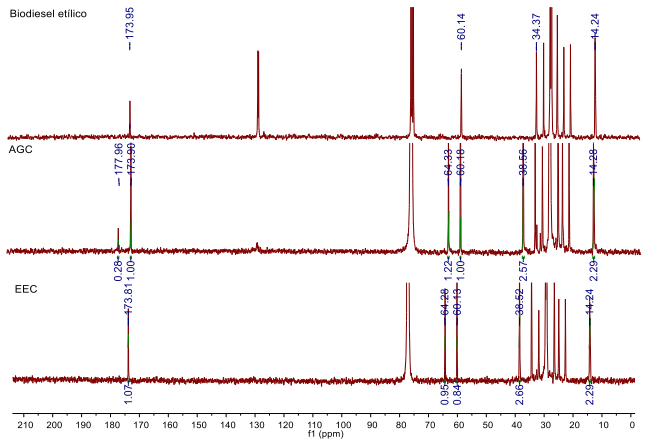


Figura 2. Espectros de RMN dos produtos sintetizados.

O teste HFRR avalia a lubricidade de um óleo lubrificante através da ranhura em um corpo de metal esférico. A Tabela 2 mostra que o aditivo tem uma excelente propriedade de lubrificação, considerando que não foram observados sulcos. Essa capacidade lubrificante se dá pela inserção de cloro na cadeia carbônica de ácidos graxos e ao oxigênio do éster etílico, que aderem eficazmente a superfície metálica e melhora a estabilidade oxidativa.

Tabela 1. Análises físico-químicas dos produtos.

Propriedades	Normas	AGC	EEC
Viscosidade cinemática a 40°C, mm^2/s	ASTM D445-18	67,63	77,93
Viscosidade cinemática a 100°C, mm^2/s	ASTM D2270-16	10,22	11,45
Índice de Viscosidade	ASTM D6079-18	137	140
Lubricidade – Equipamento reciprocante (µm)	ASTM D2500-17	100,3	ND*
Ponto de Névoa (ºC)	ASTM D97-17	-2,0	-8,0
Ponto de Fluidez (ºC)	EN 14112-16	2,0	-8,0
Estabilidade Oxidativa (h)	ASTM D130-18	0,5	11
Corrosividade ao cobre	ASTM D445-18	1a	1a

*ND = nenhuma ranhura detectada

O aumento da viscosidade do AGC em relação ao biodiesel (4,3 cSt a 40°C) resulta na formação de dímeros entre as hidroxilas, o que também aumenta os pontos de fluidez e névoa. No EEC, o hidrogênio da hidroxila é substituído por um grupo alquila reduzindo a viscosidade e melhorando a sua fluidez. As viscosidades cinemáticas do produto EEC são equivalentes as viscosidades dos lubrificantes de classificação SAE 30 cuja viscosidade varia de 70-110 cSt a 40°C e de 9-12 cSt a 100 °C (Carreteiro et al., 2006). O índice de viscosidade do ECC foi de 140, isto é, indica pouca variação com o aumento da temperatura. As propriedades a baixas temperaturas mostraram melhora significativa com a reação de esterificação. O éster etílico apresenta um ponto de fluidez de -8,0 °C sendo superior ao intermediário AGC e possui maior capacidade de evitar a formação de cristais a baixas temperaturas. O teste de corrosividade, que é a capacidade de um fluido corroer uma tira de cobre a 100 ºC durante 3 horas foi medida e não houve mudança de coloração do metal ou mesmo formação de óxidos oriundo do processo de oxidação.

Estudos mostram que compostos parafínicos clorados são estruturas características de aditivos de extrema pressão (antidesgaste) (Carreteiro et al., 2006). Portanto, os ésteres clorados podem exibir excelentes características lubrificantes em ampla faixa de temperatura podendo se tornar um aditivo antidesgaste/ extrema pressão, capaz de suportar maior atrito.

4 – Conclusões

Contudo, uma rota sintética foi apresentada para a produção de aditivos lubrificantes com função antidesgaste e de pressão extrema a partir do biodiesel. De fato, ésteres modificados pode ser uma alternativa atraente e renovável para novas formulações em que se usa um produto já consolidado e que vem tomando cada vez mais destaque no mercado. Análises de biodegradabilidade e ecotoxicologia avaliarão a nocividade da presença do cloro na estrutura carbônica.

5 – Agradecimentos

UFG, FUNAPE, CAPES, CNPQ, MCT, FINEP e CTINFRA.

6 - Bibliografia

ALVES, M. I. R., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Goiás, 2011.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. *Lubrificantes e lubrificação industrial*, Ed. Interciência: IBP, Rio de Janeiro, **2006**, Vol. 1, 95-107.

KANIA, D.; YUNUS, R.; OMAR, R.; ABDUL, S.; MOHAMAD, B. A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. *J Pet Sci Eng.* **2015**, *135*, 177–84.

KOH, I. O.; ROTARD, W.; THIEMANN, W. H. P. Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography. *Chemosphere.* **2002**, *47*, 219–27.

MCNUTT, J.; HE, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *J Ind Eng Chem.* **2016**, *36*, 1–12.

ZULKI, N.W.M.; AZMAN, S. S. N.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; YUNUS, R.; GULZAR, M. Lubricity of bio-based lubricant derived from different chemically modified fatty acid methyl ester. *Tribol Int.* **2016**, *93*,555–562.

Obtenção de aditivo antioxidante para biodiesel a partir da fração lipídica da semente de Seringueira (*Hevea brasiliensis*)

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Maríthiza Gonçalves Vieira (LAMES/UFG, marithiza@hotmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: *Hevea brasiliensis*, ácidos graxos, antioxidante.

1 - Introdução

A seringueira (*Hevea brasiliensis*), árvore natural da Amazônia, comercialmente produz o látex o qual é transformado em borracha e usado para fabricar produtos poliméricos como pneus, preservativos e luvas cirúrgicas. Além disso, a árvore produz de 1 a 2 quilos de frutos cujas sementes são apreciadas por animais que possuem fortes mandíbulas para quebra-las (Souza et al. 2006). O óleo extraído da semente de seringueira é frequentemente utilizado para produção de biodiesel, entretanto, devido à dificuldade de se colher a semente e extrair o óleo de seringueira, a produção de biodiesel se torna inviável para esta matéria-prima.

Com a introdução do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), esse biocombustível se tornou a principal fonte alternativa para reduzir a dependência de combustíveis fósseis. A mistura ao diesel fóssil teve início em 2004, porém, em 2008 a blenda passou a ser legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional (Lei n° 11.097/2005, ANP) chegando ao atual 10% (B10). No entanto, nos últimos anos surgiram problemas que corroboraram para a redução da estabilidade oxidativa do biodiesel o que tem levado a necessidade de adicionar aditivos para melhorar sua qualidade. Portanto, neste trabalho utilizou-se o óleo da *Hevea brasiliensis* para obter ácidos graxos livres cujas insaturações passam por adição de hidroquinona - um antioxidante da classe dos fenóis – dando origem a um produto oleoso compatível ao biodiesel.

2 - Material e Métodos

Para extração do óleo, a semente da seringueira já triturada passou por secagem em estufa a 110°C por 24 h. O óleo foi extraído de acordo com o método oficial IUPAC (1988) e caracterizado por análises físico-químicas de acordo com os métodos oficiais AOCS (2009), massa específica (AOCS 982,10) a 15°C, índice de acidez (AOCS Ca 5a 40), índice de saponificação (AOCS Cd 3a 94) e índice de iodo (AOCS Cd 1c 85). Realizou-se a viscosidade cinemática (ABNT NBR 10441) a 40°C, ensaio dos pontos de névoa e fluidez (ASTM D 2500, ASTM D 97-11) e a estabilidade oxidativa (EN 14112) tanto do óleo bruto quanto do aditivo diluído em biodiesel.

A composição em ácido graxo do óleo foi feita por transesterificação em microescala pelo procedimento de Hartman e Lago (Antoniosi Filho, 1995). Utilizou-se o cromatógrafo a gás Agilent modelo GC 7890 equipado com injetor automático do tipo split razão 1:30 e temperatura de 300°C usando H_2 5.0 como gás de arraste. A programação de temperatura do forno foi de 180°C até 250°C e uma coluna DB-Wax de 25 m de comprimento, N_2 de make up e detector FID a 385°C.

Para a obtenção dos ácidos graxos da Seringueira (AGS) uma percentagem em excesso de KOH 30% (m/m) foi adicionada ao óleo, por 2h a 90°C em béquer com agitação constante. Após a produção dos sabões fez-se a conversão dos sais de ácidos graxos a ácidos graxos livres via acidificação com 30% em massa de óleo/ volume de ácido fosfórico. A purificação foi feita com água. Em seguida, os AGS (10 mmol) foram adicionados à hidroquinona (40 mmol) e ácido metanossulfônico (60 mmol) em balão de fundo redondo. A mistura reacional foi colocada sobre agitação magnética e atmosfera inerte (N_2) por 20 horas. Finalizada a reação, a mistura reacional foi vertida em um béquer de 500 mL com 50 mL de clorofórmio e lavada com água (100 mL x 5) e solução brine. A fase orgânica recolhida foi seca em sulfato de sódio anidro e rota evaporada. O produto (AGSHQ) foi caracterizado pelas técnicas de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C). O biodiesel utilizado para testar a atividade antioxidante do produto foi adquirido do distribuidor Condomínio Tescan (Senador Canedo - GO), isento de aditivos. O aditivo foi diluído nas proporções 250, 500, 1000, 2000 e 5000 ppm (em peso).

3 - Resultados e Discussão

O rendimento em óleo da semente de seringueira foi 42%. Na Tabela 1 têm-se as características físico-químicas do óleo, a massa específica, o peso molecular e a viscosidade foram semelhantes a outros óleos vegetais. Os valores de índice de iodo de 138,33 g de iodo/100g de óleo e a composição de ácidos graxos mostram o alto grau de insaturação do óleo.

Tabela 1: Caracterização do óleo da seringueira.

Propriedade	*Valor*
Massa específica 15ºC (kg/m^3)	916,82
Massa Molecular (g/mol)	856,46
Viscosidade a 40°C (mm^2/s)	34,1
Ponto de névoa; Ponto de fluidez (°C)	-7; -10
Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)	5,25
Índice de saponificação (mg KOH/g de óleo)	196,54
Índice de iodo (g I_2/ 100 g de óleo)	138,33
Estabilidade oxidativa (h)	3,6

O óleo da semente de seringueira apresenta 80% de ácidos de 18 carbonos (Tabela 2). A instauração possibilita a redução dos pontos de névoa e fluidez, porém, diminui a estabilidade oxidativa. A alta acidez do óleo favorece a reação de saponificação prejudicando a produção do biodiesel de semente de seringueira, dessa forma, é necessário à utilização de catalisadores ácidos, óxidos (Zamberi et al. 2016) ou enzimas (Sebastian et al., 2017)

para uma reação mais efetiva. Entretanto, neste trabalho utilizamos o óleo da seringueira para produzir os ácidos graxos livres (80% de rendimento) e adicionar hidroquinona, composto antioxidante, nas ligações duplas a fim de gerar um produto compatível ao biodiesel que contenha atividade antioxidante.

Tabela 2: Composição em ácido graxo do óleo em estudo.

Ácidos Graxos	*Percentual (%)*
C (C10:0)	0,1
P (C16:0)	10,6
Po (C16:1)	0,3
S (C18:0)	8,7
O (C18:1)	27,1
L (C18:2)	34,5
Ln (C18:3)	18,4
Be (C22:0)	0,3
Total	100
MUFA	27,4
PUFA	52,9

A hidroquinona é um ótimo antioxidante para o biodiesel, porém, devido à alta polaridade da molécula a solubilidade nos ésteres se torna difícil.

Os espectros de infravermelho do AGS e do AGSHQ são mostrados na Figura 1. A banda de hidroxila presente na faixa de número de onda 3700 a 3300 cm^{-1} indica efetiva inserção da hidroquinona nos ácidos graxos livres da seringueira. Além disto, a ausência de estiramento em 3000 cm^{-1} evidencia ausência de ligações duplas.

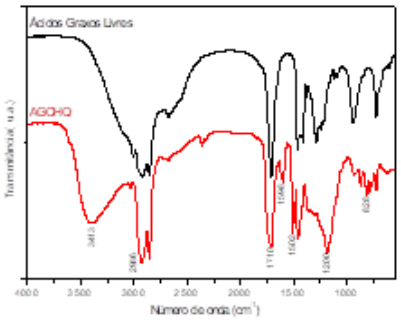


Figura 1: Espectros de infravermelho dos produtos.

Caracterizando a estrutura por RMN ^{13}C (Figura 2) é possível confirmar a inserção de hidroquinona pelo CH em 38.3 ppm e redução das ligações duplas em 130 ppm, restando apenas as insaturações do anel aromático. Em 147.5 e 149.5 ppm aparecem hidroxilas ligadas a anel aromático. As carbonilas de ácido graxo em 179.4 ppm permanecem após a reação de adição, o que também contribui para a captura de metais no biodiesel.

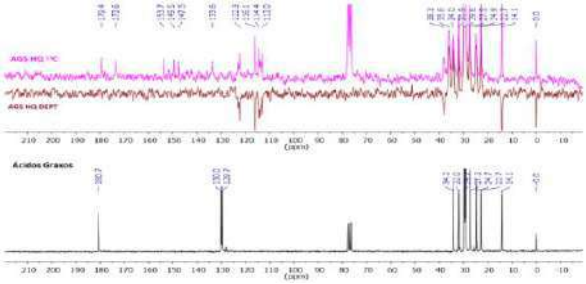


Figura 2: RMN do aditivo fenólico da seringueira.

O biodiesel sem adição de aditivo apresentou 8 horas de estabilidade oxidativa, ao adicionar o aditivo em concentrações diferentes a estabilidade à oxidação do biodiesel melhorou significativamente chegando a ser mais que o dobro em 2000 ppm de aditivo. Além disso, o aditivo sintetizado foi facilmente solúvel em todas as concentrações utilizadas.

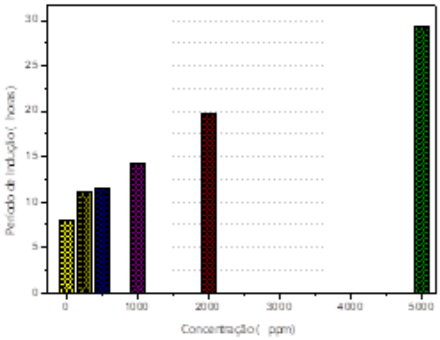


Figura 3: Efeito do antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel pelo método Rancimat a 110°C (EN 14112).

As exigências quanto à qualidade do biodiesel comercializado no Brasil tem aumentado devido a problemas de borra nos tanques de armazenamento. Isso se refere à baixa estabilidade do produto por ação da pressão e temperatura e pode ser corrigido com o uso de aditivos antioxidantes. Para isso, aditivos derivados de óleos vegetais tais como a seringueira se tornam mais atrativos por serem árvores cujas sementes são desperdiçadas e podem se transformar em produto de alto valor agregado totalmente compatível ao biodiesel.

4 – Conclusões

A grande quantidade de MUFA e PUFA presente no óleo de seringueira permite que este óleo seja gerador de ácidos graxos insaturados que após reação de adição com compostos fenólicos age como antioxidante para biodiesel e apresenta rendimentos elevados. O aditivo produzido se mostrou eficaz em baixas concentrações e compatível com o biodiesel, não apresentou alterações nas propriedades organolépticas do biodiesel, e é estável durante a produção e armazenamento.

5 – Agradecimentos

MCT, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ANP site: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel, acessado em 30 de agosto de 2019.

ANTONIOSI FILHO, N.R. Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. São Carlos: UFSCar, **1995**, 97, 38-43.

IUPAC. Determination of oil content (extraction method), 1988.

SOUZA, A.D. Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica (2006).

ZAMBERI, M. M.; ANI, F. N.; ABDOLLAH, M. F. Heterogeneous transesterification of rubber seed oil biodiesel production. *J. Teknol*, **2016,** 78, 115–110.

SEBASTIAN,J.; MURALEEDHARAN, C.; SANTHIAGU, A. Enzyme catalyzed biodiesel production from rubber seed oil containing high free fatty acid. Int. Journal of green energy, **2017**, 14, 687–693.

Utilização de óleos residuais derivados da soja para produção de aditivo antioxidante para biodiesel

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Maríthiza Gonçalves Vieira (LAMES/UFG, marithiza@hotmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: antioxidante, estabilidade oxidativa, hidroquinona.

1 - Introdução

A estrutura química dos triacilglicerídeos presentes em óleos vegetais residuais apresentam sítios ativos para muitas reações, incluindo oxidação, e por isso, apresentam baixa estabilidade oxidativa. Além disso, a porção éster do triacilglicerídeo está sujeita à hidrólise. A manipulação frequente em frituras, gera elevados teores de ácidos graxos livres, peróxidos, hidroperóxidos, metais e água, comprometendo a qualidade do biodiesel produzido a partir dessa matéria-prima (Corsini et al., 2008). Além disso, alterações nas propriedades físico-químicas, tal como o índice de acidez do óleo favorece reações de saponificação, dessa forma, para produção de biodiesel a partir desses óleos, é necessária a utilização de catalisadores ácidos para obter um biodiesel de qualidade (Araújo et al., 2013).

A utilização de óleos residuais para obtenção de novos produtos, além de ambientalmente correto para reaproveitamento desses óleos, apresentam menor custo chegando a ser 1,5 a 3 vezes mais barato que óleos vegetais refinados ainda não utilizados (Yaakob et al., 2013). Considerando que os custos para produção de biodiesel de qualidade são maiores, este trabalho tem como objetivo utilizar esses óleos residuais, principalmente de soja, para obter um aditivo antioxidante derivado de ácidos graxos livres. Reação de adição nas ligações duplas desses ácidos graxos usando hidroquinona - um antioxidante da classe dos fenóis – dão origem a um produto oleoso compatível ao biodiesel.

2 - Material e Métodos

Para a obtenção dos ácidos graxos do óleo de soja (AGSJ), uma percentagem em excesso de KOH 30% (m/m) foi adicionada ao óleo, por 2h a 90°C, em béquer com agitação constante. Os sabões (sais de ácidos graxos) formados foram convertidos a ácidos graxos livres via acidificação, com 30% em massa de óleo/ volume de ácido fosfórico. A purificação do AGSJ foi feita com água e secagem em sulfato de sódio anidro. O óleo de soja refinado e os ácidos graxos livres foram caracterizados por análises físico-químicas de acordo com os métodos oficiais AOCS (2009): massa específica (AOCS 982,10) a 15°C, índice de acidez (AOCS Ca 5a 40), índice de saponificação (AOCS Cd 3a 94) e índice de iodo (AOCS Cd 1c 85). Analisou-se também a viscosidade cinemática (ASTM D445) a 40°C, os pontos de névoa e fluidez (ASTM D 2500, ASTM D 97-11), teor de Água Karl Fischer (ASTM D95) e a cor ASTM (ASTM D1500).

Para produção do aditivo, os AGSJ (10 mmol) foram adicionados à hidroquinona (40 mmol) e ácido metanossulfônico (60 mmol), em balão de fundo redondo. A mistura reacional foi colocada sobre agitação magnética e atmosfera inerte (N_2), por 20 horas. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um béquer de 500 mL com 50 mL de clorofórmio e lavada com água (100 mL x 5) e solução brine. A fase orgânica recolhida foi seca em sulfato de sódio anidro, rota evaporada e denominada AGSJ-HQ. O produto (AGSJ-HQ) foi caracterizado pelas técnicas de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C). A estabilidade oxidativa Rancimat (EN 14112) foi usada para testar a capacidade antioxidante do aditivo diluído em biodiesel. O biodiesel utilizado para diluição foi adquirido do distribuidor Condomínio Tescan (Senador Canedo - GO) isento de aditivos. A diluição ocorreu nas proporções 250, 500, 1000, 2000 e 5000 ppm (em peso).

3 - Resultados e Discussão

Na avaliação do perfil cromatográfico dos ácidos graxos em óleos residuais, em comparação com a composição química do óleo refinado precursor, verificou-se um aumento da percentagem de ácidos graxos saturados e uma redução dos ácidos poli-insaturados, devido a formação de agentes oxidantes. Porém, ainda prevalece um alto índice de insaturações, principalmente no óleo residual de soja que é composto por 23% de ácido oleico (18:1 n-9) e 52% de ácido linoleico (18:2 n-6), combinado ao glicerol (Prados et al., 2012). Neste trabalho, o óleo foi convertido em ácidos graxos livres cujas características físico-químicas não se alteraram tanto, em relação ao óleo de soja refinado (Tabela 1). A diferença dos AGL está exatamente na quantidade de insaturação correspondente ao índice de iodo que reduziu um pouco provavelmente pelo excesso de base utilizada, favoracendo a hidrólise, e à acidez que aumenta drasticamente. A hidroquinona, um ótimo antioxidante para o biodiesel, foi adicionada às ligações duplas desses ácidos graxos livres, a fim de dar funcionalidade como antioxidante ao biodiesel.

Tabela 1. Resultados da caracterização físico-química do óleo de soja e dos ácidos graxos livres da soja (AGSJ).

Caracterização	*Óleo de Soja*	*AGSJ*
Índice de Iodo (mg I_2/g)	132,06	118,54
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	0,02	3,89
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	198,54	134,25
Viscosidade a 40°C (mm^2/s)	32,89	45,72
Teor de Água (mg/kg)	420	551,98
Massa Específica (kg/m^3)	919,23	920,12

Cor ASTM	0,50	1,5
Ponto de Névoa (ºC)	-5,0	2
Ponto de Fluidez (ºC)	-8,0	0

Os espectros de infravermelho do AGL e do AGSJ-HQ são mostrados na Figura 1. A banda presente no número de onda 3401 cm^{-1} indica efetiva inserção da hidroquinona (C-OH) nos ácidos graxos livres. Além disto, a redução do estiramento em 3000 cm^{-1} evidencia poucas ligações duplas.

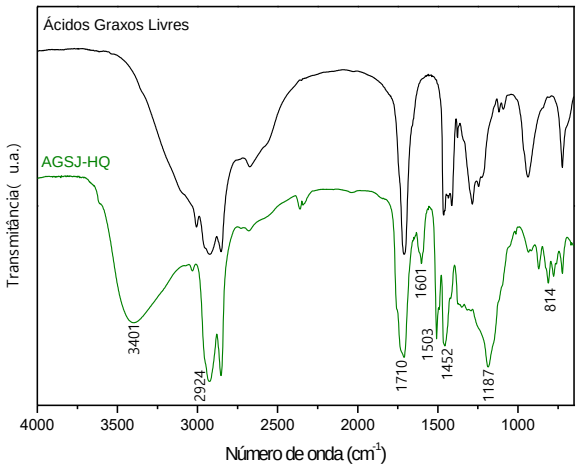


Figura 1. Espectros de infravermelho dos produtos.

A estrutura caracterizada por RMN ^{13}C (Figura 2) pode confirmar a inserção de hidroquinona pelo deslocamento CH em 39.2 ppm e redução das ligações duplas em 130 ppm. Em 146.3 e 149.4 ppm estão as hidroxilas ligadas a anel aromático e as carbonilas de ácido graxo em 178.4 ppm permanecem após a reação de adição.

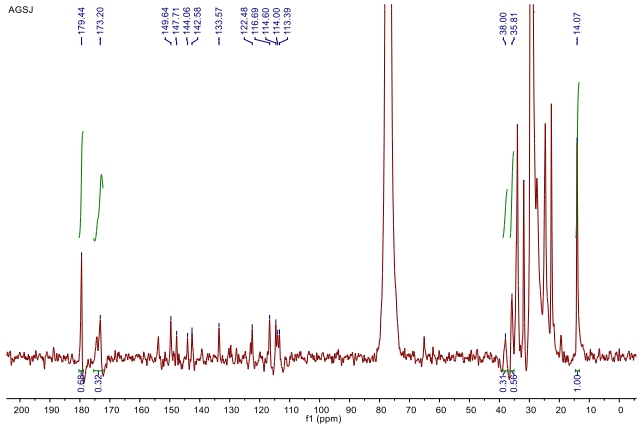


Figura 2. Espectros de RMN ^{13}C do produto AGSJ.

O biodiesel sem adição de aditivo possui 8 horas de estabilidade oxidativa. Quando se adiciona o aditivo AGSJ-HQ em proporções diferentes, a estabilidade do biodiesel melhora significativamente chegando a 27 horas de estabilidade oxidativa (Figura 3).

Quanto maior a estabilidade oxidativa do biodiesel, maior a conservação deste biocombustível na estocagem. A exigência por uma melhor estabilidade oxidativa é maior a cada ano, devido ao aumento percentual de biodiesel no diesel. Portanto, é necessário evitar a formação de borras nos tanques e a interação do biocombustível com água e outros sedimentos, sendo assim, o uso de antioxidantes no biodiesel tende a ser maior nos próximos anos.

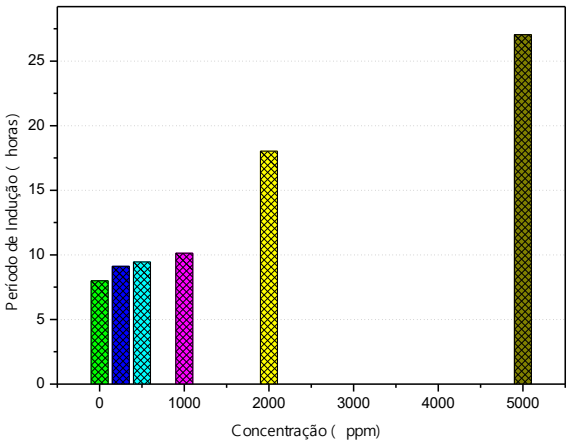


Figura 3: Efeito do AGSJ-HQ na estabilidade oxidativa do biodiesel.

4 – Conclusões

Óleos residuais têm a tendência de gerar ácidos graxos livres. O óleo de soja é um grande gerador de ácidos insaturados e isso permitiu com que a reação de adição com compostos fenólicos agisse como antioxidante para biodiesel, mesmo em sua forma ácida. O aditivo produzido se mostrou bastante compatível com o biodiesel e não apresentou alterações em suas propriedades. Novos estudos mostrarão a eficiência da forma ácida em capturar metais.

5 – Agradecimentos

MCT, FINEP, FUNAPE, CAPES, CNPq e UFG.

6 - Bibliografia

ARAÚJO, C. D. M. de; ANDRADE, C. C. de; SILVA, E. de S.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 27, 445-452.

CORSINI, M. da S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R. de O.; VICENTE, E.; Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. *Química Nova*, **2008**, 31, 956-961.

PRADOS, C. P.; REZENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI, N. R. F. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. *Fuel*, **2012**, 96, 476-481.

YAKKOB, Z.; MOHAMMAD, M., Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 1, 184–193.

Síntese e avaliação da atividade antioxidante de um composto fenólico alquilado compatível ao biodiesel

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Ana Luiza Reis Rodrigues da Cunha (LAMES/UFG, analuizarodriguesdacunha@hotmail.com) Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: Aditivo, t-butanol, ácido sulfúrico.

1 - Introdução

Hidroquinonas são encontradas na natureza e utilizadas como antioxidantes. Normalmente as abordagens sintéticas das hidroquinonas alquiladas incluem Friedel Crafts e alquilações de radicais livres, bem como a oxidação de fenóis substituídos (Kaurich et al., 2018). No entanto, a maioria desses métodos proporcionam baixos rendimentos, geram misturas complexas de produtos ou fazem uso de catalisadores caros e seletivos.

A alquilação da hidroquinona por muito tempo foi considerada um problema porque requer o uso de diferentes catalisadores ácidos especiais (Zhou et al., 2008) e matéria-prima fina como o isobutileno de difícil transporte e armazenagem. Porém, há duas fontes atraentes de isobutileno, o terc-butanol e o metil-terc-butil éter (Yadav et al., 2000). Alquilação da hidroquinona com terc-butanol para produzir 2-terc-butil-hidroquinona (2-TBHQ) é uma reação interessante para a indústria de biodiesel. O 2-TBHQ é um excelente antioxidante amplamente utilizado na indústria alimentícia, além de bom estabilizador de óleos, gorduras, plásticos e borrachas (Xu et al., 2006).

Portanto, no estudo de compostos aromáticos funcionalizados, este trabalho tem como objetivo desenvolver um método sintético simples e de alto rendimento para alquilação de hidroquinonas utilizando álcool terciário. Esse método permitirá produzir um derivado de hidroquinona di-substituído funcional na atividade antioxidante com biodiesel.

2 - Material e Métodos

A alquilação da hidroquinona com terc-butanol foi realizada em um béquer de 250 mL equipado com agitador magnético. Tipicamente, 1 g de hidroquinona foi adicionada a 1 mL de ácido sulfúrico em temperatura ambiente (entre 25 – 35°C), em seguida, adicionou-se gota a gota 2 mL de terc-butanol agitando constantemente. A reação durou cerca de 5 minutos sendo controlada com a precipitação instantânea do produto. Cessado a precipitação, adicionou-se 100 mL de água destilada. O produto foi lavado por cinco vezes e filtrado a vácuo para secagem. Resultou em um pó branco que foi denominado de 2-TBHQ.

Os produtos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). As análises por FTIR foram realizadas com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) por transmitância com 32 varreduras na faixa de 4000 a 650 cm^{-1}. As análises por RMN ^{13}C foram realizadas em espectrômetro Bruker – 500 MHz. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência. As análises por GC/MS foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com o espectrômetro QP-5050A. A coluna capilar utilizada foi a DB-WAX (Polietileno glicol), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme de fase estacionária. A programação de temperatura do forno foi iniciada em 100°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min até 250°C, mantido isotérmico por 10 min. O injetor e a interface do detector foram operados a 250°C. O gás de arraste utilizado foi o hélio 5.0 sob velocidade linear média de 40 cm/s. A razão de split foi de 1:30. O modo de ionização do detector foi o impacto eletrônico (EI), na configuração scan, com monitoramento de fragmentos variando de massa/carga 40 a 400.

3 - Resultados e Discussão

O terc-butanol é uma boa fonte para a geração de isobutileno, no entanto, a desidratação de terc-butanol in situ leva à água como co-produto da reação de alquilação e, portanto, acreditam-se que os rendimentos sejam menores. Entretanto, uma rota sintética simples foi usada neste trabalho e altos rendimentos foram obtidos chegando a um percentual de 98% de 2-TBHQ.

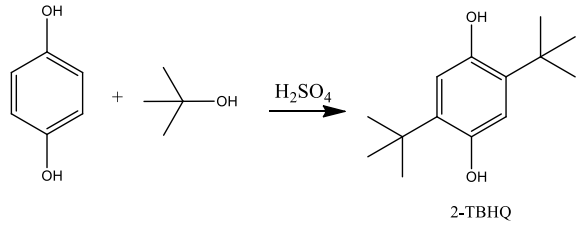


Figure 1. Síntese do 2-terc-butil-hidroquinona.

A ocorrência de alquilação da cadeia hidrocarbônica com grupo terc-butil é evidenciada via FTIR (Figura 2), pelo estiramento C-H sp^3 em 2953 cm^{-1}, o qual representa todas as metilas do radical terc-butil. Além disso, tem-se também o carbono quaternário do grupo terc-butil representado pela absorção de dobramento C-CH_3 na frequência 1393 cm^{-1}, esse dobramento não é visualizado na hidroquinona. A região abaixo de 1500 cm^{-1} se encontra os dobramentos aromáticos.

Já a caracterização por RMN deslocamentos entre 111 e 136 ppm que envolve as ligações duplas aromáticas são visualizadas. Em 146 ppm encontra-se as ligações C-sp^2 ligado as hidroxilas do anel aromático. A reação de

alquilação com o grupo terc-butil apresenta deslocamento químico em torno de 31 ppm das metilas do radical e deslocamento 34 ppm do carbono quaternário do mesmo radical.

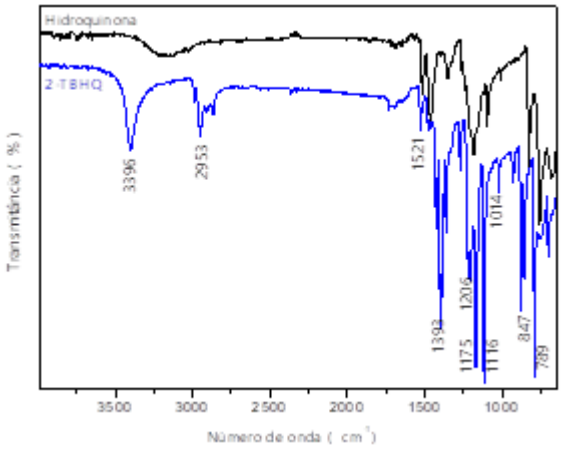


Figure 2. Espectros de infravermelho da hidroquinona e do produto 2-TBHQ.

Utilizando a espectrometria de massas (GC/MS-EI) foi possível confirmar a pureza do produto (Figura 3), um único pico representa o 2-TBHQ com m/z 222, íon molecular esperado. Diferente de outras rotas sintéticas extensas, neste trabalho foi possível obter um produto bastante visado industrialmente de uma forma simples, rápida e de alto rendimento em massa.

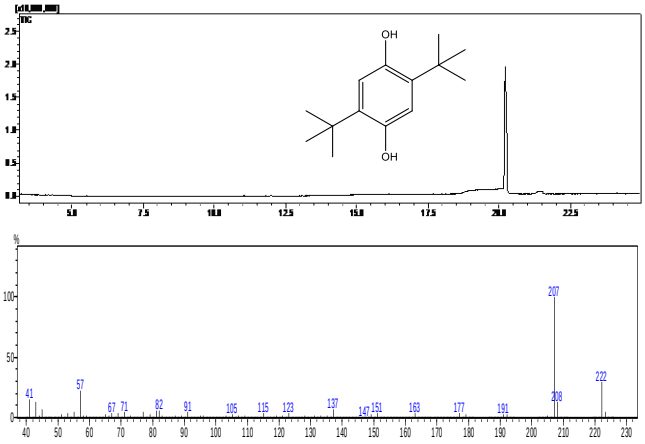


Figure 3. Cromatograma (acima) e espectro de massas (abaixo) do 2-HQTB sintetizado.

O 2-TBHQ sintetizado apresentou excelente atividade antioxidante quando comparado à atividade do produto de partida (hidroquinona). Na Figura 4 pode-se observar que a hidroquinona age de forma eficiente em baixas concentrações, porém, o 2-TBHQ se sobressai nas concentrações mais altas, isso porque o 2-TBHQ possui maior solubilidade no biodiesel do que a hidroquinona isolada. Nas concentrações 2000 ppm e 5000 ppm com hidroquinona observou-se a formação de cristais na parede do tudo do Rancimat (Figura 5), a baixa solubilidade se dá pela alta polaridade da molécula, impacto que foi reduzido na hidroquinona alquilada (2-TBHQ) que apresentou estabilidade superior a 60 horas.

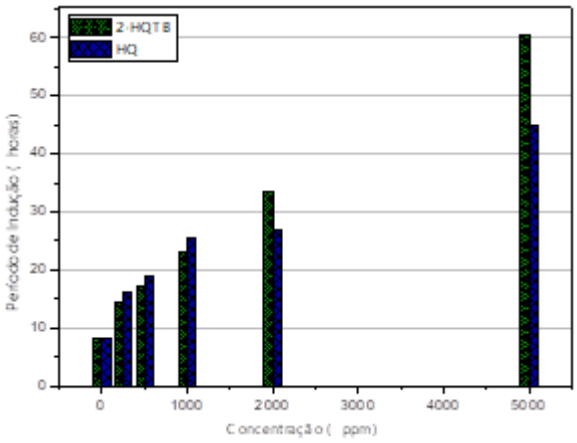


Figura 4. Estabilidade oxidativa em biodiesel do antioxidante hidroquinona comparado ao 2-TBHQ.

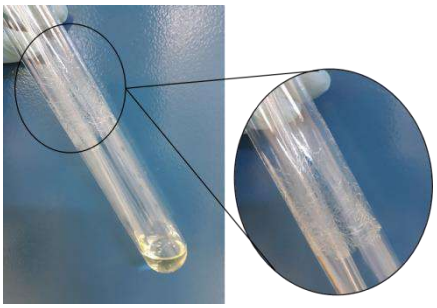


Figura 5. Cristalização da hidroquinona.

4 – Conclusões

Uma nova rota sintética foi apresentada para a produção de aditivos terc-butilados para biodiesel a partir da hidroquinona. Essa reação, rápida e simples, permitiu obter um produto de maior compatibilidade ao biodiesel em concentrações distintas. Além de eficaz atividade antioxidante o produto apresentou alto rendimento e estabilidade para armazenamento.

5 – Agradecimentos

UFG, FUNAPE, CAPES, CNPQ, MCT, FINEP e CTINFRA.

6 - Bibliografia

KAURICH, K. J.; DECK, P. A. Synthesis of 2-substituted hydroquinone derivatives from 1,4- benzoquinone and allyl ethers. *Tetrahedron*, **2018**, 74 2191-2196.

XU, B.; LI, H.; HU, W.; YUE, Y.; GAO, Z. Role of surface pockets on MCM-49 structure in the alkylation of hydroquinone with tert-butanol. *Journal of Catalysis*. **2006**, 240, 31–38.

Yadav, G. D.; Doshi, N. S. Alkylation of hydroquinone with methyl-tert-butyl-ether and tert-butanol. *Catalysis Today*, **2000**, 60, 263–273.

Zhou, L.; Xu, B.; Hua, W.; Yue, Y.; Gao, Z. Sulfated tin oxide: An efficient catalyst for alkylation of hydroquinone with tert-butanol. *Catalysis Communications*, **2008**, 9, 2274–2277.

Utilização de biodiesel metílico para produção de biolubrificantes fenólicos

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Ana Luiza Reis Rodrigues da Cunha (LAMES/UFG, analuizarodriguesdacunha@hotmail.com) Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: biolubrificantes, fenol, viscosidade.

1 - Introdução

O biodiesel é um importante produto derivado de diferentes oleaginosas tais como óleo de soja, milho girassol e canola. É um biocombustível utilizado como alternativa renovável ao diesel derivado de petróleo (Gashaw et al., 2015). No entanto, a indústria de biodiesel nos dias atuais produz apenas esse combustível com o intuito de ser uma alternativa limpa ao diesel de petróleo, não o empregando na cadeia produtiva de outro material. Sendo assim, é viável a busca de novos produtos que possam utilizar o biodiesel como matéria-prima, como biolubrificantes, a fim de aumentar a produção de biodiesel no país e impulsionar a indústria (Padula, et al., 2012).

A utilização do biodiesel como lubrificante se torna inviável, pois os ésteres de ácidos graxos são susceptíveis a reações de oxidação. Além disso, a baixa viscosidade do biodiesel impede a aderência do biocombustível nas peças automotivas, protegendo-as do atrito. As moléculas de triacilglicerídeos encontradas nos óleos vegetais usados para produção do biodiesel também apresentam ligações duplas nas cadeias carbônicas de seus ácidos graxos, as quais comprometem a estabilidade oxidativa do lubrificante (Mcnutt, et al., 2016). O tri-éster além de conter o glicerol - um componente facilmente degradável a altas temperaturas, gerando derivados de alta toxicidade (ex. acroleína) - ele ainda está sujeito à hidrólise, podendo formar ácidos graxos livres, alterar a viscosidade com o tempo e corroborar para a formação de borras no motor automotivo (Nagendramma, et al., 2012).

Portanto, este trabalho tem como objetivo produzir um biolubrificante derivado diretamente do biodiesel metílico da soja. Para isso, as ligações duplas presentes nos ésteres metílicos passarão por reação de adição usando fenol. Este produto gera um novo bioproduto, de baixo custo e produção facilitada para a indústria de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O biodiesel metílico de soja utilizado neste trabalho foi sintetizado. O biocombustível foi preparado seguindo a metodologia descrita em literatura (Prados et al., 2012). Para a adição de fenol, em um balão de fundo redondo, adicionou-se biodiesel metílico de soja (10 mmol), fenol (10 mmol) e ácido metanossulfônico – MSA (10 mmol). A reação ocorreu em temperatura ambiente (27°C) por 24 horas sob agitação magnética de 250 rpm. Após a reação o produto foi diluído em 50 mL de hexano e lavado com porções de 300 ml de água destilada por 5 vezes até pH neutro. Os solventes residuais foram retirados por evaporador rotatório e o produto foi denominado de BDF (Biodiesel Fenólico).

O BDF foi caracterizado pelas técnicas de infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As análises por infravermelho foram realizadas com acessório de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) por transmitância com 32 varreduras na faixa de 4000 a 650 cm^{-1}. As análises por RMN ^{13}C foram realizadas em espectrômetro Bruker – 500 MHz. A caracterização físico-química foi realizada no LAMES/UFG e as análises avaliadas foram de viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C (ASTM D445), índice de viscosidade (ASTM 2270), pontos de névoa e fluidez (ASTM D 2500, ASTM D 97-11), massa específica a 20°C (NBR 14065), teor de Água Karl Fischer (ASTM D95), cor ASTM (ASTM D1500) e estabilidade oxidativa Rancimat (EN 14112).

3 - Resultados e Discussão

Na Figura 1 pode-se ver o espectro de FTIR do biodiesel metílico de soja. As bandas de olefinas a 3008 e 1656 cm^{-1} são relacionadas à deformação das ligações =CH e C=C, respectivamente, e a banda em 1745 cm^{-1} refere-se à carbonila de éster.

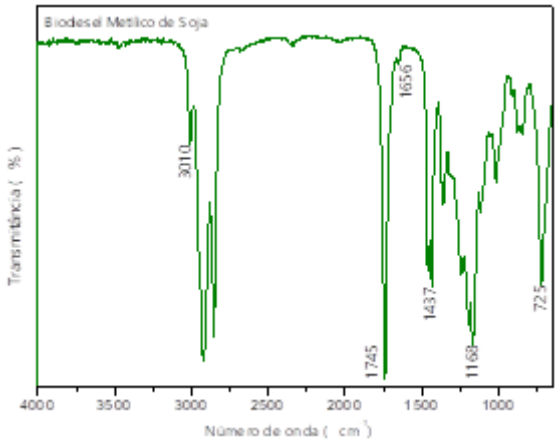


Figura 1. Espectro de FTIR do biodiesel metílico de soja.

Após a reação de adição utilizando fenol, as bandas de olefinas desaparecem e dão lugar às bandas de deformação aromáticas. Na Figura 2 é possível ver que as ligações duplas sofrem drástica redução e há um aumento das bandas abaixo de 1500 cm^{-1}, região de deformação aromática e a banda larga em 3422 cm^{-1} refere-se às hidroxilas do grupo fenol adicionado a cadeia graxa.

A caracterização do produto BDF por ressonância magnética confirmou a molécula sintetizada (Figura 3). Os deslocamentos oriundos do biodiesel são as metilas em 51 ppm por ser ésteres metílicos de ácidos graxos; a carbonila em 174 ppm também referente a ésteres e a redução dos picos de insaturações em 130 ppm mostra efetiva reação nas ligações duplas.

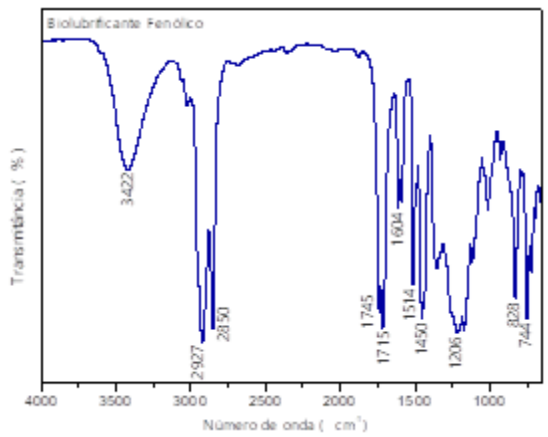


Figura 2. Espectro de FTIR do produto BDF.

Os deslocamentos do fenol ligado na molécula são representados pelo CH em 45,1 ppm, carbono que liga o fenol à cadeia graxa e os carbonos metilênicos em 37 ppm vizinhos ao carbono ligado ao fenol; as insaturações do grupo fenólico em torno de 135 ppm; e a hidroxila fenólica, representada pelo carbono quaternário ligada ao anel em 153,82 ppm.

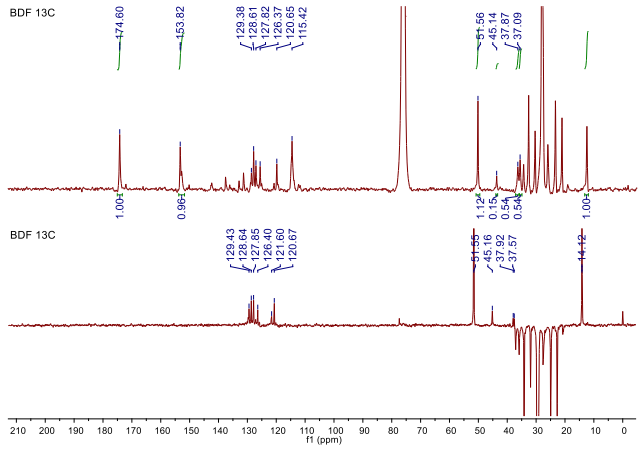


Figura 3. Espectros de RMN ^{13}C e DEPT do BDF.

Devido às insaturações presentes no biodiesel, sua baixa viscosidade cinemática e a baixa estabilidade oxidativa, o uso de biodiesel na lubrificação de peças metálicas se torna impróprio. Dessa forma, efetuou-se a modificação química nas ligações duplas dos ésteres metílicos inserindo fenol na cadeia a fim de aumentar a viscosidade e melhorar a estabilidade oxidativa para aplicação do produto como lubrificante. A reação de adição efetuada no biodiesel permite que se obtenha, em única etapa, um novo bioproduto de fonte renovável e de fácil produção para uma indústria que já sintetiza o biodiesel.

Na Tabela 1 é possível comparar os valores das análises físico-químicas feitas no óleo de soja, no biodiesel de soja e no BDF. A viscosidade do BDF aumenta 20 vezes em relação ao biodiesel, sendo exatamente o valor esperado para lubrificantes comerciais de classificação SAE 30 em que a viscosidade varia de 70-110 cSt a 40°C e de 9-12 cSt a 100 °C (Carreteiro et al., 2006). A mesma reação realizada no óleo de soja, além da fácil degradação estrutural, o produto perde a característica lubrificante devido ao drástico aumento da viscosidade cinemática.

A estabilidade oxidativa, devido à saturação das ligações duplas, atingiu altos valores. A estabilidade de 50 horas foi comparável aos lubrificantes comerciais aditivados. Ao saturar as ligações duplas com fenol se perde os sítios de oxidação da molécula.

Tabela 1. Características físico-químicas dos produtos.

Propriedade	***Óleo de soja***	***Biodiesel***	***BDF***
Viscosidade cinemática a 40°C, mm^2/s	32,89	4,121	80,23
Viscosidade cinemática a 100°C, mm^2/s	7,84	-	11.21
Índice de Viscosidade	167	-	129
Teor de Água - Karl Fischer (ppm)	420	430,5	73,45
Massa específica a 20°C, kg/m^3	919,23	873,95	965,53
Cor ASTM	0,5	0,5	3,6
Ponto de Névoa (°C)	-5,0	0,0	1,0
Ponto de Fluidez (°C)	-8,0	- 3,0	-2,0
Estabilidade oxidativa (h)	5,71	8,0	50

4 – Conclusões

Contudo, um produto derivado de biodiesel foi produzido em que as características lubrificantes foram compatíveis aos lubrificantes comerciais de classificação SAE 30. A viscosidade cinemática se mostrou adequada mesmo partindo de um produto cuja viscosidade é menor do que o óleo de soja. Além disso, a estabilidade oxidativa foi muito superior ao óleo e ao biodiesel confirmando sua aplicabilidade como lubrificante.

5 – Agradecimentos

UFG, FUNAPE, CAPES, CNPQ, MCT, FINEP e CT-INFRA.

6 - Bibliografia

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. *Lubrificantes e lubrificação industrial*, Ed. Interciência: IBP, Rio de Janeiro, **2006**, Vol. 1, 95-107.

GASHAW, A.; GETACHEW, T.;TESHITA, A. A review on biodiesel production as alternative fuel. *Journal of Forest Products & Industries*, **2015**, 4(2), 80-85.

MCNUTT, J.; HE, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, 36, 1.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. Development of ecofriendly / biodegradable lubricants: An overview; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**, *16*, 764.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy*, **2012**, 44, 395–405.

PRADOS, C. P.; REZENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI, N. R. F. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. *Fuel*, **2012**, 96, 476-481.

Utilização de biodiesel metílico para produção de biolubrificantes aromáticos

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Ana Luiza Reis Rodrigues da Cunha (LAMES/UFG, analuizarodriguesdacunha@hotmail.com) Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: biolubrificantes, tolueno, viscosidade.

1 - Introdução

O biodiesel é um produto de grande importância para a indústria de combustível, visto que representa uma alternativa sustentável ao diesel derivado de petróleo. A matéria-prima do biodiesel pode ser óleo de soja, óleo de girassol, entre outras oleaginosas (Gashaw et al., 2015). Contudo, a indústria de biodiesel na atualidade se restringe apenas à produção desse material como produto final, ou seja, o biodiesel não é empregado como matéria-prima na fabricação de outros produtos também renováveis.

Logo, a fim de promover o desenvolvimento da indústria de biodiesel é de fundamental importância a busca de vias sintéticas que utilizem o biodiesel como matéria-prima para a produção, por exemplo, de biolubrificantes. O emprego do biodiesel como matéria prima é importante visto que isso aumentaria a produção de biodiesel no país, impulsionando a indústria a utilizar cada vez mais matérias-primas de agricultores familiares visando os incentivos fiscais ofertados pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (Padula, et al., 2012).

Um dos fatores que impede a utilização do biodiesel como lubrificante são os sítios ativos na estrutura química dos ésteres graxos, os quais são propícios a reações de oxidação, e a baixa viscosidade do fluido que impede a aderência do biocombustível nas peças automotivas. Portanto, este trabalho tem como objetivo utilizar o biodiesel metílico da soja para produzir um biolubrificante. Para isso, saturação das insaturações dos ésteres metílicos com tolueno foi utilizado através de reação de adição.

2 - Material e Métodos

O biodiesel metílico de soja utilizado como matéria prima-para a fabricação de biolubrificantes foi preparado de acordo com a metodologia descrita em literatura (Prados et al., 2012). Para a reação de adição, em um balão de fundo redondo, adicionou-se biodiesel metílico de soja (10 mmol), tolueno (40 mmol) e ácido metanossulfônico – MSA (60 mmol). A reação ocorreu em temperatura ambiente (27°C) por 24 horas sob agitação magnética de 250 rpm. Após o término da reação o produto foi diluído em 50 mL de hexano e lavado com porções de 300 ml de água destilada por 5 vezes até pH neutro. Os solventes residuais (hexano e tolueno) foram retirados por evaporador rotatório e o produto foi denominado de BDT.

O BDT foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando ATR (Refletância Total Atenuada) e ressonância magnética nuclear (NMR). As análises físico-químicas foram avaliadas seguindo a resolução ANP n° 22 de 2014. Análises de viscosidade cinemática (ASTM D445) a 40°C, viscosidade cinemática a 100°C (ASTM D445), índice de viscosidade (ASTM 2270), pontos de névoa e fluidez (ASTM D 2500, ASTM D 97-11), massa específica a 20°C (NBR 14065), teor de Água Karl Fischer (ASTM D95), cor ASTM (ASTM D1500) e estabilidade oxidativa Rancimat (EN 14112).

3 - Resultados e Discussão

Caracterizando o biodiesel de soja por FTIR (Figura 1), são observadas bandas de olefinas a 3008 e 1653 cm^{-1}, relacionadas à deformação das ligações =CH e C=C, respectivamente, e uma banda intensa de carbonila de éster em 1745 cm^{-1}.

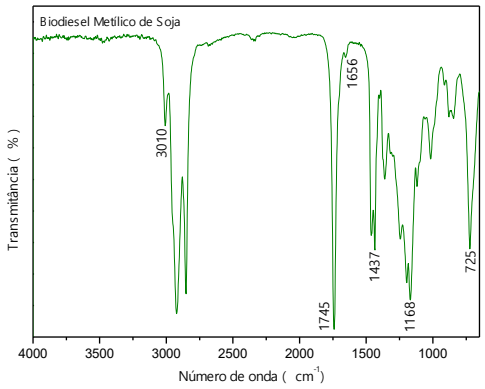


Figura 1. Espectro de FTIR do biodiesel metílico de soja.

Após a reação de adição com tolueno, as bandas de olefinas tendem a desaparecer (Figura 2), o que indica que as ligações duplas foram convertidas em grupos aromáticos. Além disso, é possível ver um aumento das bandas abaixo de 1500 cm^{-1}, região de deformação aromática. Os ésteres do biodiesel permanecem ésteres (carbonila 1740 cm^{-1}) após a reação de adição, o implica dizer que em uma única etapa pode-se formar ésteres com ligações duplas funcionalizadas e aplicação como lubrificantes.

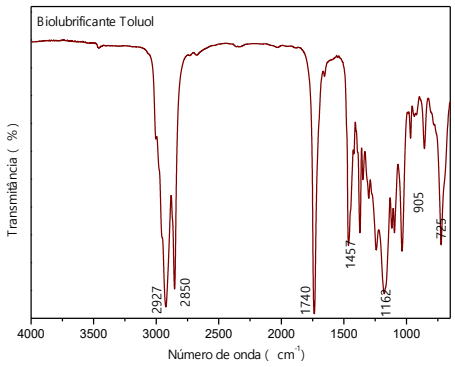


Figura 2. Espectro de FTIR do produto BDT.

A caracterização do produto BDT por ressonância magnética tornou possível obter a confirmação da molécula sintetizada (Figura 3). Os deslocamentos característicos do biodiesel são: a metila em 51 ppm confirmando que a reação ocorreu nos ésteres metílicos e permaneceu nesta forma; a carbonila em 174 ppm também referente a ésteres e a redução das insaturações em torno de 130 ppm mostra que a reação ocorreu nas ligações duplas. Já os deslocamentos do tolueno inserido na molécula são representados pelo CH em 45,5 ppm, que no oleato de metila pode ter reagido no carbono 9 ou 10; as insaturações do anel aromático em torno de 135 ppm; e a metila ligada ao anel em 21,04 ppm confirmada apenas pelo pico positivo no espectro de RMN ^{13}C-DEPT.

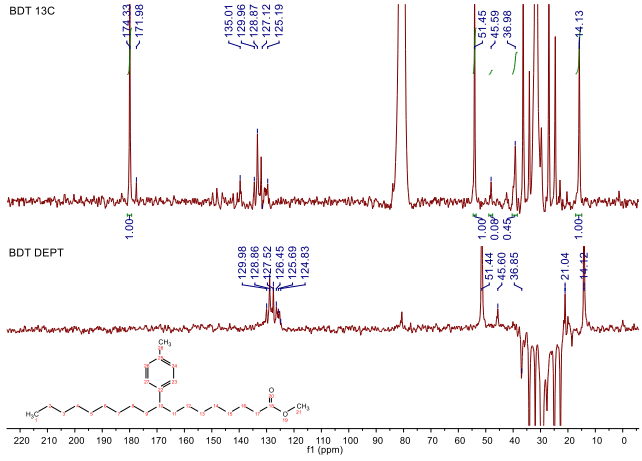


Figura 3. Espectros de RMN ^{13}C e DEPT do BDT.

O biodiesel sintetizado é composto de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados. Devido a isso, o biodiesel apresenta baixa viscosidade cinemática e pouca estabilidade oxidativa que o torna impróprio para uso na lubrificação de peças metálicas. Com isso, utilizando o biodiesel como produto de partida, efetuamos a modificação química nas ligações duplas dos ésteres metílicos inserindo um grupo volumoso que seja capaz de aumentar a viscosidade e melhorar a estabilidade oxidativa mantendo boa lubricidade.

Na Tabela 1 é possível comparar os valores do produto sintetizado (BDT) com o biodiesel de soja usado como matéria-prima. A viscosidade aumenta cinco vezes em relação ao valor de partida, porém, ainda se encontra abaixo do esperado para lubrificantes. Por exemplo, as viscosidades cinemáticas dos lubrificantes de classificação SAE 30 varia de 70-110 cSt a 40°C e de 9-12 cSt a 100 °C (Carreteiro et al., 2006), o que nos leva a modificação da estrutura graxa de ésteres maiores em trabalhos futuros afim de alcançar os valores comerciais. O índice de viscosidade está adequado, mas ao variar a viscosidade de ésteres de maior cadeia também haverá variação de índice.

Um ponto muito importante atingido neste trabalho foi em relação a estabilidade oxidativa que atingiu valores semelhantes aos encontrados em lubrificantes comerciais aditivados. Ao saturar as ligações duplas com tolueno perde-se os sítios de oxidação da molécula tornando-o viável para utilização como biolubrificante.

Tabela 1. Características físico-químicas dos produtos.

Propriedade	***Biodiesel***	***BDT***
Viscosidade cinemática a 40°C, mm^2/s	4,121	21,85
Viscosidade cinemática a 100°C, mm^2/s	-	4,304
Índice de Viscosidade	-	102
Teor de Água - Karl Fischer (ppm)	430,5	53,81
Corrosividade ao cobre	1a	1a
Massa específica a 20°C, kg/m^3	873,95	922,03
Cor ASTM	0,5	7,5
Ponto de Névoa (°C)	0,0	1,0
Ponto de Fluidez (°C)	- 3,0	-2,0
Estabilidade oxidativa (h)	8,0	40

4 – Conclusões

Portanto, ao sintetizar um produto derivado de biodiesel, gerou-se um novo produto com características lubrificantes muito próximas aos valores comerciais exigidos pela Agência Nacional do Petróleo. Isso leva a confirmar a aplicabilidade do produto sintetizado e a formular outros produtos compatíveis com os lubrificantes parafínicos que sejam ambientalmente mais favoráveis do que lubrificantes naftênicos.

5 – Agradecimentos

UFG, FUNAPE, CAPES, CNPQ, MCT, FINEP e CT-INFRA.

6 - Bibliografia

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. *Lubrificantes e lubrificação industrial*, Ed. Interciência: IBP, Rio de Janeiro, **2006**, Vol. 1, 95-107.

GASHAW, A.; GETACHEW, T.;TESHITA, A. A review on biodiesel production as alternative fuel. *Journal Of Forest Products & Industries*, **2015**, 4(2), 80-85.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy*, **2012**, 44, 395–405.

PRADOS, C. P.; REZENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI, N. R. F. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. *Fuel*, **2012**, 96, 476-481.

Modificação química de biodiesel etílico para obtenção de novos produtos industriais: lubrificantes sólidos

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Lucas Oliveira Gomes (LAMES/UFG, lukasog@hotmail.com), Maríthiza Gonçalves Vieira (LAMES/UFG, marithiza@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: *Graxa, consistência, lubrificação.*

1 - Introdução

O desenvolvimento de lubrificantes renováveis tem sido feito, em sua maioria, com a utilização de óleos vegetais por apresentarem excelente lubricidade, baixa volatilidade e alto índice de viscosidade (Maksimova et al., 2018). Entretanto, tais óleos necessitam de adequações para melhoramento de algumas propriedades, quer por adição de aditivos ou modificações estruturais (Srivastava et al., 2013). Dessa forma, testes tem sido feitos em biodiesel (ésteres de ácidos graxos) por ser matéria-prima oleaginosa mais próxima das propriedades lubrificantes. Dentre as modificações químicas existentes destaca-se a formação de ésteres com ligações duplas funcionalizadas por moléculas de cloro, que por apresentar ótima lubricidade se tornou um lubrificante antidesgaste e pode também se tornar um óleo básico para a produção de lubrificantes pastosos (graxas).

As graxas são combinações entre fluido lubrificante e um espessante no intuito de obter um produto pastoso com ótima lubricidade (Carreteiro et al., 2006). Os espessantes são os sabões simples, sendo os sabões mais comuns de cálcio, sódio, lítio, alumínio e bário (Abdulbari et al., 2019). A consistência pode variar de graxa semifluida a sólida. Neste contexto, graxas derivadas de sabão vegetal e óleo-base feita da modificação química de biodiesel etílico foram produzidas a fim de avaliar as características dos lubrificantes pastosos e gerar um novo bioproduto para a indústria de biodiesel.

2 - Material e Métodos

As reações foram realizadas em reator de vidro borossilicato âmbar imerso em água, com volume de 250 mL e tampa de rosca. A primeira etapa foi a reação de adição realizada a 90°C por 4 horas com razão molar 1:14 de biodiesel: cloreto de terc-butila e 3% m/m de ZnO previamente seco. Após reação o produto foi transferido para um funil de separação e lavado por cinco vezes com água destilada 60°C (volume de água 3:1 volume do produto). O produto foi filtrado em sulfato de sódio e rota-evaporado por 5 horas a 130 °C. Este produto foi denominado AGC (Ácidos Graxos Clorados). A segunda etapa foi à reação de esterificação a 80 °C por 2 horas. A razão AGC: etanol de 1:3 m/v e 0,5 % m/v de catalisador HCl foi usada. O produto denominado EEC (éster etílico clorado) foi lavado com solução de hidróxido de sódio (3 mol L^{-1}) até pH neutro, seco com sulfato de sódio anidro e rota-evaporado para remover etanol residual.

Para produção de sabão pesou-se 200 g de óleo vegetal em um béquer e adicionou 70,0 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio ou hidróxido de lítio 30% (m/m). A mistura foi aquecida a 80 °C sob agitação magnética por 2 horas. O sabão ficou em repouso por 5 dias para adquirir a consistência adequada.

As graxas de sódio (GSNa) e de lítio (GSLi) foram produzidas pela mistura do óleo base EEC com os sabões de sódio e de lítio através da agitação mecânica. As proporções de 10%, 20% e 30% de sabão em óleo base foram utilizadas. Os produtos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (NMR). Os testes físico-químicos, para especificar insumo e produto acabado, segue a resolução ANP n° 22 de 2014.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o espectro de FTIR dos ésteres (EEC). São observadas bandas de absorção da região de 2800-3000 cm^{-1} provenientes da deformação axial de C-H dos grupos metila e metilênicos do ácido graxo. Em 1745 cm^{-1} tem-se a absorção característica de carbonila (C=O) de ésteres. A base estreita do pico em torno de 2900 cm^{-1} demonstra ausência de ácidos graxos no produto esterificado.

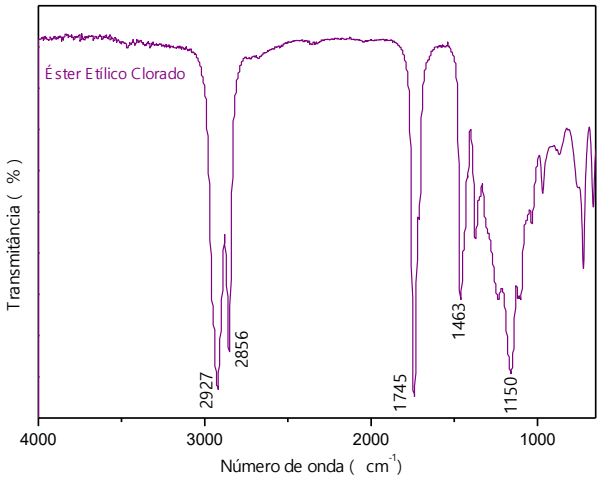


Figura 1. Espectros de infravermelho do EEC.

Nos espectros de RMN (Figura 2) o deslocamento em 64 ppm refere-se a ligação carbono-cloro (HC-Cl), produto da reação de adição, e o deslocamento em 38 ppm refere-se aos carbonos metilênicos (-CH2-) vizinhos a ligação C-Cl em 64 ppm. A carbonila de éster apresenta deslocamento 173 ppm.

O óleo base EEC utilizado na produção das graxas apresentou características descritas na Tabela 1. O EEC apresentou alto índice de viscosidade (IV), isto é, há controle da viscosidade com o aumento da temperatura.

Além disso, apresentou grau 1a para corrosividade ao cobre, demonstrando baixa capacidade de corrosão de metais.

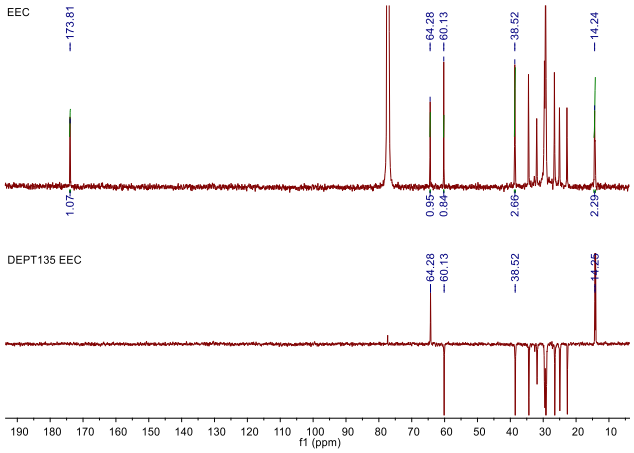


Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C e DEPT 135 do EEC.

Tabela 1: Análises físico-químicas do óleo base EEC.

Propriedade	***Norma***	***EEC***
Viscosidade cinemática a 40°C, mm^2/s	ASTM D445	77,93
Viscosidade cinemática a 100°C, mm^2/s	ASTM D445	11,45
Índice de Viscosidade	ASTM 2270	140
Teor de Água - Karl Fischer (ppm)	ASTM D95	49,88
Corrosividade ao cobre	ASTM D4048	1a
Massa específica a 20°C, kg/m^3	NBR 14065	968,74
Cor ASTM	ASTM D1500	5,40
Ponto de Névoa (°C)	ASTM D2500	-8,0
Ponto de Fluidez (°C)	ASTM D97	-8,0
Estabilidade oxidativa (h)	EN 14112	11

Os resultados para os pontos de gota das graxas estão representados na Tabela 2. Os pontos de gota das graxas BSNa e BSLi com 30% de sabão apresenta estabilidade com o aumento da temperatura. Entretanto, as graxas com menores percentagens de sabão precisa atuar em temperaturas mais brandas.

Tabela 2. Pontos de gota (PG) das graxas de sódio e lítio.

Tipo de Graxa	**Ponto de Gota (°C)**		
	10% de Sabão	**20% de Sabão**	**30% de Sabão**
GSNa	104	119	147
GSLi	144	161	173

O método D-217-17, da ASTM, consiste na penetração de um cone-padrão, durante um tempo e temperatura determinados. A 25°C as consistências das graxas variaram de semifluidas até média (Tabela 3 e 4).

Tabela 3. Penetração trabalhada a 25 °C.

Tipo de Graxa	**Penetração ASTM trabalhada a 25°C, em mm**		
	10% de Sabão	**20% de Sabão**	**30% de Sabão**
GSNa	378	369	358
GSLi	273	239	220

Tabela 4. Classe *National Lubricating Grease Institute* (NLGI).

Tipo de Graxa	**Número de consistência NLGI**		
	10% de Sabão	**20% de Sabão**	**30% de Sabão**
GSNa	0	0	0
GSLi	2	3	3

Legenda: 0 semifluida, 1 e 2 macia e 3 média.

Todas as concentrações da graxa GSNa apresentaram textura mais fina e fluida e são as únicas semifluidas (NLGI 0). Para as concentrações de 20 e 30%, a graxa de lítio apresenta consistência média (NLGI 3), podendo elevar a temperatura máxima de trabalho por apresentar maior resistência e elevados pontos de gota.

Com relação às análises de corrosividade ao cobre, todas as graxas apresentaram classificação 1a, o que indica não corrosão a placa de cobre.

4 – Conclusões

O óleo base EEC utilizado na produção das graxas é de origem renovável, além disso, a estabilidade oxidativa e índice de viscosidade foram melhorados a partir da modificação química na estrutura do biodiesel. As graxas produzidas a partir do EEC se mostraram eficazes de acordo com o ponto de gota, consistência e corrosividade ao cobre. Graxas de 30% de sabão tiveram valores mais adequados para aplicação prática. A graxa de lítio (GSLi) pode ser usada para trabalhos intensos, já a graxa de sódio (GSNa) apresenta baixa resistência, sendo classificada como semifluida. Portanto, os parâmetros avaliados garantem graxas de boa qualidade para uso comercial.

5 – Agradecimentos

UFG, FUNAPE, CAPES, CNPQ, MCT, FINEP e CT-INFRA.

6 - Bibliografia

ABDULBARI, H. A.; ZUHAN, N. *Waste and Biomass Valorization*. **2019**, 9, 2447–2457.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. *Lubrificantes e lubrificação industrial*, Ed. Interciência: IBP, Rio de Janeiro, **2006**, Vol. 1, 95-107.

MAKSIMOVA, Y. M.; SHAKHMATOVA, A. S.; ILYIN, S. O.; PAKHMANOVA, O. A.; LYADOV, A. S.; ANTONOV, S. V.; PARENAGO, O. P. *Petroleum Chemistry*. **2018**, *58*, 12.

RESOLUÇÃO ANP N° 22. Diário Oficial da União. 2014

SRIVASTAVA, A.; SAHAI, P. *Afr. J. Biotechnol.* **2013**, 12, 880-891.

Síntese de aditivos antioxidantes derivados de ácidos graxos livres dos óleos de soja e de seringueira

Lilian Ribeiro Batista (LAMES/UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (LAMES/UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Maríthiza Gonçalves Vieira (LAMES/UFG, marithiza@hotmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: ácidos graxos, estabilidade oxidativa, hidroquinona.

1 - Introdução

O biodiesel representa uma alternativa renovável e sustentável ao diesel derivado de petróleo. Diversas matérias-primas podem ser utilizadas para a produção deste biocombustível, desde as mais comuns como os óleos de soja, girassol, milho e sebo bovino (Gashaw et al., 2015) até as mais diversificadas com o óleo de seringueira (Zamberi et al. 2016). Apesar de ser um combustível renovável e possuir diversos outros benefícios ambientais, o biodiesel ainda está presente no diesel em baixa quantidade.

A principal razão pelo baixo porcentual de biodiesel em diesel se dá pela facilidade de oxidação do biocombustível ao ser transportado e armazenado. A presença de oxigênio e as altas temperaturas no país contribuem bastante para iniciação e propagação de radicais livres no biodiesel. Esses radicais se recombinam e alteram as propriedades organolépticas do biodiesel (Muniz et.al.,2017). Portanto, a adição de compostos antioxidantes ao biodiesel se torna fundamental para retardar essa oxidação. Compostos fenólicos agem contra a formação de radicais livres e aumenta o tempo de prateleira do biocombustível (Galvan et al., 2013).

Dessa forma, neste trabalho utilizou-se o óleo da seringueira e o óleo de soja para obter ácidos graxos livres passando em seguida por reação de adição nas insaturações usando hidroquinona - um aditivo antioxidante – a fim de avaliar a estabilidade oxidativa do produto quando adicionado ao biodiesel em diferentes concentrações.

2 - Material e Métodos

Para a obtenção dos ácidos graxos livres do óleo de soja (AGSJ) e do óleo da seringueira (AGS) uma percentagem em excesso de KOH 30% (m/m) foi adicionada ao óleo, por 2h a 90°C em béquer com agitação constante. Os sabões (sais de ácidos graxos) formados foram convertidos a ácidos graxos livres via acidificação com 30% em massa de óleo/ volume de ácido fosfórico. A purificação foi feita com água e seca em sulfato de sódio anidro. A reação de adição de hidroquinona foi feita em um balão de fundo redondo, adicionando-se 10 mmol de ácido graxo livre (AGS ou AGSJ), 40 mmol de hidroquinona e 60 mmol de ácido metanossulfônico – MSA. A mistura reacional foi colocada sobre agitação magnética e atmosfera inerte (N_2) por 20 horas.

Após a reação, a mistura reacional foi vertida em um béquer de 500 mL contendo gelo e 50 mL de clorofórmio. O produto foi lavado com água (100 mL x 5) e solução brine, a fase orgânica recolhida foi seca em sulfato de sódio anidro e rota evaporada. Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C), a estabilidade oxidativa foi feita por Rancimat (EN 14112). O biodiesel utilizado para testar a atividade antioxidante foi adquirido do distribuidor Condomínio Tescan (Senador Canedo - GO). O aditivo foi diluído nas proporções 250, 500, 1000, 2000 e 5000 ppm.

3 - Resultados e Discussão

Com o intuito de melhorar a solubilidade da hidroquinona no biodiesel, foram sintetizados aditivos derivados de ácidos graxos do óleo de soja (AGSJHQ) e óleo de seringueira (AGSHQ). A hidroquinona, por ser um diol, possui boa capacidade antioxidante, porém, devido à alta polaridade e baixa solubilidade em biodiesel sua aplicação é inviável. Após a reação de adição, a compatibilidade em biodiesel é bem visível.

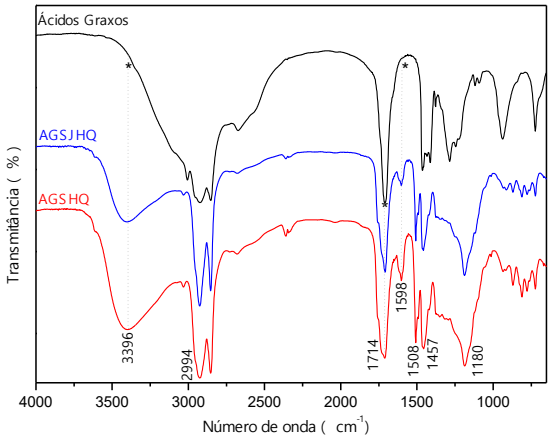


Figura 1. Espectros de FTIR dos ácidos graxos livres e dos aditivos AGSJHQ (soja) e AGSHQ (seringueira).

Nos espectros de FTIR (Figura 1) dos produtos obtidos por adição de hidroquinona tanto nos ácidos graxos do óleo de seringueira quanto nos ácidos graxos do óleo de soja, foi possível observar a formação dos derivados fenólicos. As bandas em 1714 cm^{-1} mostram que após a reação os ácidos graxos permanecem ácidos e a presença de hidroxila livre na região de estiramento axial (OH; 3396 cm^{-1}) confirma a introdução da hidroquinona; ausência de estiramentos C-sp^2 (C=C, 2994 cm^{-1}) presentes nos ácidos graxos, porém, ausentes nos aditivos; estiramento C-H sp^3 intensos, referentes às ligações hidrocarbônicas (C-H, 2922 cm^{-1}); banda de absorção de anéis aromáticos (C=C do anel, 1598 cm^{-1} e 1508 cm^{-1}) e vibração de dobramento presente em fenóis (C-OH, 1457 cm^{-1}).

Nos espectros de RMN ^{13}C (Figura 2) é possível ver que a hidrólise dos ácidos graxos principalmente do óleo da seringueira não se completa, devido ao aparecimento de deslocamentos em 62 ppm e 68 ppm referente, respectivamente, a carbonos metilênicos e carbonos metínicos de triacilglicerídeos e da carbonila de éster que ainda aparece em 173,2 ppm. No entanto, é possível confirmar a inserção da hidroquinona nas insaturações dos ácidos graxos de ambos os óleos pela faixa de deslocamento que varia de 114 ppm a 149 ppm relativo a ligações duplas aromáticas e pelo CH em 38.2 ppm relativo ao carbono da cadeia graxa ligado ao anel aromático. As carbonilas de ácido graxo em 179.4 ppm permanecem após a adição de hidroquinona, contribuindo também para a captura de metais no biodiesel.

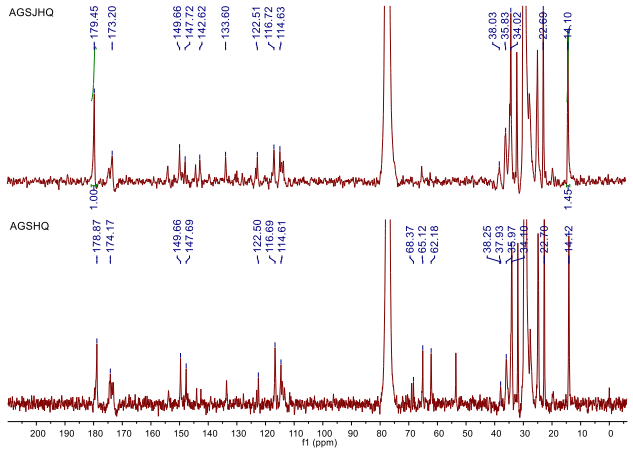


Figura 2. Espectros de RMN ^{13}C dos produtos AGSJHQ (soja - acima) e AGSHQ (seringueira - abaixo).

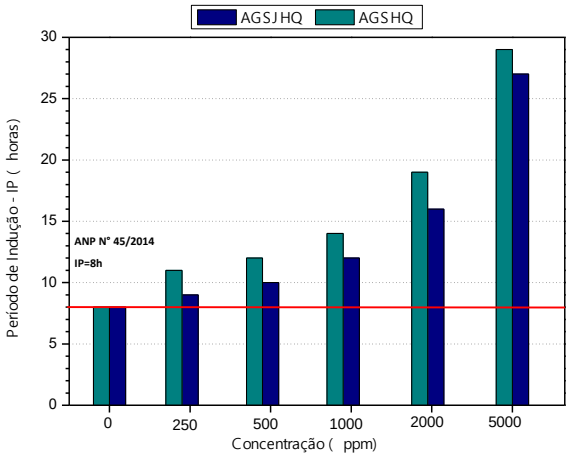


Figura 3. Comparação da estabilidade oxidativa dos aditivos sintetizados misturados ao biodiesel.

Comparando o período de indução de cada aditivo é possível constatar que em baixas concentrações (250 e 500 ppm) em biodiesel a estabilidade oxidativa já aumenta consideravelmente. Os aditivos sintetizados foram compatíveis em todas as concentrações no biodiesel, no entanto, o aditivo derivado dos ácidos graxos do óleo de seringueira atingiu valores superiores aos ácidos graxos do óleo de soja.

Em todas as concentrações houve uma variação em torno de 2 horas do ponto de indução (IP). Isso se deve ao perfil de ácidos graxos de cada óleo de origem, isto é, o óleo de seringueira apresenta maior percentual de ácidos graxos insaturados (80,3 %), o que gera maior probabilidade de adição de hidroquinona. Quanto mais composto fenólico na cadeia carbônica maior será a atividade antioxidante do aditivo. Ambos os aditivos atingem estabilidade superior a 25 horas em uma concentração de 5000 ppm em biodiesel, podendo ser considerados potenciais aditivos para aumentar a vida de prateleira do biodiesel comercializado em diesel.

4 – Conclusões

A hidroquinona inserida nas ligações duplas dos ácidos graxos de óleos vegetais aumenta a solubilidade do composto fenólico no biodiesel. A grande quantidade de MUFA e PUFA presentes tanto no óleo de soja quanto do óleo da semente da seringueira inviabiliza sua utilização como biodiesel por apresentar baixa estabilidade oxidativa. Atualmente mistura-se biodiesel derivado de óleos saturados, porém, o uso de antioxidantes serão cada vez mais comuns a fim de melhorar essa estabilidade. Com isso, a modificação química na estrutura dos ácidos graxos adicionando um composto fenólico permitiu obter produtos muito eficazes na atividade antioxidante e estáveis para transporte e armazenamento.

5 – Agradecimentos

UFG, FUNAPE, CAPES, CNPQ, MCT, FINEP e CT-INFRA.

6 - Bibliografia

GALVAN, D.; ORIVES, J.R.; COPPO, R.L.; RODRIGUES, C.H.; SPACINO, K.R.; PINTO, J.P.; BORSATO, D. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, 2013.

GASHAW, A.; GETACHEW, T.;TESHITA, A. A review on biodiesel production as alternative fuel. *Journal of Forest Products & Industries*, **2015**, 4(2), 80-85.

MUNIZ A. S., DA COSTA M. M., OLIVEIRA A. R. S., NEU P. M., SCHOBER S., MITTELBACH M., RAMOS L. P., CÉSAR-OLIVEIRA M. A. F., Phenolic compounds obtained from alkyl oleates as additives to improve the oxidative stability of methyl rapeseed biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2017**, 119, 170-179.

ZAMBERI, M. M.; ANI, F. N.; ABDOLLAH, M. F. Heterogeneous transesterification of rubber seed oil biodiesel production. J. Teknol, 2016, 78, 115–110.

Produção de aditivo antioxidante para biodiesel a partir ésteres graxos da semente de cártamo (*Carthamus tinctorius L.)*

Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG, marithiza@hotmail.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Aline Silva Muniz (UFG, alinesmuniz@yahoo.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@hotmail.com)

Palavras Chave: *Carthamus tinctorius L., hidroquinona, estabilidade oxidativa.*

1 - Introdução

O cártamo (*Carthamus tinctorius L.*) é uma oleaginosa pertence à família Asteraceae. Possui um ciclo de curto de cultivo (130 - 140 dias), é resistente altas temperaturas e climas semiáridos. Apresenta também um alto potencial produtivo e um elevado teor de óleo nas sementes (Kumar et al., 2017). Tais características, tem despertado o interesse da indústria de biodiesel em utilizá-lo como matéria-prima para a produção de biocombustível (Hamamci et al., 2011). No entanto, o alto teor de ácidos graxos insaturados presentes no óleo implica na baixa estabilidade oxidativa do biodiesel obtido (Sajjadi; Raman; Arandiyan, 2016).

A oxidação do combustível é a principal causa instabilidade do combustível, resultando na deterioração de sua aparência (formação de gomas e sedimentos, etc.) e das suas características de combustão. Uma forma promissora e econômica para melhorar a estabilidade do biodiesel é a adição de antioxidantes (Varatharajan; Pushparani, 2018).

Os Antioxidantes são compostos que atrasam, controlam ou inibem os processos de autoxidação de substratos e diminuem os rendimentos de produtos secundários indesejados (Varatharajan; Pushparani, 2018). Os Compostos fenólicos substituídos possuem uma solubilidade adequada, e por isso, vem sendo utilizados como aditivos antioxidantes. Os fenóis estruturalmente mais simples e de menor custo, tais como a hidroquinona, vem sendo incorporadas em diversas moléculas, de forma a avaliar a sua atividade antioxidante e sua solubilidade (RAMOS et al., 2017).

Sendo assim, nesse trabalho pretende-se promover a modificação química na estrutura do triacilglicerídeo, através da adição da hidroquinona (aditivo fenólico), de forma a avaliar a solubilidade e atividade antioxidante do composto obtido.

2 - Material e Métodos

Para a obtenção do aditivo antioxidante 10 mmol do óleo de cártamo (OC) foi adicionado a 40 mmol de hidroquinona (HQ) e 60 mmol de ácido metanossulfônico em balão de fundo redondo. A mistura reacional foi colocada sobre agitação magnética em atmosfera de nitrogênio por 20 horas. Em seguida, o produto obtido foi transferido para um béquer de 500 mL com 50 mL de clorofórmio e lavada 5 vezes com 100 mL de água e solução brine. A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro e rota evaporada. Obteve-se o óleo de cártamo fenólico (OCHQ).

O produto foi caracterizado pelas técnicas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) e ressonância magnética nuclear (RMN 1H). O biodiesel utilizado para testar a atividade antioxidante do OCHQ foi adquirido do distribuidor Condomínio Tescan (Senador Canedo - GO) o qual constitui uma mistura de 70% de biodiesel de soja e 30% de sebo bovino, além disso, estava isento de aditivo antioxidante e cumpriu as especificações da Agência Nacional do Petróleo. O OCHQ foi adicionado ao biodiesel nas concentrações de 250, 500, 1000, 2000 e 5000 ppm (em peso).

3 - Resultados e Discussão

A hidroquinona, aditivo fenólico, por possuir alta polaridade dificulta sua solubilidade no biodiesel mesmo em baixas concentrações. Nos espectros de infravermelho (Figura 1), as hidroxilas fenólicas estão presentes em 3418 cm^{-1} indicando efetiva inserção da hidroquinona nos triacilglicerídeos do óleo de cártamo. Além disto, houve redução das ligações duplas em 3000 cm^{-1} mantendo-se apenas as insaturações do anel aromático. As carbonilas dos ésteres triacil se mantiveram, porém, sofreu hidrólise parcial pelo aparecimento de carbonilas de ácidos em 1720 cm^{-1}. Portanto, o aparecimento desses ácidos não interferiu na atividade antioxidante do produto.

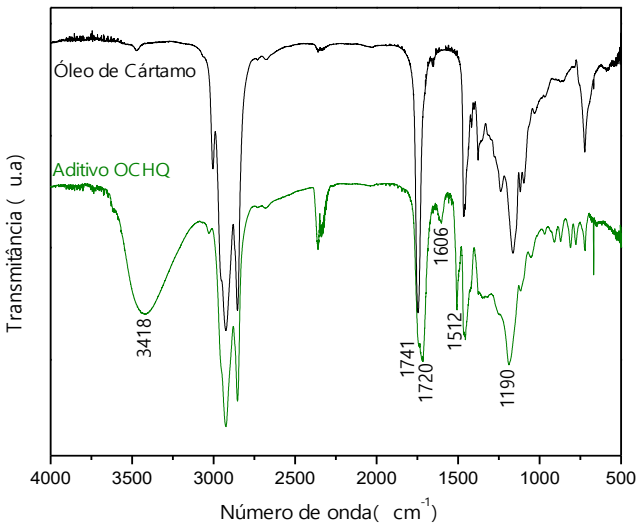


Figura 1. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do aditivo obtido.

Caracterizando a estrutura por RMN ^{1}H (Figura 2) é possível confirmar a inserção de hidroquinona (Figura 3) pelos deslocamentos em torno de 6 ppm e redução das

ligações duplas do triacilgricerídeo em 5,4 ppm. Em 5.3 ppm aparecem hidroxilas ligadas ao anel aromático.

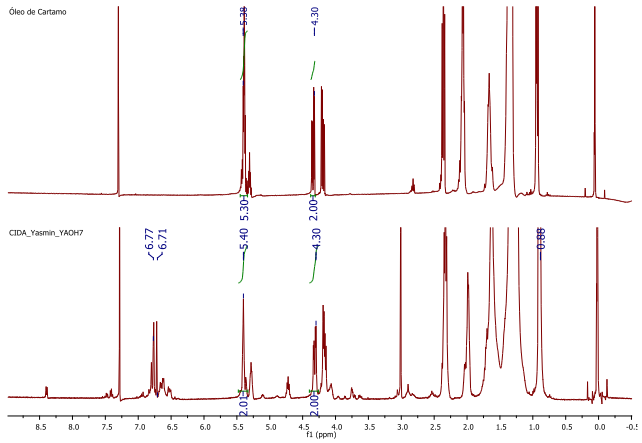


Figura 2. Espectro de RMN ^{1}H do aditivo obtido.

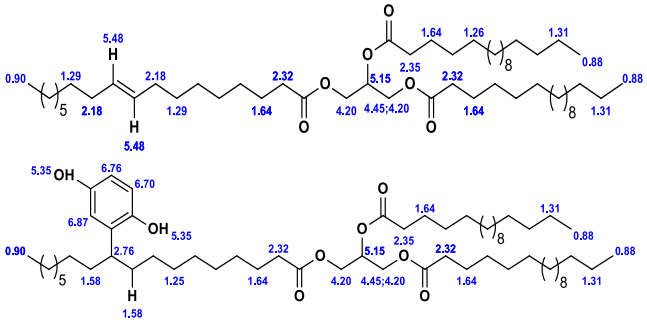


Figura 3. Estrutura do triacilglecerideo do óleo de cártamo (acima) do OCHQ (abaixo)

O aditivo sintetizado se mostrou compatível ao biodiesel em todas as concentrações utilizadas. O biodiesel sem adição de aditivo apresentou 8 horas de estabilidade oxidativa, ao adicionar o aditivo obtido do óleo de cártamo a estabilidade oxidativa melhorou significativamente passando de 16 horas em 5000 ppm de aditivo. Na Figura 3 está representado o efeito do OCHQ na estabilidade oxidativa do biodiesel.

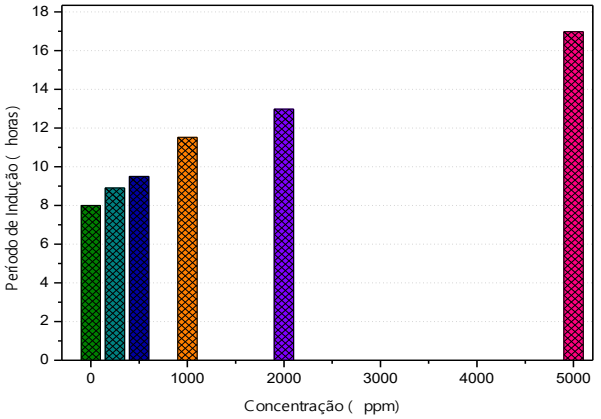


Figura 3. Efeito do antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel.

4 – Conclusões

O grande percentual de ácidos graxos insaturados presente no óleo de cártamo caracterizou uma baixa estabilidade oxidativa, isso também o torna inviável para produção de biodiesel. Com isso, foi preferível fazer a modificação química na estrutura do triacilglicerídeo adicionando um composto antioxidante, o qual permitiu obter um produto compatível ao biodiesel em concentrações distintas, eficaz na atividade antioxidante e estável para armazenamento.

5 – Agradecimentos

UFG, IQ, LAMES, Capes e FUNAPE.

6 - Bibliografia

HAMAMCI, C. et al. Biodiesel production via transesterification from safflower (Carthamus tinctorius L.) seed oil. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 33, n. 6, p. 512–520, 2011.

KUMAR, N. et al. Optimization of safflower oil transesterification using the Taguchi approach. **Petroleum Science**, v. 14, n. 4, p. 798–805, 2017.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. July 2017, p. 2017–2028, 2018.

Caracterização bioquímica da enzima β-glicosidase produzida por *Aspergillus tubingensis* AN1257 em fermentação em estado sólido (FES) utilizando palha de milho como fonte de carbono

Stéfany Souza campos (UFVJM, souzastefany@hotmail.com), Alice Lopes Macedo (UFVJM, alicelopesm@hotmail.com), Ricardo Salviano dos Santos (UFVJM, ricardo.santos@ufvjm.edu.br)

Palavras Chave: *Zea mays L., β-glicosidase, palha de milho.*

1 - Introdução

O milho (*Zea mays* L.) é uma planta pertencente à família das gramíneas, e é provavelmente o grão mais antigo cultivado nas Américas. No Brasil, o milho e diversas outras oleaginosas tais como a soja, algodão, a mamona, o girassol possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel. Os coprodutos, gerados nos processamentos destas oleaginosas, como a palha de milho, apresentam potencial para serem utilizados como substratos para produção de enzimas com alto valor agregado, como celulases. Além da possibilidade de uso na produção de enzimas celulolíticas, as biomassas geradas na cadeia produtiva do biodiesel podem também ser aproveitadas na produção de bioetanol de 2ª geração (Viikari et al., 2012). O etanol produzido, neste panorama, pode ser incorporado ao processo de transesterificação para produção do biodiesel, com a possibilidade de atender a demanda de álcool nas próprias usinas de biodiesel (Visser et al., 2011).

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo caracterizar enzimas com atividade β-glicosidásica produzidas por *Arpergillus tubingensis* AN1257 em fermentação em estado sólido utilizando palha de milho como fonte de carbono. Para tanto, avaliou-se parâmetros relacionados ao pH e temperatura ótimas de atuação destas enzimas, bem como, as estabilidades sob diferentes condições de temperatura e pH.

2 - Material e Métodos

A palha de milho utilizada neste trabalho como substrato foi adquirida por doação dos pequenos produtores rurais do município de Diamantina – MG. Esta biomassa foi cominuída em moinho de facas e peneirada em malhas de 0,2 mm, posteriormente, seca a 60 °C, por período de 48 horas. O micro-organismo utilizado para produção de β-glicosidase, *A. tubingensis* AN1257, é uma linhagem de ocorrência natural, isolada a partir de amostra vegetal em Diamantina-MG e mantida em banco de cepas da UFVJM.

O crescimento da linhagem *Aspergillus tubingensis* AN1257 para obtenção do inóculo foi realizada por repicagem da cultura em estoque em placas de Petri contendo meio sólido PDA, as quais foram incubadas a 30°C por 7 dias. Os conídios produzidos foram recuperados assepticamente por adição de meio líquido contendo 0,20% de KH_2PO_4, 0,03% de $CaCl_2$ e 0,02% de $MgSO_4$, coletados com auxílio de pipeta Pasteur, filtrados em gaze estéril e a concentração determinada por contagem em Câmara de Neubauer. A solução foi devidamente diluída de modo que concentração final do inóculo fosse de $1{,}03x10^7$ conídios/grama de torta utilizada no processo fermentativo.

O processo fermentativo em estado sólido (FES) foi conduzido em frascos Erlenmeyer de 500 ml contendo 30,0 gramas de palha de milho e 38,18 mL do meio liquido supracitado (razão S/L de 44%) acrescido de $(NH_4)_2SO_4$ na concentração de 1,24g/100g de palha e inóculo na concentração final de $1{,}03x10^7$ conídios/grama de palha,por 7 dias, a 30°C em estufa incubadora sem agitação. A obtenção do extrato enzimático foi realizada por adição de 200 ml de água destilada gelada em cada frasco seguido de agitação vigorosa em vórtex e filtração em sistema a vácuo.

Os efeitos da temperatura e do pH sobre a atividade hidrolítica da enzima β-glicosidase foram determinados a partir da dosagem de sua atividade (Ghose, 1987) a temperaturas de ensaio de 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C e 60 °C combinadas com os valores de pHs de 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 e 6,0. A estabilidade sob diferentes condições de temperatura e pH, combinados, foi determinada incubando-se o extrato bruto enzimático, diluído na proporção de 1:1 em tampão acetato em diferentes pHs (3,0 a 6,0) e em diferentes temperaturas (30 a 60 °C). Nos intervalos de tempos de 0, 5 e 24 horas, após incubação nas temperaturas e pHs pré-determinados, foram retiradas alíquotas para dosagem da atividade de β-glicosidase (Ghose, 1987).

3 - Resultados e Discussão

A atividade de β-glicosidase para as condições de fermentação utilizadas neste trabalho é de 74U/g de palha de milho. Os efeitos combinados da temperatura e do pH sobre a atividades da enzima β-glicosidase produzida por *A. tubingensis* estão expressos na Figura 1.

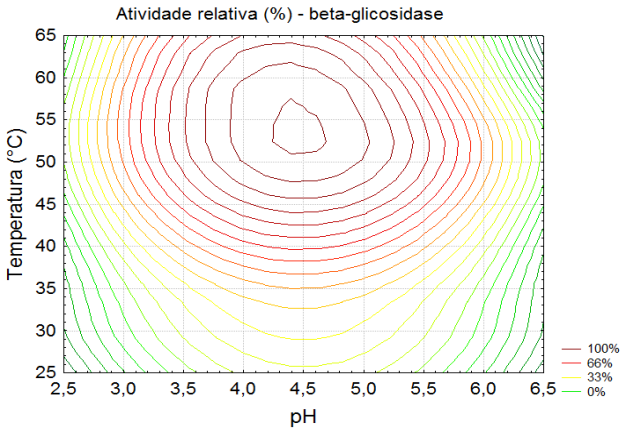


Figura 1. Efeito da temperatura e pH sob a atividade da enzima β-glicosidase produzida por *A. tubingensis* AN1257

Com base nos resultados apresentados na Figura 1, observa-se uma boa aplicabilidade para uso da β-glicosidase sob temperaturas entre 45 e 60°C, e pH em torno de 4,0 a 5,0, com atividade máxima observada à 50°C e pH de 4,5.

Os valores de atividade relativa quanto à estabilidade da β-glicosidase incubadas em diferentes valores de temperatura e pH estão expressos na Tabela 5.

Tabela 1. Estabilidade da enzima β-glicosidase produzida por *A. tubingensis* AN1257 em relação a diferentes valores de temperatura e pH de incubação

pH	T°C	Atividade relativa (%) após 5h	Atividade relativa (%) após 24h
3,0	0	79,60 ± 2,99	73,38 ± 10,45
3,5	0	84,16 ± 9,54	77,64 ± 10,91
4,0	0	89,22 ± 3,24	88,80 ± 6,20
4,5	0	97,48 ± 4,51	92,91 ± 10,75
5,0	0	97,40 ± 8,87	95,67 ± 11,52
5,5	0	94,99 ± 6,49	93,81 ± 10,01
6,0	0	99,41 ± 7,85	93,96 ± 10,35
3,0	30	72,26 ± 3,00	61,34 ± 0,60
3,5	30	81,24 ± 3,38	70,81 ± 6,05
4,0	30	88,94 ± 5,12	76,33 ± 8,01
4,5	30	91,50 ± 3,70	80,73 ± 8,99
5,0	30	102,2 ± 5,22	83,48 ± 10,81
5,5	30	84,80 ± 8,12	83,05 ± 6,73
6,0	30	81,09 ± 5,40	80,18 ± 8,77
3,0	35	67,84 ± 0,37	64,44 ± 4,23
3,5	35	77,96 ± 5,37	68,21 ± 13,15
4,0	35	89,21 ± 4,94	74,09 ± 0,76
4,5	35	88,15 ± 4,10	72,63 ± 9,45
5,0	35	83,44 ± 9,97	69,01 ± 5,44
5,5	35	64,20 ± 0,86	62,37 ± 2,27
6,0	35	68,62 ± 2,20	55,64 ± 28,72
3,0	40	66,77 ± 2,23	64,97 ± 2,27
3,5	40	74,82 ± 4,61	71,90 ± 3,93
4,0	40	73,33 ± 6,79	72,06 ± 1,28
4,5	40	80,67 ± 3,11	74,88 ± 4,99
5,0	40	78,10 ± 4,57	73,45 ± 4,16
5,5	40	76,89 ± 5,58	72,23 ± 5,37
6,0	40	64,70 ± 7,56	60,91 ± 7,03
3,0	45	59,59 ± 4,90	49,35 ± 4,23
3,5	45	67,98 ± 10,81	66,95 ± 4,46
4,0	45	73,93 ± 7,75	69,91 ± 5,46
4,5	45	76,07 ± 6,18	72,00 ± 4,67
5,0	45	75,94 ± 4,65	71,87 ± 6,73
5,5	45	63,84 ± 2,84	60,39 ± 6,18
6,0	45	46,18 ± 1,67	59,60 ± 7,59
3,0	50	46,32 ± 2,11	29,91 ± 2,10
3,5	50	58,22 ± 3,78	50,24 ± 6,31
4,0	50	70,48 ± 4,65	66,59 ± 3,11
4,5	50	72,47 ± 4,37	68,12 ± 4,76
5,0	50	67,53 ± 4,32	60,06 ± 1,17
5,5	50	66,84 ± 5,88	61,53 ± 5,24
6,0	50	43,22 ± 3,35	32,74 ± 2,67
3,0	55	41,16 ± 2,30	29,67 ± 4,04
3,5	55	63,56 ± 4,57	40,62 ± 4,48
4,0	55	66,27 ± 3,73	56,66 ± 4,19
4,5	55	65,59 ± 2,29	59,62 ± 5,86
5,0	55	61,32 ± 3,11	59,47 ± 9,10
5,5	55	66,02 ± 2,29	55,80 ± 4,03
6,0	55	35,30 ± 2,88	25,73 ± 0,34
3,0	60	11,56 ± 0,16	8,63 ± 0,08
3,5	60	12,40 ± 0,16	11,67 ± 3,78
4,0	60	39,76 ± 4,12	21,43 ± 4,27
4,5	60	51,59 ± 8,27	30,68 ± 6,12
5,0	60	36,45 ± 2,53	20,90 ± 4,91
5,5	60	22,66 ± 1,76	12,38 ± 5,37
6,0	60	16,86 ± 0,83	10,09 ± 1,44

Os resultados expressos na Tabela 1 apontam que a referida enzima é estável, mantendo aproximadamente 100% de sua atividade, após o período de incubação de 24 horas à 0°C e pH entre 4,0 e 6,0. Deste modo, observa-se uma boa possibilidade de estocagem do extrato enzimático à baixas temperaturas.

Ainda com base na Tabela 5, observou-se consideráveis valores de atividade residual para β-glicosidase, com valores próximos à 80% de atividade relativa, quando o extrato é incubado entre 30°C e 40°C e com pH entre 4 e 5. Entretanto, estas condições não são adequadas para aplicação da enzima produzida em processos hidrolíticos, tendo em vista a baixa atividade enzimática observada entre 30°C e 40°C, conforme exposto na figura 1. Ao cruzar os dados da Figura 1 e Tabela 1, observa-se que melhor condição para aplicação da enzima β-glicosidase é na temperatura de 50°C com pH de 4,5. Esta condição reúne uma boa estabilidade, após 24 horas de incubação, permanecendo com aproximadamente 70% da atividade inicial de β-glicosidase (Tabela 1) e atividade máxima (Figura 1). Deste modo, a estabilidade um pouco menor à temperatura de 50°C quando comparada com temperaturas menores, como observado na condição de 40°C e pH 4,5, é compensada pelo efeito da temperatura sobre atividade da enzima β-glicosidase, observado à 50°C.

Tendo em vista que a estabilidade frente à temperatura e pH são um dos parâmetros mais importantes a serem investigados quando se estuda uma enzima com aplicação industrial, pode-se inferir que a enzima produzida neste trabalho apresenta boa aplicabilidade em relação aos parâmetros analisados.

4 – Conclusões

A enzima β-glicosidase produzida neste trabalho apresenta uma boa aplicabilidade sobre temperaturas entre 40 e 60°C e pH em torno de 4,0 a 5,0. O extrato enzimático obtido mostrou-se estável sem a adição de nenhum aditivo conservante, mantendo, pelo menos, 70% do valor de atividade de β-glicosidase por 24 horas a 50°C e pH próximo de 4,5. Deste modo, nota-se que a palha de milho trás bons resultados quando em associação com *Aspergillus tubingensis* AN1257 para a produção de β-glicosidase, gerando perspectivas futuras para utilização na produção de bioetanol de 2° geração.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM

6 - Bibliografia

GHOSE, T. K. Measurement of cellulose activities. Pure and Applied Chemistry, **1987**, 59, 257–268.

VIIKARI, L.; VEHMAANPERA, J.; KOIVULA, A. Lignocellulosic ethanol: From science to industry, Biomass and Bioenergy, **2012**, 1-12.

VISSER, E. M.; OLIVEIRA FILHO, D.; MARTINS, M. A.; STEWARD, B. L. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. Biomass and Bioenergy, **2011**, 35, 489-494.

Conversão de glicerol bruto em etanol

Joice Tatiane de Souza Lima (Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis, Bolsista do IFSP, Campus Matão, joice.tatiane@aluno.ifsp.edu.br), Wesley Marcondes de Jesus (Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis, Bolsista do IFSP, Campus Matão, wesleycj@hotmail.com), Lidiane Gaspareto Felippe (lidiane.felippe@ifsp.edu.br), Aristeu G. Tininis (Doutorado Direto em Química pela UNESP, aristeu@ifsp.edu.br), Claudia R. C. S. Tininis (Doutorado em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, sgorlonif@ifsp.edu.br).

Palavras Chave: *resíduo, biodiesel, fermentação.*

1 - Introdução

Segundo os dados da Agência Nacional Petróleo (ANP) no ano de 2018 foram produzidos 5.350.036m^3 de biodiesel (B100), o mercado de biodiesel está em rápida expansão, reduzindo o preço do glicerol com aumento na produção deste subproduto. O glicerol é uma matéria-prima útil para a produção de metabólitos industrialmente utilizáveis. Tem aplicações em várias áreas indústrias: cosmética, pintura automotiva, alimentícia, tabaco, farmacêutica, de papel e celulose, de couro e têxtil (KONG et al., 2016),(SAMUL; LEJA; GRAJEK, 2014)(FARNETTI; CROTTI, 2016).

No metabolismo das leveduras o glicerol é produzido em resposta à diminuição da atividade da água extracelular durante a osmorregulação, e é abundante na natureza por ser componente estrutural dos lipídios. Muitos microrganismos podem naturalmente utilizar o glicerol como única fonte de carbono e produzir energia, podendo ser aplicada na microbiologia industrial, substituindo os carboidratos, sacarose, glicose e o amido (WANG et al., 2001). No entanto, o uso de glicerina bruta, sem purificação, na fermentação é um processo difícil. As impurezas deste material influenciam as vias bioquímicas nas células bacterianas e podem limitar a eficiência da produção de metabólitos, (SEQUINEL, 2013) (SAMUL; LEJA; GRAJEK, 2014).

Com aumento na produção do biodiesel problemas ambientais com descartes incorretos da glicerina residual podem tornar-se um agravante, este trabalho pretende encontrar uma alternativa par produção de álcool via fermentativa e assim melhorar sustentabilidade do biodiesel e estimular sua produção.

2 - Material e Métodos

O glicerol utilizado foi fornecido pela Universidade de Araraquara – UNIARA, os experimentos foram realizados no Instituto Federal de São Paulo – campus Matão.

O meio controle de fermentação foi preparado com referência no trabalho de (VIDAL, 2012), os meios foram composto por reagentes como glicose 18º Brix, fosfato de potássio, água destilada, sulfato de potássio, além extrato de levedura, aminoácido glicina e o HCl para corrigir o pH para 4,5, foram preparados em Erlenmeyer e transferido para Kitassato. Para a fermentação do glicerol apenas substituiu-se a glicose por glicerol bruto, após o preparo foram levados a autoclave (Prismatec), por 15min a 121ºC.

Utilizou-se para inoculação levedura comercial desidratada marca Dona Benta, após inoculação montou-se o sistema airlock e levou-se ao BOD por 48h a 32ºC. Posteriormente os vinhos fermentados foram centrifugados por 10 minutos a 9000 RPM, para retirada do excesso de célula.

E em seguida com auxílio de uma bomba a vácuo (MARCA SOLAB, modelo SL 61), realizou-se um processo de filtração para retirada de uma fase oleosa formada após correção do pH, o sobrenadante foi recolhido em balão de fundo redondo de 1000mL e levado ao destilador para óleos essenciais marca (ACBLABOR CLEVENGER), coluna com junta 24/40 no sistema de condensador de bola, balão de 1L de fundo redondo, junta de tubo conectante adaptadora e saída para termômetro na cabeça da destilação, termômetro, perolas de ebulição, coluna com comprimento 400mm, banho ultratermostático a 7,5ºC, até atingir o volume de 90ml.

Para análise do teor alcoólico das amostras destiladas utilizou-se densímetro digital marca (Rudolph Research Analytical – Density Meter, modelo DDM2911), com o método descrito na norma ABNT 15639, o equipamento foi calibrado conforme as normas de boa prática de laboratório.

3 - Resultados e Discussão

Com o objeto de utilizar glicerol bruto (GB) para produzir álcool por processo fermentativo, utilizando levedura, e tendo como referência o trabalho desenvolvido por VIDAL (2012), foram preparados os meios controle contendo glicose e meio com glicerol bruto com única fonte de carbono. Após destilação e análise das amostras em densímetro digital pode-se verificar na tabela1, que na amostra controle houve a formação de 55,66% de etanol e na amostra obtida da fermentação com a GB o teor de etanol foi de 27,40%.

Reagentes	Meio controle	Meio com glicerol bruto
Extrato de levedura	1,7g/L	1,7g/L
Glicina	2,11g/L	2,11g/L
Fosfato de Potássio	1g/L	1g/L
Sulfato de Potássio	3,63g/L	3,63g/L
Glicose	18° brix	–
Água destila	1L	1L
Glicerol	–	18°brix
% Etanol obtido	55,66 v/v	27,4 v/v

Tabela 1. resultados obtidos por densímetro digital, após destilação dos meios fermentados.

Um grande desafio na fermentação do glicerol bruto (GB) é a obtenção de microrganismos adaptados a componentes inibitórios indesejáveis, como sais e solventes orgânicos presentes no glicerol bruto, (SAMUL; LEJA; GRAJEK, 2014), após resultado obtidos neste trabalho avaliou-se que a levedura comercial marca Dona Benta é tolerante aos fatores determinados.

Após o processo fermentativo é necessária uma centrifugação neste caso específico, este processo teve importância ainda maior para retirada de ácidos graxos livres que se separaram após correção do pH, resultante da não esterificação no processo do biodiesel. Sendo assim verificamos a necessidade de, nas próximas fermentações, realizar um pré tratamento na GB, para retirada dos ácidos graxos livres e outros contaminantes antes da fermentação alcoólica.

Na próxima etapa deste trabalho será quantificado e qualificado por cromatografia a gás o teor de álcoois superiores, outros subprodutos formados na fermentação para verificar parâmetros estabelecidos pela ANP para etanol combustível. Por cromatografia pode-se confirmar ainda a eficiência das condições de fermentação com glicerina bruta para produção de etanol em comparação a produção de etanol utilizando glicose.

4 – Conclusões

Um grande desafio na fermentação do glicerol bruto é a obtenção de microrganismos tolerantes a componentes inibitórios indesejáveis, como sais e solventes orgânicos presentes no glicerol bruto. Neste estudo, utilizou-se levedura comercial desidratada, que mostrou-se ter capacidade de utilizar o glicerol bruto como única fonte de carbono e resistência aos componentes inibitórios. A partir dos resultados obtidos conclui-se que com as condições estabelecidas neste trabalho, é possível utilizar glicerol bruto, resultante do processo da produção de biodiesel, para produzir etanol, embora haja necessidade de melhoria de condições de contorno para buscar um aumento de rendimento.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao Campus Matão, onde o trabalho foi realizado, ao Prof. Mestre Alexandre Cestari, pela colaboração, ao MEC e MCTIC pelo fomento ao projeto e bolsas concedidas.

6 - Bibliografia

FARNETTI, E.; CROTTI, C. Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by iron salts. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 84, p. 1–4, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736716301728>. Acesso em: 3 ago. 2019.

KONG, Pei San et al. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. [s. l.], 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>. Acesso em: 6 ago. 2019.

SAMUL, Dorota; LEJA, Katarzyna; GRAJEK, Włodzimierz. Impurities of crude glycerol and their effect on metabolite production. **Annals of Microbiology**, [s. l.], v. 64, n. 3, p. 891–898, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s13213-013-0767-x>. Acesso em: 22 jul. 2019.

SEQUINEL, R. **Caracterização físico-química da glicerina proveniente de usinas de biodiesel e determinação de metanol residual por CG com amostragem por Headspace estático**. 2013. [s. l.], 2013.

VIDAL, Esteban Espinosa. **SUPERIORES EM Saccharomyces cerevisiae . RECIFE - PE**. 2012. Universidade Federal de Pernambuco, [s. l.], 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/12285>. Acesso em: 7 fev. 2019.

WANG, Zhengxiang et al. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 201–223, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S07349750010006 0X>. Acesso em: 22 jul. 2019.

Utilização da glicerina bruta, oriunda da produção de biodiesel, como potencial matéria-prima para a produção de etanol, com análise da eficiência da fibra de coco, como possível purificador da glicerina bruta

Lucas E. S. Baptista (Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis, Bolsista do IFSP – Campus Matão, l.baptista05@hotmail.com), Alexandre Cestari (Mestrado em Ciências pela Universidade de Franca, alexandre.cestari@ifsp.edu.br), Lidiane G. Felippe (Doutorado em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, lidiane.felippe@ifsp.edu.br), Aristeu G. Tininis (Doutorado em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, aristeu@ifsp.edu.br), Claudia R. C. S. Tininis (Doutorado em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, sgorlonif@ifsp.edu.br).

Palavras Chave: *Renovável, Inovação, Bioproduto.*

1 - Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol, tendo a cana-de-açúcar como sua principal matéria-prima, e biodiesel, produzido da transesterificação de óleo vegetal, residual ou gordura animal. Dessas produções são gerados alguns resíduos, sendo os principais a vinhaça, oriunda da produção de etanol e a glicerina, da produção de biodiesel (MENDES; SERRA, 2012).

Sabendo que para cada litro de biodiesel 10% do volume total é glicerina, gerada pelo processo de transesterificação. Ao realizar a sua retirada a glicerina contém alguns contaminantes como etanol/metanol, resquícios de catalisadores e água, que são liberadas no decorrer da transesterificação, que ocasiona a diminuição do seu grau de pureza (TAM el al., 2013).

Atualmente é obrigatório a utilização de 11% de biodiesel na mistura com o óleo diesel, como a tendência é esse volume crescer ainda mais até chegar aos 100%, se não forem desenvolvidos meios para a utilização da glicerina em seu modo bruto, sem a necessidade de processos de purificação que demandam altos custos, não demorará para que isso se torne um grande problema ambiental pelo acúmulo desse resíduo.

Devido a esses fatores, a glicerina bruta tem se tornado alvo de diversas pesquisas, buscando a sua utilização para a produção de novos produtos. Já existem algumas áreas que a utilizam como fonte de matéria-prima, entretanto, são exigidos altos graus de pureza para o seu uso, como é o caso das indústrias de alimentos, química e farmacêutica (APOLINÁRIO; PEREIRA; FERREIRA, 2012).

Além da glicerina, um outro resíduo tem despertado interesse dos pesquisadores e ambientalistas, devido a seu grande volume gerado.

Nos últimos anos o Brasil se tornou um dos quatro maiores consumidores e produtores de coco verde do mundo, possuindo uma área plantada de aproximadamente 280 mil hectares, sendo capaz de produzir cerca de 1,9 bilhão de unidades de coco (MARTINS, 2014; CAVALCANTE, 2015; NOGUEIRA, 2017). Após o consumo de sua água, o restante do coco é destinado aos lixões e aterros sanitários, proporcionando sérios problemas ambientais, já que para que seja completamente degradado é necessário um período de 8 a 10 anos. Buscando dar uma destinação mais adequada a este resíduo, analisou-se a fibra de coco como potencial agente purificador para a glicerina bruta.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver uma rota tecnológica, na qual seja possível empregar a glicerina bruta, como um substrato para a fermentação alcoólica com *Saccharomyces cerevisiae*, fazendo uso da fibra de coco como agente purificante da glicerina.

2 - Material e Métodos

A utilização da fibra de coco ocorreu da seguinte forma: pesou-se 40g da fibra e introduziu-a em 1L de glicerina bruta em um Erlenmeyer, onde deixou-a submersa por um período de 7 dias. Em seguida, a glicerina foi filtrada através de um funil de Buchner e uma bomba a vácuo. Com o fim desta etapa, nomeou-se a glicerina como GIC (Glicerina Imersa no Coco).

Os meios fermentativos foram preparados em duplicatas da seguinte forma: M1 e M2 - 3,5g de *S. cerevisiae*, 270,67mL de GIC, 730mL de água, pH 4-5 e °Brix 18; M3 e M4 - 3,5g de *S. cerevisiae*, 270,67mL de glicerina bruta, 730mL de água, pH 4-5 e °Brix 18; Meio controle (Branco) - 180g de sacarose, 3,5g de *S. cerevisiae*, 820mL de água, pH 4,76 e °Brix 18,1.

A glicerina utilizada neste experimento foi obtida da planta piloto (miniusina de biodiesel em processo de batelada- 120 L), na Universidade de Araraquara – UNIARA. Para avaliar a composição química do glicerol, foram realizados os ensaios de DQO, Glicerina Livre, Materiais Voláteis, Teor de Água, Teor de Cinzas, Teor de metanol, Na e K (de acordo com as normas vigentes).

Com a preparação dos meios, mediu-se seus respectivos pH e seus °Brix. Todos os meios possuíam pH acima de 8, com isso, realizou-se uma etapa de acidificação, introduzindo HCl aos meios, para que fosse possível que seus pH ficassem em torno de 4-5, já que é uma faixa em que o metabolismo da levedura se adequa mais rapidamente.

A composição dos meios fermentativos foi definida com base em experimentos já realizados, de forma acidental, em trabalho anterior não publicado, evidenciando que uma condição de grande estresse na levedura leva a mesma a utilizar a glicerina como fonte de carbono.

Antes da introdução da levedura, os meios passaram por uma etapa de esterilização, onde foram introduzidos em uma autoclave (Prismatec) e sofreram aquecimento de 120°C durante 15 minutos. Ao término desse processo, a levedura foi introduzida aos meios, assim eles foram armazenados por um período de 3 dias, em um local com temperatura ambiente, luz e sem agitação.

Com o fim deste período, submeteu-se os meios fermentativos a um processo de destilação, para que fosse possível obter-se o álcool desejado. Em seguida, o volume obtido foi submetido a um densímetro digital, marca (Rudolph Research Analytical – Density Meter, modelo DDM2911), com o método descrito na norma ABNT 15639, o equipamento foi calibrado conforme as normas de boa prática de laboratório, para a quantificação do percentual de etanol presente na amostra.

3 - Resultados e Discussão

As análises relativas a composição glicerina utilizada se encontram descritas na tabela 01.

Tabela 1 – Análises da glicerina bruta utilizada para fermentação.

Ensaios	Unidade	Valores
DQO	g L^{-1}	1.961,3
Glicerina Livre	g L^{-1}	114,7
Materiais Voláteis	%	22,7
Teor de Água	%	5,8
Teor de Cinzas	%	3,0
Teor de metanol	%	15,9
Na e K	%	7,0 e 0,02

A glicerina foi utilizada para realizar a fermentação pela *Saccharomyces cerevisiae* objetivando a produção de etanol. Após o período de fermentação, realizou-se a destilação dos meios fermentativos, marcando o seu término quando se obteve 60mL de destilado. Em seguida, os destilados obtidos, passaram por um densímetro automático, onde foi possível quantificar a sua porcentagem de etanol, de acordo com a Tabela 02.

Tabela 2 – Destilação

Meios	Volume (mL)	% etanol
Branco	60	32,7
M1	60	33,5
M2	60	36,8
M3	60	38,3
M4	60	37,2

Devido a temperatura utilizada na destilação ser pouco superior a temperatura de ebulição do etanol, o destilado obtido apresentou coloração, ou seja, não estava totalmente incolor, indicando presença de outras substâncias que não apenas o etanol.

Com o intuito de realizar a retirada dessas substâncias indesejadas e aumentar a pureza do etanol produzido, fez-se uma nova destilação. Desta vez, utilizando-se 40mL do etanol já produzido, e a sua bidestilação ocorreu nas mesmas condições que a primeira, tendo seu término quando se obtivessem 5mL de destilado.

Tabela 3 – Resultados obtidos com a bidestilação

Meios	Volume (mL)	% etanol
Branco	5,0	67,9
M1	5,0	80,1
M2	5,0	78,7
M3	5,0	80,8
M4	5,0	81,1

Com o final das etapas de destilação, podemos observar que os meios contendo glicerina foram superiores ao meio controle, mostrando que a sua utilização como substrato para a fermentação, nessas condições, apresentou resultados bastantes significativos.

Também foi possível avaliar que a utilização da fibra de coco, nessas condições, não apresentou nenhuma influência na fermentação, já que seus resultados não apresentaram diferenças significativas aos meios contendo a glicerina bruta.

4 – Conclusões

Com a realização deste trabalho, foi possível comprovar o potencial do uso da glicerina bruta, como fonte de substrato para a fermentação alcoólica, fazendo-se uso da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, desidrata comercial, para produção de etanol.

Pretende-se futuramente analisar a presença de outras substâncias na glicerina, descobrindo se serão prejudiciais para o rendimento da fermentação e para a qualidade do produto. Bem como analisar o residual de glicerina não consumida na fermentação, e a produção de etanol utilizando a glicerina submetida a alguns pré-tratamentos de limpeza, incluindo outras concentrações da fibra de coco.

5 – Agradecimentos

Ao Campus Matão. Ao MCTIC e ao MEC pelo fomento e bolsas concedidas.

6 - Bibliografia

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. de F.; FERREIRA, J. P. **Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel.** Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

CAVALCANTE, L. V. **A nova geografia da produção de coco no Brasil,** 2015.Diposnivel em: < http://www.enanpege.ggf.br/2015/anais/arquivos/9/262.pdf >. Acessado em 28 de ago. 2019.

MARTINS, C. R.; ALVES, L.; JÚNIOR, J. **Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama,** Embrapa, 2014. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/122994/1/Producao-e-comercializacao-Doc-184.pdf>. Acessado em 28 de ago. 2019.

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V.; **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 13, n. 20, 2012.

NOGUEIRA C. C. **Avaliação do uso de tensoativos nos pré-tratamentos ácido e alcalino diluídos da casca do coco verde e quantificação de água na pós-lavagem,** 2017. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Gradcuação em Engenharia Química.

TAN, H. W., ABDUL AZIZ, A. R., AROUA, M. K. (2013). **Glycerol production and its applications as a raw material.** A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27, 118–127. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004127?via%3Dihub>. Acessado em 03 de jun. 2019.

Complexos Clorados de Antimônio como Catalisadores Alternativos para a Obtenção de Acetais de Glicerol

Felyppe Markus R. S. Altino (UFAL, felyppealtino@gmail.com), Débora Soares da Silva (UFAL, deborasoaresdasilva@hotmail.com), Janaína Heberle Bortoluzzi (janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br), Simoni M. Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com)

Palavras Chave: *biodiesel, glicerol, acetais de glicerol, catálise.*

1 - Introdução

A substituição total ou parcial do diesel mineral por biocombustíveis se tornou um caminho atrativo para redução dos problemas ambientais, políticos e econômicos relacionados ao consumo dos derivados fósseis. Contudo, a crescente produção de biodiesel via transesterificação, utilizando óleos e gorduras vegetais ou animais, contribui para a formação de um volume expressivo de glicerol residual (Xu et al., 2016). Estima-se que o processo de transesterificação possua a maior capacidade produtiva de glicerol para o mercado, no qual 10% em massa do rendimento da reação é devido a geração desse coproduto (Aroua et al., 2016, Kamarudin et al., 2016).

Segundo Hashim et al. (2015) o grande excedente de glicerol bruto (GB) gerado nas biorrefinarias ocasionou a desvalorização do glicerol no mercado (Hashim et al., 2015). No Brasil, no ano de 2017 foram gerados 429 000 L de GB apenas como coproduto do biodiesel, uma quantidade que é estimada ser muito superior à capacidade de consumo das industrias químicas brasileiras. Portanto, encontrar novas aplicações para utilizar o GB é de suma importância para garantir a sustentabilidade econômica no setor dos biocombustíveis (Leitão et al., 2018).

Vários processos alternativos estão sendo prospostos, com destaque para reações de hidrogenólise, eterificação, esterificação, desidratação e a cetalização. Nos últimos anos, a obtenção de acetais de glicerol via esterificação vem atraindo grande interesse devido as propriedades como aditivos para combustíveis que esses derivados possuem (Da Silva et al., 2017). W. Hu et al. (2015) avaliou diversos óxidos metálicos na reação de esterificação do glicerol com ácido acético (Figura 1). Entre os catalisadores estudados, o óxido de Antimônio(V) ($SbCl_5$) apresentou o melhor comportamento nas condições de 120° C, razão molar 1:6 (glicerol/ ácido acético) em 3,5 h, com 96,8% de conversão, com seletividade em 54,2% para diacetina, 33,2% e 12,6% para monoacetina e triacetina, respectivamente. (W. Hu et al., 2015)

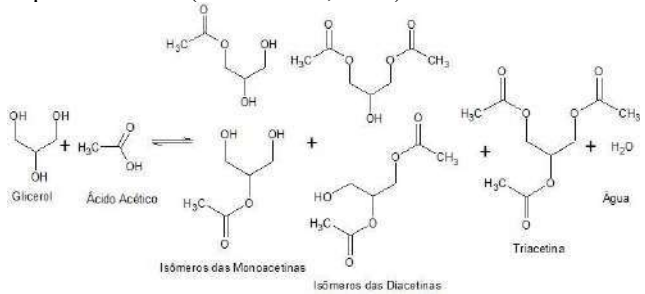


Figura 2: Esquema da esterificação do glicerol com ácido acético (Autor, 2019)

Nesse contexto, o objetivo do trabalho é avaliar comparativamente os complexos clorados de antinômio ($SbCl_3$ e $SbCl_5$) como catalisadores alternativos na esterificação de glicerol com ácido ácetico para obtenção de monoacetina (MA), diacetina (DA) e triacetinas (TA). (Figura 1).

2 - Material e Métodos

Os catalisadores avaliados foram o tricloreto de antimônio ($SbCl_3$) e o pentacloreto de antimônio ($SbCl_5$). O glicerol (> 98%) assim como os catalisadores foram adquiridos da Sigma Aldrich, enquanto o ácido acético foi obtido da Dinâmica (> 98%). Todos os materiais foram usados sem etapas de tratamento.

Os ensaios catalíticos foram mantidos sob temperatura de 80°C, com razão molar de 1:4 (glicerol/ácido acético), 0,166 mmol de catalisador foi de em relação ao sítio metálico e agitação magnética em 3000 rpm.

As caracterizações dos produtos foram realizadas através da técnica de cromatografia a gás (CG), equipamento da Shimadizu GC 2010 equipado com um detector FID, com a coluna (6 m) polar de polietilenoglicol, gás de arraste hidrogênio a 2 $mL.min^{-1}$, rampa de aquecimento 140°C a 155°C em 5°$C.min^{-1}$, atingindo 200°C com taxa de 20°$C.min^{-1}$.

3 - Resultados e Discussão

Devido a reação ser autocatalítica, pois o ácido acético em excesso atua como catalisador, foi necessário realizar os experimentos sem adição de catalisador (branco). Na temperatura 80°C, razão molar 1:4 (glicerol/ácido acético), foram convertidos aproximadamente 20% de glicerol em monoacetinas, em 180 minutos de reação (Figura 1).

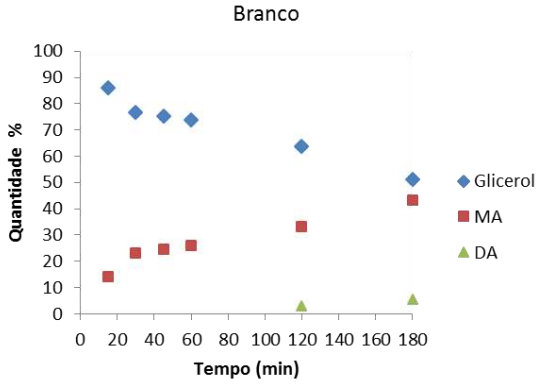


Figura 1. Reação sem catalisador (Branco), a 80°C, Razão molar 1:4 (glicerol/ácido acético).

Para as reações com $SbCl_3$, nos primeiros 15 minutos de reação foram convertidos 69% de glicerol, com seletividade de 51%, 15% e 2% para mono, di e triacetina, respectivamente. Após 120 minutos, foram atingidos 100% de conversão, com 47% de seletividade em diacetina e 38% para monoacetina (Figura 2).

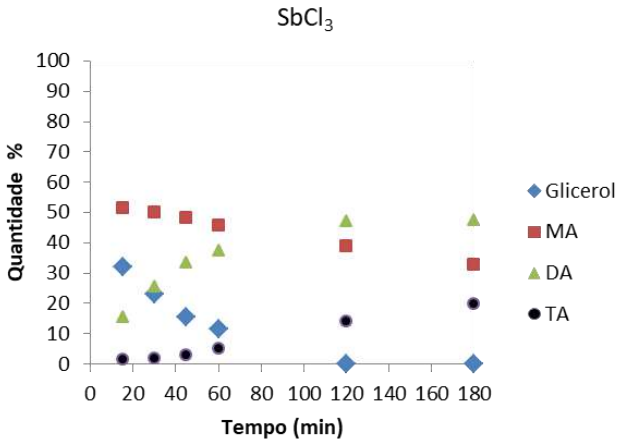


Figura 2. $SbCl_3$, 80°C, Razão molar 1:4 (glicerol/ácido acético).

Os melhores resultados foram obtidos com o $SbCl_5$, convertendo 100% de glicerol em apenas 15 minutos de reação, com seletividade de 52%, 28% e 19% para mono, di e triacetina, respectivamente. Na comparação dos catalisadores clorados, o cloreto de antimônio(V) apresentou maior seletividade para formação de diacetina (43%) e triacetina (34%), em 180 minutos (Figura 3).

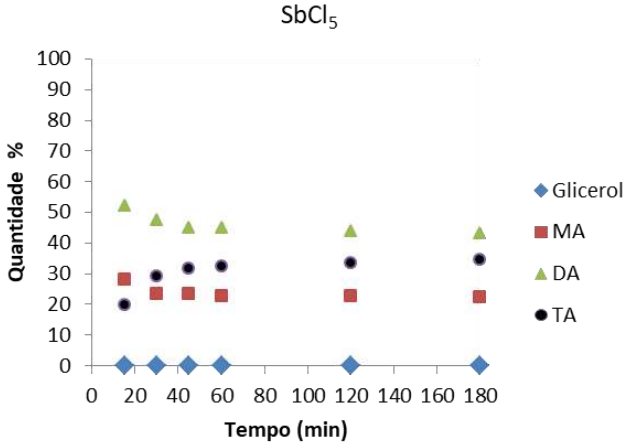


Figura 3. $SbCl_5$, 80°C, Razão molar 1:4 (glicerol/ácido acético).

Na comparação dos resultados obtidos entre os catalisadores e o branco, foram observados diferentes comportamentos, destacando os 100% de conversão de glicerol para as espécies $SbCl_3$, a partir de 120 minutos de reação, e $SbCl_5$ já a partir dos 15 minutos de reação, nas mesmas condições reacionais. Em termos de produtos formados, observa-se que com os catalisadores empregados se observa a formação de MA, DA e TA.

4 – Conclusões

As conversões e rendimentos obtidos com os catalisadores clorados de antimônio foram promissores, em comparação aos resultados obtidos sem adição de catalisador.

A espécie $SbCl_5$ demostrou o melhor comportamento, alcançando 100% de conversão já em 15 minutos de reação. Contudo, são necessários estudos mais detalhados, no qual serão avaliados outros parâmetros reacionais, tais como o emprego de glicerina bruta oriunda do processo de obtenção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

GCAR, UFAL-IQB, PPGQB, INCT Catálise, CNPq, CAPES, FINEP, FAPEAL, BNB, RBTB

6 - Bibliografia

DA SILVA M. J.; RODRIGUES F. A.; JÚLIO A. A. SnF2-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. Chemical Engineering Journal 307 (2017) 828–835

HASHIM N. A.; ARDI M.S.; AROUA M.K. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process:A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 42 (2015) 1164–1173.

KAMARUDIN S.K., ANITHA M., KOFLI N.T. The Potential of Glycerol as a Value-Added Commodity. Chemical Engineering Journal 295 (2016) 119-130.

LEITÃO R. C.; VASCONCELOS E. A. F., VIANA M. B.; VALE M. S.; VIANA Q. M.; MEDERO R. I. D.; PINHEIRO G. C.; FREITAS I. B. F.; DANTAS L. P.; NUNES V.F.; SANTAELLA S. T. Produção de hidrogênio e metano a partir de glicerol oriundo de biodiesel. Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agroindústria Tropical, 2018, ISSN 1679-6543; 180).

NANDA M. R., ZHANG Y., YUAN Z., QIN W. B, GHAZIASKAR H. S., XU C. (Charles). Catalytic Conversion of Glycerol for Sustainable Production of Solketal as a Fuel Additive: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 56 (2016) 1022-1031.

XU J.; HU W., YAN ZHANG, HUANG Y., WANG J., GAO J. Selective Esterfication of Glycerol With Acetic Acid to Diacentin Using Antimony Pentoxide as Reusable Catalyst. Journal Energy Chemistry 24 (2015) 632-636.

Uso de complexos organoestânicos em glicerólise de triacilglicerídeos do óleo de soja

Anderson Selton Silva dos Santos (UFAL, andersonselton@gmail.com), Mônica Araújo da Silva (UFAL, monica_ufal@hotmail.com), Thatiane Veríssimo dos Santos (UFAL, verissimothatiane@gmail.com), Mario Roberto Meneghetti (UFAL, mrm@qui.ufal.br), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com)

Palavras Chave: *glicerólise, organoestânicos, óleo soja.*

1 - Introdução

Nos últimos anos, problemas ambientais e de saúde corroboraram com o aumento na demanda por fontes de energia e de diversos materiais renováveis. Nesse contexto, este trabalho apresenta investigações nas linhas de oleoquímica e gliceroquímica, com vistas a ampliar o uso de triacilgliceróis (TAG), presentes em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e seus derivados, tais como o glicerol (GLI), ampliando desta forma, a possibilidade de aplicação dos produtos no setor industrial (MELERO, J. A *et al.* (2012); FRUSTERI, F. *et al.* (2009)).

2 - Material e Métodos

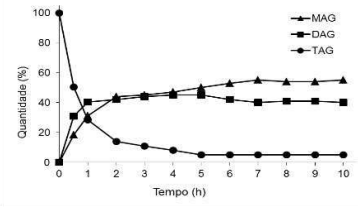
Visando a obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), estudou-se a reação de transesterificação do óleo de soja (TAG) na presença dos complexos óxido dibutil de estanho (DBTO), dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) e o catalisador clássico metóxido de sódio (CH_3ONa). Os experimentos foram realizados em um reator fechado de aço do tipo Parr com agitação mecânica e termopar para medição de temperatura, munido de saída para retirada de amostras. As reações foram realizadas na temperatura de 220 °C, com a razão molar entre o óleo de soja (TAG), o glicerol (GLI) e o catalisador (CAT) DE 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT). O tempo reacional variou de 30 minutos à 10 horas, e durante a reação alíquotas de 2 mL foram retiras, a primeira após 30 minutos e em seguida a cada hora entre o tempo de 1 e 10 horas. Por fim, os produtos foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com metodologia adaptada de Carvalho *et al.* (2012).

3 - Resultados e Discussão

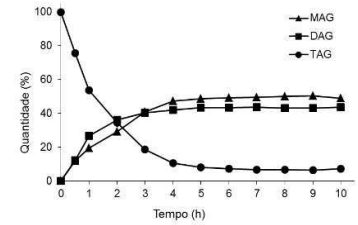
Buscando entender o comportamento cinético e reacional nas reações de glicerólise entre óleo de soja (TAG) com glicerol (GLI) na presença dos catalisadores DBTO e DBTDL se investigou a natureza química dos substituintes ligados ao estanho e como influenciam na cinética da reação. Em contrapartida, realizou-se o experimento também na presença de metóxido de sódio (CH_3ONa), um catalisador clássico empregado largamente em glicerólise na indústria (CORMA, A. *et al.* (2005)). A Figura 1 mostra o consumo de TAG e respectivamente a formação de MAG e DAG.

Como se pode observar na Figura 1, o sistema catalítico utilizando o DBTO apresentou melhor taxa de conversão de TAG, onde se observou por exemplo que em 1 hora de reação a conversão de 70%, com formação de cerca de 27 e 43% para MAG e DAG, respectivamente. As reações na presença do DBTDL e CH_3ONa apresentaram conversão de similar de 47% para também 1 hora reacional. Além disso, pode-se notar que em 4 horas os sistemas apresentam condições de equilíbrio.

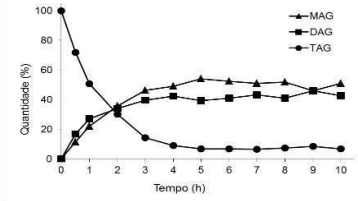
Figura 1: Glicerólise do óleo de soja empregando os catalisadores DBTO (A), DBTDL (B) e CH_3ONa (C).



(A) DBTO



(B) DBTDL



(C) CH_3ONa

Ao analisar os gráficos da Figura 1 é possível observar que o consumo de TAG (conversão %) em função do tempo durante a etapa de controle cinético (de 0 a 4 horas de reação) ocorre de modo exponencial, sendo assim, tratamentos matemáticos foram realizados afim de as constantes aparentes, que são apresentadas na Tabela 1, juntamente com o erro padrão e do valor do R^2.

Tabela 1: Constantes aparentes de velocidade (K_{ap}) de conversão de TAG, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h), erro padrão e R^2.

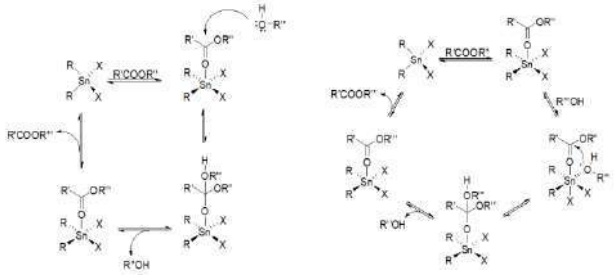
Catalisador	K_{ap} x10 (h^{-1})	Erro padrão	R^2
DBTO	6,761	0,072	0,955
DBTDL	5,096	0,028	0,988
CH3ONa	6,320	0,030	0,991

É importante salientar que as propriedades catalíticas de complexos organoestânicos surgem, principalmente, devido às suas características de ácido de Lewis. Átomos de estanho são capazes de expandir sua

esfera de coordenação em solução, bem como estabelecer permuta associativa de certos ligantes lábeis com outros compostos em solução. Estas características estão relacionadas ao fato de o estanho ser um metal com orbitais 5d vazios, o que permite a expansão da sua coordenação através de interação com, principalmente, oxigênio e nitrogênio que possuem elétrons não ligantes (MENEGHETTI, M.R; MENEGHETTI, S.M.P. (2015)).

São admitidos dois mecanismos, na transesterificação catalisada por compostos organoestânicos(IV), isto é, os mesmos podem atuar puramente como ácidos de Lewis (Figura 2) ou pelo mecanismo de troca/inserção (Figura 3). Em ambos, ocorre a formação do complexo ácido-base de Lewis como resultado de uma sobreposição entre o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) do ácido de Lewis e o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) da base de Lewis (neste caso particular, o oxigênio dos grupos carbonila). (MENEGHETTI, M.R; MENEGHETTI, S.M.P. (2015)).

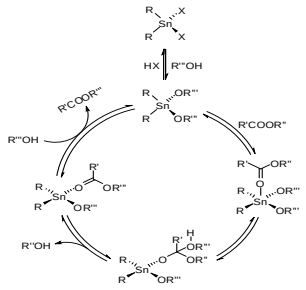
Figura 2: Reações ocorrendo através do mecanismo de ácido de Lewis: A) Ataque nucleofílico intermolecular e B) ataque nucleofílico intramolecular do álcool previamente coordenado no metal.



A B

A Figura 3 apresenta o mecanismo de troca/inserção, que é constituído de três etapas básicas. Inicialmente ocorre a troca associativa do álcool no composto de estanho, posteriormente a coordenação e inserção do grupo carboxílico na ligação Sn-O do alcóxido de estanho e por fim acontece a troca associativa do intermediário com a dissociação do éster do centro metálico (MENEGHETTI, M.R; MENEGHETTI, S.M.P, (2015)).

Figura 3: Ilustração da reação de transesterificação catalítica baseada em organoestânico IV através do mecanismo de troca/inserção.



Portanto, a ordem de reatividade pode ser analisada pela acidez de Lewis do catalisador, sem desconsiderar a influência da compatibilidade do catalisador no meio de reação. É aceito que as atividades catalíticas dos complexos oxo e hidroxil organoestânicos são maiores, uma vez que podem ativar ambos reagentes, os TAG (por coordenação) e GLI (por troca de ligante). Porém deve-se considerar que os derivados de dibutilestanho(IV) devem ser mais solúveis que seus análogos monobutil. Alguns estudos disponíveis na literatura corroboram a ordem de reatividade exibida por essas espécies em reações de transesterificação (JOUSSEAUME, B., *et. al*., (2003)

Outro ponto importante está relacionado ao aumento da acidez de Lewis do centro metálico devido à presença de substituintes oxigenados (OTERA, J., 2004). Finalmente, a presença de substituintes alquil é essencial, para que tais catalisadores apresentem atividade (D.L. AN, *et al*., 2006.

Assim, é possível observar que os complexos organoestânicos estudados apresentaram um bom desempenho nas reações de glicerólise, o que se justifica pelos mecanismo que podem atuar (Figura 2 e 3), quando comparados com o CH_3ONa ambos apresentam atividade similar como pode ser visto na Tabela 1 com a constante aparente de velocidade. Tal resultado demonstra a efetividade dos catalisadores de estanho(IV) empregados nesse estudo, em comparação a um sistema clássico, com a vantagem dos catalisadores a base de metais não apresentarem os inconvenientes que o sistema clássico apresenta. (CORMA, A. *et al*., 2005).

4 – Conclusões

Conforme se pôde observar os catalisadores organoestânicos estudados apresentaram um resultado similar sistema clássico usado com fim comparativo. Com isso, mostrando a relevância dos sistemas catalíticos operando com complexos de Sn(IV) por apresentarem desempenho análogo ao sistema clássico e com a vantagem de não apresentar problemas reacionais como corrosão de equipamentos e formação de produtos indesejáveis por operarem em temperaturas mais brandas.

5 – Agradecimentos

GCAR, FINEP, CAPES, FAPEAL, CNPq, INCT-CATÁLISE.

6 - Bibliografia

CORMA, A.; BEE, S.; HAMID, A.; IBORRA. S.; VELTY, A. Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. Journal of Catalysis 234 (**2005**) 340–347.

D. L. AN, Z. PENG, A. ORITA, A. KURITA, S. MAN-E, K. OHKUBO, X. LI, S. FUKUZUMI, J. OTERA, Chem. Eur. J. (**2006**) 12, 1642 – 1647.

F. FRUSTERI *et al.* Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel/ Applied Catalysis A: General 367 (**2009**) 77–83.

JOUSSEAUME, B., LAPORTE, C., RASCLE, M-C., TOUPANCE, T., Chem. Commun. (**2003**) 1428-1429.

M. S. CARVALHO, M. A. MENDONÇA, D. M. M. PINHO, I. S. RESCKC, P. A. Z. SUAREZ. J. Braz. Chem. Soc., 23 (**2012**) 763-769.

MELERO, J. A *et al*.; 2012. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. Bioresource Technology 103 (**2012**) 142–151.

MENEGHETTI, M.R., e MENEGHETTI, S.M.P., Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. Catal. Sci. Technol (**2015**) 5, 765-771.
OTERA, J., Acc. Chem. Res., 2004, 37, 288-296.

Coproduto do Crambe na ensilagem do capim-elefante aumenta os teores de matéria seca e favorece a fermentação

Cíntia Gonçalves Guimarães (UFVJM, cintiagguimaraes@yahoo.com.br), Caroline Salezzi Bonfá (UFVJM carolsalezzibonfa@yahoo.com.br), Antônio Ricardo Evangelista (UFVJM, evangelistaarg@gmail.com), Amanda Gonçalves Guimarães (UFVJM, amandagguimaraes@yahoo.com.br), Marcos Aurélio Miranda Ferreira (UFVJM, marcaumife2010@hotmail.com), Elizzandra Marta Martins Gandini (UFVJM, elizzandragandini@yahoo.com.br), Marcela Azevedo Magalhães (UFVJM, marcelazootecnia@yahoo.com.br), Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com), Erina Vitório Rodrigues (UnB, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: ácido lático, matéria seca, potencial hidrogeniônico.

1 - Introdução

As forrageiras tropicais apresentam estacionalidade marcante, com distribuição desuniforme da produção ao longo do ano, com sobra de forragem na estação chuvosa e falta na estação seca, gerando um comprometimento de desempenho da produção animal (Ferreira et al., 2014). A adoção de técnicas de conservação de forrageiras que preservem as características nutricionais destas e permitem seu uso em períodos críticos de alimentação se torna extremamente necessário, podendo-se salientar o processo de ensilagem.

Os baixos teores de nutrientes apresentados pelas forrageiras tropicais e os problemas ocasionados durante os processos de fermentação apresentados pelas mesmas, tem levado a vários estudos direcionados ao desenvolvimento e uso de aditivos nos processos de ensilagem destas forrageiras, com intuito de melhorar seus atributos fermentativos e garantir a produção de silagem de qualidade. Os farelos obtidos no processo de produção do biodiesel são promissores na alimentação animal.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos dos diferentes níveis de inclusão do farelo de crambe (coproduto do biodiesel), nos tempos de abertura, em dias, na ensilagem de capim-elefante, sobre os teores de matéria seca, ácido lático e potencial hidrogeniônico (pH).

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Campus JK, Diamantina, Minas Gerais. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições. Os tratamentos foram dispostos em esquema fatorial 3 x 6, sendo três níveis de inclusão do farelo de crambe (0; 10 e 20%, baseados no peso verde da forragem) e seis tempos de abertura dos silos (1; 5; 10; 20; 40 e 60 dias após a ensilagem). A cultivar de capim-elefante (*Pennisetum purpurem* Schum.*)* utilizada foi a cameroom e o farelo de crambe (*Crambe abyssinica* H.) foi obtido pela extração do óleo por solvente.

Após abertura dos silos, as amostras retiradas foram pré-secadas, moídas e acondicionadas em sacos plásticos para avaliações dos teores de matéria seca (MS) (DETMANN et al., 2012). Uma parte do conteúdo de cada silo foi prensada com o auxílio de uma prensa hidráulica para a extração do suco da silagem, determinou-se os valores de pH através de um potenciômetro, para os teores de ácido lático utilizou-se cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC), com o uso da coluna C18 (Fase reversa) da marca Biorad.

Os dados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o programa estatístico Genes (CRUZ, 2013), e quando foram detectados efeitos significativos em relação aos níveis de inclusão e tempos de abertura, aplicou-se a análise de regressão.

3 - Resultados e Discussão

Na tabela 1 são apresentados os dados referentes aos teores de MS e aos valores de pH do capim-elefante e do farelo de crambe e suas respectivas misturas antes da ensilagem.

Tabela 1. Teores de matéria seca (MS) e valores de pH do capim-elefante, farelo de crambe (FC) e das respectivas misturas à ensilagem.

Variáveis	Material antes da ensilagem			
	Capim-elefante	FC	10% de FC	20% de FC
MS (%)	22,00	86,3	26,46	32,66
pH	5,34	-	5,11	4,93

Observou-se comportamento quadrático para os teores de MS em função da interação níveis x tempos das silagens de capim-elefante (Tabela 2).

Tabela 2. Teores de matéria seca (%) das silagens de capim-elefante em função dos níveis de inclusão (NI) do farelo de crambe e dos tempos de abertura dos silos, em dias, após a ensilagem, com as respectivas médias e coeficiente de determinação (R^2).

NI	Tempo de abertura						Média	R^2
(%)	1	5	10	20	40	60		
0	19,3	18,4	18,5	18,9	19	19,7	19,0	0,79
10	23,7	23,4	22,6	23,6	23,4	24,2	23,5	0,73
20	29,9	29,9	30,3	28,6	28,7	30,2	29,6	0,82
Média	24,3	23,9	23,8	23,7	23,7	24,7		

Equações de regressão: $Y_0=18,9 - 2,4x10^{-2}X + 6,0x10^{-4}X^2$; $Y_{10}=23,5 - 2,7x10^{-2}X + 7,0x10^{-4}X^2$; $Y_{20}=30,4 - 0,1X + 1,7x10^{-3}X^2$; coeficiente de variação: 1,5%.

Os teores mínimos estimados de MS das silagens exclusivas de capim-elefante (0% do FC) foram de 18,7% aos 20 dias após a ensilagem, com a adição de 10 e 20% do FC os teores mínimos estimados de MS ocorreram aos 19 e 29 dias, sendo eles de 23,2 e 28,9%, respectivamente. Após

esses períodos mencionados verificou-se elevação dos teores de MS das silagens em todos os níveis de inclusão do FC (Tabela 2).

Ao considerar os níveis de inclusão do FC na ensilagem de capim-elefante, observou-se maiores teores médios de MS nas silagens adicionadas com FC, o que pode inferir que esse coproduto do biodiesel contribuiu para elevação dos teores de MS das silagens de capim-elefante, resultando em incrementos médios de 23,7 e 55,8% no teor de MS, com os níveis de inclusão de 10 e 20% do FC, respectivamente, quando comparados à silagem exclusiva de capim-elefante. Tal fato pode ser atribuído ao alto teor de MS presente no FC, associado ao baixo teor de MS do capim-elefante antes da ensilagem (Tabela 1).

O teor de MS baixo é apontado como uma das grandes limitações para a produção de silagens de qualidade, pois pode acarretar desenvolvimento de microrganismos indesejáveis, prejudicando o processo fermentativo do material ensilado, além de produção excessiva de efluentes, no qual carreiam nutrientes altamente digestíveis, o que reduz o valor nutritivo das silagens (PINHO *et al*., 2008).

Observou-se comportamento quadrático para os teores de ácido lático das silagens de capim-elefante em função da interação níveis x tempos (Tabela 3).

Tabela 3. Teores de ácido lático (% da MS) das silagens de capim-elefante em função dos níveis de inclusão (NI) do farelo de crambe e dos tempos de abertura dos silos, em dias, após a ensilagem, com as respectivas médias e coeficientes de determinação (R^2).

NI	Tempos de abertura						Média	R^2
(%)	1	5	10	20	40	60		
0	2,2	3,6	4	4,9	3,3	4,2	3,7	0,59
10	3,1	3,7	4,7	4,7	4,8	5,1	4,4	0,89
20	3,5	5,0	5,4	6,2	6,7	6,0	5,5	0,96
Média	2,9	4,1	4,7	5,3	4,9	5,1		

Equações de Regressão: $Y_0=2,9 + 8,5x10^{-2}X - 1,1x10^{-3}X^2$; $Y_{10}=3,4 + 8,2x10^{-2}X - 9,0x10^{-4}X^2$; $Y_{20}=3,8 + 0,2X - 2,1x10^{-3}X^2$; Coeficiente de variação: 7,3%.

As silagens exclusivas de capim-elefante apresentaram produção máxima estimada de ácido lático de 4,5% aos 39 dias. Nas silagens adicionadas de 10 e 20% do FC os teores máximos estimados de ácido lático foram encontrados aos 46 e 38 dias com 5,3 e 6,8%, respectivamente A taxa de produção de ácido lático é um fator imprescindível na inibição do crescimento de bactérias indesejáveis e na redução das perdas durante o processo fermentativo.

Verificou-se efeito significativo para os valores de pH das silagens de capim-elefante com comportamento quadrático em função da interação níveis x tempos.

Tabela 4. Valores de pH das silagens de capim-elefante em função dos níveis de inclusão (NI) do farelo de crambe e dos tempos de abertura dos silos, em dias, após a ensilagem, com as respectivas médias e coeficientes de determinação (R^2).

NI	Tempos de abertura						Média	R^2
(%)	1	5	10	20	40	60		
0	5,2	4,3	4,1	3,9	3,9	3,8	4,2	0,85
10	4,7	4,3	4,1	4,2	4,1	4,0	4,2	0,80
20	4,4	4,2	3,9	4,0	3,9	3,8	4,0	0,85
Média	4,8	4,3	4,0	4,0	4,0	3,9		

Equações de regressão: $Y_0=4,9 - 6,0x10^{-2}X + 7,0x10^{-4}X^2$; $Y_{10}=4,5 - 2,3x10^{-2}X + 3,0x10^{-4}X^2$; $Y_{20}=4,3 - 2,1x10^{-2}X + 2,0x10^{-4}X^2$; Coeficiente de variação: 1,6%.

Os valores mínimos estimados de pH das silagens exclusivas de capim-elefante foram de 3,6 aos 43 dias após a ensilagem, e, das silagens com os níveis de inclusão de 10 e 20% do FC os valores mínimos estimados de pH foram de 4,0 e 3,7 aos 38 e 53 dias após a ensilagem, respectivamente (Tabela 4).

Em relação aos tempos de abertura dos silos, observou-se uma rápida queda dos valores médios de pH das silagens de capim-elefante, com posterior estabilização, o que é considerado um fator importante, pois segundo Evangelista *et al*. (2004), para que ocorra o impedimento do desenvolvimento de microrganismos indesejáveis, é necessário que a redução dos valores de pH seja alcançada rapidamente.

Ao considerar os níveis de inclusão do FC, verificou-se que os valores médios de pH foram semelhantes nas silagens exclusivas de capim-elefante e nas silagens adicionadas com 10% do FC (4,2), e, nas silagens com adição de 20% desse coproduto do biodiesel foi obtido menor valor médio de pH (4,0). Esses dados possibilitam salientar que o FC foi efetivo na redução dos valores de pH, particularmente nas silagens adicionadas com 20% do FC, que por sua vez, está diretamente relacionado com a conservação do material ensilado.

4 – Conclusões

O farelo de crambe foi eficiente como aditivo absorvente de umidade nas silagens de capim-elefante, além de favorecer o processo fermentativo dentro dos silos. O maior nível de inclusão (20%) possibilitou as melhores características nas silagens de capim-elefante, segundo os parâmetros avaliados.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES e UFVJM.

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. Genes: a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 35, n. 3, p.271-276, 2013.

DETMANN, E. ; SOUZA, M. A.; VALADARES FILHO, S. C.; QUEIROZ, A. C.; BERCHIELLI, T. T.; SALIBA, E. O. S.; CABRAL, L. S.; PINA, D.S.; LADEIRA, M. M.; AZEVEDO, J. A. G. **Métodos para Análise de Alimentos** - INCT - Ciência Animal. Visconde do Rio Branco: Suprema, 2012. 214p.

EVANGELISTA, A. R.; PERON, A. J.; AMARAL, P. N. C. Forrageiras não convencionais para silagem – mitos e

realidades. *In*: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO ESTRATÉGICO DA PASTAGEM, 2., 2004, Viçosa. **Anais...** Viçosa: UFV, 2004. p.463-507.

FERREIRA, D. J.; ZANINE, A. M.; LANA, R. P.; RIBEIRO, M. D.; Alves, G. R.; Mantovani, H. C. Chemical composition and nutrient degradability in elephant grass silage inoculated with Streptococcus bovisisolated from the rumen. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 1, p.465-474, 2014.

PINHO, B. D.; PIRES, A. J. V.; RIBEIRO, L. S. O.; CARVALHO, G. G. P. Ensilagem de capim-elefante com farelo de mandioca. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 9, n. 4, p.641-645, 2008.

Farelo de crambe na ensilagem do capim-elefante: menores perdas fermentativas e maior qualidade das silagens produzidas

Cíntia Gonçalves Guimarães (UFVJM, cintiagguimaraes@yahoo.com.br), Caroline Salezzi Bonfá (UFVJM carolsalezzibonfa@yahoo.com.br), Antônio Ricardo Evangelista (UFVJM, evangelistaarg@gmail.com), Marcos Aurélio Miranda Ferreira (UFVJM, marcaumife2010@hotmail.com), Amanda Gonçalves Guimarães (UFVJM, amandagguimaraes@yahoo.com.br), Elizzandra Marta Martins Gandini (UFVJM, elizzandragandini@yahoo.com.br); Marcela Azevedo Magalhães (UFVJM, marcelazootecnia@yahoo.com.br), Erina Vitório Rodrigues (UnB, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: efluentes, gases e recuperação da matéria seca.

1 - Introdução

A cultura do crambe é promissora para produção de biodiesel, com potencial de aproximadamente 450 kg de óleo/ha (PITOL *et al*., 2010), apresenta como vantagem a precocidade e rusticidade de produção. Contudo, há geração de coproduto durante a cadeia de produção do biodiesel, conhecido como farelo de crambe (FC), no qual podem ser utilizados como aditivos na ensilagem visando à melhoria da qualidade nutricional e redução de umidade.

A ensilagem de capins sem uso de aditivos está propícia a significativas perdas por efluentes, no qual carreiam grandes quantidades de compostos orgânicos, reduzindo assim o valor nutritivo das silagens (ANDRADE *et al*., 2012). O capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) é bastante indicado para produção de silagem, por possuir excelente potencial produtivo por área cultivada, boa aceitabilidade pelos animais, além de apresentar resistência a condições climáticas adversas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da inclusão do FC, na ensilagem de capim-elefante, em diferentes níveis de inclusão e tempos de abertura, sobre as perdas por efluentes, por gases e índice de recuperação de matéria seca das silagens**.**

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Campus JK, Diamantina, Minas Gerais. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições. Os tratamentos foram dispostos em esquema fatorial 3 x 6, sendo três níveis de inclusão do FC (0; 10 e 20%, baseados no peso verde da forragem) e seis tempos de abertura dos silos (1; 5; 10; 20; 40 e 60 dias após a ensilagem). A cultivar de capim-elefante (*Pennisetum purpurem* Schum.*)* utilizada foi a cameroom e o FC (*Crambe abyssinica* H.) (coproduto do biodiesel) foi obtido pela extração do óleo por solvente.

As perdas de matéria seca sob as formas de gases e de efluentes foram quantificadas por diferença entre pesagens efetuadas na ensilagem e na abertura dos silos. O índice de recuperação de matéria seca é uma forma utilizada para estimar as perdas no processo de ensilagem na forma de perdas totais de MS (JOBIM *et al*., 2007).

Os dados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o programa estatístico Genes (CRUZ, 2013), e quando foram detectados efeitos significativos em relação aos níveis de inclusão e tempos de abertura, aplicou-se a análise de regressão.

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 1, são apresentados os dados referentes à matéria seca do capim-elefante e do FC e suas respectivas misturas antes da ensilagem.

Tabela 1. Matéria Seca (MS) do capim-elefante, do farelo de crambe e das respectivas misturas antes da ensilagem.

Material antes da ensilagem	MS
Capim-elefante (C)	22,00
Farelo de Crambe (FC)	86,25
10% FC + 90% C	27,46
20% FC + 80% C	32,66

Comportamento linear crescente foi observado em função da interação níveis x tempos para as perdas por efluentes das silagens de capim-elefante (Tabela 2).

Tabela 2. Perdas por efluentes (kg/ton de matéria verde) das silagens de capim-elefante em função dos níveis de inclusão (NI) do farelo de crambe e dos tempos de abertura dos silos, em dias, após a ensilagem, com as respectivas médias e coeficiente determinação (R^2).

NI	Tempos de abertura						Média	R^2
(%)	1	5	10	20	40	60		
0	25,8	49,8	57,6	66,1	66,7	89,3	59,2	0,89
10	5,9	15,9	16,3	24,1	32,8	42	22,8	0,97
20	2,0	2,5	3,5	4,9	7,4	9,4	5,0	0,99
Média	11,2	22,7	25,8	31,7	35,6	46,9		

Equações de regressão: Y_0=40,8 + 0,8X; Y_{10}=10,3 + 0,6X; Y_{20}=2,1 + 0,1X; Coeficiente de variação: 6,7%.

Ao considerar os níveis de inclusão do FC, verificou-se que os valores médios das perdas por efluentes reduziram à medida que se adicionou o FC (Tabela 2). Os decréscimos representaram 61,5 e 91,6% com a adição de 10 e 20% do FC, respectivamente, comparadas às perdas por efluentes obtidas nas silagens exclusivas de capim-elefante.

Ao considerar os tempos de abertura dos silos, observou-se que à medida que ocorreram os processos fermentativos, houve aumento dos valores médios das

perdas por efluentes das silagens de capim-elefante (Tabela 2). Andrade *et al*. (2012) também observaram maior perda por efluentes no último tempo de abertura estudado, em silagens de capim-elefante.

Segundo LOURES *et al*. (2005), as silagens com menores teores de MS apresentam maiores perdas por efluentes, que foi observado no presente trabalho. Dessa forma, observou-se que o FC utilizado na ensilagem de capim-elefante possui elevado potencial como aditivo absorvente de umidade, em virtude do aumento dos teores de MS, que esteve diretamente relacionado com a menor produção de efluentes, o que pode está associado com maior favorecimento de fermentações desejáveis.

Observou-se comportamento quadrático em função da interação níveis x tempos para as perdas por gases das silagens de capim-elefante. As silagens exclusivas de capim-elefante, adicionadas de 10 e 20% do FC, apresentaram perdas máximas estimadas por gases de 15,0; 13,5 e 10,3% aos 17; 28 e 34 dias, respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3 - Perdas por gases (% da MS) das silagens de capim-elefante em função dos níveis de inclusão (NI) do farelo de crambe e dos tempos de abertura dos silos, em dias, após a ensilagem, com as respectivas médias e coeficiente de determinação (R^2).

NI	Tempos de abertura						Média	R^2
(%)	1	5	10	20	40	60		
0	12	16,8	15,3	14,3	14,3	11,3	14	0,70
10	9,9	11,8	13,2	13,4	11,6	9,6	11,6	0,87
20	7,0	8,5	8,3	9,5	10,3	8,5	8,7	0,95
Média	9,6	12,4	12,3	12,4	12,1	9,8		

Equações de regressão: $Y_0=13,8 + 0,1X - 2,9x10^{-3}X^2$; $Y_{10} = Y_{10}=10,7 + 0,2X - 3,6x10^{-3}X^2$; $Y_{20}=Y_{20}=6,9 + 0,2X - 2,9x10^{-3}X^2$; Coeficiente de variação: 7,7%.

Verificou-se comportamento quadrático em função da interação níveis x tempos das silagens de capim-elefante para o índice de recuperação de matéria seca (Tabela 4). No qual teve menor valor observado aos 10 dias com 79,0% das silagens exclusivas de capim-elefante, e, as silagens com adição de 10 e 20 % do FC, o menor índice de recuperação de matéria seca observado foi de 81,1 e 91,0%, respectivamente, ambas aos 10 dias após a ensilagem (Tabela 4).

Tabela 4. Índice de recuperação de matéria seca (%) das silagens de capim-elefante em função dos níveis de inclusão (NI) do farelo de crambe e dos tempos de abertura dos silos, em dias, após a ensilagem, com as respectivas médias e coeficientes de determinação (R^2).

NI	Tempos de abertura						Média	R^2
(%)	1	5	10	20	40	60		
0	85,5	79,6	79,0	80,1	79,3	81,5	80,8	0,68
10	88,1	83,6	81,1	84,0	83,1	84,3	84,0	0,60
20	91,4	92,6	91,0	92,8	93,2	94,0	92,5	0,84
Média	88,3	85,3	83,7	85,6	85,2	86,6		

Equações de regressão: $Y_0=83,2 - 0,3X + 4,5x10^{-3}X^2$; $Y_{10}=85,9 - 0,2X + 3,4x10^{-3}X^2$; $Y_{20}=91,5 + 4,5x10^{-2}X - 6,9x10^{-3}X^2$; Coeficiente de variação: 1,5%.

De acordo com Pacheco *et al*. (2014), a taxa de recuperação da matéria seca é altamente afetada pelas perdas por produção de efluentes e por gases das silagens de capim-elefante, sendo o cálculo determinado em função dessas duas variáveis, ou seja, naqueles tratamentos onde ocorreram maiores perdas por gases e por efluentes, o índice de recuperação de matéria seca é menor. A silagem originada com o maior teor de MS tende a resultar em elevação do índice de recuperação de matéria seca, resultado que foi observado no presente trabalho, justificando a utilização do FC.

4 – Conclusões

As perdas por gases e por efluentes foram reduzidas e o índice de recuperação de matéria seca das silagens de capim-elefante foi aumentado com a inclusão do farelo de crambe. O maior nível de inclusão (20%) do farelo de crambe promoveu as melhores características nas silagens de capim-elefante.

5 – Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, pelo apoio para a realização deste trabalho.

6 - Bibliografia

ANDRADE, P. A.; QUADROS, D. G. de; BEZERRA, A. R. G.; ALMEIDA, J. A. R.; SILVA, P. H. S.; ARAÚJO, J. A. M. Aspectos qualitativos da silagem de capim-elefante com fubá de milho e casca de soja. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 3, p.1209-1218, 2012.

CRUZ, C. D. Genes: a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 35, n. 3, p.271-276, 2013.

JOBIM, C. C.; NUSSIO, L. G.; REIS, R. A.; SCHIMIDT, R. Avanços metodológicos na avaliação da qualidade da forragem conservada. **Revista Brasileira de Zootecnia,** v. 36, suplemento especial, p.101-119, 2007.

LOURES, D. R. S.; NUSSIO, L. G.; PAZIANI, S. de F.; PEDROSO, A. de F.; MARI, L. J.; RIBEIRO, J. L.; ZOPOLLATTO, M.; SCHMIDT, P.; JUNQUEIRA, M. C.; PACKER, I. U.; CAMPOS, F. P. de.. Composição bromatologica e produção de efluente de silagens de capim-tanzania sob efeitos do emurchecimento, do tamanho de partícula e do uso de aditivos biológicos. **Revista Brasileira de Zootecnia,** v. 34, n. 3, p.726-735, 2005.

PACHECO, W. F.; CARNEIRO, M. S. de S.; PINTO, A. P.; EDVAN, R. L.; ARRUDA, P. C. L. de; CARMO, A. B. R. do. Perdas fermentativas de silagens de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* schum.) com níveis crescentes de feno de gliricídia (*Gliricidia sepium*). **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 8, n. 3, p.155-162, 2014.

PITOL, C.; BROCH, D. L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e produção**: crambe 2010. Maracaju: Fundação MS para Pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuária, 2010. 60p.

Silagens de cana-de-açúcar adicionadas de farelo de crambe

Caroline Salezzi Bonfá (UFVJM, carolsalezzibonfa@yahoo.com.br); Cíntia Gonçalves Guimarães (UFVJM, cintiagguimaraes@yahoo.com.br), Antônio Ricardo Evangelista (UFVJM, evangelistaarg@gmail.com), Marcela Azevedo Magalhães (UFVJM, marcelazootecnia@yahoo.com.br), Elizzandra Marta Martins Gandini (UFVJM, elizzandragandini@yahoo.com.br), Marcos Aurélio Miranda Ferreira (UFVJM, marcaumife2010@hotmail.com), Amanda Gonçalves Guimarães (UFVJM, amandagguimaraes@yahoo.com.br), Erina Vitório Rodrigues (UnB, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *biodiesel, coproduto, ensilagem*

1 - Introdução

A valorização do cultivo da cana-de-açúcar é crescente em todo Brasil, e visa, especialmente, a produção de biocombustíveis. Outro importante uso da planta tem sido destacado: a produção de forragem para a alimentação de ruminantes (VOLTOLINI *et al*., 2012), e a ensilagem da cana-de-açúcar é uma alternativa frente à escassez de forragem em períodos secos do ano, em que alia-se maior eficiência de emprego de tratos culturais para obter alta produtividade e longevidade dos canaviais (QUEIROZ *et al*., 2015). Entretanto, a cana-de-açúcar contém altos teores de sacarose e grande população de fungos leveduriformes (leveduras), o que provoca intensa fermentação etanólica nas silagens, resultando em perdas de matéria seca, alto teor de etanol e prejuízo ao desempenho dos animais (SCHMIDT *et al*., 2014). Isso acontece porque os açúcares são fermentados ativamente pelas leveduras, mesmo em baixos valores de pH, produzindo o etanol como um de seus principais produtos finais (McDONALD *et al*., 1991).

Neste contexto, diversos coprodutos gerados com a produção de biodiesel apresentam potencial para serem utilizados como aditivos na ensilagem da cana-de-açúcar, e podem ser utilizados para melhorar as características nutricionais e fermentativas do material ensilado, favorecendo o desenvolvimento de microrganismos desejáveis e a redução da produção de etanol nas silagens (BONFÁ *et al*., 2018)

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da inclusão do farelo de crambe na ensilagem da cana-de-açúcar, em diferentes níveis de inclusão e tempos de abertura, sobre a produção de etanol e a população de fungos leveduriformes (leveduras) nas silagens.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Campus JK, Diamantina, Minas Gerais. As análises foram realizadas no Laboratório de Microbiologia e de Bioprocessos, pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Foram estudados diferentes níveis de inclusão (NI) do coproduto proveniente da produção de biocombustíveis, o farelo de crambe, na ensilagem da cana-de-açúcar, nas seguintes proporções (NI): 0, 3, 10, 17 e 20%, em relação à matéria seca da cana-de-açúcar, e as silagens foram avaliadas em diferentes tempos de abertura (TA) dos silos (0, 3, 7, 12, 24, 36, 41 e 60 dias após a ensilagem). A variedade de cana-de-açúcar utilizada foi a RB867515, e a cultura foi colhida quando apresentava 12 meses de desenvolvimento. O crambe foi processado para a extração do óleo, visando a produção de biodiesel, e o resíduo (coproduto) foi utilizado como aditivo na ensilagem da cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar foi picada em ensiladora estacionária, e adicionou-se o farelo de crambe nas proporções supracitadas. O material foi ensilado em silos laboratoriais de tubos de PVC de 100 mm de diâmetro e 450 mm de comprimento. Realizou-se a compactação obtendo-se massa específica média de 600 kg m^{-3} de peso verde da forragem, e vedou-se os silos utilizando tampa de PVC provida de válvula tipo Bunsen. Os silos foram acondicionados em local com área coberta e temperatura ambiente. Após a abertura dos silos, parte do material foi prensado, e o suco das silagens foi destinado para as análises de produção de etanol (ISARANKURA-NA-AYUDHYA *et al*., 2007) e quantificação populacional de fungos leveduriformes (KUNG JR; STOKES, 2001).

Para a análise estatística, os tratamentos foram avaliados através da metodologia de superfície de resposta, utilizando o Software *Statistica 7.0*, em que os fatores independentes foram os níveis de inclusão (NI) do farelo de crambe e os diferentes tempos de abertura (TA) dos silos, em dias. As variáveis em estudo (produção de etanol e quantificação populacional de fungos leveduriformes) foram os fatores dependentes.

3 - Resultados e Discussão

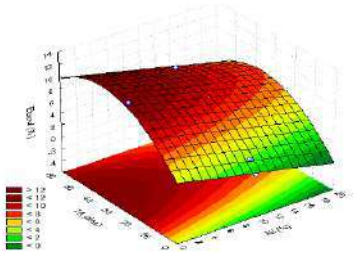
As silagens exclusivas de cana-de-açúcar apresentaram os maiores teores de etanol (ET) dentre todos os tratamentos avaliados, com a concentração de 4,08% de ET no primeiro dia de abertura (TA = 0) e atingindo a concentração máxima desta produção aos 38 dias de armazenamento do material, com concentração de 12,54%. Após o 39º TA, a produção de ET se tornou menos intensa e, aos 60 dias de armazenamento do material, as silagens continham 9,66% de ET, conforme pode ser verificado na equação ajustada:

$$\%ET = 4{,}09 - 0{,}28 \cdot NI + 0{,}45 \cdot TA - (59 \cdot 10^{-4}) \cdot TA^2$$

As leveduras, além de produzir o etanol, podem consumi-lo para suprir as necessidades de seu próprio metabolismo. Provavelmente, a redução nas concentrações de etanol pode ser justificada pela população de leveduras encontradas no material, o que será discutido e associado mais adiante. Com a inclusão de 3 e 10% do FC, as silagens apresentaram 3,25 e 1,31% de ET no primeiro dia de abertura dos silos (TA = 0). Aos 38 dias de armazenamento do material, a produção de ET atingiu a concentração máxima, de 11,72 e 9,77%. A partir do TA = 39, as concentrações de ET começaram a reduzir, alcançando teores de 8,82 e 6,88% (TA = 60), respectivamente. O mesmo comportamento foi

observado para os NI de 17 e 20%, porém, no TA = 0, não foi detectado a produção de etanol nas silagens com essas proporções do FC. Estes resultados podem ser visualizados no Gráfico de Superfície de Resposta abaixo (Gráfico 1). Em função da metodologia estatística utilizada, houve a projeção dos dados observados para obter a superfície de resposta, em que os mesmos foram projetados com valores negativos, todavia, estes se referem à ausência de etanol nas silagens avaliadas.

Gráfico 1: Superfície de resposta da variável "teor de etanol" (%ET), em função dos níveis de inclusão do farelo de crambe, avaliados durante 60 dias

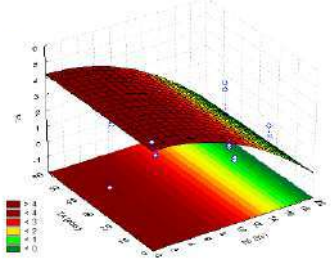


Em relação à população de fungos leveduriformes (FL) (leveduras), observou-se que o maior número de colônias de FL foi encontrado nas silagens exclusivas de cana-de-açúcar, que apresentaram 4,23 log ufc/g de silagem. Com os NI de 3, 10 e 17%, o número de colônias reduziu para 4,13, 3,07 e 0,86 log ufc/g de silagem, respectivamente. Com o NI de 20% de FC, não houve o crescimento de FL nas silagens, conforme evidenciado pela seguinte equação ajustada: $FL = 4{,}23\text{-}0{,}01 \cdot NI^2$

Os resultados obtidos evidenciam que a inclusão do FC na ensilagem de cana-de-açúcar desfavoreceu o desenvolvimento das leveduras (Gráfico 1), visto que as silagens exclusivas de cana-de-açúcar estimulam intensamente a atividade dos FL que, em meio anaeróbico, convertem açúcares a etanol, dióxido de carbono e água, causando reduções de até 70% no teor de carboidratos solúveis, aumento dos componentes da parede celular e perdas de matéria seca (PEDROSO *et al*., 2005). Os resultados obtidos com a contagem de colônias de FL corroboram com a produção de etanol, pois tanto o número de colônias quanto a produção de etanol foram reduzidas com a inclusão de níveis crescentes de farelo de crambe à ensilagem da cana-de-açúcar.

Os resultados obtidos da quantificação de colônias dos fungos leveduriformes podem ser visualizados no Gráfico de Superfície de Resposta abaixo (Gráfico 2).

Gráfico 2: Superfície de resposta da variável "fungos leveduriformes" (FL), representado por log UFC/g de silagem, em função dos níveis de inclusão do farelo de crambe, avaliados durante 60 dias



Em função da metodologia estatística utilizada, houve a projeção dos dados observados para obter a superfície de resposta, em que os mesmos foram projetados com valores negativos, todavia, estes referem-se à ausência de colônias de fungos leveduriformes nas silagens avaliadas.

4 – Conclusões

O farelo de crambe, por ser considerado um coproduto absorvente de umidade, apresenta potencial para ser utilizado como aditivo na ensilagem da cana-de-açúcar, visto que favoreceu o processo fermentativo da cana ensilada, resultando em menores perdas pela produção de etanol e, consequentemente, maior qualidade nutricional das silagens produzidas.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFVJM

6 - Bibliografia

BONFÁ, C. S.; GUIMARÃES, C. G.; EVANGELISTA, A. R.; SANTOS, A. S. dos; PANTOJA, L. de A.; CASTRO, G. H. de F. Evaluation of sugarcane silages added with macaúba cake. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, v. 40, e37571, 2018;

ISARANKURA-NA-AYUDHYA, C.; PANPUMTHONG, P.; TANGKOSAKUL, T. *et al*. Shedding light on the role of Vitreoscilla hemoglobin on cellular catabolic regulation by proteomic analysis. **Int J Biol Sci**.;4:71–80; 2007;

KUNG Jr., L.; STOKES, M. R. Analyzing silages for fermentation and products. 2001. Disponível em: <http://www.ag.udel.edu/departmentes/anfs/staff/kung/extension>. Acesso em Maio de 2015;

McDONALD, P.; HENDERSON, A. R.; HERON, S. J. E. **The biochemistry of silage**. 2nd ed. Marlow: Chalcomb, 340 p. 1991;

PEDROSO, A. F.; NUSSIO, L. G.; PAZIANI, S. F.; LOURES, D. R. S.; IGARASI, M. S.; COELHO, R. M.; PACKER, J. H.; GOMES, L. H. Fermentation and epiphytic microflora dynamics in sugar cane silage. **Scientia Agricola**, v.62, p.427-432, 2005;

QUEIROZ, M. A. A.; SILVA, J. G.; GALATI, R. L.; OLIVEIRA, A. F. M. Características fermentativas e bromatológicas de silagens de cana-de-açúcar com taboa. **Revista Ciência Rural [online].**Vol.45,n.1,p.136-141. 2015.ISSN:1678-4596. http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20140164. 2015;

SCHMIDT, P.; NUSSIO, L. G.; QUEIROZ, O. C. M.; SANTOS, M. C.; ZOPOLATTO, M.; TOLEDO FILHO, S. G. de; DANIEL, J. L. P. Effects of *Lactobacillus buchneri* on the nutritive value of sugarcane silage for finishing beef bulls. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.43, p.8-13, 2014;

VOLTOLINI, T.V.; SILVA, J.G.; SILVA, W.E.L.; NASCIMENTO, J.M.L.; QUEIROZ, M.A.A.; OLIVEIRA, A.R. Valor nutritivo de cultivares de cana-de-açúcar sob irrigação. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v.13, p.894-901, 2012.

Produção de etanol e população de leveduras em silagens de cana-de-açúcar adicionadas de torta de macaúba

Caroline Salezzi Bonfá (UFVJM, carolsalezzibonfa@yahoo.com.br), Cíntia Gonçalves Guimarães (UFVJM, cintiagguimaraes@yahoo.com.br), Antônio Ricardo Evangelista (UFVJM, evangelistaarg@gmail.com), Marcela Azevedo Magalhães (UFVJM, marcelazootecnia@yahoo.com.br), Elizzandra Marta Martins Gandini (UFVJM, elizzandragandini@yahoo.com.br), Marcos Aurélio Miranda Ferreira (UFVJM, marcaumife2010@hotmail.com); Amanda Gonçalves Guimarães (UFVJM, amandagguimaraes@yahoo.com.br), Erina Vitório Rodrigues (UnB, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *biodiesel, silagem, torta de macaúba*

1 - Introdução

A cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) é uma das principais culturas agrícolas da economia brasileira, e apresenta grande importância para o agronegócio no país (CONAB, 2019). Entretanto, a cultura demanda mão de obra diária para cortes, despalha, transporte e picagem, além de determinar restrições operacionais quando se pretende suplementar os animais, o que pode ser contornado pelo uso da técnica de ensilagem (Lopes e Evangelista, 2010). Todavia, a ensilagem de cana-de-açúcar exclusiva apresenta alguns entraves, como a considerável concentração de etanol, que é produzida no processo fermentativo principalmente pelos fungos leveduriformes, tendo em vista o alto teor de sacarose da cana, que facilmente é convertida a álcool (Schmidt et al., 2007). Porém, a composição química e o valor nutritivo das silagens podem ser modificados por meio do uso de aditivos à forrageira no momento da ensilagem, que visa reduzir perdas durante o processo fermentativo e obter silagens de melhor qualidade.

Para a produção do biodiesel são gerados grandes quantidades de resíduos sólidos que devem ser aproveitados, de forma que toda a cadeia de produção do biodiesel seja sustentável e economicamente viável. Diversas formas de aproveitamento desses resíduos têm sido utilizadas, como a adubação orgânica, a geração de energia e a alimentação animal, para diminuir o impacto ambiental que poderiam causar, caso fossem descartados diretamente no meio ambiente, além de agregar valor econômico à cadeia de produção do biodiesel (Mota e Pestana, 2011).

Neste contexto, diversos coprodutos gerados com a produção de biodiesel, como as tortas e os farelos, apresentam potencial para serem incluídos na ensilagem de forrageiras, e podem ser utilizados para melhorar as características nutricionais e fermentativas do material ensilado (Bonfá et al., 2018).

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da inclusão da torta de macaúba (TM) na ensilagem da cana-de-açúcar, em diferentes níveis de inclusão e tempos de abertura, sobre a produção de etanol (ET) e a população de fungos leveduriformes (leveduras) (FL) nas silagens.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Campus JK, Diamantina, Minas Gerais. As análises foram realizadas no Laboratório de Microbiologia e de Bioprocessos, pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Foram estudados diferentes níveis de inclusão (NI) do coproduto proveniente da produção de biocombustíveis, a torta de macaúba, na ensilagem da cana-de-açúcar, nas seguintes proporções (NI): 0, 3, 10, 17 e 20%, em relação à matéria seca (MS) da cana-de-açúcar, e as silagens foram avaliadas em diferentes tempos de abertura (TA) dos silos (0, 3, 7, 12, 24, 36, 41 e 60 dias após a ensilagem). A variedade de cana-de-açúcar utilizada foi a RB867515, e a cultura foi colhida quando apresentava 12 meses de desenvolvimento. A macaúba foi processada para a extração do óleo, visando a produção de biodiesel, e o resíduo (coproduto) foi utilizado como aditivo na ensilagem da cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar apresentou 25,10% de MS à ensilagem e a TM continha 84,79%.

A cana-de-açúcar foi picada em ensiladora estacionária, e adicionou-se a TM nas proporções supracitadas. O material foi ensilado em silos laboratoriais de tubos de PVC de 100 mm de diâmetro e 450 mm de comprimento. Realizou-se a compactação obtendo-se massa específica média de 600 kg m^{-3} de peso verde da forragem, e vedou-se os silos utilizando tampa de PVC provida de válvula tipo Bunsen. Os silos foram acondicionados em local com área coberta e temperatura ambiente. Após a abertura dos silos, parte do material foi prensado, e o suco das silagens foi destinado para as análises de produção de etanol (Isarankura-Na-Ayudhya et al., 2007) e quantificação populacional de FL (KUNG JR; STOKES, 2001).

Para a análise estatística, os tratamentos foram avaliados através da metodologia de superfície de resposta, utilizando o Software *Statistica 7.0*, em que os fatores independentes foram os NI da TM e os TA dos silos, em dias.

3 - Resultados e Discussão

As silagens exclusivas de cana-de-açúcar apresentaram teor ET, no primeiro TA, em dias, (TA=0), de 4,38% e, após 60 dias de armazenamento do material (TA=60), os teores aumentaram para 15%. Todavia, com a inclusão da torta de macaúba (TM) na ensilagem da cana-de-açúcar, verificou-se que os teores de ET foram menores, conforme evidenciado pela equação ajustada:

$$\%ET=4,39-0,74\cdot NI+0,03\cdot NI^2+0,18\cdot TA$$

Nas silagens com 3, 10, 17 e 20% de inclusão da TM, os teores de etanol passaram de 2,46, 0,33, 1,50 e 3,01% (TA = 0) para 13,06, 10,93, 12,10 e 13,61% (TA = 60), respectivamente. Apesar de discretas, as reduções nos teores de etanol foram significativas (P<0,05), e podem ser

justificadas pelo tipo de material adicionado à cana-de-açúcar no momento da ensilagem, visto que a torta de macaúba é um material absorvente de umidade, o que favoreceu o processo fermentativo, contribuindo para determinar a microflora do material ensilado, através de menores contagens de microrganismos indesejáveis para a produção de silagens de qualidade, que será discutido adiante e pode ser mais detalhado nos trabalhos de Bonfá et al. (2018) e Guimarães et al. (2018).

Portanto, o uso da TM na ensilagem da cana-de-açúcar contribuiu para reduzir a fermentação alcoólica do material ensilado quando as silagens foram aditivadas com este coproduto até o nível de 17% de inclusão. Estes resultados podem ser visualizados no Gráfico de Superfície de Resposta representado pela Figura 1.

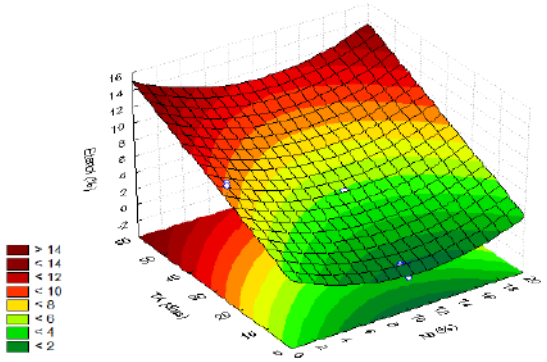


Figura 1. Superfície de resposta da variável "teor de etanol" (%ET), em função dos níveis de inclusão da torta de macaúba, avaliados durante 60 dias

Em relação à população de fungos leveduriformes (FL) (leveduras), as silagens exclusivas de cana-de-açúcar apresentaram as maiores contagens de FL, com 3,04 log ufc/g de silagem no primeiro tempo de abertura avaliado (TA=0). Decorridos os 60 dias de armazenamento do material, o número de colônias aumentou para 5,95 log ufc/g de silagem. Com os maiores níveis de inclusão da TM à ensilagem da cana-de-açúcar, observou-se que o número de colônias de FL reduziu, conforme evidenciado pela equação ajustada:

$$FL=3,04-0,08\cdot NI+0,06\cdot TA-(26\cdot 10^{-5})\cdot TA^2-(14\cdot 10^{-4})\cdot NI\cdot TA$$

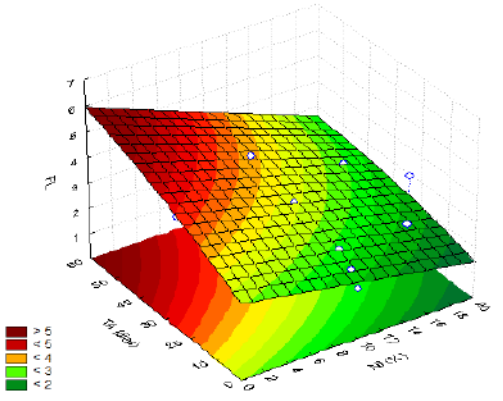


Figura 2. Superfície de resposta da variável "fungos leveduriformes" (FL), representado por log UFC/g de silagem, em função dos níveis de inclusão da torta de macaúba, avaliados durante 60 dias

Com a inclusão de 3, 10, 17 e 20% da TM na ensilagem de cana-de-açúcar, o número de colônias de FL passou de 2,81, 2,25, 1,69 e 1,46 log ufc/g de silagem, para 5,45, 4,28, 3,11 e 2,61 log ufc/g de silagem, respectivamente. Estes resultados podem ser visualizados no Gráfico de Superfície de Resposta representado pela Figura 2.

Silagens de cana-de-açúcar apresentam intensa atividade de FL que, em meio anaeróbico, convertem açúcares a etanol, dióxido de carbono e água, o que provoca reduções de até 70% no teor de carboidratos solúveis, aumento dos componentes da parede celular e perdas de matéria seca.

4 – Conclusões

A torta de macaúba apresenta potencial para ser utilizado na alimentação animal, através de sua inclusão na ensilagem de cana-de-açúcar, pois contribuiu, principalmente, com a redução de até 27,13% nos teores de etanol produzidos ao longo do processo fermentativo, que é um dos grandes entraves do uso da cana na forma de silagem.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFVJM

6 - Bibliografia

BONFÁ, C. S.; GUIMARÃES, C. G.; EVANGELISTA, A. R.; SANTOS, A. S. dos; PANTOJA, L. de A.; CASTRO, G. H. de F. Evaluation of sugarcane silages added with macaúba cake. Acta Scientiarum Animal Sciences, v. 40, e37571, **2018**;

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira da cana-de-açúcar, v. 5 - Safra 2018/19, n. 4 – Quarto levantamento, Brasília, 75 p., Abril 2**019**;

GUIMARÃES, C. G; BONFÁ, C. S.; EVANGELISTA, A. R.; SANTOS, A. S. dos; PANTOJA, L. de A.; CASTRO, G. H. de F. Fermentation characteristics of elephant grass silages with macaúba cake. Acta Scientiarum. Animal Sciences, v. 40, e42523, **2018**;

ISARANKURA-NA-AYUDHYA, C.; PANPUMTHONG, P.; TANGKOSAKUL, T. *et al*. Shedding light on the role of Vitreoscilla hemoglobin on cellular catabolic regulation by proteomic analysis. Int J Biol Sci.;4:71–80; 2007.

KUNG Jr., L.; STOKES, M. R. Analyzing silages for fermentation and products. 2001. Disponível em: <http://www.ag.udel.edu/departmentes/anfs/staff/kung/extension>. Acesso em Maio de **2015**;

LOPES, J.; EVANGELISTA, A. R. Características bromatológicas, fermentativas e população de leveduras de silagens de cana-de-açúcar acrescidas de uréia e aditivos absorventes de umidade. Revista Brasileira de Zootecnia, Viçosa, MG, v. 39, n. 5, p. 984-991, **2010**;

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Coprodutos da Produção de Biodiesel. Revista Virtual de Química. v. 3, p. 416-425, **2011**;

SCHMIDT, P.; MARI, L. J.; NUSSIO, L. G.; PEDROSO, A. de F.; PAZIANI, S. de F.; WECHSLER, F. S. Aditivos químicos e biológicos na ensilagem de cana-de-açúcar: composição química das silagens, ingestão, digestibilidade e comportamento ingestivo. Revista Brasileira de Zootecnia, v.36, n.5, p.1666-1675, **2007**.

Treatment of waste cooking oil using alternative adsorbent - Sugarcange bagasse fly ash

Gabriela Bonassa (UNIOESTE Campus Cascavel, gabrielabonassa@gmail.com), Lara Talita Schneider (UNIOESTE Campus Toledo, laarats@gmail.com), Joel Gustavo Teleken (UFPR Setor Palotina, joel.teleken@ufpr.br)

Keywords: *adsorption, free fatty acids, wastes management*..

1 - Introduction

The ethanol production from sugarcane is considered as a sustainable source of fuel that cooperates to meet the demand for energy. However, it produces large amounts of bagasse which is commonly burned in the alcohol and sugar producing plants as a source of energy. As a byproduct of this, large amounts of sugarcane bagasse fly ash (SBFA) are generated and due to the high concentration of unburned carbon (about 15-35%) and silica present on that, together with the low concentration of toxic metals, it can be employed as adsorbent material for removal or some pollutants recovery (CHINGONO et al., 2018).

The surface properties of the BFA, such as surface area, pore volume and chemical surfaceaffect directly the potential of the same as adsorbent material and according to Simate et al. (2016) most of that are alkaline with surface negatively charged, promoting the adsorption capacity of acid compounds, like free fatty acids (FFA) present in waste cooking oil (WCO).

The WCO is an effluent generated in the food frying process that can be used as feedstock to biodiesel production, minimizing major obstacle in the commercialization of the fuel related to the cost of production. However, the high temperatures and countless uses during the frying, promotes some negative chemical changes in the oil quality, due the acceleration of some undesirable side reactions like hydrolysis and oxidation, providing high levels of FFA to the oil and consequently promote low quality and reduced efficiency to the biodiesel production (SAHAR et al., 2018). Therefore, a pretreatment step is necessary for the oils previous to biodiesel synthesis when a better quality and efficiency in obtaining the product is desired. Based on this, the aim of the present work was the evaluation of the potential of SBFAas adsorbent material in the treatment of WCO from restaurants, in relation to the reduction of the FFA of the same, managing with this purpose the large volume of bagasse ash and WCO generated.

2 - Material and Methods

This study was conducted in Laboratory of Biofuel Production (LPB) of the UFPR Palotina. The sugarcane bagasse fly ash (SBFA) used as adsorbent material, was collected from a biomass-fed furnace in the LPB and was subsequently kiln-dried at 110°C for 24 h and sieved in a 212-µm grain size sieve. Textural analysis were performed for textural characterization of the adsorbent material, on Nova2000e equipment (Quantachrome Brand) at liquid nitrogen temperature (−196 °C), determining Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific area, pore volume, diameter and size of the SBFA. Besides that, the waste cooking oil used in the adsorption testes had an initial acidity of 5 mg KOH g^{-1}, and this was collected in restaurants in Palotina, PR.

To test the effectiveness of the SBFA to the treatment of waste cooking oil was proposed a Central Composite Rotational Design (CCRD), with 3 variables (temperature, agitation and adsorbent mass), at 5 levels (−1.68; −1; 0; +1; +1.68) (23 full factorial design, 6 axial points and triplicate at the midpoint, totaling 17 experiments) (Table 1. The tests were performed in Erlenmeyer flasks with a fixed mass of waste cooking oil of 33 g, in a shaker that has controlled agitation and temperature, adjusted according to the experimental design. Each test was realized during 300 minutes of absorbent/oil contact, and after this was analyzed the effect of it in the reduction of free fatty acids contained in the oil, and the acidity rate was determined according to Instituto Adolfo Lutz (2008). To evaluate the effect of the different conditions in relation to the treatment, the experimental design was analyzed using StatSoft.Statistica.v10.

3 – Results and Discussion

The specific area (S_{BET}), pore volume (P_v) and diameter ($p_Ø$) rates of bagasse ash obtained by the Brunauer-Emmett-Teller method, was 73.32 m^2g^{-1}, 1.41 cm^3 g^{-1} (BJH) and 0.38 nm (BJH), respectively. These values are approximate to those obtained by Batra et al. (2018) and Nazriati et al. (2014). Besides that, the pore diameter was greater than 0.8 cm^3 g^{-1}, which is typically for materials like that and can be classified according to IUPAC as a micro-porous adsorbent. In general these materials do not have uniform characteristics, which are linked to the conditions of sugarcane milling and bagasse burning.

Table 1 display the planning matrices obtained from the CCRD, applying the different experimental conditions and the results obtained in relation to the acidity reduction of waste cooking oil, using SBFA. Based on these results, Pareto chart was generated to assess the influence the independent variables on the response one (Figure 1(a)).

Figure 1 (a) demonstrated that the temperature had effect on acidity reduction of the waste cooking oil ($p<0.05$). Thus, a linear model for the variable response was generated, since $F_{calculated}$ is higher than $F_{tabulated}$, according to the analysis of variance (ANOVA) (Table 2). These indications allow estimating the acidity reduction based on the response surface (Figure 1 (b)).

Temperature interferes with the adsorption process due to an increased rate of transport of the material (in the

present case WCO) to be adsorbed into the pore, and due to the process exothermic nature. Minimum temperature conditions favor adsorption in most processes (CHEN et al., 2016). As reported in the Response surface (Figure 1 (b)) and confirmed by the tests with minimum temperature observed in Table 1, when minimum temperature conditions were tested ally to the maximum adsorbent mass, the concentration of free fatty acids in the WCO was reduced, characterizing the exothermic nature of the process (i.e. Tests 7 and 9, using 22ºC with 3.39 g of SBFA and 20ºC with 2.5 g of SBFA, respectively).

The adsorption efficacy of a solid material is related to the nature of the adsorbent, its functional groups, type of adsorbate (WCO) and the conditions imposts to the process (adsorbent/adsorbate ratio, agitation and temperature). According to Bonassa et al (2016) and Embong et al. (2015) bagasse fly ash is typically gray, abrasive and alkaline, and the possible applicability of the same in adsorption is due to its physical properties (porosity and great surface area) and presence of alumina, silica, carbon and oxides of calcium, magnesium and iron on the surface. Its active sites with positive charges (Na^+, K^+), presence of SiO2 and alkaline nature makes it a good material for the adsorption of acid molecules in the neutralization phenomenon.

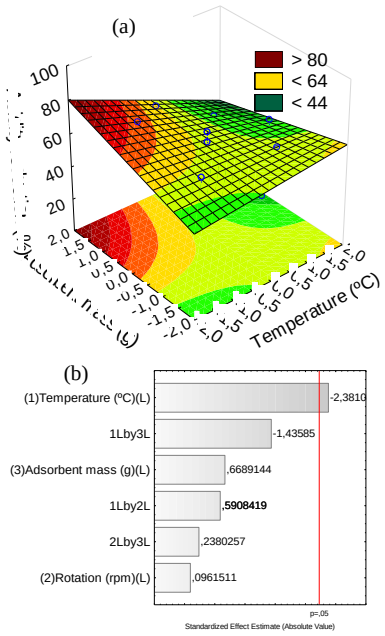


Figure 1. (a) Pareto chart and (b) response surface of acid value reduction using sugarcane bagasse ash.

Table 1. Planning Matrix (CCRD) with the results obtained to the acidity reduction.

Tests	Coded and real values			$Acidity_{reduction}$
	T (ºC)	A (rpm)	m (g)	(%)
1	22(-1)	80.36(-1)	1.61(-1)	61
2	30(+1)	80.36(-1)	1.61(-1)	58
3	22(-1)	169.6(+1)	1.61(-1)	61
4	30(+1)	169.6(+1)	1.61(-1)	57
5	22(-1)	80.36(-1)	3.39(+1)	60
6	30(+1)	80.36(-1)	3.39(+1)	46
7	22(-1)	169.6(+1)	3.39(+1)	69
8	30(+1)	169.6(+1)	3.39(+1)	53
9	20(-1.68)	125(0)	2.50(0)	63
10	32(+1.68)	125(0)	2.50(0)	56
11	26(0)	50(-1.68)	2.50(0)	65
12	26(0)	200(+1.68)	2.50(0)	65
13	26(0)	125(0)	1(-1.68)	48
14	26(0)	125(0)	4(+1.68)	61
15	26(0)	125(0)	2.5(0)	59
16	26(0)	125(0)	2.5(0)	57
17	26(0)	125(0)	2.5(0)	59

4 – Conclusions

The SBFA proved to be efficient in the waste cooking oil treatment in relation to minimize free fatty acids, promoting reductions from 46 to 69%. The best results at the tested conditions were obtained with the lowest temperature and maximum adsorbent mass, proving the exothermic characteristic of the same. The treatment of cooking oil with bagasse ash presents advantages from economic, social and environmental point of view, once the oil and adsorbent present low cost than virgin vegetable oils, commonly used in the production of biodiesel, allied to the management of residues that promote negatively impacts to the environment and with these factors there are the purification of a raw material, promoting to it better quality, so, WCO can be used to biodiesel synthesis meeting the energy demand coupled with lower costs.

5 – Acknowledgments

Capes.

6 – Bibliography

BATRA et al. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash.**Fuel**, v. 87, p. 2972-2976, 2008.

BONASSA et al. Sugarcane bagasse ash for waste cooking oil treatment applications.**Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4091-4099, 2016.

CHEN et al. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry, **Food Chemistry**, v. 194, p. 712-722, 2016.

CHINGONO et al. Adsorption of sugarcane vinasse effluent on bagasse fly ash: A parametric and kinetic study. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 182-190, 2018.

EMBONG et al. Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pre-treatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash.**Journal of Cleaner Production**, v. 112, 2015.

Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físicos-Quimicos Para Análise de Alimentos, 2008.

NAZRIATI et al. Using bagasse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 400, p. 6-11, 2014.

SAHAR et al. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable Cities and Society**, v. 41, p. 220-226, 2018.

SIMATE et al. Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2291-2312.

Avaliação do potencial adsorvente de cascas de arroz in natura no tratamento de óleo residual

Lara Talita Schneider (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo, laarats@gmail.com), Gabriela Bonassa (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel, gabrielabonassa@gmail.com), Joel Gustavo Teleken (Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, joelteleken@gmail.com)

Palavras Chave: *Óleo residual, adsorvente alternativo, casca de arroz.*

1 - Introdução

O desenvolvimento de tecnologias que reaproveitem resíduos oriundos das atividades agrícolas, industriais e urbanas é essencial em virtude da elevada quantia de poluentes que são dispostos incorretamente no meio ambiente, prática que tende a crescer concomitantemente à expansão industrial, induzindo o contínuo investimento em formas de transformação desses resíduos em energia ou produtos de valor agregado (JI; LONG, 2016).

Neste contexto, os biocombustíveis são conceituados como uma alternativa para a substituição parcial de energia proveniente de fontes não renováveis, destacando o biodiesel como um dos mais relevantes do país, o qual pode ser sintetizado a partir da transesterificação de triglicerídeos e ácidos graxos presentes em óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais (VALENCIA; CARDONA, 2014).

O óleo residual, proveniente da cocção de alimentos, tem ganhado destaque na produção de biodiesel pelo potencial de redução de custos frente às matérias-primas alimentícias. Entretanto, a exposição a elevadas temperaturas e a água advinda dos alimentos, provocam uma série de reações térmicas, oxidativas e hidrolíticas, responsáveis pela alteração de propriedades químicas e físicas do óleo e formação de compostos não desejáveis que influenciam na etapa de transesterificação, acarretando na minimização da conversão dos triglicerídeos em meio alcalino, fazendo-se necessário o pré-tratamento do óleo residual anterior à síntese de biodiesel (MANEERUNG et al., 2016).

A adsorção é citada como um dos possíveis processos de tratamento do óleo residual (AHMAD et al., 2016; FELIZARDO et al., 2006), para a remoção de determinados compostos e obtenção de maiores rendimentos na transesterificação, uma vez que a qualidade do biodiesel está diretamente relacionada às características da matéria-prima.

Diante disso, o objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial adsorvente da casca de arroz in natura, visando à redução de acidez e peróxidos de óleos residuais a partir da variação de condições operacionais (temperatura, velocidade de agitação e massa de adsorvente) do processo de adsorção.

2 - Material e Métodos

O procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Produção de Biocombustíveis (UFPR – Setor Palotina), e a metodologia para o tratamento do óleo residual baseou-se na seqüência de etapas descritas abaixo.

2.1 Coleta do óleo residual

O óleo residual foi coletado em estabelecimentos comerciais do município de Palotina/PR. Todo o volume foi homogeneizado e armazenado em garrafas PET, que foram mantidas na geladeira durante o período dos experimentos.

2.2 Coleta e pré-tratamento da casca de arroz

A casca de arroz passou por lavagem com água e posterior secagem em estufa a 110 °C por 24 horas para a evaporação da água e de resíduos voláteis. O material foi moído em um moinho de facas tipo Willye (Modelo SL 31 - Marca Solab), com o intuito de aumentar a área superficial, e em seguida, foi peneirado em peneiras granulométricas de 212 µm para a seleção da faixa granulométrica e obtenção de um material mais homogêneo.

2.3 Adsorção em batelada e análises do óleo residual tratado

A etapa de tratamento do óleo residual, em sistema fechado e batelada foi realizada em erlenmeyers de 125 mL, onde adicionou-se 33 g de óleo juntamente 2,81 g de adsorvente. Em seguida, os erlenmeyers eram encaminhados a uma incubadora Shaker (Modelo SL 222 - Marca Solab), com temperatura ajustada em 20 ºC e variando-se a agitação conforme as condições observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais empregadas nos testes de adsorção

Teste	Temperatura (ºC)	Massa de adsorvente (g)	Agitação (rpm)
1	20,0	2,81	50
2	20,0	2,81	125

Após um período de 360 min, tempo de equilíbrio determinado previamente com testes preliminares, as amostras eram filtradas a vácuo e os índices de acidez e peróxidos analisados por meio de técnicas titulométricas.

O índice de acidez foi realizado conforme o método proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (1985) e calculado a partir da Equação 1:

$$IA = V \times C_{NaOH} \times M \div m \quad (1)$$

em que: IA = Índice de acidez (mg NaOH/g); V = Volume de NaOH gasto na titulação (mL); C = Concentração da solução de NaOH (mol.L-1); M = Massa molar do NaOH (g.mol-1); m = Massa de óleo (g).

Já o índice de peróxido, de acordo com o método proposto pela AOAC (1997), e calculado com base na Equação 2:

$$IP = (A-B) \times N \times 1000 \div P \quad (2)$$

em que: IP = Índice de peróxido (meq.kg de amostra); A = Volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação (mL); B = Volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação do óleo sem tratamento (mL); N = Normalidade da solução de $Na_2S_2O_3$; P = Massa de óleo (g).

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 2, observam-se os valores de redução dos índices de acidez e peróxidos dos óleos que passaram pelo tratamento em condições experimentais distintas.

Tabela 2. Resultados de porcentagem de redução dos índices de acidez e peróxidos nos respectivos processos realizados

Teste	Temp (ºC)	M_{ads} (g)	A (rpm)	$\%R_{IA}$	$\%R_{IP}$
1	20	2,81	50	10	7
2	20	2,81	125	35	9

Observa-se na Tabela acima que ambos os processos proporcionaram ao óleo residual a redução dos índices de acidez e peróxidos. Porém, o teste 2, conduzido em maior velocidade de agitação, apresentou valores superiores, atingindo reduções de acidez e peróxidos de 35 e 9%, respectivamente, em relação ao óleo residual sem tratamento.

De acordo com a literatura, diversos parâmetros relacionados tanto as características do material adsorvente, quanto às condições operacionais do processo influenciam no processo de adsorção. Dentre eles, a agitação, considerada um fator importante por proporcionar por meio da dispersão homogênea das partículas e do maior contato íntimo entre elas, o aumento da taxa de transferência de massa, sendo que maiores agitações facilitam o transporte do adsorvato e proporcionam uma maior difusão entre adsorvato/adsorvente (O'NEILL et al., 2007; AL-QODAH, 2000).

Como citado, as maiores remoções foram observados no teste conduzido em maior agitação, sendo assim, possivelmente a velocidade de agitação de 50 rpm não foi suficiente para proporcionar a dispersão das partículas, concluindo-se que maiores velocidades de agitação favorecem o tratamento do óleo residual, assim como o observado por Ali et al. (2016), que, utilizando cascas de amendoim para a remoção de metais pesados de solução aquosas, fixaram uma velocidade de agitação de 150 rpm.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos comprovam o potencial adsorvente da casca de arroz para a redução de compostos presentes no óleo que influenciam negativamente na conversão e rendimento durante a reação de produção de biodiesel.

Diante dos testes experimentais, verificou-se que a velocidade de agitação influencia no tratamento, e que maiores velocidades proporcionam remoções superiores de ácidos graxos livres e peróxidos, possivelmente devido ao maior contato entre a superfície do adsorvente e o óleo residual.

É de grande importância que a maior quantidade de subprodutos advindos de diversas áreas sejam reaproveitados, como neste caso, tanto a casca de arroz quanto o óleo residual, agregando valor as cadeias produtivas e beneficiando o meio ambiente em virtude da redução de rejeitos depositados de maneira incorreta em locais inadequados.

5 – Agradecimentos

Agradeço a CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão de bolsa de estudos durante o periodo de desenvolvimento do projeto.

6 - Bibliografia

AHMAD, Z.; PATLE, D. S.; RANGAIAH, G. P. Operator training simulator for biodiesel synthesis from waste cooking oil. Process Safety and Environmental Protection, v. 99, p. 55–68, **2016**.

ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASHB, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. Ecological Engineering, v. 91, p. 317–332, **2016.**

AL-QODAH, Z. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. Water Resources, v. 34, n. 17, p. 4295-4303, **2000.**

AOAC – Association of official analitical chemists. Official methods of analysis. 15. ed. Washington, D.C. Editorial Board, **1997**.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M, J, N,; RAPOSO, I. Production of biodiesel from waste frying oils. Waste Management, n. 26, p.487–494, **2006.**

INSTITULO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3 ed. São Paulo: IMESP, **1985.**

JI, X.; LONG, X. A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 61, p. 41–52, **2016**.

MANEERUNG, T.; KAWI, S.; DAI, Y.; WANG, C-H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. Energy Conversion and Management, v. 123, p. 487–497, **2016**.

O'NEILL, A.; ARAÚJO, R.; CASAL, M.; GUEBITZ, G.; CAVACO-PAULO, A. Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres. Enzyme and Microbial Technology, v. 40, p. 1801–1805, **2007.**

VALENCIA, M. J.; CARDONA, C. A. The Colombian biofuel supply chains: The assessment of current and promising scenarios based on environmental goals. Energy Policy. v. 67, p. 232-242, **2014.**

Utilização do sabugo de milho carbonizado como adsorvente de ácidos graxo livres de óleo residual de fritura

Aline Bavaresco (Universidade Federal do Paraná – UFPR, alinebavinha@gmail.com), Jaqueline Zanovelli Nalevaiko (Universidade Federal do Paraná - UFPR, jaquee_zn@hotmail.com), Camila da Silva (Universidade Estadual de Maringá - UEM, camiladasilva.eq@gmail.com), Joel Gustavo Teleken (Universidade Federal do Paraná – UFPR, joel.teleken@ufpr.br).

Palavras-chave: *Carvão, sabugo de milho, óleo residual de fritura, adsorção.*

1- Introdução

Os resíduos agrícolas e agroindustriais têm conquistado um espaço cada vez maior na produção de biocombustíveis, principalmente pela necessidade de se buscar soluções a curto ou médio prazo para os efeitos da degradação ambiental, decorrentes de atividades industriais e urbanas (Costa, 2010).

O óleo residual de fritura (ORF) tem sido aplicado como matéria-prima alternativa ao óleo vegetal. Suas características físicas e químicas do ORF estão intimamente associadas à presença de contaminantes como a água e ácidos graxos livres (AGL) que influenciam diretamente a reação de transesterificação (Solomons e Fryhle, 2002; Diya'Uddeen, 2012).

O processo de adsorção possui grande importância nas etapas de purificação do óleo, em virtude de sua eficiência e baixo custo energético, pelo uso de diversos tipos de adsorventes tanto sintéticos como naturais (Mahajan, Konar e Boocock, 2007; Corro et. al, 2010).

Os resíduos do processamento do milho totalizam em média 60 % da produção. Cerca de 15 a 20% desses resíduos são os sabugos (Lora, 2008; IPEA, 2012). Estudos indicam que o sabugo de milho carbonizado pode ser um substituto para o carvão ativado comercial e, assim, alcançar vantagens ambientais e econômicas em suas aplicações (Webley e Sun (2010); Lopes et al., (2013).

O objetivo deste trabalho foi prever o tamanho das moléculas de ácidos graxos presentes no óleo residual de fritura e avaliar a possibilidade de seu acesso ao interior dos poros do adsorvente em análise.

2. Materiais e Métodos

O sabugo de milho *in natura* (SM), precursor do sabugo de milho carbonizado (SMC) usado como adsorvente, foi fornecido pela empresa Contiagro Comércio Indústria e Representação Ltda, de Palotina/PR. Foi submetido a secagem em estufa a 60 °C por 24 h e, posteriormente, triturado em moinho de facas tipo Willey (Fortinox) com peneiras de malha 1 mm. A carbonização foi feita em um recipiente aberto, de metal e conduzida até que o material já não inflamasse. Este material não passou por processos de ativação. O carvão ativado comercial (CAC), utilizado como adsorvente padrão, possuía partículas uniformes de tamanho 0,004 mm (4 μm), um reagente analítico do fabricante Alphatec.

O óleo residual de fritura (ORF) foi obtido por doação de diversos restaurantes e lanchonetes da cidade de Palotina/PR. Foi filtrado para remoção de impurezas e mantido sob agitação por recirculação por 24 h para garantir uma completa homogeneização. Ao final, o óleo acondicionado em tambores de plástico, devidamente tampados e mantido ao abrigo da luz e do calor.

O SMC foi submetido à análise de fisissorção de nitrogênio. Pelo método de B.E.T. buscou-se conhecer os valores de sua área superficial enquanto que pelo método de B.J.H verificou-se o volume e diâmetro dos poros do SMC. Para a análise da composição dos ácidos graxos presentes no ORF foi realizada a análise de perfil cromatográfico utilizando o equipamento Cromatógrafo a gás da marca Thermo Cientific (modelo Trace 1310), de acordo com a norma DIN EM 14103.

Dois testes teóricos computacionais foram realizados a fim de prever o tamanho das moléculas de ácidos graxos presentes no ORF e avaliar a possibilidade de seu acesso ao poro do SMC. O primeiro método foi o de minimização de energia MMFF94 simulado no JSmol (mecanismo de renderização 3D - software MolView v2.4) que forneceu o diâmetro médio e longitudinal de cada molécula encontrada na análise de perfil de ésteres, sem considerar as interferências da nuvem eletrônica presente nas moléculas. O outro método foi o de HF, um método semi-empírico AM2. Os softwares utilizados foram Gabedit 4.2.8, Gaussian 03® e Gaussview 4.1®. Foi possível, por este método, considerar toda a interferência das nuvens eletrônicas e, por consequência, todo o espaço ocupado por elas. Contudo, para este método, devido à sua complexidade, utilizou-se para análise apenas o ácido oleico que, apesar de ser o segundo mais abundante na amostra, foi o mais facilmente obtido para os testes no laboratório.

3 - Resultados e Discussão

Na Fisissorção, verificou-se que a maior área superficial específica e o maior volume de poros foram observados no carvão ativado comercial (CAC). Comparando-se o SM com o SMC, nota-se que o processo de carbonização aplicado ao sabugo de milho possibilitou um aumento de todos os parâmetros expressos na Tabela 1.

Tabela 1: Características morfológicas do SM e dos adsorventes analisadas pelo método de fisissorção de N_2.

Amostras	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_m ($m^2 g^{-1}$)	V_{PT} ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	$Ø_P$ (Å)	Classificação
SM	2,662	-	0,006557	0,0002164	98,50	Meso
SMC	**109,380**	**140,7**	**0,07522**	**0,04999**	**27,50**	**Meso**
CAC	564,400	819,8	0,3564	0,2913	25,26	Meso

A distribuição de volume de poros foi majoritária de mesoporos, com diâmetros entre 30 Å e 40 Å. Somente alguns poros alcançaram 850 Å na amostra de SM, 1.300 Å no SMC e 1.100 Å no CAC, indicando a presença de macroporos. Tais dados justificam os valores baixos obtidos para volume de poros e área superficial de microporos em todas as amostras.

Os principais ácidos graxos presentes nas amostras de ORF estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Perfil de ésteres da amostra de ORF e dimensões dos seus ácidos graxos, estimadas pelo método computacional MMFF94**.**

Molécula de ácidos graxos		ORF		d_{long} [a] (Å)	$d_{méd}$ [b] (Å)
		TR (min)	AR (%)	Dimensões	
C14:0	Mirístico	14,303	**0,22**	19,4	2,2
C16:0	Palmítico	18,268	**12,05**	22,0	2,2
C18:0	Esteárico	22,240	**4,33**	24,1	2,2
C18:1	Oleico	22,682	**32,20**	**14,5**	**7,6**
C18:2	Linoleico	23,570	**43,26**	**14,2**	**6,8**
C18:3	Linolênico	24,675	**3,77**	10,8	8,7
C20:0	Araquídico	25,802	**0,34**	26,6	2,2

TR: Tempo de resposta; AR: área relativa. [a] Diâmetro longitudinal (Å); [b] Diâmetro médio (Å).

Pela composição em ácidos graxos do ORF, pode-se simular e estimar o tamanho e geometria destas moléculas, relacionando-os com o diâmetro de poros (Tabela 1) do adsorvente em estudo e com a capacidade de adsorção em monocamada, a fim de avaliar se haveria acesso diretamente ao poro ou somente na superfície dos adsorventes. Pelo método MMFF94, acredita-se que seja possível que os AGL`s difundam pelos poros, uma vez que suas dimensões (Tabela 2) são menores que a dos poros dos adsorventes. Já no método HF, a molécula de ácido oléico (Figura 1) possui um tamanho maior que os poros dos adsorventes, considerando todo o espaço teórico ocupado pela "nuvem" de elétrons nela existentes (núcleos, ligações e elétrons). Deste modo, a molécula não conseguiria adentrar completamente nos poros com tanta facilidade.

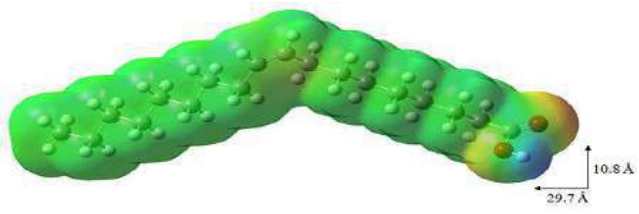


Figura 1:Estrutura tridimensional do ácido oleico, obtida pelo método HF.

Sugerindo uma superfície genérica de um carvão ativado, com seus grupos funcionais ativos interagindo com aqueles da molécula de AGL, pelo mesmo método de análise semi-empírico, observou-se, além das forças fracas de van der Waals, também as interações tipo ligações de hidrogênio (2,8 Å), formadas entre um átomo de hidrogênio de uma molécula de AGL com um átomo de oxigênio de um grupo ativo presente no carvão ativado, e vice-versa. Sugere-se também, no caso de a molécula entrar parcialmente nos poros, que esta parte inserida possa fazer a interação com os grupos funcionais presentes no interior do poro da mesma forma como interagiriam na superfície do adsorvente.

4 – Conclusões

Ainda que as moléculas do AGL não possam entrar totalmente nos poros dos carvões, ficando apenas em suas superfícies, é possível que estas interações superficiais sejam as responsáveis pela adsorção da acidez livre no óleo residual de fritura, melhorando sua qualidade no que diz respeito a diminuição da acidez do mesmo

5 – Agradecimentos

À UFPR – setor Palotina/PR e ao Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu (mestrado) em Bioenergia.

6 - Bibliografia

COSTA, A. E. da. Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos. 163 f. Teste (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis/SC, 2010.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; VAZQUEZ-CUCHILLO, O. Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO2 for esterification step. Elsevier - Catalysis Today. v. 166, p. 116-122, out.2010. Disponível em <http://www.elsevier.com/locate/cattod> Acesso em: 14 jun. 2015.

DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W.M.A.W.; CHAKRABARTI, M.H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. Process Safety and Environmental Protection v. 9 0, p. 164–179, 2012.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas – Relatório de pesquisa, 134 p. Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Brasília, 2012.

LOPES, C. W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M.; PENHA, F. G. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho: perspectiva. Erechim. v.37, n.139, p.27-35, setembro/2013. Disponível em < http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/139_360.pdf> Acesso em 20 jan. 2017.

LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Gaseificação. CORTEZ, Luis Augusto Barbosa (Org). Biomassa Para Energia. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2008. p. 241-327

MAHAJAN, S; KONAR, S. J.; BOOCOCK, D. G. B. Journal of American Oil Chemists Society, 2007, 84: 189-195.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. (7a Ed) (2002). Química Orgânica - Vol 2. Rio de Janeiro-RJ: Editora LCT.

WEBLEY, P.A.; SUN, Y. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. Chemical Engineering Journal, v.162, p. 883-892, 2010.

Co-produtos da produção do biodiesel aplicados na geração de biogás em bioreatores de fluxo continuo

Luan Vieira Adames (Unesp – Instituto de Química/Araraquara-SP, lvadames@gmail.com), Lorena Oliveira Pires (Unesp – Instituto de Química/Araraquara-SP, lorena.pires@unesp.br), Sandra Imaculada Maintinguer (Unesp - Inst Pesq Bioenergia - Rio Claro/SP, UNIARA - Prgm PG Desenv Territorial e Meio Ambiente Araraquara/SP- mainting2008@gmail.com).

Palavras Chave: *glicerina, metano, hidrogênio, esgoto sanitário.*

1 - Introdução

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel, com uma capacidade de produção de mais de 8500 milhões de litros (BIODIESELBR, 2017). Cada tonelada de biodiesel produzido gera aproximadamente 100 kg de glicerol bruto; principal subproduto da sua produção (MAINTINGUER; HATANAKA; DE OLIVEIRA, 2015). Este glicerol bruto gerado contém impurezas, tais como álcoois, ácidos graxos, ésteres, álcalis na forma de sabões, hidróxidos alcalinos e metais pesados (RIVERO et al., 2014). Apesar das amplas aplicações de glicerol puro na indústria farmacêutica, alimentar e cosmética, a sua purificação gera custo, especialmente para os pequenos e médios produtores de biodiesel (PACHAURI; HE, 2006). Nesse sentido, alternativas de manejo vem sido estudadas e a biodigestão do glicerol bruto tem vantagens, onde é possível sua conversão a hidrogênio e metano, que podem ser utilizados como biocombustíveis (SANTANA et al., 2016).

A co-digestão anaeróbia, que é utilização combinada de dois ou mais tipos diferentes de resíduos vem sendo utilizada para aumentar a capacidade de diluir compostos químicos potencialmente tóxicos (XIE et al., 2011) como o glicerol bruto. A utilização de esgotos sanitários, em virtude da disponibilidade de grandes volumes e da proximidade dos grandes centros consumidores, é uma proposta viável para a co-digestão.

A configuração dos reatores é parte crucial para o sucesso da digestão anaeróbia, bem como as condições operacionais (carga orgânica volumétrica, alcalinidade, pH, composição do substrato). Os reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) têm sido aplicados com sucesso na co-digestão de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura (MAZARELI et al., 2016). Entretanto, nenhum estudo foi realizado com o glicerol bruto nessa configuração de reatores, que suportam elevadas cargas orgânicas volumétricas (COV), como as contidas nesse substrato, solucionando assim sua biodegradação.

Nesse sentido, o objetivo desse estudo foi avaliar a produção de biogás e remoção de glicerol bruto na co-digestão com esgoto sanitário, em três reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) instalados em série.

2 - Material e Métodos

Os RAHLF R1, R2 e R3 foram instalados na área externa do IPBEN Lab Central (Rio Claro – SP) e mantidos sem controle de temperatura durante a fase de partida (Figura 1). O inoculo utilizado foi lodo granular proveniente de reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) tratando resíduos do abate de avicultura (Avícola Dacar – Tietê – SP). O lodo granular usado no reator R1 recebeu tratamento ácido (pH 3,0 por 24 h), para inibição da metanogênese. Os reatores R2 e R3 foram inoculados com o lodo granular *in natura*. O esgoto sanitário foi coletado na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE Rio Claro – SP) e o glicerol bruto cedido por empresa de purificação de glicerina, situada em Brotas-SP, composto de 80,6% de glicerol, 11,4% de umidade, 5,3% de cloretos, 5,1% de cinzas e pH 4,35.

Os afluentes e efluentes dos reatores em série foram monitorados semanalmente em: Demanda química de oxigênio (DQO), :pH (APHA; AWWA; WEF, 2005); Ácidos Graxos Voláteis (AGV) (DILALLO; ALBERTSON, 1961), e Glicerol Livre (BONDIOLI; DELLA BELLA, 2005).

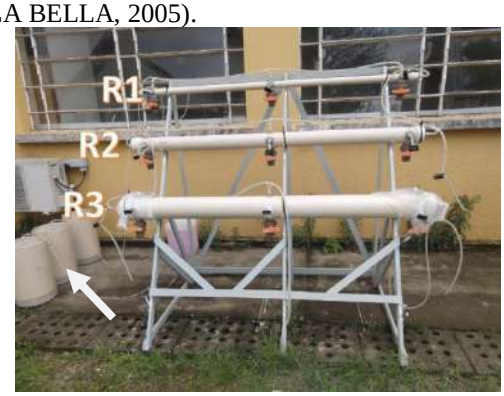


Figura 1 – Partida dos reatores RAHLF (R1, R2 e R3) instalados em série e saída do biogás em gasômetros (seta)

Os 3 reatores foram inoculados e operados com 100% de esgoto bruto a velocidade de entrada 6,33 mL/min e DQO média de 650 mg L^{-1}, por 20 dias. A seguir, foram adicionados 1% (v/v) de glicerol bruto ao afluente do sistema de reatores em série na Partida durante 200 dias, e em ensaio posterior com alteração no TDH por período de 60 dias (Ensaio 1) (Tabela 1).

Tabela 1 - DQO (mg L^{-1}) dos afluentes e tempo de detenção hidráulico (TDH d^{-1}), dos RAHLF em série

	R1		R2		R3	
	DQO	**TDH**	**DQO**	**TDH**	**DQO**	**TDH**
Partida	10517	0,416	9717	1,71	8852	3,35
Ensaio 1	13045	1,0	10744	4,2	8933	8,04

3 - Resultados e Discussão

A conversão de AGV ocorreu nos 3 reatores. Tal fato confirmou que a etapa limitante na degradação do glicerol bruto não ocorreu na hidrólise, mas na metanogênese, pelo acúmulo de ácidos na partida dos reatores R2 e R3. A média de AGV no efluente do reator

R3 foi de 2748 (± 1454) mg L^{-1}, enquanto no efluente do reator R1 foi de 386 (± 405) mg L^{-1}. Esses resultados indicaram uma maior conversão do glicerol em AGV, do que seu consumo nos reatores R2 e R3 na partida. No ensaio 1 com a redução na velocidade de entrada do afluente de 6,33 para 2,64 mL min^{-1}, e consequente redução do TDH dos reatores (Tabela 1), foi verificado melhor desempenho na metanogênese pelo consumo dos AGV produzidos, com efluente final de 636 (± 379) mg L^{-1}, o que significou um consumo de 77% do AGV no R3.

As médias de glicerol livre no afluente do R1 foram de 1157 mg L^{-1} (± 831) na partida, e 2195 mg L^{-1} (± 314) no ensaio 1. Grande parte do glicerol foi degradada em R1, que obteve um efluente com glicerol livre de 532 mg L^{-1} (± 458) na partida e 291 mg L^{-1} (± 431) no ensaio 1. Ou seja, 91,22% do glicerol bruto fora removido já no primeiro reator (Figura 2).

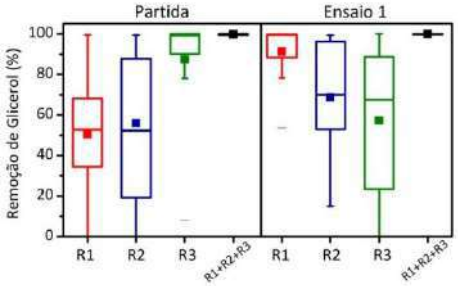


Figura 2 – Remoção de glicerol bruto nos efluentes dos RAHLF em série durante a partida e ensaio 1.

Na partida a produção de H_2 no R1 foi detectada a partir dos 89 dias de operação. Além disso, a produção reduzida de ácidos e pH ácido verificados no reator R1, demonstraram que o pré-tratamento do lodo, assim como as condições operacionais, contribuíram para inibição da metanogênese, onde no reator R1 foi gerado apenas H_2 e CO_2.

Com o ensaio 1, no reator R1, obteve-se composição do biogás de 80,9% de H_2 e produção volumétrica média de 74,7 (± 78) L de H_2 por m^3 d^{-1}. Produção de H_2 ocorreram em função da imposição do pH 5,5 no reator, uma vez que testes bem sucedidos foram confirmados na fermentação do glicerol bruto nessa faixa de pH (RODRIGUES et al., 2016).

A partir de 63 dias de operação a composição do biogás era de 34,5% e 85,7% de metano, com produções volumétricas (L de CH_4 por m^3 d^{-1}) em 38,8(± 30) e 69,7 (± 67) para os reatores R2 e R3, respectivamente. A redução das COV aplicadas contribuiu para o aumento da produção de metano no ensaio 1, que foram de (L de CH_4 por m^3 d^{-1}): 83 (± 53) e 107 (± 66) nos reatores R2 e R3, respectivamente. Tal estratégia evitou o acúmulo de AGV que poderiam inibir a metanogênese, como instabilidades verificadas em reatores em modo batelada com agitação contínua, aplicados na biodegradação do glicerol bruto e lodo de esgoto sanitário, culminando na falência da operação (Athanasoulia et al. (2014).

4 – Conclusões

O sistema de reatores em série foi eficiente na degradação biológica do glicerol bruto.

O glicerol bruto foi convertido a ácidos graxos voláteis e gás H_2 no reator R1 e, tais substratos foram consumidos nos reatores R2 e R3 com gerações de CH_4 em de 38,8 e 69,7 L de CH_4 por m^3 d^{-1}, respectivamente.

Próximas etapas serão realizadas com COV elevadas de glicerol bruto buscando seu uso sustentável na cadeia de produção do biodiesel.

5 – Agradecimentos

CNPq, FAPESP (Proc 2017/16795-3) e Capes.

6 - Bibliografia

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington DC, USA.: American Public Health Association, 2005.

ATHANASOULIA, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 62, n. PA, p. 73–78, 2014.

BIODIESELBR. **Usinas de Biodiesel no Brasil**. 2017. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/usinas/>. Acesso em: 20 maio. 2017.

BONDIOLI, Paolo; DELLA BELLA, Laura. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY**, [s. l.], v. 107, n. 3, p. 153–157, 2005.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 356, 1961.

MAINTINGUER, Sandra Imaculada; HATANAKA, Rafael Rodrigues; DE OLIVEIRA, José Eduardo. Glycerol as a Raw Material for Hydrogen Production. In: **Biofuels - Status and Perspective**. [s.l.] : InTech, 2015. p. 580.

MAZARELI, Raissa Cristina da Silva et al. Anaerobic co-digestion of vegetable waste and swine wastewater in high-rate horizontal reactors with fixed bed. **Waste Management**, [s. l.], v. 52, p. 112–121, 2016.

PACHAURI, N.; HE, B. Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production : A Survey of Current Research Activities. **American Society of Agriculture and Biological Engineers**, [s. l.], v. 0300, n. 06, p. 1–16, 2006.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 2481–2488, 2014.

RODRIGUES, Caroline Varella et al. Crude glycerol by transesterification process from used cooking oils: Characterization and potentialities on hydrogen bioproduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 33, p. 14641–14651, 2016.

SANTANA, Kamili Oliveira et al. Hydrogen bioprodution from crude glycerol and wastewater. **Ciência & Tecnologia: Fatec-JB (Online)**, [s. l.], v. 8, p. 1–14, 2016.

XIE, S. et al. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 10, p. 5728–5733, 2011.

Aproveitamento biotecnológico do glicerol proveniente da produção de biodiesel na geração de biometano e 1,3-propanodiol

Caroline Varella Rodrigues (Instituto de Química, UNESP – Araraquara-SP, carolvr61@hotmail.com), Lorena Oliveira Pires (Instituto de Química, UNESP – Araraquara-SP, lorena.pires@unesp.br), Sandra Imaculada Maintinguer (Instituto de Pesquisa em Bioenergia, UNESP – Rio Claro-SP, UNIARA – Universidade de Araraquara-SP, mainting2008@gmail.com)

Palavras Chave: *Digestão anaeróbia, metano, óleo residual doméstico.*

1 - Introdução

A produção de biodiesel mundial quintuplicou de 2007 para 2009, sendo atingidos atualmente 36 milhões de m^3 (César et al., 2019). No Brasil, sua produção tem sido encorajada por leis governamentais (Lei 13.263/2016), estipulando porcentagens gradativas deste biocombustível à matriz energética brasileira, correspondendo a 11% de biodiesel adicionado ao óleo diesel (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2019).

O Brasil produziu em 2018 cerca de 5.34 milhões de m^3 de biodiesel (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018). Acompanhado a essa produção, o glicerol bruto (GB) tem sido gerado como coproduto, sendo 10 kg de GB para cada 100 kg de biodiesel produzidos, estimando-se para 2018 uma geração de 0.53 milhões de m^3 de GB. Assim, grandes estoques de GB estão sendo formados devido à grande dificuldade em ser absorvido pelas indústrias que poderiam fazer o seu consumo, como a farmacêutica e a alimentícia, já que ele contém várias impurezas como metanol, sabão e ácidos graxos livres, sendo sua purificação um processo caro e inviável.

Várias matérias-primas podem ser empregadas para a produção do biodiesel, ganhando destaque a utilização de óleos residuais domésticos (correspondendo a 1,29% da produção nacional) uma vez que reduz os custos da produção deste biocombustível de 60-70%, além de consistir em uma aplicação ambientalmente sustentável, evitando sua disposição inadequada nos meios aquáticos e aterros sanitários.

Diante deste cenário, surgem as necessidades de serem desenvolvidos usos alternativos para o GB. Desse modo, o uso deste resíduo em plantas de digestão anaeróbia se mostra uma solução promissora, gerando tanto biometano (CH_4) como última etapa da digestão anaeróbia, além de produtos com valor agregado como o 1,3-propanodiol (1,3-PD) (usado na formulação de polímeros, aditivos e tintas) gerado durante a rota redutiva de fermentação do GB. Codigerindo o GB em resíduos orgânicos agroindustriais como a vinhaça citrícola (VN) facilitaria, portanto, o seu consumo pelos microrganismos, diluindo compostos tóxicos encontrados neste resíduo além de aumentar a geração dos subprodutos e biometano de interesse comercial.

O objetivo desse trabalho consistiu na utilização do GB, proveniente da transesterificação de óleo residual doméstico na produção de biodiesel, por meio de biossistemas em dois estágios sequenciais, fermentativo (acidogênese) (para a geração de 1,3-PD) e metanogênico (geração de CH_4). Essa matriz foi testada em reatores anaeróbios em batelada, codigeridos em VN da indústria do processamento do bagaço da laranja, a fim de melhorar a produção de 1,3-PD e biometano, elevando as taxas de remoção de matéria orgânica nele contida.

2 - Material e Métodos

O GB foi proveniente da produção de biodiesel a partir de óleos residuais domésticos, metanol e hidróxido de sódio, composto de (m/m): 1961,0 g DQO L^{-1}, 10,41% de glicerol livre, 23,38% de sabão, 15,84% de metanol, 34,57% de matéria orgânica não glicerol (MONG) e 22,75% de umidade e materiais voláteis. A VN foi proveniente da obtenção do etanol de segunda geração na fermentação de carboidratos de agroindústria citrícola, contendo: 187,55 g DQO L^{-1}, 41,02 g L^{-1} de glicose, 62,21 g L^{-1} de frutose. O inóculo foi proveniente do lodo granular de reator anaeróbio de fluxo ascendente termofílico do tratamento de vinhaça da indústria sucroalcoleira, usado "in natura" (30 g STV L^{-1}, pH 7,5) para os ensaios metanogênicos e pré-tratado a quente (100º C, 15 minutos) para os ensaios fermentativos e identificado, neste último, como pertencente ao gênero *Clostridium* sp.

1º estágio - Fermentação: O ensaio de codigestão (reator de 500 mL) (Ensaio 1) foi montado em batelada, contendo 15 g DQO L^{-1} GB (3,88 mL) e 15 g DQO L^{-1} VN (32,00 mL). Um controle (Controle 1) foi montado com 15 g DQO L^{-1} GB. Todos os reatores foram alimentados com (5 g L^{-1}): extrato de levedura, extrato de carne e peptona, com volume total de meio de cultivo e os substratos de 400 mL, *headspace* preenchido com N_2, 0,12 g STV L^{-1} de inóculo pré-tratado, a 37°C e pH inicial 5,5.

2º estágio - Metanogênese: Os efluentes gerados no primeiro estágio foram utilizados como substratos no segundo estágio, sendo Ensaio 2 para o efluente proveniente da codigestão e Controle 2 proveniente do reator do controle. Para isso, foi utilizado 200 mL do efluente do 1° estágio na montagem dos reatores anaeróbios em batelada (500 mL), o pH ajustado para 7,0 e foi adicionado 1,5 g STV L^{-1} do inóculo "in natura", a 37°C e *headspace* preeenchido com N_2.

O CH_4 no 2° estágio foi determinado por deslocamento de volume (Aquino et al., 2007) onde o CO_2 gerado em cada reator foi absorvido previamente em NaOH; os ácidos graxos voláteis, álcoois e 1,3-PD por meio de cromatografia gasosa (Nespeca et al., 2017); o consumo de açúcares e de glicerol por métodos colorimétricos (Dubois et al., 1956) e (Bondioli; Bella, 2005), respectivamente.

3 - Resultados e Discussão

Durante o 1º estágio os valores de DQO foram mantidos (Tabela 1), confirmando o metabolismo do

glicerol na presença de bactérias fermentativas (*Clostridium* sp.), onde o substrato inicial foi transformado à ácidos orgânicos e alcoóis que permaneceram na fase líquida causando a sua manutenção. Além disso, foi verificado consumo de ambos os substratos (GB e VN) no Ensaio 1. O GB foi consumido em elevadas proporções (91,11%) diferentemente do que foi observado no seu referido controle (67,82%) onde havia apenas o GB. O processo de codigestão facilitou o consumo do GB, confirmando o efeito sinérgico que esse sistema proporciona. Além disso, a presença de glicose e macro e micronutrientes da VN diluíram os componentes tóxicos presentes no GB e facilitaram o seu consumo.

Tabela 1. Final da operação dos reatores anaeróbios em batelada nos estágios realizados.

Análises	1º Estágio		2º Estágio	
	Ensaio 1	Controle 1	Ensaio 2	Controle 2
Tempo de operação (h)	142,00	142,00	813,50	813,50
Glicerol consumido (%)	91,11	67,82	86,45	70,50
Glicose consumida (%)	31,51	-	95,88	-
DQO inicial (mg L^{-1})	28,70	24,92	28,23	24,60
DQO final (mg L^{-1})	28,23	24,60	2,97	12,31
Metanol (mg L^{-1})	972,00	970,00	12,00	25,00
Ácido acético (mg L^{-1})	222,00	193,00	0,0	0,0
Ácido propiônico (mg L^{-1})	51,00	50,00	0,0	0,0
1,3-PD (mg L^{-1})	702,00	497,00	0,0	0,0
CH_4 (mmol L^{-1})	-	-	275,87	33,71

No Ensaio 1 foi verificado elevada geração de 1,3-PD (702,00 mg L^{-1}) diferentemente do seu controle (497 mg L^{-1}). A mistura de glicerol com alguns açúcares, como os encontrados na VN, tem sido usada como estratégia para aumentar a produção de 1,3-PD (Saxena et al., 2009). Moléculas NADH estariam sendo formadas durante a fermentação da glicose proveniente da VN. Provavelmente, o fluxo destas moléculas estariam alimentado a rota redutiva do GB, exclusivamente dependente de NADH, para a formação do 1,3-PD, ocasionando sua maior produção no Ensaio 1. Cabe ressaltar que o metanol não foi consumido no 1° estágio, permanecendo sua concentração inicial e final inalterada.

No 2º estágio, os substratos remanescentes do 1° estágio (glicerol e glicose) foram ainda mais consumidos pelos microrganismos presentes no inóculo "in natura", 86,45% e 95,88%, respectivamente. Entretanto, o consumo do glicerol remanescente no Controle 2 foi menor (70,50%), indicando novamente que a codigestão facilitou o consumo do GB até mesmo nos ensaios metanogênicos. Os consumos de DQO no Ensaio 2 e Controle 2 se deveram à redução do carbono para a geração de CH_4 gasoso. Portanto, com a aplicação da codigestão, o consumo de DQO no Ensaio 2 foi superior ao seu referido controle. Os ácidos acético e propiônico gerados no Ensaio 1 foram completamente consumidos no 2° estágio, com consequente geração de CH_4.

O metanol, principal impureza presente no GB, é considerado de difícil biodegradação, podendo ser tóxico para as atividades microbiológicas além de apresentar riscos ambientais quando descartado de forma inadequada. Porém, o metanol foi consumido quase que em sua totalidade no 2º Estágio. Além disso, no Ensaio 2 foi verificada gerações mais elevadas de CH_4 quando comparado ao seu referido controle. Assim, a glicose remanescente do 1° estágio foi utilizada pelos microrganismos no 2° estágio, melhorando as taxas de geração deste biogás.

4 – Conclusões

A codigestão do glicerol proveniente da fabricação de biodiesel em resíduos agroindustriais pode ser aplicada visando o seu reaproveitamento de forma sustentável. Biossistemas em dois estágios sequenciais envolvendo o GB são promissores na redução da carga orgânica e geração de produtos de valor agregado como biometano (275,87 mmol L^{-1}) e 1,3 propanodiol (702,00 mg L^{-1}).

Os resultados obtidos abrem novas possibilidades da viabilidade ambiental na produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

CNPq, FAPESP (proc. 2017/16565-3) e UNESP.

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**. Rio de Janeiro, set. 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=81532&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1468960060980>. Acesso em: 30 setembro 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Dados Estatísticos**. Rio de Janeiro, dez. 2018. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 30 setembro 2019.

AQUINO, S. F. et al. Metodologias para a Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 192–201, 2007.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. DELLA. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 107, p. 153–157, 2005.

CÉSAR, A. DA S. et al. Competitiveness analysis of "social soybeans" in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147–1157, 2019.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350–356, 1956.

NESPECA, M. G. et al. Determination of alcohols and volatile organic acids in anaerobic bioreactors for H2 production by near infrared spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 32, p. 20480–20493, 2017.

SAXENA, R. K. et al. Microbial production of 1 , 3-propanediol : Recent developments and emerging opportunities. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 895–913, 2009.

Co-digestão anaeróbia do glicerol bruto da produção do biodiesel sob condições termofílicas

Ana Carolina Appelt Marques (Unesp – Instituto de Química/Araraquara-SP, anacarolam96@gmail.com), Sandra Imaculada Maintinguer (Unesp - Inst Pesq Bioenergia - Rio Claro/SP, UNIARA - Prgm PG Desenv Territorial e Meio Ambiente Araraquara/SP- mainting2008@gmail.com).

Palavras Chave: *Hidrogênio, reatores anaeróbios, Bactérias fermentativas*

1 - Introdução

Problemas ambientais e energéticos desencadeados ao longo dos anos em função do uso de combustíveis fósseis têm motivado muitos pesquisadores a buscarem alternativas como substitutos do petróleo e seus derivados. Dentre as diversas fontes de energia de combustão, destaca-se o biodiesel (QUISPE,2013) que, em sua produção é gerado como subproduto o glicerol, um resíduo sem valor agregado quando no estado bruto por possuir contaminantes, principalmente metanol e sabões.

Uma alternativa de utilização do glicerol bruto é a produção de biogás através da digestão anaeróbia (SARMA et al., 2012). Na conversão biológica, muitos microrganismos conhecidos podem utilizar naturalmente o glicerol bruto como fonte de carbono e energia (SOLOMON et al., 1995), produzindo hidrogênio e metano através de processos biológicos anaeróbios.

O bio-hidrogênio pode ser usado como combustível por possuir teor energético elevado (-285,8 kJ mol^{-1}). Sua combustão gera somente água como subproduto, elevando ainda mais sua aplicação como biocombustível quando comparado aos fósseis. Além disso, a produção de metano também é viável como fonte de energia renovável, reduzindo dessa forma seu potencial poluidor como gás causador do efeito estufa (SARMA et al.,2012).

Entre os parâmetros operacionais da produção de biogás hidrogênio e metano, a temperatura é considerada uma variável chave, pois afeta tanto a quantidade de biogás produzido, influenciando o crescimento microbiano, as vias metabólicas e a atividade enzimática. Condições termofílicas podem favorecer também a volatilização de álcoois, como o metanol presente no glicerol bruto e favorecer a digestão anaeróbia (OTTAVIANO et al., 2016).

Nesse sentido, o objetivo desse estudo foi gerar bio-hidrogênio, através do consumo de glicerol bruto em reatores anaeróbios em batelada, sob condições termofílicas.

2 - Material e Métodos

Foram realizados testes com lodos granulares de reatores UASB (Up Flow Anaerobic Sludge Blanket) como inóculo: (1) termofílico tratando vinhaça da cana-de-açúcar e (2) mesofílico de avícola. Ambos os inóculos foram pré-tratados (pH 3,0 por 24 horas) visando a inbição da metanogênese e; (3) consórcio termofílico de bactérias anaeróbias advindas do inoculo (1) por técnica de diluições seriais.

As diluições seriais foram realizadas em reatores anaeróbios (50 ml) alimentados com meio de cultivo, inóculo (1) (20% v/v), *headspace* de N_2 (100%), pH 5,5 e mantidos a 55°C durante 72 horas. O reator que apresentou turvação na maior diluição (10^{-5}) foi utilizado para o aumento dessa biomassa. A visualização do consórcio anaeróbio obtido foi realizada por analises microscópicas.

Os inóculos (1) e (2) foram testados na produção biológica de H_2 em meio de cultivo (g L^{-1}) [glicerina PA (10,0), extrato de levedura (5,0), extrato de carne (5,0) e peptona (5,0)] contendo 27,43 g DQO L^{-1} , pH inicial 5,5, mantidos a 45°C e a 55°C, separadamente, em triplicatas de reatores anaeróbios em batelada (500 mL) e *headspace* (200 mL) preenchido com N_2 para manter a anaerobiose, mantidos em repouso e sob agitação (120 rpm). O inóculo 3 foi testado em triplicatas de reatores anaeróbios em batelada (500 mL), *headspace* (200 mL) preenchido com N_2 em meio de cultivo (g L^{-1}) [glicerina PA (10,0), extrato de levedura (3,0), extrato de carne (10,0), peptona (10,0), cloreto de sódio (5,0), acetato de sódio (3,0) e cloridrato de L-cisteína (0,5)], em pH inicial 6,0, mantidos a 55°C por 72 horas..

O Glicerol bruto utilizado foi cedido por empresa de purificação de glicerina a partir da transesterificação de óleos de origem vegetal e sebo animal.

A seguir, triplicatas de reatores anaeróbios em batelada (500 mL) foram montados com glicerol bruto (20 g DQO L^{-1}), nos meios de cultivo descritos anteriormente, *headspace* (200 mL) preenchidos com N_2, com os inóculos 1 e 3 (20% v/v) separadamente, pH inicial 5,5, a 55°C por 72 horas.

Foram determinados gerações de H_2 por deslocamento de volume adaptado de Aquino et al. (2007); consumos de glicerol (BONDIOLI E BELLA, 2005), DQO e pH (APHA, 2005) durante a operação dos reatores anaeróbios.

3 - Resultados e Discussão

Gás H_2 foi gerado em ambos os inóculos somente em repouso. Os reatores termofílicos mantidos a 45°C geraram (mmol H_2 L^{-1}) 20,0 e 26,1 em 54,5 h para os inóculos 1 e 2, respectivamente. Na condição termofílica a 55°C, em 56,5 h de operação, foram observadas maiores produções de H_2 para o inóculo 1 (26,46 mmol H_2 L^{-1}) quando comparado ao inóculo 2 (12,9 mmol H_2 L^{-1}).. O pH final foi 6,09 e 6,34 para os inóculos 1 e 2, respectivamente.

Quanto ao consumo de glicerol, os reatores mantidos a 55°C e operados com inoculo 1 consumiram 94,6% do glicerol livre, enquanto que 60,8% desse resíduo foi consumido pelo inóculo 2. Entretanto, nos reatores mantidos a 45°C, consumos mais elevados de glicerol foi verificado com inóculo 2, em redução de 92,5% das

concentrações iniciais. Para os reatores operados com o inoculo 1 foram verificados 91,3% de seu consumo.

No final da operação para a condição termofílica 55°C, nos reatores operados com o inóculo 1, foram verificados 15,14 ±0,03 g DQO L^{-1}, resultando num consumo de 44,8% da DQO inicial. Nos reatores operados com o inóculo 2, os consumos de DQO foram 35%. Variações reduzidas de DQO eram esperadas durante a geração de hidrogênio pela formação de ácido e álcoois durante a fermentação (SARMA et. al, 2013), conforme verificado nos resultados obtidos.

Nos testes com o inóculo 3 foram verificados melhores resultados na geração de H_2 (50,03 mmol H_2 L^{-1}) quando comparado ao inóculo 1 (26,46 mmol H_2 L^{-1}), com predominância de bacilos Gram +, morfologia característica de bactérias anaeróbias geradoras de H_2, como *Clostridium* e *Thermoanaerobacterium* (ETCHEBEHERE et al., 2016; ZHANG et al., 2019).

No monitoramento temporal dos reatores anaeróbios em batelada no meio de cultivo contendo glicerina PA (20 DQO L^{-1}), foi obtido crescimento do inóculo 3 com consequente geração de H_2. Observou-se que o crescimento bacteriano ocorreu após as primeiras 8 horas de operação e o mesmo foi acompanhado pela produção de H_2. O ciclo de crescimento ocorreu em 72 horas. Observou-se também que, à medida que o crescimento bacteriano cessava, a produção de hidrogênio também foi estabilizada. No monitoramento do pH foi observado redução devido a possível formação de ácidos e álcoois decorrentes da fermentação. Foi produzido um total de 24,85 mmol H_2 L^{-1} no período deste experimento.

Nos reatores operados com 20g DQO L^{-1} de glicerol bruto foram verificados (mmol H_2 L^{-1}) 34,93 e 43,51, pH final 5,40 e 5,86 com os inóculos 1 e 3 respectivamente, em 45 h,, a 55°C (Figura 1). Tais resultados confirmaram a potencialidade do inóculo 3 na geração de H_2, evidenciando que lodos granulares podem apresentar arqueias metanogênicas mesmo após um pré-tratamento, o que comprometeu a geração de H_2 nos testes realizados.

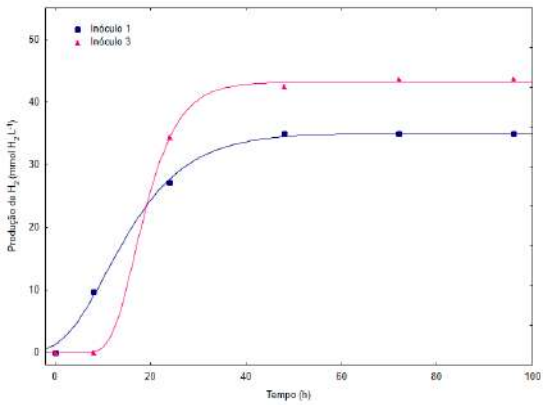


Figura 1 - Geração de H_2 nos reatores alimentados com Glicerol bruto (20g DQO L^{-1})

4 – Conclusões

A condição operacional do reator (repouso ou agitação), natureza do inoculo (mesofílico ou termofílico) e condição termofilica (45°C ou 55°C) influenciam na geração de H_2 a partir do glicerol bruto da produção do biodisel.

Novos testes serão realizados nas melhores condições verificadas, em reatores anaeróbios com proporções crescentes de glicerol bruto contribuindo agregar valor a esse residuo da cadeia produtiva do biodisel.

5 – Agradecimentos

CNPq, FAPESP (Proc 2017/16795-3) e Capes.

6 - Bibliografia

APHA, AWWA and WEF (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edition, American Public Health Associatin, Washington, D.C.
BONDIOLI, P.; BELLA, D. L. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol biodiesel. **Eur. J. Lipid. Sci. Technol**, v.107, n.3, p.153- 157, 2005
ETCHEBEHERE, C. et al. Microbial communities from 20 different hydrogen- producing reactors studied by 454 pyrosequencing. **Applied microbiology andbiotechnology**, v. 100, n. 7, p. 3371–3384, 2016.
OTTAVIANO, L. M., et al. Continuous thermophilic hydrogen production from cheese whey powder solution in an anaerobic fluidized bed reactor: Effect of hydraulic retention time and initial substrate concentration. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 42, n. 8, p.4848-4860, fev. 2017. Elsevier BV.
QUISPE, César A.g. el al.; Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 27, p.475-493, nov. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017.
SARMA, Saurabh Jyoti et al. Microbial hydrogen production by bioconversion of crude glycerol: A review. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 37, n. 8, p.6473-6490, abr. 2012. Elsevier BV
SARMA, S. J.; BRAR, S. K.; LE BIHAN, Y.; BUELNA, G. Bio-hydrogen production by biodiesel-derived crude glycerol bioconversion: a techno-economic evaluation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 36, n. 1, p. 1-10, Jan. 2013
SOLOMON, B.O. et al. Comparison of the energetic efficiencies of hydrogen and oxychemicals formation in Klebsiella pneumoniae and Clostridium butyricum during anaerobic growth on glycerol. **Journal Of Biotechnology**, [s.l.], v. 39, n. 2, p.107- 117, abr. 1995. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0168-1656(94)00148-6.
ZHANG, Kun; CAO, Guang-li; REN, Nan-qi. Bioaugmentation with Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum W16 to enhance thermophilic hydrogen production using corn stover hydrolysate. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 44, n. 12, p.5821-5829, mar. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.045.

Aplicação de nanopartículas de Fe_3O_4 como aditivo economicamente sustentável na biodigestão do glicerol bruto da fabricação do biodiesel

Mateus Eugenio Boscaro (UNESP - IPBEN, *mateus_boscaro@hotmail.com*), Sandra Imaculada Maintinguer (UNESP - IPBEN, UNIARA – Prgm PG Desenv Territorial e Meio Ambiente – UNIARA – Araraquara – SP, *mainting2008@gmail.com*)

Palavras Chave: *Glicerina, biogás, metano, magnetita.*

1 - Introdução

O biodiesel pode ser obtido a partir de vários processos, mas a transesterificação (alcoolise de triacilglicerídeos) é o método mais utilizado comercialmente. Entretanto, na obtenção do biodiesel ocorre geração do glicerol, seu principal subproduto, que possui demanda química de oxigênio (DQO) elevada e impurezas, principalmente e metanol, inviabilizando sua comercialização e utilização na industria farmacêutica, cosmética, alimentícia, dentre outras.

A produção de biogás via digestão anaeróbia está diretamente relacionada à degradação e cogeração de moléculas orgânicas em vários estágios bioquímicos coordenados pelas enzimas produzidas por diferentes grupos de microrganismos anaeróbios. Assim, a cinética da produção de biogás em reatores anaeróbios pode ser afetada por tipo do substrato, temperatura, pH, presença de nutrientes, aditivos, além de compostos tóxicos.

O uso nanoparticulas nos processos de digestão anaeróbia e seus efeitos na produção de biogás são temas de grande interesse atualmente, mas ainda pouco explorados no Brasil. Neste sentido, o uso de nanomateriais como catalisadores no processo de consumo de substrato e fonte de nutrientes para o crescimento microbiano tem se mostrado promissor e representa um avanço singular na produção de biogás. Ganzoury & Allam (2015) reportaram ao menos 20 estudos recentes envolvendo o uso de nanopartículas de óxidos metálicos, metais zero-valentes e nanoestruturas de carbono, seus impactos positivos e negativos na geração de biogás. Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) têm se destacado como opções baratas e viáveis de nano-aditivos para produção de biogás, pois liberam íons de ferro que participam dos processos bioquímicos como doadores e receptores de elétrons ou como co-fatores enzimáticos, além de fundamentais em processos intracelulares como replicação de DNA, geração de energia e outras funções vitais (Casals et al., 2014).

Muitas pesquisas têm sido realizadas em bioreatores anaeróbios com glicerol como substrato para a produção de metano (CH_4) (Viana et al., 2012). Entretanto, a adição de nanoparticulas de magnetita poderiam representar avanços promissores na biodigestão do glicerol bruto da indústria do biodiesel com conseqüente geração de Metano, um biocombustivel sustentável.

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 biocompatíveis e biodegradáveis por métodos simples e baratos e utilizá-las de forma sustentável em reatores anaeróbios em batelada visando à produção de biometano, utilizando como fonte de carbono, o glicerol bruto proveninte da produção de biodiesel.

2 – Material e método

Reatores anaeróbios em batelada foram operados, em condições distintas, com glicerol bruto e nanoparticulas de *Fe_3O_4*, sintetizadas previamente, conforme descrito a seguir.

Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4: obtidas por método de co-precipitação proposto por Massart (1983), com modificações.

Fonte de inoculo: lodo granular proveniente de reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) tratando resíduos de abate avícola (Avícola Dacar, Tietê-SP).

Glicerol Bruto: proveniente da Usina Piloto de produção de biodiesel a partir de óleos residuais domésticos (IBIOTEC – Inst de Biotecnologia da UNIARA – Universidade de Araraquara - Araraquara- SP)

Previamente à montagem dos reatores foi determinado o teor de Ferro do lodo granular e, a partir desse resultado, foram definidas as concentrações de nanopartículas de Fe_3O_4, de modo a incrementar os valores de ferro total nos reatores em 100%, 200% e 400%, descrito a seguir.

Montagem de Reatores anaeróbios em batelada: Foram realizados 4 ensaios sob condições mesofílicas (36 – 38 °C) com variações nas concentrações de nanopartículas de Fe_3O_4 que foram adicionadas a duplicatas de reatores anaeróbios em batelada que continham continha 50 mL de lodo granular (2,7 g de sólidos totais – ST L^{-1}), glicerol bruto (20,0 g L^{-1} DQO), solução tampão bicarbonato ($NaHCO_3$: 6,0 g L^{-1}); nanopartículas Fe_3O_4 previamente sintetizadas em (mg L^{-1}): 200,0; 400,0 e 800,0; alem do controle (sem adição de nanoparticulas Fe_3O_4); água deionizada suficiente para atingir volume reacional de 250 mL e *headspace* preenchido com N_2 sob fluxo constante durante 10 min para proporcionar as condições de anaerobiose. Os reatores foram fechados com tampa de borracha e rosca plástica e mantidos a 37ºC até a estabilização da produção de biogás.

Análises quantitativas. Os volumes de metano foram quantificados pelo método de deslocamento de volume de biogás (com sequestro de CO_2 em solução 15% de NaOH). A concentração de ferro total do lodo granular, bem como a concentração de Fe_3O_4 na solução de nanopartículas, foi determinada pelo método colorimétrico da 1,10-fenantrolina.

3 - Resultados e Discussão

O teor de ferro total do lodo granular verificado foi de 14,5 mg g^{-1} ST (sólidos totais). Em função deste valor foram definidas as concentrações de nanopartículas de Fe_3O_4, de modo a incrementar os valores de ferro total nos

reatores em 100%; 200% e 400% foram respectivamente de (mg L^{-1} 200,0; 400,0 e 800,0.

Foi verificada produção acumulada de biogás metano (mg g $^{-1}$ ST) para os ensaios com diferentes concentrações de nanopartículas de Fe_3O_4., após transcorridas 340 horas (14 dias), conforme descrito no Quadro1.

Quadro 1. Produção acumulada de CH_4 após 340 horas de ensaio.

Concentração de Fe_3O_4 (mg/L)	**Produção de metano (mL/gST)**
Controle	477,6
200	703,1
400	615,9
800	602,6

A Figura 1 apresenta a evolução temporal dos volumes acumulados de CH_4.

Os volumes acumulados de Metano nos ensaios realizados apresentaram cmportamentos distintos (Figura 1). Em todos os ensaios com adição de nanopartículas de Fe_3O_4 foram verificadas produções de Metano superiores ao reator Controle. Os ensaios montados com (mg Fe_3O_4 L^{-1}) 200,0; 400,0 e; 800,0 geraram respectivamente, 47,0%; 29,0% e 26,0% mais metano, quando comparados ao reator Controle.

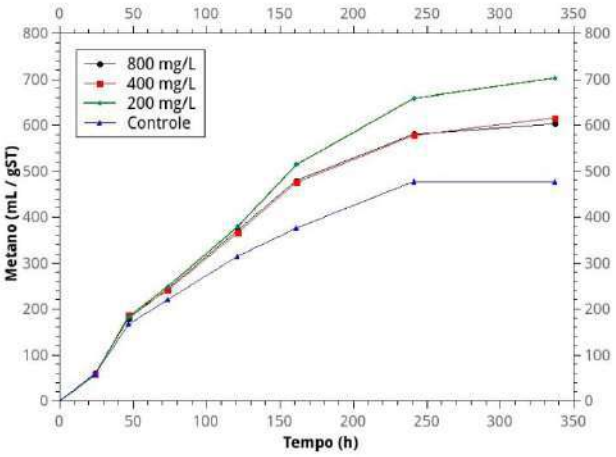


Figura 1. Volumes acumulados de metano em ensaios com diferentes concentrações de nanopartículas de Fe_3O_4.

Nos reatores alimentados com concentrações mais elevadas de nanopartículas de Fe_3O_4 foram verificados acréscimos reduzidos de produtividade na geração de Metano. Tal fato pode indicar que, em concentrações muito elevadas de nanoparticulas de Fe_3O_4, ocorreu interferência de forma negativa em pelo menos parte da microbiota presente no lodo anaeróbio.

Além disso, nas condições impostas nos ensaios, o efeito das nanopartículas de Fe_3O_4 foi perceptível após, aproximadamente, 50 horas de operação. Foi verificado também que este efeito se manteve durante o período restante do experimento, por exemplo, durante a fase linear dos ensaios (entre 50 e 150 horas) a inclinação das curvas de produção de CH_4 foi sempre superior à do Controle, denotando assim, velocidades superiores de geração desse biogás.

4 – Conclusões

Nanopartículas de Fe_3O_4 podem ser utilizadas como aditivos em processos de digestão anaeróbia do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel.

Nos reatores anaeróbios em batelada operados com nanopartículas de Fe_3O_4 em concentrações de 200,0 mg/L; ou seja um incremento de 100% de Ferro total, foi a melhor condição onde foram verificados aumentos máximos de produtividade de 47% em relação ao reator controle.

Analises complementares estão sendo realizadas a fim de verificar os consumos do glicerol bruto, além da aplicação do modelo de Gompertz onde poderão ser confirmadas as diferentes velocidades de geração de metano em função das adições de nanoparticulas de Fe_3O_4 nos ensaios realizados.

5 – Agradecimentos

Programa de Pós-Graduação Integrado em Bioenergia – USP UNESP UNICAMP

IPBEN - Instituto de Pesquisa em Bioenergia –Lab Central – Rio Claro – SP

IBIOTEC – UNIARA – Araraquara - SP

FAPESP (Proc 2017/16795-3) e CNPq

6 - Bibliografia

CASALS E.;, BARRENA R.; GARCÍA A.; GONZÁLEZ E.; DELGADO L.; BUSQUETS-FITÉ M. Programmed iron oxide nanoparticles disintegration in anaerobic digesters boosts biogas production. *Small* **2014**, 10(14), 2801-2808.

GANZOURY M, ALLAM N. Impact of nanotechnology on biogas production: A mini-review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 50, 1392–1404.

MASSART R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics* **1983**, 17, 1247-1248.

VIANA, M. B.; FREITAS, A. V.; LEITÃO, R. C.; PINTO, G. A. S.; SANTAELA, S. T. Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. *Environmental Technology Reviews* **2012** 1(1), 81–92.

Análise do potencial energético e determinação do poder calorífico dos resíduos da amêndoa (*Terminalia catappa Linn*)

Hugo Luís de Araújo Bôa-Viagem (POLICOM/UPE, hugolabv@gmail.com), Clériston Moura Vieira Júnior (POLICOM/UPE, cleristonvieirajr@gmail.com); José Jhonattan Ferreira Silva (POLICOM/UPE, jhonattanf.4@gmail.com); Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (POLICOM-UPE; shirlene.tamires@hotmail.com); Vitória do Santos Silva (POLICOM/UPE, vitória.santos.silva.98@gmail.com); Ana Rita Fraga Drummond (POLICOM/UPE, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE, sergperes@gmail.com)

Palavras Chave: *Terminalia catappa Linn, poder calorífico, resíduos*

1 - Introdução

Biomassa é recurso renovável derivado de material orgânico de origem animal ou vegetal, existindo na natureza ou gerado pelo homem ou animais, tais como resíduos da agricultura, atividades industriais ou lixo urbano que pode ser utilizado como fonte de energia (Ferreira et al., 2018). Dessa forma, o estudo dessa fonte e dos diversos potencias energéticos que podem ser gerados a partir dela, tornam-se importantes para o aumento da matriz energética brasileira.

A *Terminalia catappa Linn* é uma oleaginosa, da família das *Combretáceas,* amplamente encontrada em áreas urbanas litorâneas, que se adapta a diferentes tipos de solos, os inférteis e os arenosos, e que é muito utilizadas para fins ornamentais (De Paula, 2008). Segundo Pereira (2016), *Terminalia catappa Linn* apresenta uma perspectiva de rendimento de produção de óleo de, aproximadamente, 0,6 t óleo/ha/ano. Comparando esse resultado com outras oleaginosas, observa-se que ela apresenta o dobro de potencial de geração de óleo que a soja (padrão brasileiro na produção de óleos) e rendimento próximo aos de canola, amendoim e mamona, todos estes com uma média de 0,7 t óleo/ha/ano. Diante de tal fato, torna-se necessário o conhecimento do potencial energético da biomassa residual de *Terminalia catappa Linn.*

Resíduos são gerados no processo de obtenção do óleo da *Terminalia catappa Linn*, entre eles o caroço e a casca, que podem ser utilizados na geração de combustível sólido ou líquido (Nugroho et al., 2019). Com o intuito de exprimir a quantidade de energia por unidade de massa, e com isso, verificar a quantidade de energia que pode ser gerada, mede-se o poder calorífico da amostra.

Diante disto, esse trabalho visa determinar o poder calorífico da casca e do caroço de *Terminalia catappa Linn,* com o intuito de mensurar a quantidade de energia que pode ser gerada a partir dessa biomassa residual.

2 - Material e Métodos

Todos os experimentos foram realizados em triplicata no Laboratório de Combustíveis e Energia da Escola Politécnica de Pernambuco (POLICOM). O material foi coletado na cidade de Olinda, região metropolitana de Recife. Na primeira etapa foi realizada a separação dos resíduos da amêndoa, para encontrar a proporção casca/fruto, caroço/ fruto. Na etapa seguinte outra parcela de amêndoas foi colocada ao ar livre por quatro dias para secagem. Após isso, foram retiradas as biomassas de interesse para o estudo, as cascas e os caroços, e foram colocadas para secar por mais três dias. Posteriormente, as biomassas foram trituradas em um micro moinho de facas Marconi, modelo MA-48. Na Figura 1 é possível verificar as amostras utilizadas para análise.

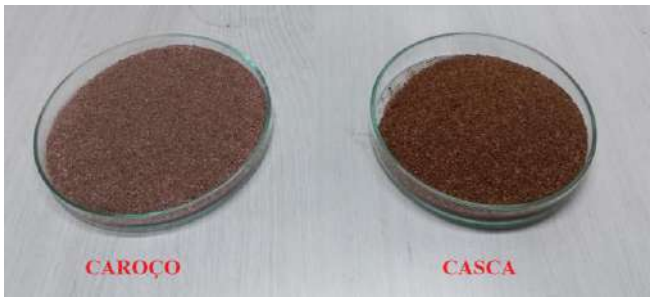


Figura 1 – Amostras moídas da casca e do caroço da *Terminalia catappa.*

Para a determinação do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) foram utilizadas três amostras de cada biomassa para cálculo de média amostral. A determinação do PCS e PCI foi realizada de acordo com a ABNT NBR 8.633/1984: Carvão vegetal – Determinação do poder calorífico. Método de ensaio pela bomba calorimétrica. Foi utilizado o calorímetro digital automático IKA – WERKE, modelo C2000, que contém uma bomba adiabática de oxigênio, uma unidade de armazenamento de água destilada e um vaso de decomposição.

Ao iniciar o ensaio, colocaram-se amostras de biomassa, previamente pesadas, em um cadinho. O cadinho foi colocado dentro do vaso de decomposição, e este foi encaixado dentro da bomba adiabática de oxigênio (Figura 2). No interior do calorímetro, a bomba adiabática foi enchida com água destilada e injetou-se oxigênio no interior do vaso de decomposição a uma pressão de 30 bar, acarretando a combustão da biomassa. Após remover o vaso de decomposição do calorímetro e diminuir a pressão do mesmo, verificou-se o poder calorífico superior da amostra.



Figura 2 – Bomba calorimétrica

Depois de encontrado o PCS, iniciou-se a análise do poder calorífico inferior. Para tal, executou-se a análise

da água de combustão presente no vaso de decomposição após o processo anterior. Adicionou-se o indicador alaranjado de metila à água e a mistura foi titulada com hidróxido de sódio, até a mudança de coloração. Em seguida, acrescentou-se 20 mL de carbonato de sódio e, então, titulou-se novamente a mistura com ácido clorídrico. As quantidades de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico foram anotadas e levadas ao calorímetro, onde os resultados do PCI foram obtidos.

3 - Resultados e Discussão

Realizada a primeira etapa, teve-se como resultado que a casca e o caroço constituem, respectivamente, 20 e 28 % m/m do fruto, portanto, verificou-se que estes resíduos constituem aproximadamente metade da castanhola.

É de grande relevância a determinação do poder calorífico das biomassas residuais para o aumento do aproveitamento energético da matriz brasileira de energias renováveis. Algumas dessas biomassas residuais têm sido estudadas, como é o caso da casca de arroz, bastante utilizada no Rio Grande do Sul como fonte de energia. Segundo (Vieira, 2013), o PCS da casca do arroz é de 14,67 MJ/kg. Conforme pode ser visto na Tabela 1, o PCS da casca e do caroço da castanhola é de 13,93 e 17,01 MJ/kg, respectivamente, demonstrando que, apesar da casca da castanhola ter apresentado um valor menor que a do arroz, o caroço apresentou um potencial energético maior.

Tabela 1: PCS e PCI das biomassas residuais de *Terminalia catappa Linn*

	Casca	**Caroço**
PCS (MJ/kg)	13,93	17,01
PCI (MJ/kg)	13,74	16,81

Fonte: autor

Quando os resultados encontrados nas análises dos resíduos de *Terminalia catappa Linn* são comparados aos de outras biomassas, nota-se que o caroço apresenta um poder calorífico superior em congruência com outras biomassas, mas ainda um pouco inferior, conforme pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: PCS de diferentes biomassas

Biomassa	**PCS (MJ/kg)**
Casca da castanhola	13,93
Caroço da castanhola	17,01
Sabugo de milho [1]	18,35
Eucalipto[2]	19,42
Casca de coco[3]	18,67

Fonte: [1] Silva; Cardoso Sobrinho; Saiki (2004**);** [2] Jenkins (1990); [3] Padilla et al. (2018)

Além disso, a partir de um estudo de viabilidade técnica realizado por Pereira (2016), é possível plantar cerca de 204 plantas por hectare (ao ano) e, portanto, obter cerca de 13143 kg de casca e 14359 kg de caroço por hectare (ao ano). Dessa maneira, o potencial energético para a utilização da casca como biomassa residual seria de 180594,71 MJ e para o caroço seria de 241374,79 MJ.

4 – Conclusões

Verificou-se que as biomassas residuais oriundas da plantação da amendoeira apresentam bons potenciais energéticos, em especial o caroço, com um PCI de 16,81 MJ/kg, superando outras biomassas que são bastante utilizadas, como a casca do arroz, contudo, apresentando valores menores que a casa do coco, por exemplo. Dessa maneira, esse potencial energético poderia ser aproveitado no abastecimento de caldeiras apropriadas para o uso desse tipo de biomassa, reduzindo a utilização de combustíveis fósseis.

5 – Agradecimentos

POLICOM, Escola Politécnica de Pernambuco, UPE, AES.

6 - Bibliografia

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 1984. NBR 8633: Carvão vegetal – Determinação do poder calorífico.

BERNETTI, I.; FAGARAZZI, C.; FRATINI, R. A methodology to anaylse the potential development of biomass-energy sector: An application in Tuscany. **Forest Policy and Economics**, v. 6, n. 3–4, p. 415–432, 2004.

DE PAULA, A. A. **Caracterização Físico-Química e Avaliação do Potencial Antioxidante dos Frutos da Terminalia catappa Linn**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA, 2008.

FERREIRA, L. R. A.; OTTO, R. B.; SILVA, F. P.; SOUZA, S. S. de; SOUZA, S. N. M. de; JUNIOR, O. H. Ando. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. Junho, p. 440–455, 2018.

NUGROHO, A.; PAMBUDI, N. A.; HARJANTO, B.; FEBRYANTO, A.; FIRDAUS, R. A.; SETYAWAN, N. D.; SYAMSIRO, M.; GANDIDI, I. M. Production of solid fuel by hydrothermal treatment using Terminalia catappa peels waste as renewable energy sources. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1153, n. 1, 2019.

PADILLA, E. R. D, BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Artigo Potencial Energético da Casca de Coco (Cocos nucifera L .) para Uso na Produção de Carvão Vegetal por Pirólise. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 12, 2018.

PEREIRA, C. M. B. **EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA DO FRUTO DA AMENDOEIRA (Terminalia catappa linn)**. Universidade Federal de Alagoas, 2016.

SILVA, Jadir N.; SOBRINHO, José Cardoso; SAIKI, E. T. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA NA SECAGEM DE PRODUTOS AGRÍCOLAS VIA GASEIFICAÇÃO COM COMBUSTÃO ADJACENTE DOS GASES PRODUZIDOS. **Eng. Agríc.**, v. 24, n. 2, p. 405–411, 2004.

VIEIRA, Ana Carla; SOUZA, Samuel Nelson, Melegari de; BARICCATTI, Reinaldo Aparecido; SIQUEIRA, Jair Antonio Cruz; EDUARDO, Carlos; NOGUEIRA, Camargo, CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ PARA GERAÇÃO DE ENERGIA. **Revista Varia Scientia Agrárias,** v.3, n. 1, p 51-57, 2013.

Análises imediata e elementar dos resíduos da amêndoa (*Terminalia catappa Linn*)

Hugo Luís de Araújo Bôa-Viagem (POLICOM/UPE, hugolabv@gmail.com), Clériston Moura Vieira Júnior (POLICOM/UPE, cleristonvieirajr@gmail.com); José Jhonattan Ferreira Silva (POLICOM/UPE, jhonattanf.4@gmail.com); Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (POLICOM-UPE; shirlene.tamires@hotmail.com); Vitória do Santos Silva (POLICOM/UPE, vitória.santos.silva.98@gmail.com); Ana Rita Fraga Drummond (POLICOM/UPE, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE, sergperes@gmail.com)

Palavras Chave: *Terminalia catappa Linn, resíduos, análises*

1 - Introdução

Com o intuito de diminuir a dependência pelos combustíveis fósseis e as grandes emissões de gases poluentes causadas por eles, vários estudos têm sido realizados na área de biocombustíveis. Nesse contexto, a biomassa vem ganhando espaço pois é considerada uma fonte energética renovável e de baixo custo.

A espécie exótica *Terminalia catappa Linn* é da família das *Combretáceas* com sua origem na Ásia Meridional e é largamente encontrada em ambientes costeiros. No Brasil, encontra-se especialmente na região Nordeste onde frutifica entre os meses de Novembro e Março (Dos Santos et al., 2008). É conhecida no Brasil por diversos nomes como amêndoa, amendoeira, castanheira, castanhola e coração-de-nêgo. Segundo (Pereira, 2016), *Terminalia catappa Linn* apresenta um alto teor de óleo, aproximadamente 60%, e por isso, é uma fonte promissora na produção de biodiesel. Diante da expectativa de se utilizar cada vez mais outros óleos vegetais, é necessário conhecer as biomassas residuais geradas no processo de obtenção do óleo para sua possível utilização como matéria-prima.

A casca da amêndoa e o caroço são biomassas residuais que podem ser utilizadas como alternativa para os combustíveis fósseis, gerando combustível sólido ou combustível líquido, em especial o biodiesel (Nugroho et al., 2019).

Nesse trabalho, realizaremos a caracterização da casca e do caroço da *Terminalia catappa Linn* através das análises imediata e elementar que permitem descobrir o teor de umidade, material volátil, cinzas, carbono fixo e a quantidade de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes nas amostras.

2 - Material e Métodos

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Energia da POLI/UPE (POLICOM), localizado em Recife. A biomassa foi colhida nas árvores da cidade de Olinda, região metropolitana do Recife. Inicialmente, o fruto foi colocado ao ar livre por quatro dias para secagem e, após isso, retiraram-se as biomassas de interesse do estudo, as cascas e os caroços. Essas biomassas passaram mais três dias ao ar livre para uma nova secagem.

É imprescindível ter conhecimento das propriedades da biomassa combustível por meio das análises físico-químicas. O conhecimento dessas propriedades permite estabelecer a escolha do processo de conversão e das possíveis complicações (Mckendry, 2002; Saidur et al, 2011).

Foram executadas as análises imediata e elementar da biomassa residual, sendo a primeira delas a análise imediata. Nela, verificou-se características como teor de umidade, teor de matéria volátil, teor de cinzas e teor de carbono fixo. Já na análise elementar foram determinados os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio. Para cada característica analisada foram utilizados três amostras. Essas amostras foram trituradas em um mini moinho de facas Marconi, modelo MA-48.

Seguindo a norma ABNT NBR 14.929/2003: Madeira – Determinação do teor de umidade. Método por secagem em estufa, para a determinação do teor de umidade foi pesado um grama de biomassa em um cadinho em uma balança com precisão de 0,0001 g. Após, o cadinho foi colocado na estufa a uma temperatura de 100ºC durante uma hora e meia. Passado esse tempo, a biomassa foi retirada da estufa e colocada no dessecador para esfriar por trinta minutos. Então, o cadinho foi pesado na mesma balança e anotado os resultados.

No que se refere a determinação do teor de matéria volátil, utilizando a ABNT NBR 8.290/1983: Carvão vegetal do teor de matérias voláteis, um grama de biomassa foi colocado em um cadinho (previamente seco e tarado) com tampa. A amostra foi acomodada por três minutos sobre a porta da mufla que foi previamente aquecida a 980ºC. Posteriormente, o cadinho foi inserido dentro da mufla e deixado por sete minutos com a porta fechada. Retirou-se a amostra da mufla, deixou-a esfriar no dessecador e então determinou-se a massa final.

Para a determinação do teor de cinzas colocou-se um grama de biomassa em um cadinho, previamente seco e tarado. Após, colocou-se o cadinho com a amostra na mufla previamente aquecida a 525ºC. O cadinho permaneceu na mufla até que todo o carvão fosse queimado. Então, retirou-se a amostra da mufla, colocou para esfriar no dessecador e determinou-se a massa final. A norma ABNT NBR 13.999/2003 - Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira. Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C, foi utilizada como referência.

No tangente ao teor de carbono fixo, a determinação foi executada realizando a soma entre os teores percentuais de umidade e matéria volátil e subtraindo as cinzas (ABNT NBR 8.299/1983: Carvão mineral – Determinação do carbono fixo).

Para realizar a análise elementar, utilizou-se a metodologia proposta por (Parikh; Channiwala; Ghosal, 2007), a qual fornece valores de hidrogênio, carbono e oxigênio com precisão de mais de 95%. Portanto, foram utilizadas as seguintes equações (1)-(3), de tal forma que C representa o carbono, H o hidrogênio, O o Oxigênio, CF é a

quantidade de carbono fixo e MV é a quantidade de material volátil.

(1) C = 0,637CF + 0,455MV
(2) H = 0,052CF + 0,062MV
(3) O = 0,304CF + 0,476MV

3 - Resultados e Discussão

A determinação das análises imediata e elementar são importantes para avaliar propriedades pertinentes para a geração de energia.

Os resultados das análises imediata tanto da casca quanto do caroço podem ser vistos na Tabela 1, juntos com outras biomassas para comparação. No referente ao teor de umidade, quando a biomassa apresenta um alto valor, significa que o processo de combustão é mais baixo. Dessa forma, quanto maior o teor de umidade, mais energia é necessária para vaporizar a água, restando menos energia para a combustão da biomassa (Quirino, 2000; Toledo et al., 2015). Tanto a casca quanto o caroço da amêndoa apresentaram valores superiores de umidade com relação a amostras de casca de arroz e cavaco de eucalipto encontrados na literatura.

O teor de cinzas afeta de forma negativa a produção de energia, pois a cinza não contribui à geração de energia. Por outro lado, a quantidade de material volátil demonstra a facilidade de se queimar o material, sendo estes materiais desprendidos no início da combustão. Tanto o caroço quanto a casca apresentaram melhores resultados no tangente a cinzas e material volátil, quando comparados com a casca de arroz e o cavaco do eucalipto.

Tabela 1: comparação da análise imediata com outras biomassas

	Casca	Caroço	Casca de arroz[1]	Cavaco de Eucalipto[1]
Teor de umidade (%)	22,06	14,87	4,31	5,06
Material volátil (%)	70,92	79,07	66,71	83,37
Teor de cinzas (%)	7,75	5,40	20,48	4,23
Carbono fixo (%)	14,78	11,46	12,81	12,40

Fonte: [1]Castro, Evelin M. S. et al. (2017)

A análise elementar das biomassas é de fundamental importância para verificar as características técnicas do processo de combustão, tais como volume de ar, gases, entalpia. A partir dela, pode-se obter o percentual em massa dos principais elementos que a constituem, sem considerar a presença de água. Os resultados para a análise elementar para a casca e o caroço da *Terminalia catappa Linn* podem ser encontrados na Tabela 2.

Tabela 2: Análise elementar das biomassas

	Casca	Caroço
Carbono (%)	41,68	43,28
Hidrogênio (%)	5,17	5,50
Oxigênio (%)	38,25	41,12

Fonte: autor

4 – Conclusões

A partir das análises imediata e elementar das biomassas residuais, casca e caroço, da *Terminalia catappa Linn*, foi possível realizar uma verificação preliminar para uso energético. Tanto a casca quanto o caroço apresentaram baixos valores de cinzas e bons valores de materiais voláteis, quando comparados a outras biomassas. A análise elementar demonstrou que o percentual de carbono ficou próximo de 40%, para as duas biomassas analisadas.

5 – Agradecimentos

POLICOM, Escola Politécnica de Pernambuco, UPE, AES.

6 - Bibliografia

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 2003. NBR 14.929: Madeira – Determinação do teor de umidade.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 2003. NBR 13999: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira. Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 1983. NBR 8.290: Carvão vegetal do teor de matérias voláteis.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 1983. NBR 8.299: Carvão mineral – Determinação do carbono fixo.

CASTRO, EVELIN M. S.; FONTOURA, LUIZ A. M.; PRIEBE, GUILHERME P. S.; SOUZA, G. DE. **Estudo da utilização de casca de arroz, cavaco de eucalipto e aparas de couro para a geração de energia via co-combustão**. Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. **Anais**...2017

DOS SANTOS, I. C. F.; CARVALHO, S. H. V. de; SOLLETI, J. I.; SALLES; W. Ferreira de La; SALLES, K. Teixeira da Silva de La; MENEGHETTI, S. M. P. Studies of Terminalia catappa L. oil: Characterization and biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6545–6549, 2008.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasificatiob Technologies. **Bioresource Technology**, 83, 53-63, 2002.

NUGROHO, A.; PAMBUDI, N. A.; HARJANTO, B.; FEBRYANTO, A.; FIRDAUS, R. A.; SETYAWAN, N. D.; SYAMSIRO, M.; GANDIDI, I. M. Production of solid fuel by hydrothermal treatment using Terminalia catappa peels waste as renewable energy sources. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1153, n. 1, 2019.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1710–1719, 2007.

PEREIRA, C. M. B. **Extração e caracterização do óleo da amêndoa do fruto da amendoeira (*Terminalia catappa linn*)**. Universidade Federal de Alagoas, 2016.

QUIRINO, W.F. **Utilização energética de resíduos vegetais.** Curso de capacitação de agentes multiplicadores em valorização da madeira e dos resíduos vegetais. Laboratório de produtos florestais LPF/IBAMA, 2000.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E.A.; DEMIBRAS, A.; HOSSAIN, M.S.; MEKHILEF, S. A review on biomas as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.5, p.2262-2289, 2011.

TOLEDO, Marcilio; SANTOS, Fernando; MARÇAL, Nei; ESPINOZA, Marcos; EICHLER, Paulo; VUELMA, Jonatan; FRIEDRICH, Davi Estudo Preliminar Do Potencial Energético De Variedades De Eucalipto Cultivadas No Rio Grande Do Sul. **Statewide Agricultural Land Use Baseline**, v. 1, n. 9, p. 1689–1699, 2015.

Potencial energético do coproduto do abacate: tegumento e amêndoa

Vitória dos Santos Silva (POLICOM/UPE, vitoria.santos.silva.98@gmail.com), Clériston Moura Vieira Junior (POLICOM/UPE, cleristonvieirajr@gmail.com), Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (POLICOM/UPE, shirlene.tamires@hotmail.com), José Jhonattan Ferreira Silva (POLICOM/UPE, jhonattanf.4@gmail.com), Hugo Luís Araújo Bôa-Viagem (POLICOM/UPE, hugolabv@gmail.com), Adalberto Freire do Nascimento Júnior (POLICOM/UPE adalbertofreire2@gmail.com), Ana Rita Fraga Drummond (POLICOM/UPE, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (POLICOM/UPE, sergperes@gmail.com).

Palavras Chave: *Persea americana Mill., caroço de abacate, potencial energético.*

1 - Introdução

O abacate é um fruto da espécie *Persea americana Mill.*, da família botânica *Lauraceae* e da ordem botânica *Ranales*, com subespécies que se desenvolveram em diferentes regiões geográficas. Essa é uma fruta climatérica, nativa do continente americano, com registros arqueológicos desde 12.000 a.C, só amadurece depois de colhido e possui alto teor de óleo quando maduro. Os cultivares mais plantados de abacate no Brasil e no mundo são híbridos, resultados do cruzamento entre as raças *mexicana*, *guatemalense* e *antilhana* (HORTBRASIL, 2017). Foi observado por De Morais Oliveira et al. (2010) que o abacateiro possui fruto com epicarpo delgado, mesocarpo carnoso e endocarpo papiráceo e delgado, aderido ao tegumento da semente, contendo uma única semente, caracterizando uma baga.

Em 2017 a produção de abacate no Brasil chegou a possuir 13.019 ha de área destinada à colheita, onde 12.940 ha dessas foram de área colhida, alcançando a produção de 213.041 toneladas do fruto no mesmo ano (IBGE, 2017). Em Pernambuco, a produção em 2017 chegou a 937 toneladas, no estado a área destinada à colheita é de aproximadamente 75 ha tendo o mesmo valor de área colhida (IBGE, 2017).

O objetivo desse trabalho foi determinar o potencial energético do coproduto da produção de biodiesel da polpa do abacate, especificamente os caroços do fruto, para a obtenção do valor energético desta biomassa com relação à produção anual em Pernambuco por hectare. O estudo foi dividido em dois seguimentos do caroço do abacate, o primeiro foi o tegumento do fruto, camada de coloração castanha escura que protege a semente, e o segundo seguimento foi a amêndoa constituída por cotilédones e embrião.

2 - Material e Métodos

A matéria prima foi coletada no Mercado de São José, mercado público localizado no bairro de São José no centro de Recife, onde os abacates eram abertos para exposição e seus caroços eram descartados.

As amostras, após a coleta, foram levadas à exposição solar para uma secagem preliminar a fim de que a camada protetora da semente se desprendesse. Após a exposição solar foi feita a separação entre o tegumento e a amêndoa de cada caroço (Figura 1a e 1b), a partir disso foi determinado à porcentagem da composição do caroço, chegando ao valor de 5, 43 % de tegumento e 94,57% de amêndoa em relação à massa. As amêndoas foram então cortadas e para obter uma redução da umidade expostas ao sol, junto ao tegumento. Posteriormente as biomassas foram trituradas em um moinho de facas Marconi, modelo MA-48 (Figura 1c), até a formação de um pó (Figura 1d e 1e).



Figura 1. Separação do tegumento (a) da amêndoa (b), micro moinho de facas Marconi (c) e o tegumento e amêndoa em pó (d) e (e) respectivamente.

As análises calorimétricas dos dois segmentos citados foram feitas em triplicata. As amostras foram caracterizadas quanto ao potencial energético, determinando o poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). Para a análise tanto da biomassa do tegumento quanto da amêndoa utilizou-se um calorímetro digital automático IKA-WERKE, modelo C2000, composto por uma bomba adiabática de oxigênio, um vaso de decomposição e uma unidade de armazenamento de água.

Para o ensaio, foi pesado cerca de 0,3 g da biomassa e acondicionada num cadinho, a seguir foi colocada dentro da cápsula de combustão. Nesse recipiente, foi amarrado um pavio de algodão calibrado que é propositalmente encostado na biomassa a fim de inflamá-la, dano início a combustão da amostra. Essa cápsula metálica foi colocada dentro do vaso de decomposição o qual foi fechado e colocado na bomba adiabática de oxigênio, esta bomba permaneceu em banho Maria a 18,0 ºC. No início da fase mais importante do experimento, oxigênio puro é injetado no interior do vaso de composição a uma pressão de 30 bar, promovendo a combustão total da biomassa. O calor gerado aquece a água destilada do vaso de composição até a equalização da temperatura. Devido à energia liberada na combustão, a temperatura da água na bomba adiabática se eleva a um valor máximo, que á registrado pelo equipamento.

Após a realização do ensaio, o vaso de decomposição foi retirado do equipamento e a pressão liberada por meio de um dispositivo que abre a válvula de retenção de gases. Após esse procedimento, a tampa pôde ser removida. O calor de combustão, ou poder calorífico superior (PCS) da amostra, foi calculado automaticamente pelo programa do equipamento de acordo com a Equação 1,

$$PCS = \frac{ma \times Cp \times (Tf - Ti)}{mam} \quad \textbf{(Equação 1)}$$

onde Tf e Ti são temperaturas de resfriamento final e inicial registradas na água, Cp é a capacidade calorífica da água à pressão constante, ma é a massa de água utilizada pelo equipamento e mam é a massa de amostra utilizada no equipamento.

Terminada a queima da amostra, foi lavada toda a parte interna da cápsula metálica e também do cadinho com água destilada e a solução formada foi transferida para um Erlenmeyer. Em seguida, foram adicionadas três gotas de alaranjado de metila, até que a solução virasse vermelha, e posteriormente titulado com NaOH 0,1 mol.L-1, até que a solução tivesse sua cor mudada para laranja e então o volume gasto de NaOH foi anotado. Logo após, foi adicionado 20 mL de Na2CO3 a 0,1 mol.L-1, sendo observada a mudança da coloração para amarelo, depois titulado com HCl a 0,1 mol.L-1 ,obtendo coloração alaranjada, foi então anotado o volume gasto. Esses volumes anotados foram multiplicados pelos seus respectivos fatores. Esses dados coletados foram inseridos no programa do calorímetro onde foi calculado e exibido o valor do poder calorífico inferior (PCI).

3 - Resultados e Discussão

Os resultados das análises do PCS e PCI da amêndoa e tegumento estão respectivamente ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores calóricos médios das amostras.

Amostra	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Amêndoa	18,00	17,83
Tegumento	18,55	18,31

É possível observar que o tegumento a amêndoa possui PCS semelhante ao do caroço de cajá (17,64 MJ/kg) (COBEC, 2016) sendo 4,92% e 2,03% maiores respectivamente. Ainda analisando o PCS das biomassas estudadas, ambas apresentaram menor valor se comparadas ao caroço do fruto do tucumã (20,33 MJ/kg) (Nascimento, 2012), porém, Demirbas e Demirbas (2004) destaca que o Poder Calorífico Superior de biomassas em geral, situa-se entre 14 e 21 MJ/kg, o que as enquadra dentro de um nível calorimétrico consideravelmente bom. Em relação ao PCI ambas as amostras apresentaram um valor satisfatório sendo superior ao caroço do fruto do tucumã (17,20 MJ/kg) (Nascimento, 2012).

Para Melo et al. (2012) o caroço constitui 25% do abacate. Logo, utilizando esse dado, os resultados a cerca do PCI, a porcentagem em massa da amêndoa e do tegumento e levando em consideração as 937 t de abacate produzidas em 75 ha em Pernambuco (IBGE, 2017) pode-se afirmar que há no estado a possibilidade de geração de 14.633,30 kWh/ha e 862,63 kWh/ha respectivamente para cada biomassa por ano.

4 – Conclusões

Os resultados das análises calorimétricas foram satisfatórios visto que alcançaram valores de PCS 18,00 MJ/kg e 18,55 MJ/kg para a amêndoa e tegumento respectivamente enquadrando-se em níveis calorimétricos considerávelmente bons. Além disso, o tegumento e a amêndoa apresentaram PCS 4,92% e 2,03% respectivamente maiores que o do caroço do cajá, biomassa que é sujeita ás mesmas condições de descarte que o caroço do abacate.

É importante frisar que a pesquisa visou à caracterização calorimétrica dos coprodutos estudados para instauração de uma rota de aproveitamento energético dos mesmos. Visto isso o estudo também obteve êxito mostrando-se uma possível forte de produção energética no estado podendo gerar, se somada as duas biomassas, 42.495,93 kWh/ha por ano.

5 – Agradecimentos

Ao POLICOM, à Escola Politécnica de Pernambuco, à Universidade de Pernambuco.

6 - Bibliografia

COBEC – Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Determinação do poder calorífico da casca do maracujá (Passiflora edulis f. Flavicarpa) e do caroço do cajá (Spondias spp.), visando à produção de combustíveis sólidos, **2016**. Disponível em: https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/determinacao-do-poder-calorifico-da-casca-do-maracuja-%28passiflora-edulis-f.-flavicarpa%29-e-do-caroco-do-caja-%28spondias-sp?lang=pt-br. Acesso em: 2019.

DE MORAIS OLIVEIRA, I. V. et al. Caracterização morfológica do fruto, da semente e desenvolvimento pós-seminal do abacateiro. Comunicata Scientiae, v. 1, n. 1, p. 69–73, **2010**.

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. Energy Exploration & Exploitation, v. 22, p. 135-143, **2004**.

HORTBRASIL, Normas de classificação impressas pelo Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura, **2017**. Disponível em: https://www.hortibrasil.org.br/2016-06-02-10-49-06.html. Acesso em: 2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produção Agrícola - Lavoura Permanente, **2017**. Disponível em: https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/11863. Acesso em: 2019.

MELO, M. DO L. N. DE et al. Caracterização físico-química do caroço de abacate (Persea americana, Mill). encontro nacional de educação, ciência e tecnologia/ UEPB, p. 10, **2012**.

NASCIMENTO, VICENTE FRANCO. Caracterização de biomassas amazônicas: ouriço de castanha-do-Brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã: visando sua utilização em processos de termoconversão. **2012**.

Caracterização físico-química do coproduto do biodiesel da polpa do abacate: endocarpo e tegumento

Vitória dos Santos Silva (POLICOM/UPE, vitoria.santos.silva.98@gmail.com), Clériston Moura Vieira Júnior (POLICOM/UPE, cleristonvieirajr@gmail.com), Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (POLICOM/UPE, shirlene.tamires@hotmail.com), José Jhonattan Ferreira silva (POLICOM/UPE, jhonattanf.4@gmail.com), Hugo Luís Araújo Bôa-Viagem (POLICOM/UPE, hugolabv@gmail.com), Adalberto Freire do Nascimento Júnior (POLICOM/UPE adalbertofreire2@gmail.com), Ana Rita Fraga Drummond (POLICOM/UPE, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (POLICOM/UPE, sergperes@gmail.com).

Palavras Chave: *Persea americana Mill., caroço de abacate, caracterização de coproduto.*

1 - Introdução

O abacate (Persea americana) é uma fruta tropical ou subtropical nativa da América do Sul. É altamente valorizado não apenas por sua textura única, sabor e aroma requintados e perfil nutricional, mas também pelos inúmeros benefícios saudáveis que possui (Hurtado-Fernández; Fernandez-Gutierrez; Carrasco-Pancorbo, 2018). Fruta climatérica subtropical, geralmente tem forma oblonga e casca verde, embora 'Hass', a cultivar comercial dominante, amadureça em preto-púrpura (Yahia e Woolf, 2011) e tem por característica só amadurecer depois de colhido possuindo um alto teor de óleo quando maduro (HORTBRASIL, 2017).

São aproximadamente 13 mil hectares de área colhida no Brasil destinado ao abacate, produzindo mais de 213 mil toneladas no ano de 2017. São Paulo é o estado que mais se destaca no cenário nacional, com 56,90% da produção do país (IBGE, 2017).

O descarte irregular dos subprodutos agroindustriais e coprodutos do biodiesel pode causar grande impacto ambiental, como por exemplo, a formação de "chorume" que é provocado pela decomposição da matéria orgânica que causa, entre outros problemas, a diminuição de oxigênio em águas superficiais e contaminação do solo.

O objetivo desse trabalho foi caracterizar fisico-quimicamente o caroço do abacate, coproduto da produção de biodiesel da polpa do abacate e também subproduto agroindustrial comumente descartado. Esse estudo propõe caracterizar a semente em dois seguimentos, tegumento e amêndoa. O primeiro segmento foi o tegumento do fruto, tecido de fina camada que protege a semente, e o segundo seguimento foi a amêndoa que constitui a maior parte da semente.

2 - Material e Métodos

Toda a biomassa utilizada nessa pesquisa foi coletada no Mercado público de Agua Fria e no Mercado de São José, principais mercados públicos da cidade de Recife, os abacates em exposição nesses locais teriam seus caroços descartados de forma inapropriada.

Posteriormente os caroços foram submetidos à exposição solar, neste processo o tegumento é separado da amêndoa. As amêndoas foram então cortas e posteriormente levadas, mais uma vez, à exposição solar junto ao tegumento para a redução preliminar de umidade e por fim trituradas separadamente em um micro moinho de facas Marconi, modelo MA-48, até a formação de uma farinha.

As análises dos dois segmentos citados foram feitas em triplicata. As amostras foram caracterizadas quanto ao teor de umidade (%), teor de matéria volátil (%), teor de cinzas (%), teor de carbono fixo (%) e também quanto à análise elementar apresentando os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) em porcentagem.

O teor de umidade foi obtido após a secagem das amostras em estufa, pois assim essa caracterização não seria tão dependente dos tipos de cultivares da espécie. As amostras da amêndoa e do tegumento, previamente trituradas, foram pesadas em triplicata, cada uma, em um cadinho, utilizando uma balança analítica SHIMADZO, modelo AY220. Após a pesagem o mesmo foi colocado em estufa à temperatura de 105 ± 2 °C por 5 horas. Posteriormente após arrefecimento à temperatura ambiente em um dessecador, foram submetidas a novas pesagens até a obtenção do peso constante e determinada a umidade em porcentagem.

Para a determinação da matéria volátil (MV) foi pesada cerca de 1,0 g de cada amostra em cadinho com tampa previamente seco em estufa e tarado. A amostra então é colocada sobre a porta do forno mufla cerca por 3 minutos, posteriormente dentro do forno mufla sob uma temperatura de 980 ± 10 °C por 7 minutos e por fim mais 3 minutos na porta do forno. Os três minutos finais e iniciais onde a amostra é colocada sobre a porta do forno tem por finalidade a busca de um equilíbrio térmico antes da submissão direta a elevadíssima temperatura que poderia causar a fissura do cadinho e perda da amostra.

O teor de cinzas é obtido a partir da medição de 1 g da amostra em um cadinho, nas mesmas condições do que foi usado para a determinação da matéria volátil, que foi posteriormente colocado em forno mufla a 525 °C até que a matéria queime completamente, posteriormente foi esfriado no dessecador e determinada a massa final. O carbono fixo (CF) foi obtido através da diferença entre 100% da amostra e a somo entre os teores de umidade (%), material volátil (%) e teor de cinzas (%). Já para a análise elementar foi obtida conforme a equação descrita por Parikh et. al. (2007) que expressa a correlação entre a MV e CF e a obtenção do carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) elementar (Equação I, II e III).

$$C = 0{,}637CF + 0{,}455VM \quad \textbf{(I)}$$
$$H = 0{,}052CF + 0{,}062VM \quad \textbf{(II)}$$
$$O = 0{,}304CF + 0{,}476VM \quad \textbf{(III)}$$

3 - Resultados e Discussão

Os resultados das análises, na base seca, quanto ao teor de umidade (%), teor de matéria volátil (%), teor de cinzas (%), teor de carbono fixo (%) e também quanto à análise elementar apresentando o teor de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das análises imediatas e elementares

Análise	Tegumento	Amêndoa
Umidade [%]	1,96	6,83
Material volátil [%]	76,18	82,39
Cinzas [%]	2,23	5,54
Carbono fixo [%]	19,63	5,27
C [%]	47,16	40,84
H [%]	5,74	5,38
O [%]	42,22	40,82

Quanto às análises de umidade e cinzas, essas obtiveram um resultado satisfatório. Sendo o teor de cinzas do tegumento (2,23 %) muito semelhante ao da casca da macaúba (2,267) validando o processo, tendo a amêndoa distando um pouco deste valor. O teor de umidade de ambas as biomassas ficaram abaixo de 10%, este resultado é um bom indicativo de aplicabilidade das biomassas em processos termoquímicos, tendo em vista que teores elevados de cinzas e umidade reduzem a energia disponível no combustível, bem como ocasionam problemas operacionais no processo (McKendry, 2002).

McKendry (2002) destaca que as percentagens de MV e CF fornecem informações acerca da facilidade com que as biomassas podem ser convertidas em insumo energético através de processos termoquímicos. Nota-se que com relação à matéria volátil as biomassas apresentaram um teor de mais de 76% e quanto ao carbono fixo apresentou valores entre 5 – 19 %, comparando com biomassas como o caroço do tucumã que possui MV igual a 19,91% e CF igual a 78,64% e com o Ouriço da castanha-do-Brasil que possui 86,27% de MV e 13,36 de CF (V. Nascimento et al, 2012) as biomassas estudadas obtiveram um resultado plausível tendo a amêndoa ficando a baixo do esperado no teor de carbono fixo.

As análises elementares também se mostraram satisfatórias, ainda comparando com o caroço do tucumã e com o Ouriço de castanha-do-Brasil (Tabela 2), pois apresentaram resultados semelhantes evidenciando a confiabilidade da pesquisa.

Tabela 2. Comparação entre as análises elementares

Análise	Tegumento	Amêndoa	Tacumã[a]	Castanha[a]
C [%]	47,16	40,84	47,99	46,42
H [%]	5,74	5,38	5,99	6,18
O [%]	42,22	40,82	44,31	46,83

Fonte: [a]McKendry (2002);

4 – Conclusões

O teor de umidade de ambas as amostras foi menor que 10% sendo um bom indicativo de que essas tem aplicabilidade em processos termoquímicos. As análises elementares obtiveram resultados semelhantes frente a biomassas equivalentes às estudadas o que evidenciou a confiabilidade da pesquisa.

O estudo obteve êxito em seu objetivo, pois exibiu resultados que caracterizaram o caroço do abacate nos dois segmentos propostos, expondo características que possam lhe agregar valor impedindo o descarte deste coproduto minimizando assim os impactos ambientais que são causados pela destinação incipiente de seus resíduos.

5 – Agradecimentos

Ao POLICOM, à Escola Politécnica de Pernambuco, à Universidade de Pernambuco.

6 - Bibliografia

DE MORAIS OLIVEIRA, I. V. et al. Caracterização morfológica do fruto, da semente e desenvolvimento pós-seminal do abacateiro. Comunicata Scientiae, v. 1, n. 1, p. 69–73, **2010**.

HURTADO-FERNÁNDEZ, E.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; CARRASCO-PANCORBO, A. Avocado fruit— Persea americana. In: Exotic Fruits. Elsevier, **2018**. p. 37–48.

HORTBRASIL, Normas de classificação impressas pelo Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura, **2017.** Disponível em: https://www.hortibrasil.org.br/2016-06-02-10-49-06.html. Acesso em: 2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produção Agrícola - Lavoura Permanente, **2017**. Disponível em: https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/11863. Acesso em: 2019.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology, v. 83, p. 37-46, **2002**.

NASCIMENTO, VICENTE FRANCO et al. Caracterização de biomassas amazônicas: ouriço de castanha-do-Brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã: visando sua utilização em processos de termoconversão. **2012**.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1710–1719, **2007**.

YAHIA, E. M.; WOOLF, A. B. Avocado (Persea americana Mill.). In: Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits. Elsevier, **2011**. p. 125-186e.

Produção e análise do *syngas* a partir do sabugo de milho

Clériston Moura Vieira Júnior (POLICOM/UPE, cleristonvieirajr@gmail.com), Humberto da Silva Santos (UFRPE, hsilva527@gmail.com), Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (POLICOM/UPE, shirlene.tamires@hotmail.com), Ana Rita Fraga Drummond (POLICOM/UPE, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (POLICOM/UPE, sergperes@gmail.com)

Palavras Chave: *Sabugo, gaseificação, syngas.*.

1 - Introdução

O avanço na exploração de fontes de energia no decorrer do último século revolucionou o estilo de vida global. A energia tem um papel fundamental na economia e na qualidade de vida.

O crescimento acentuado do consumo de energia, em decorrência do aquecimento econômico e melhoria da qualidade de vida, resulta no esgotamento dos recursos energéticos, impacto ao meio ambiente e por último necessita de elevados investimentos na pesquisa de novas fontes. Isto somado ao problema ambiental devido ao grande volume de resíduos gerados pela agricultura, onde o tratamento e a disposição final ainda são incipientes, faz com que esforços estejam aplicados para o aproveitamento desses resíduos para agregar valor à cadeias produtivas e reduzir possíveis impactos ambientais negativos (Vieira, 2012).

Entre as culturas mais produzidas no planeta está o milho. Consiste numa cultura de simples plantio e colheita, sendo uma ótima fonte energética para organismos, rico em vitaminas, proteínas e carboidratos (Abmilho, 2018).

De acordo com a FIESP, no seu terceiro levantamento para safra mundial de milho 2019/2020 há uma previsão de safra de 1.105,1 milhões de toneladas. O Brasil é o terceiro maior produtor do mundo, tendo apenas à sua frente os Estados Unidos e a China, podendo chegar, na safra de 2019/2020, à 101 milhões de toneladas.

Os materiais lignocelulósicos são uma fonte promissora de energia renovável, pois podem ser convertidos em biocombustíveis por meio de caminhos bioquímicos ou termoquímicos (Qin et al., 2017). Os resíduos deixados no campo após a colheita do grão de milho incluem a palha, sabugo, colmo e folhas, estes se destacando bastante devido a sua alta disponibilidade e taxa de produção.

A espiga tem parcelas de grãos, palha e sabugo, sendo estes 70,60%, 14,64% e 14,75% respectivamente (Andrade et al., 1996). Sabendo que a espiga compõe cerca de 59,2% (Keplin, 1992) da planta de acordo com certas condições, como temperatura, umidade e solo, o sabugo compões 8,67% do plantio total.

Diferentes resíduos podem ser utilizados como matéria-prima para finalidades energéticas. Neste trabalho foi realizada a obtenção desta fonte de energia através da gaseificação do sabugo de milho. A gaseificação consiste numa tecnologia promissora para aproveitamento da biomassa e de outros resíduos, uma vez que causa baixo impacto ambiental ao meio ambiente e redução de emissão de dióxido de carbono (Kirubakaran et al., 2009). Trata-se de um processo termoquímico que pode de maneira eficiente converter diferentes biomassas em gás combustível, conhecido como, *syngas* (Hugman, Burgt 2008).

.

2 - Material e Métodos

Todo experimento foi realizado no Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM) da Escola Politécnica de Pernambuco (POLI -UPE). O material foi colhido e separado das demais partes. Foram retiradas as impurezas como a areia, visíveis ao olho nu, e posteriormente, as amostras foram inseridas num micromoinho de facas Marconi, modelo MA-48. a fim de ter uma granulometria inferior a um milímetro.

Para efetivação dos ensaios de gaseificação, fez-se o uso de um mini gaseificador laboratorial, projetado para determinar o comportamento das diversas matérias-primas disponíveis, nas suas diversas formas. Esse equipamento permite a modificação de variáveis do processo, tais como: temperatura da operação, tempo de residência, quantidade de amostra e granulometria da matéria-prima gaseificada. O equipamento promove uma rápida gaseificação das matérias-primas gaseificada. Este promove uma rápida gaseificação das biomassas analisadas, permitindo a coleta de gases combustíveis gerados e dos resíduos produzidos de forma eficiente.

O mini gaseificador laboratorial (Figura 1) é um reator de aquecimento elétrico indireto que atua em regime de bateladas, uma vez que é mais adequado para ensaios laboratoriais, controlando assim as variáveis do processo. O procedimento é mais apropriado para operação em pequena escala. O equipamento é composto por uma tubulação principal (1). Três ramificações presentes (2), um termopar do tipo k (3) conectado. A amostra é posta num recipiente de aço inoxidável AISI 3.04 (11) através de um tubo. Tem-se uma válvula de esfera (5), feita de aço AISI 304. Também há um sistema de aletas (6), usado na dissipação de calor. O componente (4) são as resistências, o (8) uma válvula de agulha e o (10) trata-se de um filtro. O componente (7) refere-se a um manômetro analógico.

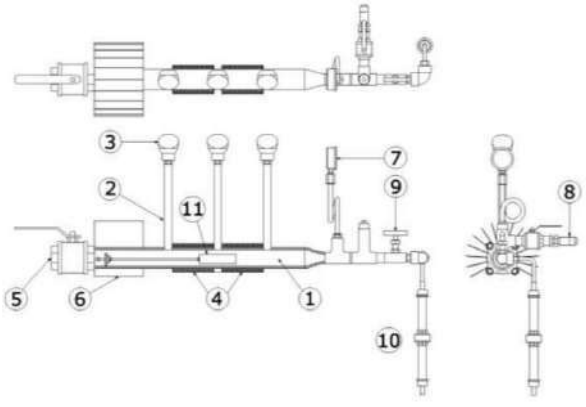


Figura 1. Gaseificador de bancada do POLICOM
Fonte: Lacerda, 2015

As amostras foram preparadas e suas respectivas massas foram registradas. Cadinhos com base de aço inox foram utilizados para a gaseificação das amostras. O tempo de residência utilizado foram de três minutos e a temperatura do reator adotada para operar em 700°C. O *syngas* produzido foi expandido para temperatura ambiente em *sample-bags* para posterior análise cromatográfica (Figura 2).



Figura 2. Cromatógrafos *Thermo Scientific e SRI Intruments*, modelo 8610C.

Para determinação das melhores condições da biomassa, por conseguinte, da melhor utilização, é necessária a análise do rendimento térmico. Com o resultado do poder calorífico inferior da biomassa e do gás pode-se calcular o rendimento da biomassa gaseificada.

$$\eta = PCI_{gás}(MJ.N.m^{-3}).G\ (N.m^3.kg).[PCI_{in\ natura}\ (MJ.kg)]^{-1}$$

$PCI_{gás}$: poder calorífico inferior do gás;
$PCI_{in\ natura}$: poder calorífico da biomassa *in natura*;
G: Capacidade de geração do gás

3 - Resultados e Discussão

O *syngas* é uma mistura de gases, principalmente o hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono (Asimakopoulos; Gavala; Skiadas, 2018). A proporção varia de acordo com a matéria-prima, gaseificador e dos parâmetros operacionais durante o processo. No ensaio executado, conforme a Tabela 1 apresenta, houve 18,37 %V/V de hidrogênio, 5,09 %V/V de metano, e 20,15 %V/V, 0,98%V/V e 0,91 %V/V de dióxido de carbono, monóxido de carbono e etano, respectivamente.

Tabela 1. Componentes dos gases do Sabugo a 700°C

Gás	(% V/V)
H_2	18,37
CH_4	5,09
CO_2	20,15
CO	0,98
C_2H_6	0,91

Produtos podem ser formados durante o processo, como: alcatrão, carvão e cinzas (Cohce; Dincer; Rosen, 2011). Neste ensaio, a soma dos produtos resultantes foi equivalente a 9,48% m/m da biomassa.

Tabela 2. Poder Calorífico Inferior, Capacidade do Volume Gerado e Rendimento de Conversão Térmica do Sabugo.

	Sabugo
PCI ($MJ.m^{-3}$)	4,04
Capacidade do Volume Gerado ($Nm^3.kg^{-1}$)	0,38
Rendimento de Conversão Térmica (%)	8,67

Pela Tabela 2 pode-se identificar que o Poder Calorífico do gás gerado é de 4,04 $MJ.m^{-3}$, a capacidade do volume gerado é de 0,38 $Nm^3.kg^{-1}$ e que o rendimento de conversão térmica é de 8,67%.

4 – Conclusões

Os resultados da pesquisa levam a conclusão de que o sabugo, resíduo advindo do cultivo de milho, tem um bom potencial como combustível, principalmente levando em conta a gigantesca quantidade de resíduo produzidos no cultivo de milho. O gás gerado pode ser utilizado como queima direta para geração de calor, ou aplicado em motores de combustão interna acoplados a um grupo gerador

5 – Agradecimentos

POLICOM, Escola Politécnica de Pernambuco.

6 - Bibliografia

ABMILHO. O cereal que enriquece a alimentação humana. Disponível em: http://www.abmilho.com.br/estatisticas.

BATISTA DE ANDRADE, J.; FERRARI JÙNIOR, E.; HENRIQE, W.; NOGUEIRA, R.J.; Prcentagem de grão, palha e sabugo na espiga de 20 cultivares de milho. Boletim de Indústria Animal, v.53, p. 87-90, 1996.

ASIMAKOPOULOS, K.; GAVALA, H.N.; SKIADAS, I. V. Reactors systems for syngas fermentation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, Maio, p. 732-744, 2018.

CAMPOY, M.; GÓMEZ-BARA, A.; VIDAL, F.B.; OLLERO, P. Air Steam Gasification of Biomass in a Fluidized Bed: Process Optimization by Enriched Air**. Fuel Processing Technology**, n. 90, p. 677-685, 2009.

COHCE, M.K.; DINCER,I.; ROSEN,M. A Energy and exergy analyses of a biomass based hydrogen production system. **Bioresourse Technology,** v. 102, n.18, p. 8466-8474, 2011.

GARCIA-LARA, S,; SERNA-SALDIVAR, S.O. Corn History and Culture. Corn, p. 1-18, 2019.

HUGMAN, C.; BURGT, M. Gasification. 2.ed. United Kingdom: **Elsevier**, p. 435, 2008.

KEPLIN, L.A.S. **Recomendação de sorgo e milho (silgem) safra 1992/93.** Encarte Técnico da Revista Batavo, CCLPL, castro, Paraná, Ano I, n.8, p.16-19, 1992.

KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISHNAN, V.; NALINI, R.; SEKAR, T.; PREMALATHA, M.; SUBRAMANIAN, P. Review on Gasification of Biomass. **Renewable and Sustainable Energy reviews,** v. 13, p. 179-186, 2009.

LACERDA, C,G. **Produção de gases combustíveis utilizando o bambu em processo de gaseificação**. Dissertação de mestrado, Universidade de Pernambuco, 2015.

QIN et al. Optimization of ethylenediamine pretreatment and enzymatic hydrolysis to produce fermentable sugars from corn stover. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 51-57, 2017.

VIEIRA, A. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 20012.

Potencial energético do biocarvão de pirólise a partir da borra de café

Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (UPE-POLICOM, shirlene.tamires@hotmail.com), Cleriston Moura Vieira Junior (UPE-POLICOM, Cleristonvieirajr@gmail.co), Alexandre Nunes da Silva (UPE-POLICOM, alexandrensilva@gmail.com), Adalberto Freire do Nascimento Junior (UPE-POLICOM, adalbertofreire2@gmail.com), Ana Rita Fraga Drummond (UPE-POLICOM, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE-POLICOM, sergperes@gmail.com)

Palavras Chave: *Coffea arabica L., poder calorífico, borra, biocarvão.*

1 - Introdução

O café (*Coffea arabica L.*) é um importante produto agrícola desde o século XIX e o principal produto de comércio no Brasil, tem o posto de uma das bebidas mais consumidas no mundo. Estima-se que o brasileiro bebe cerca de 817 xícaras de café por ano (ABIC, 2018). O constante consumo dessa bebida gera uma enorme quantidade de resíduos provenientes do processo de preparação do café por extração com água quente, que é denominada de borra.

Como o café é consumindo principalmente nas residências e restaurantes/lanchonetes não é possível mensurar a quantidade de borra gerada, contudo para a industrialização do café solúvel esse quantitativo pode-se chegar a até 48% de borra produzida - Para cada tonelada de café é produzido cerca de 480 kg de borra (Pavlovic, 2013).

A borra é considerada como um produto residual, pois seu uso ainda não é aproveitado de maneira eficiente e sustentável sendo descartadas em grande parte em aterros ou lixões perdendo o potencial energético. Essa biomassa possui na sua composição cerca de 15% em massa de óleo que pode ser extraído através de técnicas como o Soxhlet e aproveitado no uso da produção de biodiesel, ainda restando na composição a celulose, hemicelulose, lignina, compostos fenólicos, cinzas, cafeína, proteína (Yordanov, 2016).

Devido a sua constituição, o resíduo do preparo do café possui um poder calorífico compatível para o uso em caldeiras e através da conversão termoquímica, esse produto pode ter um maior valor agregado podendo até aumentar o poder calorífico, consequentemente tendo um ganho energético.

A pirólise é um processo físico-químico de termoconversão na ausência de oxigênio formando produtos com maior valor agregado como o singás, bio-óleo ou biocarvão (biochar). A pirólise lenta tem a característica de trabalhar em sistemas com temperaturas mais baixas, geralmente até 700 ºC e tempo de permanência de 5 a 30 min, fornecendo maiores quantidades de biochar do que os demais produtos.

O poder calorífico é um importante parâmetro pois mede a quantidade de energia interna que combustíveis liberam na combustão direta. O Calorífico Superior (PCS) é a quantidade de calor liberado quando o combustível entra em combustão em excesso de oxigênio e os vapores de descarga são condensados, enquanto que o Poder Calorífico Inferior (PCI) os vapores não são condesados, ou seja, são descontado o calor latente.

Como a maioria dos sistemas térmicos que utilizam o biocombustível trabalham em altas temperaturas e pressões, é mais importante considerar o PCI como valor de trabalho.

O objetivo desse trabalho foi investigar o poder energético do biocarvão produzido a partir da pirólise do residual da borra de café entre as temperaturas de 200 e 500ºC, com variação de 50ºC, para possível utilização como fonte renovável de energia e aproveitamento dos resíduos após a retirada do óleo para a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Todas as análises e procedimentos experimentais foram realizados em triplicata no Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM) da Escola Politécnica de Pernambuco (POLI-UPE).

A borra de café foi coletada em residências e previamente seca exposta ao sol. Após a extração do óleo, pra uso em transesterificação, a borra residual foi seca em estufa para remoção completa da umidade e solvente. Com o auxílio do peletizador, parte do sistema do equipamento de medição do poder calorifico, a borra de café foi peletizada, na Figura 1 tem-se a borra de café seca e na forma de pellets.



Figura 1. Pellets de borra de café

A pirólise foi realizada em forno tipo mufla (marca QUIMIS, modelo G318M24). Com a finalidade de analisar o carvão produzido.

As amostras foram adicionadas em cadinhos de porcelana e levados no forno mufla em diferentes temperaturas com um tempo de residência na temperatura máxima de 30 minutos. A faixa de temperatura utilizada foi de 200-500 ºC variando 50 ºC a cada pirolise.

O biocarvão produzido foi levado ao equipamento de calorimetria digital automático IKAWERKE, modelo C2000 de acordo com a norma NBR 8.633/84: carvão vegetal: determinação do poder calorífico- método de ensaio pela bomba calorimétrica para avaliar o poder calorífico superior e inferior e posteriormente identificar a melhor temperatura de pirólise. Também foi analisado o PCS e PCI da borra de café *in natura* com a finalidade de comparar com os produtos da pirolise.

3 - Resultados e Discussão

Todas as amostras de biocarvão produzidas na pirolise, foram homogeneizadas para ser levada a análise de calorimetria.

Na Tabela 1 pode-se observar os resultados do poder calorífico superior e inferior.

Tabela 1. Resultado do poder calorífico superior e inferior do biocarvão formado na pirolise em diferentes temperaturas.

Temperatura (ºC)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
200	22,56	22,35
250	26,85	26,62
300	29,01	28,78
350	29,61	29,39
400	26,56	26,38
450	25,50	25,23
500	00,00	00,00

O poder calorífico do biocombustível (biocarvão) mostrou-se satisfatório visto que para todas as temperaturas obteve-se um aumento do PCS e PCI quando é comparado com a borra de café sem passar por tratamento de termoconversão que corresponde a 21,92 MJ/kg de PCS e 21,72 MJ/kg de PCI.

Na temperatura de 500ºC indica que não houve formação de carvão, pois, o poder calorífico foi nulo, indicando apenas a presença de cinzas. Onde pode-se notar pela coloração esbranquiçada do carvão pós pirolise em relação aos demais carvões nas temperaturas correspondentes (Figura 2).

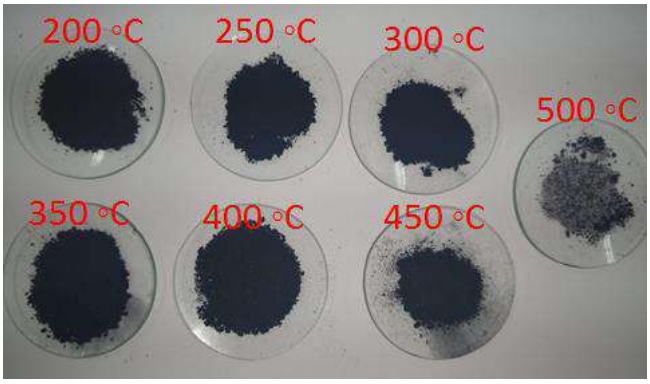


Figura 2. Biocarvão de pirolise de borra de café

O procedimento realizado transformou uma matéria-prima residual de pouco valor econômico em um produto de alto valor energético. O poder calorífico do bagaço de cana, que é uma das biomassas mais utilizadas na matriz energética brasileira, é de 17,33 MJ/kg (Jenkins, 1990), inferior ao PC da borra de café comprovando-a como uma potencial fonte alternativa de energia.

Nota-se que o valor energético aumenta com o aumento da temperatura em até 350ºC devido à quantidade de voláteis presentes. Nos experimentos acima dos 350ºC observa-se um decaimento do PC que é inversamente proporcional à quantidade de carbono fixo presente na biomassa. Contudo mesmo havendo uma diminuição do PC ainda assim os resultados são melhores que a borra *in natura*.

Além do uso em caldeiras e fornos industriais e comerciais, o biocarvão também pode ser utilizado como alternativa do carvão ativado, para realizar procedimentos de adsorção.

Portanto os resíduos provenientes da produção industrial de café solúvel ou na elaboração de café em residências ou casas de comércios, podem ser aproveitados na produção de biodiesel através da extração de óleo (Pereira,2009) e a torta residual poder ser pirolisada gerando um biocarvão de elevado potencial energético.

4 – Conclusões

A melhor temperatura de pirólise para a produção de um biocarvão com ótima carga energética é de 350ºC, produzindo uma fonte alternativa de energia com 29,61 MJ/kg e 29,39 MJ/kg de poder calorífico superior e inferior respectivamente.

A termoconversão é capaz de agregar valor energético e econômico a uma matéria-prima que após a extração de óleo para a produção de biodiesel, originalmente seria descartada, além de contribuir com a diminuição da poluição e manutenção de um sistema sustentável.

5 – Agradecimentos

POLICOM, UPE e AES pelo projeto *Hydrogen on Demand*

6 - Bibliografia

Associação Brasileira da Industria do Café - ABIC. Brasileiro consome, em média, 817 xícaras de café por ano. junho de **2018**. Acesso em: http://abic.com.br/brasileiro-consome-em-media-817-xicaras-de-cafe-por-ano/. agosto de 2019.

JENKINS, B. M. Fuel properties for biomass materials. International Symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The role of Biomass Fuel. Delhi, 21-23 maio, **1990**.

PAVLOVIC, M. D. et al. Ethanol Influenced Fast Microwave-Assisted Extraction for Natural Antioxidants Obtaining from Spent Filter Coffee, Sep. Purif. Technol, **2013**,
118, 503–51.

PEREIRA, J.; PRADOS, C. P.; FRANCO, P. I. B. M.; ALVES, M.I. R.; GONÇALVES JR, A.C.; LELES, M.I.G.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Produção de biodiesel a partir do óleo da borra de café. 3º congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel. Brasília. Novembro, **2009**.

YORDANOV D.; et al. Multi-criteria optimisation process of the oil extraction from spent coffee ground by various solvents, Oxidation Commun. 39, **2016**, 1478-1487.

Caracterização do óleo obtido a partir de pirólise de resíduos plásticos

Edésio de Lima Cavalcante Filho (Universidade de Penambuco, edesiolcf@gmail.com), Lucas Luciano de Oliveira Silva (Universidade de Pernambuco, lucas_luciano19@hotmail.com), Adalberto Freire Nascimento Júnior (Universidade Federal de Pernambuco, adalbertofreire2@gmail.com), Shirlene Tamires Oliveira Santos (Universidade de Pernambuco, shirlene.tamires@hotmail.com), Sérgio Peres (Universidade de Pernambuco, sergperes@gmail.com), Eduardo Heraldo (AES, eduardo.heraldo@aes.com)

Palavras Chave: *Óleos. Graxas. Prolipopileno.Plásticos.*

1 - Introdução

O plástico desempenha um papel importante na melhoria da vida humana há mais de 50 anos. É uma chave de inovação, sendo utilizado em muitos produtos e setores, como construção, saúde, eletrônicos, automotivos, embalagens e outros. A demanda de "commodity" de plásticos tem sido aumentada devido ao rápido crescimento da população mundial (SHARUDDIN, 2016).

Segundo a Associação dos Fabricantes de Plásticos da Europa (2015), a produção global de plástico atingiu cerca de 299 milhões de toneladas em 2013, apresentando um acréscimo de 4% em relação ao ano anterior. Os Estados Unidos produzem cerca de 33 milhões de toneladas, seguido da Europa com 25 milhões de toneladas; Após a utilização, 38% foram destinados aos aterros, 26% foram reciclados e 36% foram utilizados para recuperação de energia. A China é o principal produtor de plásticos (termoplásticos e poliuretanos) com uma participação mundial de 24,8% (HONUS et al., 2016). Em 2014, 25,8 milhões toneladas de resíduos de plástico pós-consumo foram recuperadas na Europa, dos quais 70% foram tratados por reciclagem e recuperação de energia (BARBARIAS, et al.,2016).

O Brasil produz 2 milhões de toneladas e, por não existir uma gestão adequada dos resíduos, recicla apenas 16,5%. A maior parte do montante restante é destinada aos aterros, ocupando muito espaço, assim, contribuindo para o problema ambiental (ABIPLAST, 2014).

Diante desse contexto, remanejar os plásticos descartados não é apenas desejável, mas necessário. Uma das possibilidades é a geração de energia, já que os derivados de petróleo podem ser utilizados para tal fim, reduzindo o uso de combustíveis fósseis e diminuindo a quantidade de lixo nos aterros sanitários (DAMASCENO, 2016). Essa geração de energia se dá por meio de processos de termoconversão tais como pirólise, gaseificação, hidrocraqueamento, craqueamento catalítico e outros. Uma das tecnologias mais promissoras é o processo de pirólise (KALARGARIS; TIAN; GU, 2017).

A pirólise, nesse contexto, se apresenta como opção nesta transformação energética de materiais plásticos, que envolve a decomposição térmica parcial, originando óleo combustível bruto, o qual pode ser utilizado como fonte de energia, via combustão, ou transformado em outros produtos ou materiais (FORLIM; FARIA, 2002).

O presente trabalho objetiva caracterizar o óleo de pirólise obtido a partir de resíduos plásticos e indicar as vantagens do produto obtido em relação à queima direta e analisar suas propriedades energéticas.

2 - Material e Métodos

O material utilizado para alimentar o reator de pirólise foi o prolipopileno (PP) obtido nos resíduos de uma Central de Tratamento de Resíduos. Devido à facilidade de coleta, os resíduos coletados foram copos plásticos, estes foram separados, secos e triturados para serem utilizados no processo. O material obtido pode ser observado na Figura 1.



Figura 1. Resíduos da Central de Tratamento

O reator (Figura 2) utilizado nos experimentos foi vertical de leito fixo e aplicou-se argônio como gás de arraste, com um fluxo inicial de 35 $l.min^{-1}$ para a purga do sistema e logo após reduziu-se a um fluxo de 1. A taxa de aquecimento e tempo de reação também foram ajustados para que fosse dado início ao processo.



Figura 2. Reator Vertical de Leito Fixo

Os primeiros indícios da reação vieram com a exaustão dos gases a 200 °C. A produção de óleo consistiu em duas fases, a primeira, em 450 °C, obteve-se uma forma mais densa, similar a graxa. A segunda fase, a partir dos 500 °C, obteve-se um óleo mais refinado com odor semelhante ao da gasolina. Esses podem ser observados na Figura 3.

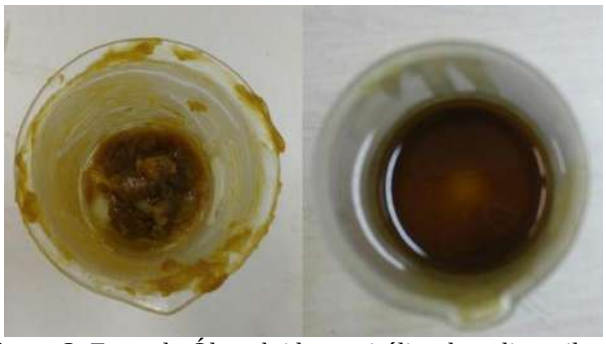


Figura 3. Fases do Óleo obtido na pirólise do polipropileno

A pirólise seguiu até atingir a temperatura de 700 °C após cerca de 65 minutos do início. Os gases foram coletados a partir dos 500° C e o processo foi repetido a cada 50° C acrescentados, totalizando cinco coleta de gases. Após cessar a produção de gás, o sistema foi desativado e somente após o resfriamento total, pôde se coletar o carvão residual na parte interna do reator.

Tanto o plástico polipropileno quanto os produtos obtidos com a pirólise foram pesados, quantificados e sua caracterização se deu a partir da análise termogravimétrica e calorimétrica.

3 - Resultados e Discussão

Para a Análise Termogravimétrica (Tabela 1) observa-se que, no final da análise, todos os materiais possuíam apenas microrresíduos de cinzas e carbono fixo e um alto índice de voláteis.

Tabela 1. Análise Termogravimétrica

Material	Massa (mg)	Componentes	(%)
Polipropileno	5,5	Voláteis	99,45
		Carbono fixo	0,36
		Cinzas	0,19
Óleo	27,17	Voláteis	99,89
		Carbono fixo	0,07
		Cinzas	0,04
Graxa	18,51	Voláteis	98,49
		Carbono fixo	0,54
		Cinzas	0,97

O poder calorífico encontrado nas amostras de todos os materiais apresentou valores satisfatórios se comparados ao diesel, por exemplo, que apresenta um valor 42,3 MJ/kg em média (ANP). A Tabela 2 mostra os dados obtidos nas análises.

Tabela 2. Poder calorífico das amostras

Material	Amostra	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Polipropileno	1	45,99	45,81
	2	46,16	45,96
	3	46,17	45,95
Óleo	1	40,71	40,48
	2	40,75	40,53
	3	40,81	40,60
Graxa	1	43,74	43,51
	2	45,27	45,04
	3	45,12	44,86

Ahmad (2015) caracterizou o óleo proveniente da pirólise de polipropileno e obteve um valor de PCI de 40,8 MJ/kg, sendo próximo dos valores obtidos nas amostras.

4 – Conclusões

A pirólise se mostra um método bastante interessante para a destinação dos resíduos compostos de polipropileno, gerando produtos com alto poder energético, sendo, portanto, uma técnica bastante viável, que pode trabalhar em conjunto com a reciclagem mecânica já existente, assim, impedindo a contaminação do meio ambiente.

O sistema pirolítico por meio dos altos valores de poder calorífico do óleo, torna-se é tecnicamente possível tendo em vista que seus índices chegaram próximos ao do diesel e gasolina.

5 – Agradecimentos

ANEEL, AES, Universidade de Pernambuco, IATI.

6 - Bibliografia

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). *Perfil 2014: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*. São Paulo: ABIPLAST, 2014.

Association of Plastic Manufacturers Europe. *An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Belgium: European Association of Plastics Recycling and Recovery Organizations; 2015. p. 1–32.

BARBARIAS, I. ; LOPES, G. ; AMUTIO, M.; ARTETXE, M.; ALVAREZ, J.; ARREGI, A; BILBAO, J. OLAZAR, M. *Steam reforming of plastic pyrolysis model hydrocarbons and catalyst deactivation*, Applied Catalysis A: General, 527: 152-160, 2016.

DAMASCENO, A. R. P. *Produção de combustíveis utilizando pneus descartados*. Recife, 2016.

FORLIM, F. J.; FARIA, J. A. F. *Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas*. Polímeros: ciência e tecnologia, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002.

HONUS, S; KUMAGAI, S; NEMCKEK, O; YOSHIOKA T. *Replacing conventional fuels in USA, Europe, and UK with plastic pyrolysis gases – Part I.* Energy Conversion and Management, 126: 1118-1127, 2016.

KALARGARIS, I.; TIAN, G.; GU, S. *Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil,* Fuel Processing Technology, 157: 108-115, 2017.

SHARUDDIN; S. D. A. et al. *A review on pyrolysis of plastic wastes*. Energy conversion and management, v. 115, p. 308-326, 2016.

Estudo das rotas de síntese para a produção de monoéteres alquílicos de glicerol

Amanda de Souza Machado (UFPR, amandaszmh@gmail.com), Débora Merediane Kochepka (UFPR, deborakochepka@ufpr.br), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br); Claudiney Soares Cordeiro (UFPR, claudiney@quimica.ufpr.br).

Palavras Chave: *Glicerol; monoéteres de glicerol; valorização de coprodutos do biodiesel.*

1 - Introdução

O glicerol é um composto incolor e inodoro, biodegradável e atóxico, obtido a partir da transesterificação de triacilglicerídeos com álcoois de diferentes cadeias carbônicas (Pagliaro, 2017). Com a demanda de substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis, a produção de glicerol tem aumentado nos últimos anos por ser um coproduto da síntese do biodiesel. Consequentemente, para absorver essa alta produção é necessário o estudo de novas aplicações para este triol.

Devido à presença de três hidroxilas em sua estrutura, o glicerol pode ser modificado (funcionalizado) em uma gama de compostos com diferentes propriedades. Uma das formas de modificação do glicerol envolve a transformação de uma de suas hidroxilas em um grupamento éter, levando à formação de monoéteres alquílicos do glicerol (Figura 1).

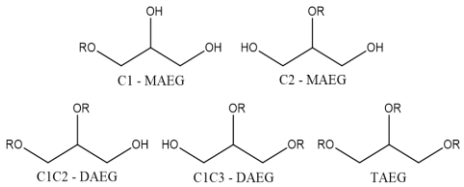


Figura 1. Estrutura dos mono (MAEG), di (DAEG) e tri (TAEG) alquil éteres, substituídos no carbono 1, carbono 2 e carbono 3.

Naturalmente, os monoéteres de glicerol são encontrados em membranas lipídicas nas formas de éteres batílicos, quimílicos e selaquílicos de glicerol (Sutter *et al.*, 2015). Porém, outras rotas sintéticas podem ser adotadas na produção destes éteres com diferentes cadeias carbônicas.

Uma das rotas comumente utilizadas para a obtenção de éteres é a síntese de Williamson, ilustrada pela Figura 2, que se baseia na reação entre um alcóxido e um haleto de alquila (neste Trabalho, o 3-cloro-1,2-propanodiol), via mecanismo de reação S_N2. Além disso, os monoéteres alquílicos podem ser obtidos a partir da alquilação do glicerol sob condições catalíticas, como também a partir da hidrólise de epóxidos, entre outras rotas sintéticas (Sutter *et al.*, 2015).

Eq. 1. $B + HO–R_1 \rightarrow {}^{-}O–R_1 + [BH]^{+}$

Eq. 2. ${}^{-}O–R_1 + X–R_2 \rightarrow R_1–O–R_2 + X^{-}$

Figura 2. Esquema da síntese de Williamson (onde B = base; X = haleto).

Os monoéteres alquílicos de glicerol possuem aplicações em várias áreas industriais, sendo que sua produção gera compostos valorosos que pertencem ao setor da química fina. Portanto, o presente trabalho visa buscar a valorização do glicerol através do estudo de duas rotas sintéticas de produção de monoéteres alquílicos de glicerol.

2 - Material e Métodos

Com o intuito de comparação, duas rotas sintéticas foram realizadas para a obtenção dos monoéteres alquílicos de glicerol. No primeiro método estudado, a síntese dos monômeros alquílicos de glicerol foi catalisada pela zeólita H-β. A reação de condensação foi realizada em um reator de aço inox Buchi Glass Uster® do tipo "miniclave drive" (CEPESQ/UFPR), em temperatura de até 180 °C, sendo que o sistema de amostragem possibilitou a passagem de N_2 pelo meio reacional. No caso dos experimentos que envolveram temperaturas de 270 °C, ou seja, nas reações do glicerol com os álcoois: etanol (EtOH), butanol (ButOH), hexanol (HexOH), octanol (OctOH) e dodecanol (DodecOH), catalisadas pela zeólita H-β, o reator utilizado foi de aço inox de 100 mL da marca Parr (Usina A do Departamento de Engenharia Química, DEQ/UFPR) (Figura 3).

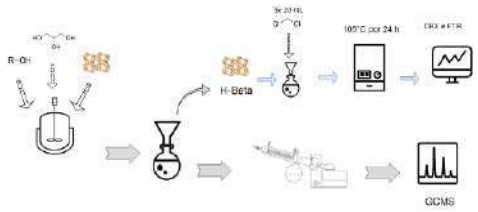


Figura 3. Esquema do procedimento experimental realizado para a eterificação de álcoois utilizando H-β como catalisador.

A segunda rota sintética estudada se baseou na substituição nucleofílica do cloreto de glicerila com os monoálcoois previamente citados. A reação foi realizada em um balão de fundo redondo, mantido sob refluxo, no qual primeiramente produziu-se o alcóxido a partir da reação entre um monoálcool e sódio metálico, sob fluxo de N_2. Após total consumo do sódio metálico, foi adicionado ao meio reacional o 3-cloro-1,2-propanodiol (em proporções equimolares) e o vaso reacional foi mantido sob refluxo por 18 h em temperaturas a partir de 80 °C. Ao final da reação o cloreto de sódio formado foi retirado por centrifugação.

A purificação dos produtos obtidos ocorreu por meio do processo de destilação em alto-vácuo, sendo que o produto destilado e o não destilado foram posteriormente analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GCMS). Ao final da reação, após a remoção do catalisador, alíquotas foram derivatizadas com N-Metil-N-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA) e analisadas por cromatografia a gás acoplada a detector de espectrometria de massas (CEPESQ/UFPR). A análise foi realizada em uma coluna cromatográfica modelo VF-5MS (30 m x 0,32 mm; 015 µm) da Agilent, acondicionada em um

forno com a temperatura programada de 80 até 220 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. As análises foram realizadas com injetor modelo AOC-20i utilizado na temperatura de 250 °C, no modo de divisão de amostra de 1:20 e, o detector de espectrometria de massas QP2010 SE operou com fonte de ionização de impacto de elétrons, aplicando-se 70 eV. A quantificação dos produtos foi realizada através de uma curva de calibração externa construída a partir de concentrações distintas dos padrões 3-Octadeciloxi-1,2-propanodiol e 2-Di-*O*-Hexadecil-Rac-Glicerol.

3 - Resultados e Discussão

Os monoéteres alquílicos obtidos foram identificados e quantificados em um GCMS, no qual as áreas dos picos foram utilizadas para os cálculos de conversão. Para a síntese dos monoéteres alquílicos de glicerol catalisados pela zeólita H-β, os valores de conversão foram organizados em uma tabela, mostrada abaixo (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados obtidos das eterificações do glicerol com diferentes álcoois. Condições utilizadas: 270 °C, 8 h, razão molar monoálcool:glicerol 5:1 e 7,5% de H-β.

Reações	EtOH	ButOH	HexOH	OctOH	DodecOH
Conv. Gli (%)[a]	87,2	81,6	80,4	93,1	100
C1-MAEG (%)[b]	12,8	15,0	16,7	7,1	4,6
C2-MAEG (%)[c]	7,6	0	0	6,2	0
C1C2-DAEG[d]	7,8	0	0	0	0
C1C3-DAEG[e]	7,6	0	0	0	0
TAEG[f]	7,4	0	0	0	0

[a] Conversão de glicerol; [b] Monoalquil éter de glicerol substituído no carbono 1; [c] Monoalquil éter de glicerol substituído no carbono 2; [d] Dialquil éter de glicerol substituído nos carbonos 1 e 2; [e] Dialquil éter de glicerol substituído nos carbonos 1 e 3; [f] Trialquil éter de glicerol.

A Tabela 1 mostra que, em todos os casos, a conversão do glicerol foi acima de 80%, no entanto, o teor de monoéteres alquílicos nas amostras foi abaixo de 20%. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da cadeia carbônica do álcool promove uma diminuição na produção dos monoéteres de glicerol, uma vez que o aumento da cadeia influencia na reatividade dos álcoois e aumenta problemas de transferência de fase entre os reagentes. Além disso, um dos fatores que pode levar ao baixo rendimento da produção de éteres assimétricos é a formação de dímeros de glicerol e do éter simétrico dos monoálcoois. A formação desses oligômeros pode ser indício da baixa miscibilidade dos reagentes que, consequentemente, implica em um baixo rendimento na formação dos monoéteres alquílicos.

No intuito de aumentar a produção dos monoéteres de glicerol, em específico o monododecil-éter de glicerol (MDEG), a alteração da razão molar dodecanol:glicerol também foi estudada via catálise heterogênea. A reação foi realizada nas condições de 170 °C, 7,5% de zeólita H-β em relação ao reagente limitante 1-dodecanol, e razão molar dodecanol:glicerol de 1:4 e 8 h de reação. O cromatograma obtido na análise é mostrado na Figura 3.

A partir do resultado obtido, nota-se que ocorreu um aumento na conversão do monododecil-éter, comprovando que maiores teores de glicerol favorecem a formação do produto de interesse.

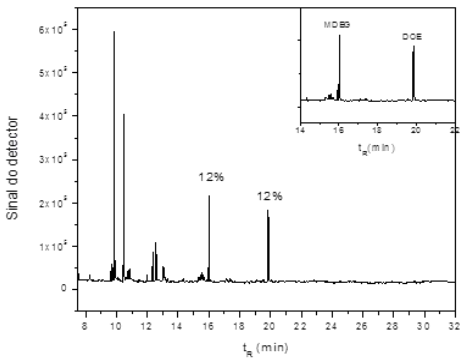


Figura 3. Estudo da seletividade da reação de eterificação com H-β nas condições de razão molar de 4:1 glicerol:dodecanol.

No caso da outra metodologia empregada, que envolveu a obtenção de monoéteres alquílicos de glicerol a partir da síntese de Willamson, os valores de conversão foram organizados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos da síntese de Williamson.

Reações	EtOH	HexOH	DodecOH
C1-MAEG (%)	58,6	21,7	6,0

Comparados à reação catalisada com zeólita H-β, os teores de monoéteres alquílicos obtidos através da síntese de Williamson aumentaram em 45,8% para o etanol, 5,0% para o hexanol e 1,4% para o dodecanol. Logo, a partir de cadeias carbônicas maiores (C_6-C_{12}) foram obtidos teores similares à rota sintética anterior, porém com a vantagem da possibilidade de purificação mais simplificada, uma vez que não há presença de outros produtos como os éteres simétricos. Além disso, pode-se observar que o mesmo comportamento dos álcoois foi encontrado para seus respectivos alcóxidos, isto porque os teores do produto decaíram conforme o aumento na cadeia hidrocarbônica do nucleófilo.

4 – Conclusões

Os monoalquil-éteres de glicerol puderam ser produzidos pelas duas rotas sintéticas avaliadas neste estudo, entretanto, a síntese de Williamson mostrou-se mais promissora, pois possibilita obter maiores rendimentos do produto, além de facilitar a purificação destes compostos para posteriores aplicações.

5 – Agradecimentos

UFPR, CNPq, CAPES, CEPESQ/UFPR, LEQUIPE/UFPR, Departamento de Química/UFPR, USINA A: Departamento de Engenharia Química/UFPR.

6 - Bibliografia

PAGLIARO, M. Properties, Applications, History, and Market. *Glycerol* **2017**, 1–21.

SUTTER, M., DA SILVA, E., DUGUET, N., RAOUL, Y., MÉTAY, E., LEMAIRE, M. Glycerol ether synthesis: A bench test for green chemistry concepts and technologies. *Chemical Reviews* **2015**, 115, 8609−8651.

Produção de aditivos à base de éteres do glicerol para melhoria de propriedades de fluxo a frio

Paula Araújo de Oliveira (Escola de Química da UFRJ, paula_araujo_oliveira@hotmail.com), Bianca Peres Pinto (Instituto de Química da UFRJ, pinto.bianca@gmail.com), Claudio Jose de Araújo Mota (Instituto de Química da UFRJ, cmota@iq.ufrj.br)

Palavras Chave: *Glicerina, Eterificação, Catálise ácida, Propriedades de fluxo a frio.*

1 - Introdução

Devido a suas características físico-químicas e grande disponibilidade no mercado, o glicerol pode ser empregado em uma ampla gama de produtos, tais como: cosméticos, químicos, alimentícios, farmacêuticos, lubrificantes, tabacaria e saboaria. Uma valorização promissora para este álcool trihidroxilado é a sua transformação em éteres, mediante reação de eterificação. Esses derivados da glicerina podem ser adicionados aos combustíveis na forma de aditivos para melhorar a qualidade dos mesmos ou serem empregados como solventes (Hunt *et al.*, 1998).

O processo gera compostos com menor viscosidade e polaridade, e consequentemente com maior volatilidade em comparação à glicerina pura (Mota *et al.*, 2009). A adição dos éteres de glicerol tem como propósito melhorar a cetanagem do diesel, uma vez que a utilização dos aditivos causa um melhor desempenho do combustível, facilitando a partida a frio do motor. Além disso, minimiza a emissão de poluentes como materiais particulados, monóxido de carbono e compostos carboxílicos nos gases de exaustão e pode reduzir o ponto de névoa do diesel quando utilizado com o biodiesel (Noureddini, 2001).

Com isso, emergem novos processos para aproveitamento da glicerina excedente, que visam transformá-la em produtos de maior valor agregado, visto que a sua oferta está cada vez mais abundante, em virtude do crescente incentivo governamental para a produção do biodiesel. A reação para obtenção de éteres de glicerol pode ocorrer com diversos reagentes e essa característica faz com que sejam originados produtos quimicamente diferentes. Inúmeras investigações para obtenção de éteres de glicerol com alcoóis e poucos estudos com sulfato de metila têm sido relatados mundialmente. O interesse da pesquisa é pelo fato de ambos serem excelentes agentes eterificantes do glicerol e matérias-primas de baixo custo, otimizando dessa forma o processo para produção de aditivos oxigenados para combustíveis. Dependendo do grau de eterificação, é possível formar até cinco isômeros de éter: dois éteres mono-substituídos, dois éteres di-substituídos e um éter tri-substituído.

2 - Material e Métodos

O presente trabalho tem como foco principal sintetizar éteres do glicerol utilizando diferentes alcoóis (metanol, etanol, terc-butanol e n-butanol) como reagentes. As reações múltiplas em série (em pares de dois alcoóis) ocorrem em reator Parr, em regime de batelada, utilizando catalisador ácido heterogêneo (resina Amberlyst-15), mediante a variação da natureza e da ordem de reagente empregado. As reações serão realizadas através das combinações possíveis dos alcoóis em duas reações. Os produtos obtidos serão alquilados, posteriormente, através da reação dos éteres do glicerol com sulfato de metila. Os produtos das reações de ambos os processos visam uma boa conversão e seletividade e serão analisados basicamente por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), uma técnica de grande importância, visto que combina o poder de resolução da cromatografia em fase gasosa à alta seletividade e sensibilidade do detector de massas. Subsequentemente, os éteres do glicerol obtidos a partir das reações propostas serão testados como aditivos oxigenados visando melhorar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel. Serão realizados testes de ponto de fluidez, de entupimento de filtro a frio e de névoa das misturas.

3 - Resultados e Discussão

Após análise dos resultados obtidos nas Tabelas 1 e 2, optou-se por escolher condições em que a conversão do glicerol fosse moderadamente elevada (aproximadamente 60% - 80%), entretanto não atingisse valores próximos de 100%. Espera-se que após o término da primeira reação, o meio reacional ainda possua glicerol e mono-éter do glicerol em quantidades suficientes para reagir com o segundo álcool da reação subsequente.

O objetivo é conseguir atribuir a apenas uma molécula os benefícios da utilização de três reagentes diferentes (dois alcoóis distintos e sulfato de metila) e formar produtos com grande potencial para serem empregados como aditivos oxigenados.

O terc-butanol possui uma reatividade significativamente maior em comparação com os outros alcoóis investigados. A reatividade do agente de alquilação é dada principalmente pela estabilidade do carbocátion formado. A desidratação do terc-butanol sobre o catalisador ácido forma facilmente um carbocátion estabilizado por três grupos metila. Desta forma, a terc-butilação mostra-se bem-sucedida em temperaturas reacionais mais baixas (Keplacova *et al.*, 2005). Admitiu-se a temperatura reacional de 120ºC quando o terc-butanol foi utilizado como reagente e 180ºC para os demais alcoóis. A conversão do terc-butanol à 180ºC ultrapassa 90 % e, assim, restaria pouco glicerol remanescente para as reações subsequentes. Além disso, esta temperatura mais alta utilizaria mais energia, o que acarretaria um maior custo para o processo. Os valores adotados garantem uma conversão e seletividade relativamente altas para o propósito do estudo das reações em série. Os subprodutos formados na reação com o n-butanol não foram identificados.

A razão molar glicerol/álcool empregada foi 1:3, pois essa quantidade excedente de reagente já apresentou resultados satisfatórios em termos de conversão (aproximadamente 60% - 80%) e seletividade ao mono-éter do glicerol, estabelecendo que a reação posterior também contribua positivamente para a nova molécula formada.

Tabela 1. Resultados obtidos através da reação de eterificação com diversos alcoóis utilizando a temperatura de 180ºC.

			Seletividade (%)		
Razão molar	Álcool	Conversão (%)	Mono	Di	Tri
1:3	Metanol	59	74	23	3
	Etanol	85	80	20	-
	Terc-butanol	92	65	20	5
	n-Butanol	72	80	15	-
1:6	Metanol	76	74	16	10
	Etanol	95	80	12	8
	Terc-butanol	98	70	20	10
	n-Butanol	85	71	24	-

Tabela 2. Resultados obtidos através da reação de eterificação com diversos alcoóis utilizando a temperatura de 120ºC.

			Seletividade (%)		
Razão molar	Álcool	Conversão (%)	Mono	Di	Tri
1:3	Metanol	30	96	4	-
	Etanol	18	100	-	-
	Terc-butanol	81	72	25	3
	n-Butanol	6	74	22	-
1:6	Metanol	40	93	7	-
	Etanol	20	78	17	5
	Terc-butanol	88	70	27	3
	n-Butanol	17	80	15	-

A reação em série, utilizando um novo reagente (álcool) nos produtos obtidos anteriormente, visa aumentar a proporção de di-éteres do glicerol e, assim, alquilar hidroxilas do glicerol remanescente e do mono-éter formado na primeira reação. A intenção é investigar a contribuição da adição do segundo reagente na conversão e seletividade do processo estudado. Além disso, também será realizada uma comparação nas reações de alteração da ordem dos reagentes para entender o impacto da utilização de um álcool antes de outro e depois a inversão deles.

Primeiramente, investigou-se todas as reações em que o metanol foi utilizado como reagente na primeira reação em série. As reações subsequentes (segunda) utilizaram como reagente etanol, terc-butanol e n-butanol.

A adição do segundo álcool nas reações em série contribuiu para a eficiência do processo. Observou-se que em todos os casos, houve um aumento significativo da conversão (em torno de 20%). Com relação à seletividade, ocorreu um aumento da quantidade dos di-éteres do glicerol formados em detrimento dos mono-éteres da reação 1. A reação em série que obteve os melhores resultados em termos de conversão foi a que utilizou etanol como reagente na segunda reação. Isto pode ser explicado pelo menor tamanho das moléculas utilizadas nas duas reações em série. O ataque às hidroxilas remanescentes da reação 1 e a acessibilidade aos sítios ácidos torna-se facilitado, pois ambos os reagentes são pequenos, comparados com os outros utilizados, e não há impedimento estérico significativo. Entretanto, pode-se constatar uma maior formação de tri-éteres do glicerol, o que não é interessante para a proposta futura do presente estudo. Uma vez que terá menos grupamentos –OH livres para serem alquilados parcialmente com o sulfato de metila (próxima etapa – terceira reação em série será prejudicada). O reagente que mostrou melhor seletividade aos di-éteres do glicerol foi o terc-butanol. Visto que há a formação de um carbocátion estabilizado mais facilmente pelos três grupos metilas. Devido à molécula ser volumosa, há uma maior dificuldade da formação dos tri-éteres.

Após a finalização das reações de eterificação com os alcoóis, será adicionado sulfato de metila aos produtos obtidos e os mesmos serão utilizados como aditivos oxigenados no biodiesel para melhorar as propriedades de fluxo a frio, tais como ponto de névoa, fluidez e congelamento.

4 – Conclusões

Neste trabalho, até o presente momento foram estudadas as reações de eterificação do glicerol com diferentes alcoóis (metanol, etanol, terc-butanol e n-butanol) possibilitando a formação dos produtos mono, di e tri-éteres derivados do glicerol. A resina Amberlyst-15 apresentou ótimos desempenhos e foi o catalisador empregado no estudo.

Também foram estudadas as reações em série alterando a natureza e a ordem dos alcoóis através das combinações possíveis dos reagentes em duas reações. A segunda reação mostrou-se eficiente para o presente estudo, obtendo-se maiores conversões e seletividades aos éteres do glicerol (com as condições operacionais selecionadas).

Assim sendo, a transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado promove a cadeia produtiva do biodiesel e fornece à indústria vários compostos importantes com origem em um reagente renovável.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Capes, FAPERJ e INCT de Energia e Ambiente pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

MOTA, C. J. A.; da SILVA, C. R. B. GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova **2009**, 32, 3.

NOUREDDINI. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. USPTO Patent Full. Patent **2001**, 6,174,501, 4-14.

HUNT, B. A. Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the-by-product of biodiesel production, Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications **1998**.

KLEPACOVA, A.; MRAVEC, D.; HAJEKOVA, E.; BAJUS, M. Tert-butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. Applied Catalysis A, **2005**, 294, 141–147, 2005.

Síntese de cetais e acetais de glicerol através do uso de CO_2 como catalisador ácido comutável

Bianca Peres Pinto (Instituto de Química da UFRJ, pinto.bianca@gmail.com), João Henriques Pereira Lins (Escola de Química da UFRJ, jhenriquelinss@gmail.com), Júlia Athayde da Costa Nascimento (Escola de Química da UFRJ, juliaathaydecn@gmail.com), Claudio Jose de Araújo Mota (Instituto de Química da UFRJ, Escola de Química da UFRJ, INCT Energia e Ambiente, cmota@iq.ufrj.br)

Palavras Chave: *Conversão de glicerol, solketal, acetais, CO_2.*

1 - Introdução

Glicerol ou glicerina é um coproduto oriundo da produção do biodiesel que pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria química (Goançalves *et al*, 2008). No Brasil, o biodiesel é misturado ao diesel a uma composição de 8 % (v/v), atualmente, produzindo, aproximadamente, 350 milhões de toneladas de glicerina por ano. Este valor é muito maior que a demanda de glicerina no mercado brasileiro (aproximadamente 30 milhões de toneladas por ano). Desta forma, é necessário o estudo de rotas para a valorização deste glicerol excedente da produção do biodiesel.

Diversas vias de conversão de glicerol já foram estudadas, como acetalização/cetalização, eterificação, hidrogenação, oxidação, desidratação, entre outras. A reação de acetalização/cetalização já foi estudada com diversos catalisadores ácidos (Mota *et al*, 2017).

O solketal, produto da reação de cetalização do glicerol com acetona, pode ser utilizado como aditivo para combustíveis, pois aumenta o número de octanas e reduz a formação de goma na gasolina (Mota et al, 2010). Além disso, o solketal é facilmente hidrolisado em excesso de água, evitando a contaminação de águas, como é o caso do metil-terc-butil-éter (MBTE), cujo uso como aditivo para gasolinas foi descontinuado devido a suas propriedades cancerígenas. Os acetais, produto da reação da glicerina com formaldeído, têm potencial para mistura com combustíveis, podendo ser misturados à gasolina, melhorando as propriedades de queima. A formação dos cetais e acetais é representada na Figura 1.

Das diferentes reações que envolvem o glicerol objetivando a produção de aditivos para combustíveis, nenhuma delas utiliza CO_2 como catalisador. Desta forma, este trabalho apresenta uma utilização do CO_2 como catalisador ácido comutável; ou seja, catálise ácida com a pressurização de CO_2 no meio reacional e separação ou liberação do catalisador pela despressurização após a reação (catalisador comutável) (Nascimento, 2019). O objetivo deste estudo é explorar a catálise ácida comutável na reação de glicerol com acetona e formaldeído na presença de CO_2.

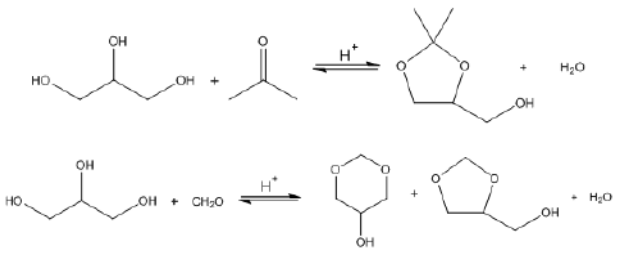


Figura 1. Reação de formação de cetais e acetais de glicerol.

2 - Material e Métodos

As reações de cetalização e acetalização do glicerol com acetona e formaldeído foram realizadas num reator Parr® de 100 mL sob agitação constante de 300 rpm. Os parâmetros estudados foram temperatura, pressão inicial de CO_2 e razão molar dos reagentes e o tempo reacional estipulado em 3 horas. As condições reacionais estão dispostas nas Tabelas 1 e 2. Os produtos foram rotaevaporados, destilados e analisados por CGAR-EM em cromatógrafo Agilent modelo 6850 acoplado a um detector de massas Agilent modelo 5973 com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, utilizando modo de varredura. O gás de arraste utilizado foi hélio (0,9 mL/min) com uma razão de split de 1:100. O injetor foi operado a 280 °C e a interface a 290 °C.

3 - Resultados e Discussão

As reações do glicerol com acetona, fornece quase que exclusivamente o solketal (anel com 5 membros). Já as reações com formaldeídos, em geral, fornecem dois acetais; um com anel de 5 membros e outro com anel de 6 membros (Ozório, 2012).

As reações de cetalização e acetalização já foram estudadas por outros autores utilizando diversos catalisadores homogêneos e heterogêneos. Contudo, o sistema apresentado no presente trabalho utiliza um catalisador na fase gasosa. Sabe-se que temperaturas altas favorecem a cinética da reação, mas, em contrapartida, desfavorece a solubilidade do gás no meio. Em paralelo a isso, sabe-se que quanto maior a pressão, maior a solubilidade do gás no meio reacional. Desta forma, tornou-se necessário explorar as variáveis como temperatura, tempo reacional, pressão inicial de CO_2 e razão molar glicerol/acetona ou formaldeído na conversão de glicerol.

Tabela 1. Resultados obtidos através da reação de cetalização do glicerol em 3 horas de reação.

Temperatura (ºC)	Pressão inicial de CO_2 (bar)	Razão molar (glicerol/ acetona)	Conversão de glicerol (%)
80	20	1:2	34
110	20	1:5	51
80	20	1:5	40
110	20	1:2	55
80	45	1:5	37
110	45	1:2	56
80	45	1:2	53
110	45	1:5	67
80	33	1:3,5	61

Como pode ser visto na Tabela 1, a 110ºC, 3 h, 45 bar de CO_2, razão molar glicerol/formaldeído de 1:5 a conversão de glicerol atingiu 67%. Esse resultado é inferior aos valores encontrados com catalisadores heterogêneos, como Amberlyst-15, zeólita H-Beta e argila Montmorilonita (da Silva et al., 2009). A explicação está associada à força do catalisador ácido. Enquanto a resina e a zeólita apresentam força semelhante a soluções concentradas de H_2SO_4 (Mota et al., 2010), os derivados do ácido carbônico são significativamente mais fracos.

A Tabela 2 apresenta os valores de conversão para as reações de acetalização do glicerol usando formaldeído. Os resultados foram ligeiramente menores quando comparados aos cetais, provavelmente devido ao excesso de água no meio reacional, já que foi usada uma solução de formaldeído a 37%. Nas condições estudadas, a 140°C, 50 bar e razão molar glicerol/formaldeído de 1:2, a conversão de glicerol alcançou 56%. Resultados similares foram obtidos por Mota e colaboradores utilizando resina sulfônica e argila K-10 como catalisadores, em uma hora de reação e sistema sob refluxo.

Tabela 2. Resultados obtidos através da reação de acetalização do glicerol em 3 horas de reação.

Temperatura (ºC)	Pressão inicial de CO_2 (bar)	Razão molar (glicerol/ formaldeído)	Conversão de glicerol (%)
118	60	1:2	20
110	55	1:2	14
130	55	1:2	26
115	43	1:2	5
130	50	1:5	36
110	55	1:5	7
140	50	1:2	56
130	50	1:2	39
110	30	1:2	11
110	20	1:2	10
110	45	1:5	22
95	33	1:3,5	30

4 – Conclusões

Através do estudo de produção cetais e acetais de glicerol usando CO_2 como catalisador ácido comutável, ficou comprovado que a química do glicerol possibilitou oportunidades para sua utilização, o que vem contribuindo para consolidar a sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo. Ademais, corroborou que é possível desenvolver uma rota mais verde para a produção dos derivados de glicerol, utilizando CO_2 como catalisador.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Capes, FAPERJ e INCT de Energia e Ambiente pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

GONÇALVES, V.L.C., PINTO, B.P., SILVA, J.C., MOTA, C.J.A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. Catalysis Today **2008**, 133-135, 673-677.

MOTA, C.J.A., PINTO, B.P., LIMA, A.L. Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry. 1 ed. Zurich: Springer International Publishing, v.1, 166p, **2017**.

MOTA, C.J.A., SILVA, C.X.A., ROSENBACH, N., COSTA, J., SILVA, F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. Energy & Fuels **2010**, 24, 2733-2736.

OZORIO, L.P., PIANZOLLI, R., MOTA, M.B.S., MOTA, C.J.A. Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis. Journal of Brazilian Chemistry Society **2012**, 23, 5, 931-937.

Nascimento, J.A.C.; Pinto, B.P.; Calado, V.M.A.; Mota, C.J.A. Synthesis of Solketal Fuel Additive From Acetone and Glycerol Using CO_2 as Switchable Catalyst. Frontiers in Energy Research **2019**, v. 7, 58.

.

Obtenção de resina alquídica utilizando glicerol e ácido tereftálico derivado de retalhos de tecidos de poliéster

Aline Silva Muniz (UFG/UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Milena AppioMartarello (UFPR, mmartarello97@gmail.com),Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Dyovanna de Sousa Costa (dyovannaa1@gmail.com), Angelo R. S. Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Nelson RobertoAntoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@ufpr.br).

Palavras Chave:*Retalhos de tecidos de poliéster,glicerol, ácido tereftálico.*

1 - Introdução

A inserção do biodiesel como combustível vem crescendo cada dia mais devido à grande necessidade de se ter fontes alternativas de energia renovável. Durante o processo de sua produção, há a formação do coproduto glicerol. Ele é um poliálcool de cadeia pequena, alta viscosidade e sabor adocicado, que pode ser obtido de fontes naturais ou de forma sintética, como a citada anteriormente.

Quando a demanda por biodiesel aumenta, sua produção, e consequentemente a de glicerol, também aumentam. A cada dez unidades de óleo/gordura utilizados como matéria-prima, há a formação de uma unidade de glicerol. Com isso, há a necessidade de se buscar metodologias que dêem um destino adequado a esse coproduto. Ele pode ser destinado a diversas reações, sendo que neste trabalho investigou-se a glicerólise com posteriorpolimerização, dentre outros este é um dos processos quem mais vem sendo explorado por pesquisadores.

2 - Material e Métodos

Obtenção de ácido tereftálico

A metodologia para a degradação do tecido de poliéster foi realizada a 90 ° C, utilizando uma reação básica de hidrólise, onde o tecido de poliéster - PET (192gmol-1; 1 g; 5,2 mmol), brometo de N-hexadecil-N, N-dimetil-N-etilamônio (HDMEA; 6 mg, 0,3% mol), foram adicionado a um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador de refluxo em diferentes concentrações de base (NaOH) que estão descritas na Tabela 1.

A purificação foi feita pela adição de ácido clorídrico até o pH 2-3. A solução foi filtrada e lavada até que o pH da água residual da filtração estivesse neutro. A secagem do ácido tereftálico foi feita em uma estufa (60ºC) até peso constante e caracterizado por FTIR.

Tabela 1: Condições de reação para degradação do poliéster

Amostra	Conc.[NaOH]	Tempo(h)	Vol.(mL)[a]
1HTB1	1.67%	7	33
2HBT1	5%	7	100
3HBT1	5%	7	33
4HBT1	5%	4	33
5HBT1	10%	7	100
6HBT1	10%	4	33
7HBT1	10%	7	33
8HBT1	15%	4	33
9HBT1	15%	7	33
10HBT1	15%	7	100
11HBT1	15%	2	33
12HBT1	30%	4	12.8

[a] solução básica de NaOH

Obtenção da resina alquídica

As resinas foram obtidas em duas etapas, sendo a primeira alcóolise utilizando: glicerol (30mmol),óleo de soja (10mmol) e hidróxido de lítio (1mmol). A reação foi conduzida numa temperatura de 240ºC e se manteve constante até o termino da primeira etapa, em atmosfera inerte (N_2). O teste do metanol foi realizado para verificação da formação do monoacilglicerol, e então ao meio reacional foi adicionado o ácido tereftálico obtido na via degradação de tecidos de poliéster. A reação foi conduzida em atmosfera inerte com escape de gases durante 2h a 240°C.

O meio reacional foi solubilizado em hexano e em um funil de separação a solução foi filtrada e lavada quatro vezes utilizando água e braine. A solução foi seca com sulfato de sódio, filtrada novamente e o solvente foi seco em rota-evaporador. Os produtos obtidos foram analisados e caracterizados por FTIR, ^{13}CNMR, GPC e TG.

3 - Resultados e Discussão

Obtenção de ácido tereftálico

As condições experimentais, uma média do rendimento resultante e os dados de pureza do ácido tereftálico produzido por hidrólise básica, usando HDMEA como catalisador, estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultado da pureza, recuperação e conversão em ácido tereftálico das amostras.

Amostra	Rend. (%)	Conv. (%)	Pureza
1HTB1	35	30.40	87.83
2HBT1	90	74.30	82.25
3HBT1	84	74.55	88.63
4HBT1	77	66.43	86.31
5HBT1	90	84.11	93.78
6HBT1	97	84.01	86.87
7HBT1	83	68.23	82.47
8HBT1	97	84.01	84.86
9HBT1	93	79.79	82.80
10HBT1	93	83.23	89.50
11HBT1	90	76.88	85.19
12HBT1	76	65.88	86.22

Os resultados da Tabela 2 mostram que a despolimerização do tecido de poliéster e a reciclagem química por hidrólise básica usando HDMEA são eficientes, porque a presença de um grupo alquil de cadeia longa no HDMEA se mostra um bom catalisador. Este grupo confere caráter orgânico suficiente para o catalisador, pois é lipofílico, o que permite reações bem-sucedidas na formação do ácido tereftálico. As porcentagens de degradação com diferentes quantidades da solução básica (NaOH e catalisador) deram origem a ácido tereftálico com rendimentos mais baixos do que no mesmo volume de uma

solução básica de NaOH (33 mL) com uma concentração base mais baixa (1,67%). Para o mesmo volume (33 mL) e uma concentração mais alta (15%), a conversão é maior e os rendimentos são melhores, atingindo até 93% de rendimento, 83,23% de conversão e 89,50% de pureza.

No processo de degradação do tecido de poliéster, ocorre clivagem do esqueleto polimérico, que, dependendo das condições da reação, origina apenas oligômeros.

Nos casos investigados, a reação foi acelerada devido ao uso de catalisador de transferência de fase (CTF). A presença do grupo alquil de cadeia longa do catalisador HDMEA (brometo de N-hexadecil-N, N-dimetil-N-etilamônio) fornece caráter orgânico suficiente para tornar o catalisador lipofílico e é pequeno o suficiente para evitar impedimentos estéricos, permitindo o sucesso reações no ácido da formação tereftálica. Além disso, este é um surfactante catiônico HDMEA de custo relativamente baixo. A eficiência da reciclagem química de PET para a produção de ácido tereftálico foi confirmada pela comparação da estrutura com os dados encontrados para o ácido tereftálico na literatura.

Os espectros de FTIR dos produtos obtidos por hidrólise básica de tecido de poliéster têm banda larga entre 3390 cm-1 e 2116 cm-1, o que pode ser atribuído à deformação axial do hidroxil (OH) ligado ao carboxil presente no ácido tereftálico , (C = O, 1680 cm-1), vibrações angulares de deformação da ligação OH de ácidos carboxílicos (1430 cm-1), vibrações angulares de deformação da ligação CO de ácidos carboxílicos (1290 cm-1) e deformação da vibração de deformação angular fora do plano da ligação CH do anel 1,4-dissubstituído (1574 cm-1 e 728 cm-1).

Todos esses resultados juntos mostram o sucesso das reações, principalmente a hidrólise básica através da catálise de transferência de fase, produzindo ácido tereftálico com altos rendimentos, alta pureza e alto grau de degradação do PET. Além disso, o uso do HDMEA como surfactante catiônico, da classe dos sais quaternários de amônio, permitiu essa reação em condições mais amenas e em tempos de reação mais curtos. A grande vantagem do uso da hidrólise para reciclagem química, em oposição a outros processos de degradação, é a possibilidade de obter ácido tereftálico em apenas uma reação. Também pode ser usado em outros tipos de reações.

Síntese de resina alquídica a partir do ácido tereftálico

As resinas alquídicas foram sintetizadas usando óleo vegetal de soja e LiOH como catalisador para a incorporação de ácido tereftálico obtido pela degradação do tecido de poliéster.

A estrutura química do polímero de resina alquídica foi determinada por técnicas quantitativas de ^{13}C RMN e DistortionlessEnhancementbyPolarizationTransfer (DEPT). Os espectros quantitativos de 13C RMN de resinas alquídicas revelaram a presença do grupo metina da fração glicerol no esqueleto de resina alquídica (CH_2-HC (R) - CH_2-; 70,28 e 68,34 ppm). do grupo alquídico (RO-C = O; 1763,2 ppm), e o outro é do éster tereftálico (165,13 ppm) e do carbono aromático. Este grupo carbonil (133,6 ppm) foi utilizado para elucidar as estruturas de resina alquídica.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi usada para determinar os pesos moleculares da resina alquídica sintetizada, mostrando que a resina alquídica sintetizada, independente da reação no tempo, encontrou os pesos moleculares aproximados, que indicaram o mesmo crescimento da cadeia. No entanto, os polímeros produzidos por polimerizações de condensação tendem a ser altamente funcionais e contêm grupos reativos, como a resina alquídica. A massa molar média (<Mw>) dessas resinas alquídicas (Tabela 3) variou de 10435 a 11560 g mol^{-1} aproximadamente.

Tabela 3: Massa molar dos polímeros sintetizados

Amostra	<Mn>	<Mw>	Polidispersão
ATR1	3077	11560	3.757368
ATR2	3015	11200	3.714759
ATR3	2798	10435	3.729524

O índice de polidispersão ficou entre 3,75 e 3,71, típicos desse tipo de polimerização; assim, os polímeros são polidispersos. Considerando o peso molecular da unidade monomérica, que varia para cada uma das estruturas de homopolímeros, seu grau de polimerização (ou o número médio de unidades por cadeia polimérica) variou entre 22 e 24. A comparação de RMN e GPC indicou que essas duas técnicas confirmam a massa molar do polímero.

4 – Conclusões

A degradação dos retalhos de poliéster foi investigada por hidrólise básica em diferentes concentrações e tempos de reação, utilizando HDMEA como catalisadores de transferência de fase que proporcionaram excelente recuperação e pureza dos produtos. Assim, o método produziu eficientemente ácido tereftálico em apenas uma etapa da reação, minimizando o impacto ambiental gerado pelo descarte inadequado de tecido de poliéster, com a grande vantagem de usar a hidrólise para reciclagem química, em detrimento de outros processos de degradação.

A obtenção de resinas alquídicas utilizando o ácido tereftálico obtido através da degradação dos retalhos foi eficaz porque obtiveram resina com propriedades físico-químicas comercialmente aceitáveis e compatível com o mercado.

5 – Agradecimentos

FAPEG,CAPES e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos ao Centro de RMN/UFG, IQ/UFG, DQ/UFPR, ao MCTIC, à RBTB e à FINEP.

6 - Bibliografia

D. C. Kligerman; E. J. Bouwer*Renew. Sust.Energ.Rev.* 2015, *52*, 1834.

ADILSON BEATRIZ, YARA J. K. ARAÚJO E DÊNIS PIRES DE LIMA. GLICEROL: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas. Quim. Nova, Vol. 34, No. 2, 306-319, 2011.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. Rev. Virtual Quim.,**2013**, 5, 106-116.

Mano, E. B. - "Introdução a Polímeros", Edgard Blücher Ltda, São Paulo, SP, (1985

Obtenção de lubrificante utilizando glicerol e retalho de poliamida

Aline Silva Muniz (UFG/UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG, marithiza@hotmail.com), Dyovanna de Sousa Costa (dyovannaa1@gmail.com), Angelo R. S. Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com).

Palavras Chave: *Retalhos de tecidos de poliamidaglicerol, coprodutos, biodiesel.*

1 - Introdução

Toda reação química gera um ou mais produtos. Quando há a formação de coprodutros que não sejam o foco principal, eles normalmente são descartados. Com o crescente aumento do aquecimento global, poluição atmosférica, aquática e terrestre, há a necessidade de se preocupar mais com as questões ambientais e fazer com que os coprodutos tenham uma destinação adequada, e que se possível, sejam inseridos em outros processos químicos.

Durante a produção de biodiesel, por exemplo, há a formação de cerca de uma unidade de glicerol para cada dez unidades de matéria-prima. E como a demanda por biodiesel aumenta a cada dia, a produção de seu coproduto também aumenta. O glicerol é um triálcool de cadeia pequena, de alta viscosidade, inodoro e de sabor adocicado. Ele possui inúmeras aplicações nos setores industriais sendo elas no ramo farmacêutico, alimentício, áreas voltadas para saboaria, cosméticos, dentre outros. É necessário que haja a transformação do glicerol em um produto que tenha maior valor agregado como aditivos anticongelantes, aditivos para combustíveis, síntese de polímeros, resinas, lubrificantes, dentre outros.

O método desenvolvido neste trabalho tem como objetivo principal utilizar glicerol que é um coproduto do da indústria do biodiesel e associar a tecidos de poliamida (rejeitos das indústrias têxteis) a fim de minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado dos mesmos. Sendo assim esse trabalho visa dar um destino nobre a esses resíduos, agregando valor a essas matérias primas que hoje são negligenciadas.

2 - Material e Métodos

As resinas foram obtidas em duas etapas, sendo a primeira alcóolise e a segunda adição do tecido de poliamida picado. A primeira etapa utilizou-se: glicerol (30mmol), óleo de soja (10mmol) e hidróxido de lítio (1mmol). A reação foi conduzida numa temperatura de 240ºC e se manteve constante até o termino da primeira etapa, em atmosfera inerte (N_2). O teste do metanol foi realizado segundo a metodologia descrita por Mano (1985), para verificação da formação do monoacilglicerol, e então ao meio reacional foi adicionado o tecido de poliamida a reação foi conduzida em atmosfera inerte com escape de gases durante 2h a 240°C.

O meio reacional foi solubilizado em hexano e em um funil de separação a solução foi filtrada e lavada quatro vezes utilizando água e solução saturada de NaCl. A solução foi seca com sulfato de sódio, filtrada novamente e o solvente reduzido utilizando rota-evaporador. O produto obtido ao final das duas etapas, foi analisado e caracterizado por FTIR, ^{13}CNMR e TG.

3 - Resultados e Discussão

O lubrificante foi sintetizado usando óleo de soja, glicerol e LiOH como catalisador para a incorporação dos produtos de hidrólise da poliamida e o monoacilglicerol formado na primeira etapa da reação. No processo de degradação do tecido de poliamida, ocorre à clivagem do esqueleto polimérico que deu origem a um novo polímero.

A Figura 1 apresenta o espectro de FTIR do lubrificante derivado de tecido de poliamida.

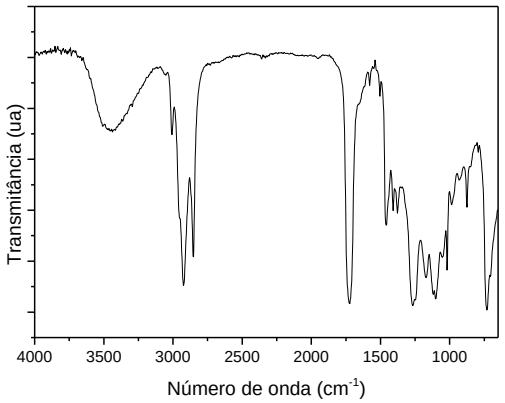


Figura 1: Espectro de FTIR do lubrificante derivado de tecido de poliamida.

O espectro de FTIR do lubrificante derivado do tecido de poliamida mostra a presença de hidroxila livre na região de estiramento axial (OH; 3453 cm^{-1}), presença de estiramentos C-sp_2 (C=C, 3011 cm^{-1}), estiramento C-Hsp_3 intenso referente às ligação hidrocarbônicas (C-H, 2919 cm^{-1}); presença da carbonila de éster (C=O, 1724 cm^{-1}), banda de absorção de anéis aromáticos (C=C do anel, 1576 cm^{-1} e 1507 cm^{-1}) e vibrações de estiramentos carbono oxigênio com ligações simples (C-O, 1040 cm^{-1}), movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos metilenos em uma cadeia aberta longa (CH_2, 732 cm^{-1}).

A estrutura química do polímero de resina alquídica foi determinada por técnicas quantitativas de ^{13}C NMR e DEPT 135.

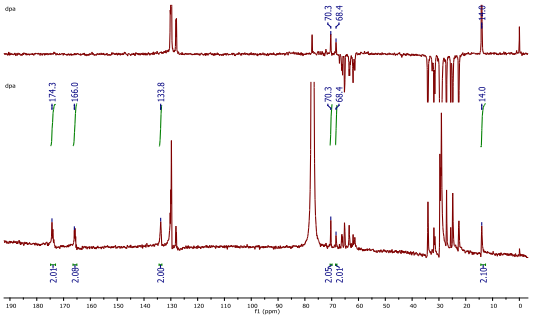


Figura 2: Espectro de ^{13}C NMR e DEPT 135 do lubrificante de poliamida

Os espectros quantitativos de ^{13}C RMN do lubrificante revelaram presença do grupo metina da fração glicerol no esqueleto de resina alquídica (CH2-HC (R) -CH2-; 70,3 e 68,4 ppm), do grupo alquídico (RO-C = O; 1763,2 ppm), e o outro é do éster tereftálico (165,13 ppm) e do carbono aromático. Este grupo carbonila (133,6 ppm) foi utilizado para elucidar as estruturas de resina alquídica.

As características físico-químicas do lubrificante derivado de poliamida estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Análises físico-químicas do óleo base PAR.

Propriedade	Norma	PAR
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D445-18	198,9 mm^2/s
Viscosidade cinemática a 100°C	ASTM D445-18	18,34 mm^2/s
Índice de Viscosidade	ASTM 2270-10 (2016)	101
Massa específica a 20°C	NBR 14065-2013	1,036 kg/m^3
Cor ASTM	ASTM D1500-12 (2017)	8
Ponto de Névoa	ASTM D2500-17	9,0 °C
Ponto de Fluidez	ASTM D97-17	4,0 °C

As viscosidades cinemáticas dos lubrificantes comerciais de classificação SAE 50 variam de 16-21 cSt a 100 °C (Carreteiro et al., 2006), o lubrificante aqui sintetizado apresenta viscosidade 18,34 cSt o que mostra que este pode ser utilizado para substituir o lubrificante derivado de petróleo.

A curva termogravimétrica mostrada na Figura 3 demonstra que o lubrificante obtido apresenta estabilidade térmica menor do que o tecido de poliamida, o que confirma a degradação do tecido e a formação de um novo produto.

A decomposição do lubrificante começa em torno de 200 °C, temperatura a partir da qual começa a ocorrer perda de massa devido à decomposição e/ou a volatilização do produto, enquanto que o tecido de poliamida começa a perder massa somente em torno de 400°C isso se deve a estabilidade desse polímero.

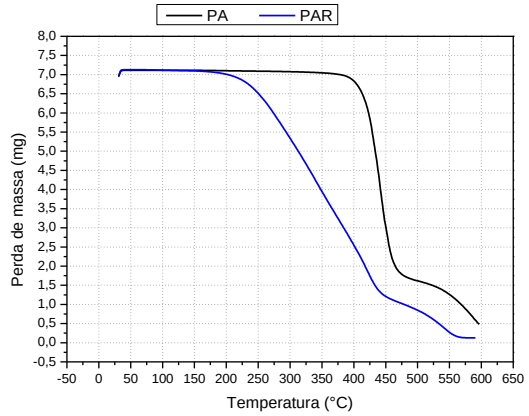


Figura 3. Curva termogravimétrica para o tecido de origem (PA), óleo lubrificante (PAR).

4 – Conclusões

A metodologia desenvolvida mostrou que é possível obter óleo base lubrificante utilizando coprodutos tanto da indústria do biodiesel (glicerol) como rejeitos da indústria têxtil (tecidos de poliamida), o que minimiza os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado desses rejeitos. Esse trabalho mostra que é possível abrir novas linhas de pesquisa em lubrificantes com novas matérias-primas, com rotas sintéticas conhecidas na literatura, e que podem ser utilizadas na síntese de outros materiais poliméricos agregando valor a produtos químicos que antes eram descartados de forma errônea, além de substituir àqueles reagentes obtidos a partir do petróleo.

5 – Agradecimentos

FAPEG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos ao Centro de RMN/UFG, IQ/UFG, DQ/UFPR, ao MCTIC, à RBTB e à FINEP.

6 - Bibliografia

B.RESTA; P. GAIARDELLI; R. PINTO; S. DOTTI*J. Clean Prod.***2016**, *135*, 620.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. *Lubrificantes e lubrificação industrial*, Ed. Interciência: IBP, Rio de Janeiro, **2006**, Vol. 1, 95-107.

D. C. KLIGERMAN; E. J. BOUWER. *Renew. Sust. Energ. Rev.***2015**, *52*, 1834.

Mano, E. B. - "Introdução a Polímeros", Edgard Blücher Ltda, São Paulo, SP, (1985).

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química *Rev. Virtual Quim.*, **2017**, 9 (1), 135-149.

P. A. Z. SUAREZ; A. L. F. SANTOS; J. P. RODRIGUES; M. B. ALVES. Quim. Nova, **2009**, *32*, 768.

S-S. He; M-Y. Wei; M-H. Liu; W-L. Xue*J. Text.* **2015,** *106,* 800.

UMPIERRE, A. P.;* MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. *Rev. Virtual Quim.*, **2013**, 5 (1), 106-116.

Obtenção de resina alquídica utilizando glicerol e retalhos de tecido de poliéster

Dyovanna de Sousa Costa (UFG, dyovannaa1@gmail.com), Milena Appio Martarello (UFPR, mmartarello97@gmail.com), Aline Silva Muniz (UFG/UFPR, alinesmuniz@yahoo.com), Lilian Ribeiro Batista (UFG, lilianribeiro_18@hotmail.com), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Angelo R. S. Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *Glicerol, Triacilglicerol, Biodiesel, Monoacilglicerol, Óleo de soja.*

1 - Introdução

A necessidade de se buscar medidas alternativas para produção de produtos que não interfiram negativamente nos ecossistemas terrestre, aquático e atmosférico cresce cada dia mais, devido ao constante aumento da população e sua demanda por maior qualidade de vida. Têm-se como exemplo, o biodiesel, que é mais sustentável e menos poluente do que combustíveis fósseis, podendo ser uma alternativa de combustível para automóveis. Mas toda reação pode haver a formação de coprodutos durante o processo, como no caso do biodiesel citado acima, há a formação de glicerol ou glicerina.

O glicerol é um álcool de cadeia pequena e pode ser utilizado em diversas outras reações, como por exemplo, a formação de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) através da alcóolise quando colocado para reagir com triacilgliceróis (TAG). Os produtos obtidos, por sua vez, podem ter outros destinos e assim sucessivamente. Como a demanda por biodiesel é grande no Brasil, a sua produção também acontece em larga escala, consequentemente a produção de glicerol também será aumentada. Por isso se faz necessário o desenvolvimento de novas metodologias que deem um destino adequado para esses produtos.

O MAG pode compor produtos industriais na área estética, farmacêutica, alimentícia, dentre outras. A especificada nesse trabalho será a área das tintas. Quando o MAG reage com tecido feito de politereftalato de etileno - PET (também residual, proveniente de indústrias têxteis), forma uma resina aquídica que é a base para a fabricação de tintas, ou seja, um dos principais componentes.

As resinas alquídicas são polímeros que dão aspectos importantes para uma tinta como secagem rápida, brilho, fácil adesão, dentre outras. Como podem ser produzidas a partir de diferentes óleos reagindo com um poliálcool como o glicerol, há a possibilidade de obterem características diferentes umas das outras.

O objetivo desse trabalho foi obter resinas alquídicas de forma sustentável e com bom rendimento utilizando resíduos industriais como precursores.

2 - Material e Métodos

A um balão de três bocas foi acoplado um termômetro, uma vidraria de escape e um balão contendo nitrogênio, para manter a atmosfera inerte.

O experimento foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, foram adicionados ao balão, óleo de soja refinado, glicerol e hidróxido de lítio como catalisador nas quantidades de 10 mmol, 30 mmol, e 1mmol respectivamente. A reação foi mantida a 240 °C durante duas horas. Após isso, fez-se o teste do metanol.

Na segunda etapa, adicionou-se o tecido de acordo com a proporção estequiométrica, ao meio reacional, que também foi mantido a 240 °C durante o período de duas horas. Foram utilizados diferentes cores (branco, preto, azul, cinza e verde) e diferentes tecidos (dry fit e oxford).

Ao término do procedimento, o meio reacional foi solubilizado com diclorometano, filtrado e adicionado a um funil de separação, onde foi lavado 5 vezes com água destilada e braine. Posteriormente foi secada com sulfato de sódio e rotaevaporada.

As resinas obtidas foram caracterizadas e analisadas por FTIR e RMN.

3 - Resultados e Discussão

A primeira etapa realizada foi de alcóolise, onde se obteve o monoacilglicerol. Foi mantida a atmosfera inerte durante o procedimento para se evitar degradações indesejadas como a do óleo de soja, pois é necessário um alto fornecimento de energia em forma de calor para que a reação ocorra.

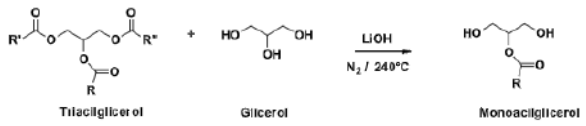


Figura 1 – Obtenção de monoacilglicerol

Já a segunda etapa foi de policondensação "on pote", onde se obteve a resina alquídica, também realizada sob atmosfera nitrogenada.

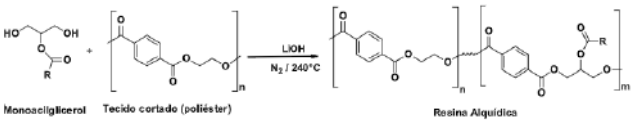


Figura 2 – Obtenção da resina alquídica

Tabela 1 - Rendimento das resinas alquídicas obtidas de diferentes tecidos e cores

Tipos e cores dos tecidos	Amostra	Rendimento mássico
Resina do tecido branco - Dry fit	T1R	93%
Resina do tecido azul - Oxford	T6R	95%
Resina do tecido preto - Oxford	T7R	97%
Resina do tecido preto descolorido-Oxford	T7DR	97%
Resina do tecido verde - Oxford	T8R	86%
Resina do tecido cinza - Dry fit	T9R	88%

Resina do tecido branco e cinza	M2R	97%
Resina do tecido verde, preto e azul	M3R	90%
Resina do tecido branco, cinza, verde, preto e azul	M5R	96%

É possível notar que as resinas obtidas tiverem um alto rendimento, independentemente do tipo de tecido e do pigmento que continha nele.

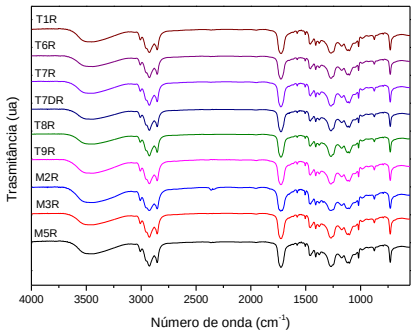


Figura 3 – Espectros de FTIR das resinas alquídicas

A confirmação da obtenção do produto desejado pôde ser observada através dos estiramentos apresentados pelo espectro acima. Encontrou-se a presença de hidroxila devido o estiramento axial (OH; 3453 cm^{-1}), estiramentos C-sp^2 (C=C; 3011 cm^{-1}) e C-H sp^3 intenso (C-H; 2919 cm^{-1}) devido a ligações hidrocarbônicas. Há também a presença de carbonila de éster (C=O; 1724 cm^{-1}), banda representando a ligação dupla entre carbonos de anéis aromáticos (C=C; 1576 e 1507 cm^{-1}) e estiramentos da ligação simples entre carbono e oxigênio (C-O; 1040 cm^{-1}). Encontra-se também um movimento de rocking com quatro ou mais grupos metilenos de cadeia aberta longa (CH_2; 732 cm^{-1}).

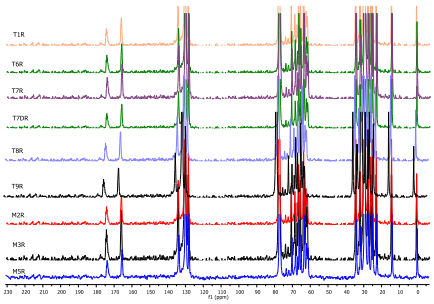


Figura 4 – Espectros de ^{13}C NMR das resinas alquídicas

A partir da análise do espectro acima é possível dizer que o produto obtido contém carbonila de éster ligada a anel aromático (166,3 ppm), carbonila de éster de grupamento alquil (C=O; 173 ppm); carbono oximetino do esqueleto carbônico (-**C**H-O-C=O; 68 ppm), carbonos metilênicos (-CH_2-, 32,0 a 22,6 ppm) do grupamento alquila, C-sp^2 de anel aromático (C=C, 133 ppm) e grupamento metila terminal (CH_3, 14,4 ppm). Esses sinais são mais um indício de que a resina foi alquídica foi obtida ao final do processo.

Tanto o espectro de FTIR quanto o de NMR nos mostra que o produto obtido é o mesmo para as diferentes cores e tipos de tecido. Há resíduo de pigmento presente no produto formado, o que faz com que possa ser utilizado para a fabricação de tintas de acordo com a cor que desejar.

O GPC (cromatografia por permeação em gel) salientou que o polímero obtido possui baixa massa molecular, como já era esperado, cerca de 1300 – 1800 $g.mol^{-1}$.

4 – Conclusões

O método utilizado foi eficiente para a obtenção de resina alquídica a partir de resíduo de indústrias têxteis e também do glicerol que é um coprodutro do biodiesel. A reação foi bem efetiva e teve um alto rendimento, entre 88 e 97%.

Os diferentes tipos de tecido e os diferentes tipos de corantes não interferiram na produção da resina alquídica, sendo que a sua cor final depende do tipo de pigmento presente no tecido utilizado.

5 – Agradecimentos

FAPEG, FUNAPE, CAPES, e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos ao Centro de RMN/UFG, IQ/UFG, DQ/UFPR, ao MCTIC, à RBTB e à FINEP.

6 - Bibliografia

DE CARVALHO, A. R. Utilização de Glicerol na Reciclagem Química de PET Visando a Produção de Poliésteres Sulfonados. Curitiba, **2011**.

DE CARVALHO, R. K. C.; Síntese de Resinas Alquídicas via Alcoólise Enzimática. São Bernardo do Campo, **2016**.

CAROLINA P. PRADOS, DANIELA R. REZENDE, LILIAN R. BATISTA, MARIA I.R. ALVES, NELSON R. ANTONIOSI FILHO. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. Fuel, **2012**, 96, 476–481

DOS SANTOS, N. B. L.;* REZENDE, M. J. C. Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (2), 118-129.

Uso do extrato da torta de crambe na germinação de sementes

Jorge Roberto Ranzi Junior (UEM, jorgeranzi@hotmail.com), Katia Kellen Beltrame (UEM, katihbeltrame@hotmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM, polianagouveia61@gmail.com), Mariana Gomes Dias (marianagomes-10@hotmail.com), Lucas Ambrosano (UEM, lambrosano2@uem.br), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM, trbsilva@uem.br)

Palavras Chave: *Alelopatia, bioprodutos, potencial herbicida*

1 - Introdução

O crambe (*Crambe absynica*) é uma planta oleaginosa da Família Brassicaceae, cultivada em segunda safra (safrinha), de ciclo curto de cerca de 90 a 100 dias, que se destaca entre as opções de biomassa de inverno, devido a sua tolerância a secas e a baixas temperaturas. O óleo extraído de seus grãos não é indicado para uso na alimentação humana e apresenta algumas restrições ao uso na dieta animal, mas é bastante valorizado na indústria química e na produção de biodiesel (Pitol et al., 2010).

O teor de óleo nas sementes pode variar de 26 a 38%. O óleo de crambe possui alta quantidade de ácido erúcico de 50 a 60% (Pitol, 2008). Um dos métodos mais comuns para extração de óleos em sementes oleaginosas é o de prensagem mecânica. As sementes são esmagadas e resultam em dois produtos, o óleo e um subproduto residual denominado torta (Fonseca et al., 2014).

Pereira et al. (2014) avaliaram o efeito da torta de crambe sobre a germinação e crescimento inicial de sementes de girassol, apresentando resultados de controle no desenvolvimento inicial das raízes das plântulas de girassol. Ferreira (2004) afirmou que um dos sintomas mais comuns causado pelas substâncias alelopáticas são o aparecimento de plântulas anormais com a radícula necrosada. Alelopatia é a capacidade que as plantas têm em influenciar o desenvolvimento das outras, negativa ou positivamente, quando essas liberam substâncias provenientes do metabolismo secundário ao ambiente (Almeida, 1988).

Compostos alelopáticos são frequentemente utilizados na agricultura como alternativas à utilização de herbicidas, e outros fitossanitários (Borela e Pastorini, 2009), acarretando manejos no campo mais sustentáveis e menos danosos ao meio ambiente (Maraschin-Silva e Aqüila, 2006),

Devido aos impactos ambientais, a utilização de métodos alternativos ao uso de substâncias químicas para o controle de ervas daninhas é necessária (James; Tweedy; Newby, 1993), com isso se dá a importância na busca por produtos alternativos, que são potenciais herbicidas. Diante disto, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar os efeitos da aplicação de extrato da torta de crambe na germinação de sementes.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no laboratório de sementes da Universidade Estadual de Maringá (UEM), campus regional de Umuarama. A torta de crambe foi obtida através de doação do Laboratório de Biodiesel da Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais. Os ensaios ocorreram durante o período de dezembro/2017 a maio/2018.

Foi preparado extrato bruto da torta de crambe na concentração inicial de 50 g.L-1, adicionando-se 50 gramas de torta de crambe em 1 litro de água destilada, colocado-se em repouso por 24 horas em temperatura de 15ºC. Após a obtenção do extrato aquoso bruto, este foi diluído nas concentrações de 100, 50, 25, 10 e 1%, para uso na germinação de sementes de alface.

Nos ensaios de germinação foram realizadas quatro repetições de cinquenta sementes cada, por tratamento. Os substratos para germinação das sementes foram folhas de papel filtro que receberam 2,5 vezes o seu peso em volume de água, as repetições consistiram nas caixas gerbox individualmente. A germinação ocorreu em temperatura controlada de 15 a 20 °C.

A germinação das sementes foi monitorada por sete dias consecutivos, com contagens diárias das plântulas normais, anormais, sementes mortas e não germinadas, sendo consideradas germinadas sementes com radícula de pelo menos 2 mm. Foram avaliados os seguintes parâmetros: Índice de Velocidade de Germinação (IVG): IVG= N1/1 + N2/2 +...+ Nn/n, onde Nn= número de sementes germinadas no primeiro, segundo e enésimos dias após a semeadura nos gerbox, respectivamente (Maguire, 1992). Dessa forma, o IVG pode variar de zero, se nenhuma semente germinar a 100, se todas as sementes germinarem no primeiro dia; Contagem do número de plântulas normais, anormais, sementes dormentes e sementes mortas no sétimo dia após a semeadura.

Os dados obtidos nas avaliações dos parâmetros foram analisados, por meio de análise de variância, com o software SISVAR e realizado teste de comparação de médias utilizando teste de Scott-Knott a 5% ($p < 0,05$) e no ensaio de doses utilizou-se regressão (Ferreira, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Os parâmetros avaliados quanto a plântulas normais, anormais, sementes mortas e índice de velocidade de germinação apresentaram comportamento quadrático quanto ao aumento da concentração do extrato aplicado. O número de plântulas normais (Figura 1) aumenta até a concentração de 2,30 por cento e decresce com o aumento da concentração do extrato. O mesmo comportamento acontece com o IVG (Figura 4), que aumenta até a concentração do extrato de 2,95 por cento e cai à medida que a concentração cresce.

Os extratos não afetaram a porcentagem de germinação, mas afetou a qualidade da germinação,

formando quase em sua totalidade plântulas anormais. Essa porcentagem de plântulas anormais pode ser efeito de algum distúrbio fisiológico acarretado pelo poder alelopático da torta de crambe. No trabalho de Pereira et al. (2014), ao ser testada torta de crambe em sementes de girassol, observou-se plântulas com má formação de raízes.

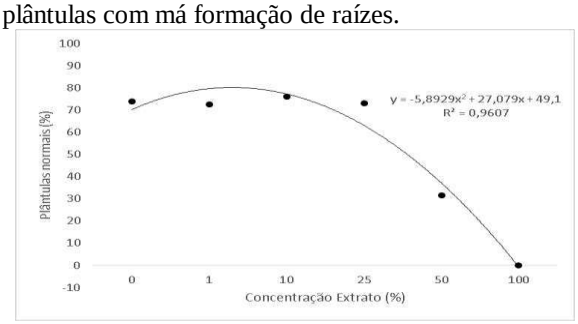


Figura 1 – Porcentagem de plântulas normais nas concentrações de 0, 1, 10, 25, 50 e 100% do extrato bruto.

O efeito alelopático da torta de crambe na formação de plântulas com má formação de raízes pode ser explicado por Ferreira (2004), que afirmou que o surgimento de plântulas anormais com a radícula necrosada é um dos sintomas mais frequentes provocado pelas substâncias alelopáticas.

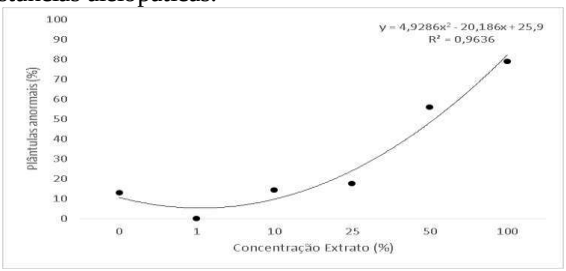


Figura 2 – Porcentagem de plântulas anormais nas concentrações de 0, 1, 10, 25, 50 e 100% do extrato bruto.

Quanto ao número de plântulas anormais e sementes mortas ou dormentes (Figuras 2 e 3), a menor porcentagem de plântulas anormais ocorre na concentração do extrato bruto de 2,05 por cento e a menor relação de sementes mortas ou não germinadas acontece na concentração de 3,01 por cento. E à medida que a concentração do extrato bruto aumenta, os dois parâmetros também aumentam.

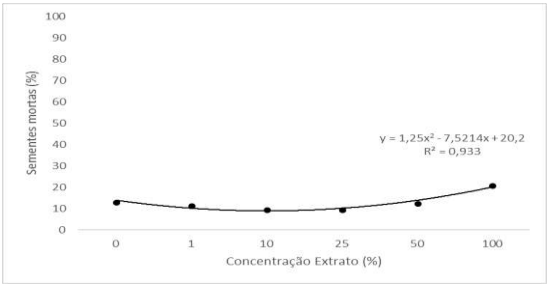


Figura 3 – Porcentagem de sementes mortas nas concentrações de 0, 1, 10, 25, 50 e 100% do extrato bruto.

O IVG aumenta até a concentração do extrato de 2,95 por cento e cai à medida que a concentração cresce. Segundo Maguire (1962), o IVG é um dos mais antigos modos de representar o vigor de uma plântula.

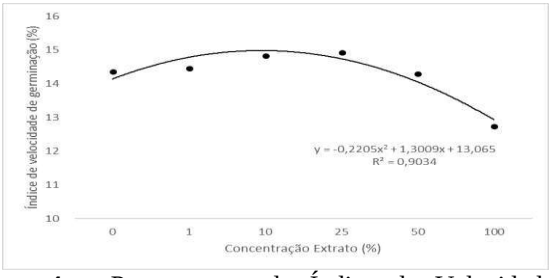


Figura 4 – Porcentagem de Índice de Velocidade de Germinação (IVG) nas concentrações de 0, 1, 10, 25, 50 e 100% do extrato bruto.

Os valores de IVG vêm para reforçar os valores encontrados na porcentagem e qualidade da germinação ocasionada pelos extratos. De acordo com Ferreira (2004), nem sempre os efeitos alelopáticos estão associados com a germinabilidade, mas sim com a velocidade e outros parâmetros do processo de germinação.

4 – Conclusões

Concentrações do extrato aquoso de torta de crambe em concentrações acima de 3% afetam a germinação das sementes de alface.

5 - Bibliografia

ALMEIDA, F.S. **A alelopatia e as plantas**. (Circular Técnica 53). Londrina: IAPAR, 1988. 60p.

BORELLA, J.; PASTORINI, L. H. Influência alelopática de Phytolacca dioica L. na germinação e crescimento inicial de tomate e picão-preto. **Biotemas**, Florianópolis, v. 22, n. 3, p. 67-75, 2009.

FERREIRA, A.G. Interferência: competição e alelopatia. Capítulo 16. **Germinação: do básico ao aplicado**. Porto Alegre: Artmed, 2004.

FERREIRA, D.F. **Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0**. In: Reunião anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria, 45, 2000, São Carlos. Anais. São Carlos: Sociedade Internacional de Biometria, 2000. p. 255-258.

FONSECA, F.A.; CÃNO, M.H.A.; CREN, E. C. **Extração de Óleo Residual da Torta da Polpa de Macaúba utilizando como Solvente o Etanol**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, Florianopolis. Anais. 2014.

JAMES, J.R.; TWEEDY, B.G.; NEWBY, C. Efforts by industry to improve the environmental safety of pesticides. **Annual Review of Phytopathology**, Palo Alto, v.31, p.423- 439, 1993.

MAGUIRE, J.D. Speed of germination-aid in selection evaluation for seedling emergence and vigour. **Crop Science**, Madison, v.2, p.176-177, 1962.

MARASCHIN-SILVA, F.; AQÜILA, M.E.A. Potencial alelopático de espécies nativas na germinação e crescimento inicial de Lactuca sativa L. (Asteraceae). **Acta Botanica Brasilica**, Porto Alegre, v.20, n.1, p.61-9, 2006.

PEREIRA, N.; VIECELLI, C.A.; GAI, V.F.; BERDUSCO, V.M.; SANTOS, F.S. Aplicação de torta de crambe no desenvolvimento inicial de girassol. **Acta Iguazu**, Cascavel, v.3, n.3, p. 74-81, 2014.

PITOL, C. **Cultura do Crambe. Tecnologia e Produção: Milho Safrinha e Culturas de Inverno.** Maracaju: Fundação MS, 2008.

Aplicação foliar de bioproduto da torta de Canola em alface

Renata Aparecida Moriggi (UEM, renata_moriggi@hotmail.com), Sandy Gazola (UEM, sandy.gazola@gmail.com), Wellen Cassia de Adrade (UEM, wellen_andrade@hotmail.com), Rerison Catarino da Hora (rcdahora@yahoo.com.br), Lucas Ambrosano (UEM, lucasambrosano@gmail.com)

Palavras Chave: *Brassica napus*, oleaginosa, hidroponia.

1 - Introdução

A alface (*Lactuca sativa* L.) é uma hortaliça com adaptação em diversas condições edafoclimáticas o que lhe confere importância no cenário econômico e social do nosso país (Medeiros et al. 2007).

A adubação foliar em plantas vem sendo algo muito utilizado, pois proporciona menor tempo de absorção dos nutrientes, fazendo com que haja melhor desempenho metabólico das plantas (Malavolta & Romero, 1975). A adubação foliar permite complementar de maneira equilibrada a fertilização do solo, ou mesmo, para situações de estresses quando se pretende uma resposta rápida da cultura, em caso de carência de nutrientes (Filgueira, 2003).

Bioprodutos vem sendo cada vez mais utilizados no Brasil, por serem menos agressivos ao ambiente e de menor custo (Deleito, et al. 2000). O uso de produtos oriundos de resíduos tem sido usual entre os produtores (Kiehl, 1993). Uma alternativa pode ser produtos gerados na cadeia produtiva do biodiesel, no processo de extração de óleos.

A extração de óleo de sementes oleaginosas produz o farelo ou a torta da oleaginosa como coprodutos e pode ser usado tanto na agricultura quanto na pecuária. No Brasil, há novos estudos em busca de oleaginosas que produzam óleos não para a produção de biodiesel dentro das normas internacionais de qualidade, visto que a soja é a principal fonte para a produção de óleo no país (Brasil, 2009).

A canola (*Brassica napus*) pertence à família das crucíferas, sendo destinada principalmente a produção de óleos. De acordo com Oliveira et al., 2001 a torta de canola é subproduto do processo de extração do óleo de canola, apresentando cerca de 38 % de proteína. A torta de canola apresenta grande potencial mineral, contendo macro e micronutrientes. Segundo Cardoso (2013), as composições minerais da canola contêm 22,3 mg kg^{-1} de fósforo, 0,79 mg kg^{-1} de potássio, 3,25 mg kg^{-1} magnésio, 4,69 mg kg^{-1} de cálcio, 35,9 mg kg^{-1} de manganês e 469,65 mg kg^{-1} de ferro.

Devido ao potencial nutritivo da torta de canola, o objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho do extrato da torta de canola em aplicações foliares na cultura da alface em sistema hidropônico.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi conduzido em sistema hidropônico em cultivo protegido na Fazenda da Universidade Estadual de Maringá, campus regional de Umuarama-PR, no outono. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com cinco épocas de aplicação foliar de estrato de torta de canola no intervalo de 7 dias, em plantas de alface crespa da variedade amanda e quatro repetições. Os tratamentos foram dispostos da seguinte forma, T1 = testemunha; T2 = aplicação aos 7 dias de cultivo; T3 = 7 e 14 dias de cultivo; T4 = 7; 14 e 21 dias de cultivo; T5 = 7; 14; 21 e 28 dias de cultivo.

Para o preparo do extrato de cambre foi utilizado 100g de torta para um litro de água para cada período de aplicação, a mistura foi posta no agitador magnético por cinco minutos a 700 rpm, passado o tempo foi deixada decantar por 24horas, depois desse período foi realizado a filtragem e as aplicações, sendo todas realizadas no período da manhã.

As plantas foram conduzidas em sistema hidropônico, cuja solução nutritiva era composta por duas formulações: Plenan PP1® e Plenan PP2®. A condutividade elétrica (EC) foi aferida diariamente e sofria alterações a cada cinco dias, de acordo com desenvolvimento das plantas, iniciando-se com 1,0 miliSiemens por cm2 (mS cm-2), passando para 1,2 e ao final do ciclo para 1,5 mS cm-2.

Foram realizadas avaliações de matéria fresca e seca de parte aérea (g), sendo secas em estufa por 24 horas a 60°C; contagem das folhas expandidas; diâmetro do coração (mm), com auxílio do paquímetro e altura do coração (cm), com régua de 30 cm. Os valores obtidos faram submetidos a teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A análise estatística deu-se através do modelo de análise variância, por intermédio do programa Sisvar (Ferreira, 2011), utilizando o nível de 5% de significância. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao mesmo nível de significância.

3 - Resultados e Discussão

Para as características avaliadas não foi possível observar diferença entre os tratamentos aplicados (tabela 1).

Tabela 1. Medida de número de folhas, diâmetro do coração (mm), altura do coração (cm) e matéria seca (g) de alface hidropônica submetidas a diferentes períodos (7; 14; 21 e 28 dias), de adubação foliar com estrato de torta de canola. Umuarama, PR. 2018.

Trata_mentos	Número Folhas	Diametro Coração	Altura Coração	Massa Seca
T1	31 a	20,20 a	12,39 a	10,11 a
T2	27 a	17,94 a	12,63 a	9,16 a
T3	28 a	18,88 a	13,21 a	9,73 a
T4	27 a	19,28 a	12,50 a	8,80 a
T5	30 a	19,13 a	12,33 a	10,06 a
CV (%)	12,79	12,91	13,17	26,47

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey. CV% = coeficiente de variação.

A visualização da significância entre os tratamentos pode ter sido dificultada devido a solução nutritiva da hidroponia, que já contém a quantidade de nutrientes necessárias para o desenvolvimento da alface, não sendo possível assim observar diferença em nenhum dos parâmetros avaliados, tendo assim a necessidade de realizar novos estudos.

Os resultados encontrados corroboraram com os encontrados por Roel et. al. (2007) que não observou diferenças de massa fresca, peso seco e diâmetro de cabeça de alface crespa cv Verônica e alface lisa cv Regina cultivadas em sistema orgânico pulverizadas com biofertilizantes.

O uso de biofertilizantes orgânicos aplicados via foliar não apresentaram diferenças no diâmetro médio de cabeça, massa fresca, massa seca e número de folhas na cv Elba, efeito que pode estar relacionado ao ciclo da cultura do alface (40 dias) ser tempo insuficiente para ação do produto aplicado (Batista et. al. 2012).

4 – Conclusões

O bioextrato de torta de canola aplicado via foliar não interferiu nos parâmetros avaliados.

5 – Agradecimentos

A Universidade Estadual de Maringá, campus de Umuarama, aos professores orientadores e aos acadêmicos envolvidos nesse trabalho.

6 - Bibliografia

BATISTA, M. A. V.; VIEIRA, L. A.; SOUZA, J. P.; FREITAS, J. D. B.; NETO, F. B. Efeito de diferentes fontes de adubação sobre a produção de alface no município de Iguatu-CE. **Revista Caatinga.** v. 25, n. 3, p. 8-11, 2012.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**, n.20, 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 26 agosto de 2019.

CARDOSO, T. J. L. **Caracterização nutricional de tortas oleaginosas e avaliação de diferentes inóculos para digestibilidade in vitro de alimentos**. 2013. 71p. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Grande Dourados. 2013.

DELEITO, C. S. R; CARMO, G. F.; ABBOUND, A. C. S.; FERNANDES, M. C. A. 2000. Sucessão microbiana durante o processo de fabricação do biofertilizante Agrobio. In: FERTBIO 2000. Santa Maria, RS: **Sociedade Brasileira de Ciências do Solo e da Sociedade Brasileira de Microbiologia**, CD-ROM.

FERREIRA, D.F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.35, n.6, p.1039-1042, 2011.

FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. Viçosa: UFV, 412 p, 2003.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes organominerais**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 189p, 1993.

MALAVOLTA E; ROMERO JP. 1975. **Manual de adubação**. 2 ed. São Paulo-SP: ANDA, p.193- 200.

MEDEIROS, D. C.; LIMA, B. A. B.; BARBOSA, M. R.; ANJOS, R. S. B.; BORGES, R. D.; CAVALCANTE NETO, J. G.; MARQUES, L. F. Produção de mudas de alface com biofertilizantes e substratos. **Horticultura Brasileira**, Brasilia, v. 25, n. 3, p. 433-436, 2007.

OLIVEIRA, K.; FURTADO, C. E. Digestibilidade Aparente de Dietas com Diferentes Níveis de Farelo de Canola para Cavalos. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v. 30, p. 181-186, 2001.

ROEL, A. R.; LEONEL, L. A. K.; FAVARO, S. P.; ZATARIM, M.; MOMESSO, C. M. V.; SOARES, M. V. Avaliação de fertilizantes orgânicos na produção de alface em Campo Grande, MS. **Scientia Agraria.** v. 8, n. 3, p. 325-329, 2007.

Valorização de co-produto da cadeia do biodiesel: Extração de peroxidase da casca da soja

Anelize Felicio Ramos (UDESC, ane.felicio93@gmail.com), Franciane Batista (UDESC, batistafran@hotmail.com), Leonardo Antônio Fernandes (UDESC, leonardo.antonioff@gmail.com), Anderson Albino Gomes (UDESC, andersonalbino.g@gmail.com), Bruna Andersen (UDESC, bruna.jesus@edu.udesc.br), Mylena Fernandes, (UFSC, mylena.fernandes@gmail.com) Everton Skoronski (UDESC, everton.skoronski@udesc.br), Maria de Lourdes Borba Magalhães (UDESC, maria.magalhaes@udesc.br) e Gustavo Felippe da Silva (UDESC, gustavo.silva@udesc.br).

Palavras Chave: *Enzimas., horseradish peroxidase (HRP),. Resíduos vegetais.*

1 - Introdução

O biodiesel além de um caráter mercadológico possui base social e ambiental, sendo considerado uma fonte energética renovável com diversificação de matérias primas e de meios de produção. A valorização dos co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel fortalece o caráter sustentável e agrega valor com inovações empreendedoras no uso de resíduos vegetais oriundos do processamento da matéria prima. Das matérias primas utilizadas, o óleo de soja (*Glycine max L.)* destaca-se na produção industrial, em dezembro de 2018 equivalente a 67,75% na produção nacional de biodiesel (ANP,2018).

Dos subprodutos gerados na industria da soja, a casca da soja corresponde certa 2% da massa total do grão. Este tegumento é obtido previamente por separação, durante o processo de extração do óleo, em descascadores com batedores ou facas giratórias, os cotilédones são separados por peneiras vibratórias e insuflação de ar. Este subproduto, geralmente é destinado para alimentar as caldeiras, como complemento ao ajuste do teor de proteína do farelo ou comercializadas. O mercado das cascas, emprega-se principalmente como suplemento para ração animal, mas pode ter outros fins energético e na produção de novos materiais, como produção de etanol 2G, microfibrilas, fibra dietética, produção de medicamentos, ou ainda na exploração do uso da peroxidase extraída da casca, em aplicações com maior valor agregado como uso no mercado diagnóstico (Ferrer et al. 2016; Silva, et al. 2019).

A produção de enzimas a partir de resíduos agroindústrias é uma alternativa para a redução de custos na produção de biocatalisadores. A soja é considerada uma rica fonte de peroxidase, e devido a grande versatilidade da soja no mercado mundial, é uma alternativa de extração de baixo custo (SILVA et.al., 2013). A peroxidase da casca da soja (SBP) é uma heme proteína, capaz de oxidar varias substâncias fenólicas e amidas aromáticas. Tem estrutura similar a *horseradish peroxidase* (HRP) a peroxidase mais estudada e utilizada atualmente, com grande aplicação em processos de biorremediação no tratamento de águas residuárias, biocatalises, e considerada uma commodity de maior valor quando aplicada em teste diagnósticos, como o teste de ELIZA, sistemas de detecção de DNA e produção de medicamentos quando purificada ou em conjunções distintas em peroxidases recombinantes na engenharia protéica (Steevensz, 2013; Wang et al., 2017; Wu et al. 2017).

A uso de enzimas em técnicas analíticas é abrangente, e buscando relacionar o uso de extrato vegetais como fonte de enzimas, une a seletividade da reação enzimática com a redução do custo do reagente, o que em comparação à enzimas comerciais é uma combinação vantajosa (Bueno e Pereira, 2015). Com o aumento da demanda de biodiesel em misturas ao diesel, a geração de resíduos e co-produtos também aumenta. Assim sendo a seleção, caracterização e transformação química destes resíduos, contribui ambiental e economicamente.

O objetivo deste trabalho foi extrair e purificar a peroxidase da casca de soja, para em trabalhos futuros caracterizar e empregá-la em teste imunodiagnóstico.

2 - Material e Métodos

O cultivar de soja selecionado para o teste foi cedido pelo laboratório de sementes (CAV- UDESC), registrado como NA5909RG.

Realizou-se teste de coloração com o 3,3 ′, 5,5′-Tetrametilbenzidina (TMB), para verificar a presença da enzima peroxidase da soja (SBP).

A extração foi realizada na proporção de 14ml de tampão TRIS a 20mM com pH 7.6 para cada 1g de soja. Sob agitação mecânica em *shaker* por 2 horas. O produto da extração foi filtrado para retirada das cascas, centrifugado por 15 minutos a 18.000 rpm para a retirada de pequenas partículas, e filtrado em membrana Millipore a fim de ser purificado.

A peroxidase foi purificada por cromatografia de troca iônica no sistema de cromatografia Äkta™ pure (GE Healthcare) com coluna aniônica Hitrap Q FF. *Software Unicorn 7.1*. A amostra foi injetada (1ml) com sistema previamente equilibrado com tampão A (TRIS 20mM pH 7.6). A proteína foi eluída da coluna utilizando tampão B (TRIS 20mM + NaCl 1M pH 7.6). A otimização do processo, ocorreu com diferentes concentrações de tampão de eluição utilizando gradiente linear e *steps* da concentração.

As frações de amostra purificada foram concentradas em coluna de concentração Amicon, centrifugando a 4.500 RCF por 15 minutos. E foi realizada a quantificação de proteína em espectrofotômetro NanoDrop.

A técnica de eletroforese desnaturante foi realizada para análise dos extratos protéicos. As amostras foram separadas por SDS/PAGE com 12% (v/v) acrilamida/bis-acrilamida e gel de concentração com 4% de poliacrilamida.

3 - Resultados e Discussão

O cultivar apresentou reação positiva em reação com o 3,3 ′, 5,5′-Tetrametilbenzidina (TMB), indicando a presença da enzima peroxidase da soja (SBP).

A extração da peroxidase ocorreu de forma satisfatória obtendo-se uma solução com concentração de 4,219 mg/ml de proteínas em tampão A.

Em resultado do processo de otimização, obteve-se que as melhores condições para purificar esta proteína nestas especificações foram três steps com concentração do tampão de 18,25 e 100 para 10, 5 e 3 volumes de coluna respectivamente.

Na figura 1, o pico correspondente a frações 19-24 apresentaram reação com o TMB, indicando a presença da peroxidase.

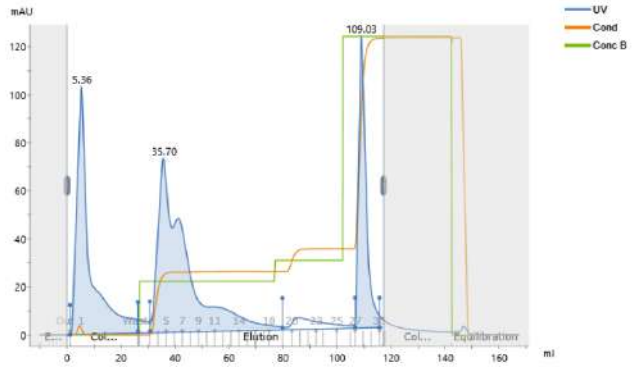


Figura 1. Cromatrograma referente a purificação da peroxidase em Äkta pure.

As frações amostrais também foram verificadas em gel de poliacrilamida, constatando a purificação da enzima (figura 2).

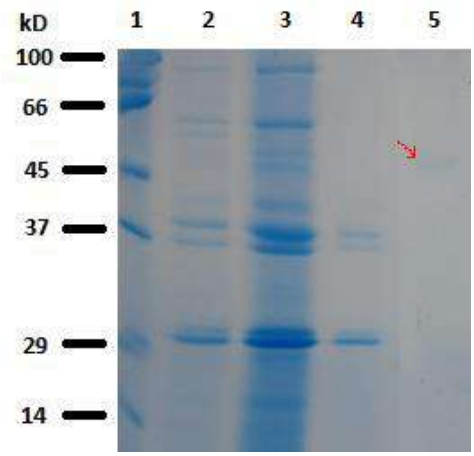


Figura 2. Teste de expressão e purificação da peroxidase, tendo respectivamente 1- marcador, 2- extrato bruto, 3- extrato bruto concentrado, 4- flow through da purificação, 5- peroxidase.

A peroxidase apresentou-se em aproximadamente 45kD. A concentração do extrato bruto para purificação não diferenciou-se, e a fração não absorvida (flow through) apresenta-se com proteínas com peso molecular abaixo de 37kD.

4 – Conclusões

A presença da enzima peroxidase na casca da soja foi significativa, subsidiando a agregação de valor ao co-produto residual da extração do óleo de soja, e valorizando a cadeia produtiva do biodiesel. Com relação a metodologia utilizada para a purificação, constatou-se que os parâmetros escolhidos mostraram-se eficientes. Em perspectivas, em próximos trabalhos, pretende-se aumentar a escala de extração e purificação e aplicar a enzima extraída em teste imunodiagnósticos.

5 – Agradecimentos

UDESC.

6 - Bibliografia

ANP. Resolução ANP nº 17/2004 e Resolução ANP nº 734/2018 **2018**.

BUENO, N. G.; PEREIRA, A. V. Spectrophotometric determination of methyldopa in a dissolution test of tablets using an extract of radish as a source of peroxidase. *Química Nova* **2015**, 38, 8, 1107-1111.

FERRER, A.; SALAS, C.; ROJAS, O. J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. *Industrial Crops and Products* **2016**, 84, 337–343.

SILVA,F.M; PEDROZA,M.M; DE OLIVEIRA,L.R.A; COLEN,A.G.N; DO AMARAL, P.H.B. Rotas tecnológicas empregadas no aproveitamento de resíduos da indústria da soja. *Revista Brasileira de Energias Renováveis* **2019**, 8,1, 326- 363.

SILVA, M. C.; TORRES, J. A.; VASCONCELOS DE SÁ, L. R.; CHAGAS, P. M. B.; FERREIRA-LEITÃO, V. S.; CORRÊA, A. D. The use of soybean peroxidase in the decolourization of Remazol Brilliant Blue R and toxicological evaluation of its degradation products. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2013**, *89, 122–129.*

STEEVENSZ, A; MADUR, S; MOUSA, AL-ANSARI, M. A simple lab-scale extraction of soybean hull peroxidase shows wide variation among cultivars. *Industrial Crops and Products* **2013**, 48,13–18.

WANG, C.; LUO, X.; JIA, Z.; SHI, Q.; ZHU, R. Horseradish peroxidase immobilized on copper surfaces and applications in selective electrocatalysis of p - dihydroxybenzene. *Applied Surface Science* **2017**,*406, 170–177.*

WU, G.-W.; SHEN, Y.-M.; SHI, X.-Q.; DENG, H.-H.; ZHENG, X.-Q.; PENG, H.-P.; CHEN, W. Bimetallic Bi/Pt peroxidase mimic and its bioanalytical applications. *Analytica Chimica Acta* **2017**, *971, 88–96.*

Obtenção de nanofibras de celulose como coproduto da cadeia produtiva de dendê: avaliação cinética e morfológica

Felipe Brandão de Paiva Carvalho (Embrapa Agroenergia, felipe.carvalho@embrapa.br), Priscila Seixas Sabaini (Embrapa Agroenergia, priscila.sabaini@embrapa.br), Larissa Andreani (Embrapa Agroenergia, larissa.andreani@embrapa.br), Leonardo Fonseca Valadares (Embrapa Agroenergia, leonardo.valadares@embrapa.br)

Palavras Chave: *Nanofibras de celulose, cachos vazios de dendê, microscopia eletrônica.*

1 - Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineensis)* é uma planta perene que vem sendo amplamente utilizada para a produção de óleo de alta qualidade. Apesar de seu óleo não ser utilizado amplamente na produção de combustíveis, o dendezeiro vem sendo apontado como uma espécie promissora para a produção de biodiesel no Brasil em médio prazo. Dentre suas vantagens, o dendezeiro possui alta produtividade de óleo, com a produção de 3 a 6 toneladas de óleo por hectare em um ano (Castro *et al.*, 2010).

Para a produção sustentável de dendê é necessário que todos os resíduos de sua cadeia produtiva sejam aproveitados. Os cachos vazios, também chamados de engaço, representam grande parte dos resíduos gerados, chegando a cerca de 24 % em massa do total de resíduos sólidos (Supian *et al.*, 2019).

O alto conteúdo de celulose dos cachos, na faixa de 38%, torna oportuna a sua utilização para a produção de nanofibras de celulose, que podem ser aplicadas nas indústrias automobilística, de embalagens, de componentes eletrônicos, dentre outras (Okahisa *et al.*, 2018).

O objetivo desse trabalho foi conhecer as condições de produção de nanofibras de celulose a partir de cachos vazios de dendê por hidrólise enzimática. Estes conhecimentos subsidiam o aumento da produção da escala laboratorial para escala pré-piloto.

Estudos anteriores deste grupo de pesquisa criaram base de conhecimento para a purificação da celulose, inativação das enzimas, condições reacionais (temperatura, dosagem de enzima e tipo de coquetel enzimático) e na aplicação das nanofibras de celulose como carga de reforço em polímeros (Fiorote *et al*., 2019). Neste trabalho, avaliamos a influência do tempo de hidrólise enzimática no rendimento e na morfologia das nanofibras geradas.

2 - Material e Métodos

Os cachos vazios de dendê foram secos a 50 ºC e triturados em moinho de facas até granulometria máxima de 10 mm.

Para purificação da celulose, o material moído foi submetido a tratamento com clorito de sódio em meio acidificado, seguindo metodologia desenvolvida pelo próprio grupo. Em um reator, foram colocados 600 g de engaço de dendê misturados a 15 L de água, acrescidos de 540 g de clorito de sódio e 120 mL de ácido acético glacial, suficientes para manter o pH do meio reacional em torno de 4,0.

A cada hora, por um total de 4 horas, foram acrescentadas novas cargas de clorito de sódio e ácido acético. O meio foi mantido sob agitação constante de 180 rpm e temperatura de 87ºC.

Findado o tempo, o meio foi filtrado e o sólido lavado foi acrescentado novamente ao reator, agora diluído em solução de 6% de hidróxido de potássio. A mistura foi mantida a 30 ºC durante 15 h sob a mesma agitação.

Após nova filtração e lavagens sequenciais até pH neutro, o sólido, composto em sua grande maioria por celulose, foi liofilizado.

Para o estudo de cinética enzimática, 12 g da celulose obtida foram misturados a 600 mL de tampão citrato de sódio/ácido cítrico 0,1 mol/L e 180 FPU da enzima celulase de *Trichoderma reesei*, SIGMA-ALDRICH. O sistema reacional foi aquecido a 50 ºC e a agitação mantida em 200 rpm.

Nos tempos de 2, 4, 6, 8, 9, 16, 22, 25, 28, 31, 34, 40, 49, 55, 72 e 144 horas, três alíquotas foram retiradas: 1 mL para quantificação de glicose e celobiose, 1 mL para análise microscópica e 10 mL para gravimetria e rendimento.

Imediatamente após a retirada, as amostras foram fervidas por uma hora para garantir completa inativação do complexo enzimático. Em seguida, foram homogeneizadas no dispersor Ultraturrax, IKA, T25 DS32, a 16.000 rpm por 5 minutos e deixadas em repouso.

A quantificação de açúcares foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência, Agilent, 1290 Infinity, coluna HPX-87H, após filtração do sobrenadante da amostra correspondente em filtro de seringa de 0,22 μm.

A fim de avaliar a morfologia das nanofibras de celulose, uma gota da dispersão de nanofibras foi depositada sobre tela de cobre recoberta com filme fino de formvar e carbono amorfo. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão por campo (FEG-SEM) com detector de elétrons transmitidos, Zeiss, modelo Sigma HV.

Para estabelecimento do rendimento, alíquotas de 10 mL retiradas em cada tempo foram mantidas em repouso por 48 h e, em seguida, o sobrenadante (contendo nanofibras) e precipitado (contendo fibras) foram separados em placas de Petri previamente pesadas. As placas foram colocadas em estufa a 50 ºC por 48 h, para secagem do material. Após nova pesagem, foram quantificadas as fibras e nanofibras.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta porcentagem mássica de fibras, nanofibras e açúcares quantificados (glicose e celobiose), considerando o somatório de 100% da massa e desconsiderando açúcares solúveis não quantificados (oligômeros) e possíveis produtos de degradação da celulose.

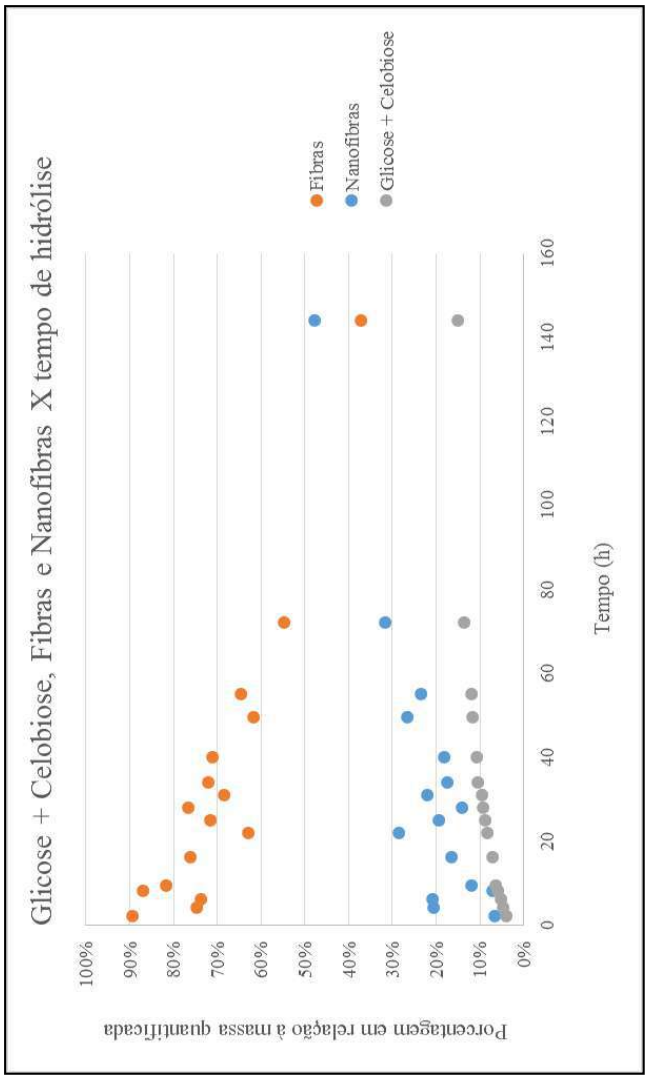


Figura 1. Evolução da cinética enzimática de produção de nanofibras a partir de celulose ao longo de 144 h.

É possível notar no gráfico da Figura 1 que, até as 144 horas de reação, a velocidade de redução da concentração de fibras se mantém praticamente constante, assim como a velocidade de aumento da concentração de nanofibras. Isso indica que, mantidas as condições operacionais por mais tempo, as concentrações de fibras e nanofibras continuariam seguindo a tendência demonstrada, de diminuição e aumento, respectivamente, até atingir um platô.

O aumento na produção de nanofibras, no entanto, foi acompanhado pelo aumento da concentração de açúcares solúveis, chegando a quase 20% do valor quantificado, o que configura perda de rendimento total do produto de interesse. Esses açúcares, porém, podem ser utilizados para produção de outros produtos, como etanol, por exemplo.

Por esse motivo, embora tenham havido experimentos prévios em escala de bancada (50 mL), as condições do processo para essa nova escala ainda precisam ser otimizadas, no sentido de diminuir o tempo de reação até atingir o valor máximo de produção e ao mesmo tempo manter a hidrólise controlada para minimizar a formação de açúcares solúveis.

A Figura 2 mostra imagens de microscopia eletrônica de nanofibras de celulose resultante dos processos após (a) 4 horas e (b) 72 horas de hidrólise enzimática.

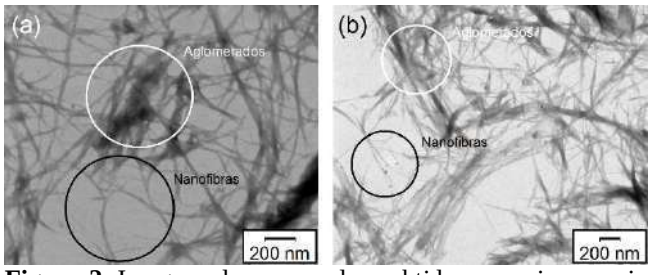


Figura 2. Imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise enzimática após (a) 4 horas e (b) 72 horas.

Na Figura 2 é possível identificar a celulose por sua morfologia fibrosa observada em tons de cinza escuro. Em ambas as imagens observa-se a presença de nanofibras de celulose, mas também de aglomerados, onde nanofibras estão unidas e sobrepostas. Medidas de espessura das nanofibras apresentaram distribuição de tamanho de 17,4 ± 5,9 nm para a amostra hidrolisada durante 4 horas e 13,9 ± 4,0 nm para as nanofibras preparadas utilizando 72 horas de hidrólise enzimática, mostrando que um maior tempo de hidrólise resulta em fibras mais finas e com menor distribuição de espessura.

4 – Conclusões

Ao longo da hidrólise enzimática ocorre o consumo de fibras celulósicas para produção de nanofibras. Durante o processo, há liberação de açúcares solúveis, que não são desejáveis neste caso. Após 70 horas obteve-se resultados de rendimento superiores a 30% de rendimento de nanofibras com espessura de 13,9 ± 4,0 nm.

É preciso otimizar as condições operacionais para reduzir o tempo reacional e a liberação de açúcares, de forma a aumentar o rendimento global de nanofibras.

5 – Agradecimentos

Esta é uma contribuição para o projeto AgroNano – Métodos e Processos para Aumento da Escala de Preparação de Nanoprodutos de Interesse do Agronegócio – Sistema Embrapa de Gestão n° 11.14.03.001.00.00.

6 - Bibliografia

CASTRO, A. M. G. de; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. (Ed.). Complexo agroindustrial de biodiesel no Brasil: competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, **2010**, 712 p.

FIOROTE, J. A.; FREIRE, A. P.; RODRIGUES, D. S.; MARTINS, M. A.; ANDREANI L.; VALADARES, L. F. Preparation of Composites from Natural Rubber and Oil Palm Empty Fruit Bunch Cellulose: Effect of Cellulose Morphology on Properties. *Bioresources*, **2019**, 14(2), 3168-3181.

SUPIAN, M. A. F.; AMIN, K. N. M.; JAMARI, S. S.; MOHAMAD, S. Production of cellulose nanofiber (CNF) from empty fruit bunch (EFB) via mechanical method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2019**.

OKAHISA, Y.; FURUKAWA, Y.; ISHIMOTO, K.; NARITA, C.; INTHARAPICHAI, K. OHARA, H. Comparison of cellulose nanofiber properties produced from different parts of the oil palm tree. *Carbohydrate Polymers*, **2018**, 198, 313-319.

Utilização do glicerol para a produção de monododecil-éter de glicerol via catálise heterogênea

Débora Merediane Kochepka (UFPR, deborakochepka@ufpr.br), Laís Pastre Dill (UFPR, laisdill@gmail.com); Amanda de Souza Machado (UFPR, amandaszmh@gmail.com); Angelo R. Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br); Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br); Claudiney Soares Cordeiro (UFPR; claudiney@quimica.ufpr.br)

Palavras Chave: *glicerol, utilização de coprodutos, biodiesel.*

1 - Introdução

O glicerol é uma molécula triidroxilada que possui ampla versatilidade e isto possibilita seu emprego em diversos setores da indústria. Este composto pode ser obtido com distintos graus de pureza e de diversificadas fontes, dentre tais, através da reação de transesterificação de materiais graxos realizada para a produção do biodiesel, que produz 10% m m^{-1} de glicerol como seu coproduto.

Como pode ser obtido de diversas fontes, a qualidade do glicerol depende de sua origem e pode, portanto, conter contaminantes que demandam várias etapas de purificação dependendo da aplicação requerida, pois a presença de outros compostos pode tornar os processos menos eficientes (Isahak *et al.*, 2015; Behr *et al.*, 2008).

Devido à ampla disponibilidade do glicerol, métodos que visam modificá-lo vêm sendo desenvolvidos para aumentar seu valor agregado e dar uma destinação ambientalmente mais correta. A modificação química do glicerol pode produzir compostos diversificados como ésteres, oligômeros, propanodiol, epóxidos, e alquil-éteres de glicerol. Particularmente, a eterificação do glicerol para produzir alquil-éteres de cadeia longa pode fornecer produtos que possuem diversas aplicações, com destaque para sua inserção na produção de novos polímeros (Behr *et al.*, 2008). Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica da zeólita HBeta em reações de eterificação do glicerol com dodecanol.

2 - Material e Métodos

Tratamento da zeólita H-Beta pré e pós-reação

A zeólita CP814E foi convertida da forma NH_4^+ para a sua forma H-Beta através do processo de calcinação por 5 h a 550 °C (Osatiashtiani *et al.*, 2017). O catalisador foi então empregado nas reações de eterificação e, ao final, foi filtrado, lavado com diclorometano e seco em estufa à 100 °C por 24 h. O catalisador foi caracterizado por difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR).

As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Física (UFPR) em difratômetro Shimadzu® XRD-6000 sob modo de reflexão, que operou com radiação CuKα de 0,15418 nm (λ) a 40 kV e 30 mA, no intervalo de 3 a 60º em valores de 2θ, com passo de 0,04º e velocidade de varredura de 2º min^{-1}.

As análises por FTIR foram realizadas em um equipamento BOMEM Michelson MB1000 series (DQUI/UFPR). Pastilhas de KBr (P.A. mín. 99%) foram preparadas após a mistura de 1% m m^{-1} da amostra de teste em KBr seco através de prensagem a 8 ton. As análises foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

As reações de eterificação dessa etapa do trabalho foram realizadas em um reator de aço inox Buchi Glass Uster® do tipo "miniclave drive". Este equipamento possui um sistema de amostragem que possibilitou a passagem de N_2 pelo meio reacional. Assim sendo, fixou-se 0,06 mol de glicerol e os demais reagentes (*n*-dodecanol e a zeólita H-β) foram ajustados em relação a essa quantidade. As reações foram realizadas em tempos fixos de 8 h e, ao seu término, o meio reacional foi resfriado até 50 °C, sendo que só então o sistema foi aberto e o catalisador removido do meio por filtração simples. Portanto, este procedimento foi utilizado em todas as reações do planejamento experimental realizadas neste sistema.

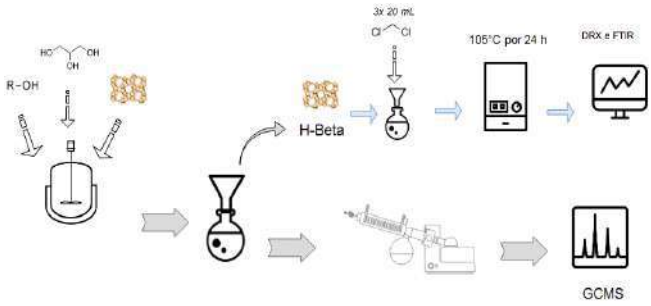


Figura 1. Procedimento experimental realizado para a eterificação de glicerol com dodecanol utilizando H-β como catalisador.

Ao término da reação e após a remoção do catalisador, alíquotas foram derivatizadas com *N*-Metil-*N*-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA) e analisadas por cromatografia a gás acoplada a detector de espectrometria de massas (Cepesq/UFPR). A análise foi realizada em uma coluna cromatográfica modelo VF-5MS (30 m x 0,32 mm; 015 µm) da Agilent, acondicionada em um forno com a temperatura programada de 80 até 220 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. As análises foram realizadas com injetor modelo AOC-20i utilizado na temperatura de 250 °C, no modo de divisão de amostra de 1:20 e, o detector de espectrometria de massas QP2010 SE operou com fonte de ionização de impacto de elétrons, aplicando-se 70 eV. A quantificação dos produtos foi realizada através de uma curva de calibração externa construída a partir de concentrações distintas dos padrões 3-Octadeciloxi-1,2-propanodiol e 2-Di-*O*-Hexadecil-Rac-Glicerol.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos da análise cromatográfica de

amostras das reações foram descritos na Tabela 1. Os dados demonstram que os procedimentos são reprodutíveis, uma vez que a estimativa do erro foi calculada a partir dos experimentos denominados de pontos centrais, o que possibilitou obter o desvio padrão da média de 12,75 ± 0,17%, o que confere confiabilidade aos resultados. Ademais, os resultados obtidos foram modelados utilizando o método dos mínimos quadrados e a Equação 1 foi a que possibilitou o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo.

Tabela 1. Teores em monododecil-éter de glicerol e éter dodecílico obtidos no planejamento experimental realizado com a zeólita H-Beta.

Reação	*Temp.*[a]	*RM* [b]	*Cat.*[c]	*MEG* [d]	*DOE* [e]
1	-1	-1	-1	0,0	0,0
2	-1	-1	+1	0,0	0,0
3	-1	+1	-1	0,0	0,0
4	-1	+1	+1	0,0	0,0
5	+1	-1	-1	14,4	13,4
6	+1	-1	+1	16,2	13,9
7	+1	+1	-1	16,9	17,4
8	+1	+1	+1	16,1	27,2
9	-1	0	0	12,9	12,9
10	+1	0	0	21,5	16,8
11	0	-1	0	13,4	13,3
12	0	+1	0	13,7	13,7
13	0	0	-1	14,3	14,3
14	0	0	+1	14,1	14,3
15 [pc]	0	0	0	12,9	19,2
16 [pc]	0	0	0	12,6	18,3

[a] Temperatura em graus Celsius; [b] Razão molar de glicerol:dodecanol; [c] % de catalisador em relação à massa de glicerol; [d] Teor de monododecil-éter de glicerol (m m^{-1}); [e] Teor de éter dodecílico (m m^{-1}); [pc] Ponto central.

Equação 1. $Y= 15,302+7,222*T-3,700*RM^2$

Os resultados demonstraram que dentre os ensaios realizados, o maior teor de monododecil-éter de glicerol foi de aproximadamente 21,5% e do éter dodecílico foi de 27,2%. Ainda, a partir dos testes catalíticos, foi possível observar que a zeólita catalisou preferencialmente a formação de monoalquil-éteres de glicerol e que não se constatou a presença de di- e trialquil éteres de glicerol. A seletividade de zeólitas para a produção de MEG já foi observada por outros autores como Pariente *et al.* (2008) e associada às propriedades destes catalisadores, já que existe limitação, por moléculas maiores, ao livre acesso dos poros da zeólita, dificultando a formação dos demais produtos didodecil-éter de glicerol e tridodecil-éter de glicerol.

A modelagem matemática escolhida foi a que apresentou menor resíduo e indicou um bom ajuste do modelo aos dados, o que pode ser visualizado no gráfico de valores preditos x valores observados (Figura 2), onde os dados experimentais são apresentados por pontos pretos e a tendência do modelo pela reta cinza. Ainda, pode-se confirmar que o modelo escolhido é o mais adequado, uma vez que apresentou elevado R^2 (0,906) para uma variância máxima explicada de 0,850, conferindo alta previsibilidade ao modelo. Assim, por meio da análise de variância simples, pode-se constatar que o modelo desenvolvido é válido a um nível de significância estatístico de 95%.

O gráfico de Pareto (Figura 2) indicou que, a um nível de confiança de 95%, a temperatura (L) foi a única variável com efeito positivo sobre o teor de MEG (+8,69 p.p.), e um efeito negativo de -2,30 p.p. foi apontado na variável razão molar (Q) de glicerol: dodecanol. Portanto, o aumento da temperatura é o parâmetro que leva a maiores teores da resposta requerida para as reações empregando a zeólita H-Beta. A estabilidade do catalisador foi confirmada pela caracterização do sólido antes e após o uso na reação de eterificação (Figura 3).

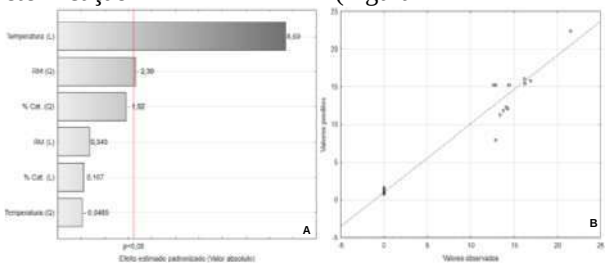


Figura 2. Diagrama de Pareto (A) e valores preditos x valores observados (B) para a modelagem escolhida.

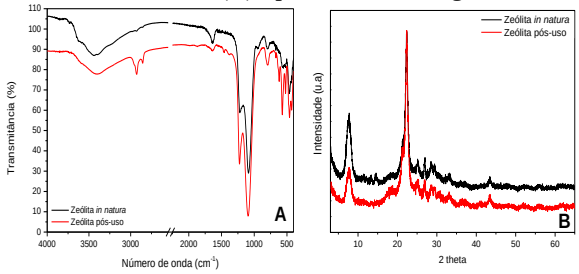


Figura 3. Espectros no infravermelho (A) e Difratogramas de raios X (B) da zeólita pré e pós-uso na eterificação.

4 – Conclusões

As reações que empregaram sólidos catalíticos produziram monododecil-éter de glicerol em teores de até 21,5% deste composto em 8 h de reação a 170 °C, 7,5% de catalisador e razão molar glicerol:dodecanol de 1:3. Além disso, pode-se notar a presença de éteres simétricos do dodecanol nos experimentos do design experimental fatorial completo. A análise dos dados permitiu também a obtenção de um modelo para estudos destas reações empregando H-beta e foi possível observar que o fator que mais influencia positivamente na produção de MEG é a temperatura (L) e o que influencia negativamente é a razão molar de glicerol:dodecanol. Foi demonstrado que o catalisador se mantém inalterado após seu emprego na eterificação do glicerol com dodecanol, o que sugere que sua estabilidade permite sua reutilização em outros ciclos de reação.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, USINA A/DEQ/UFPR, DQUI/UFPR.

6 - Bibliografia

ISAHAK, W. N. R. W., RAMLI, Z. A. C., ISMAIL, M., JAHIM, M., YARMO, M. A. Recovery and Purification of Crude Glycerol from Vegetable Oil Transesterification**.** *Separation & purification Reviews* **2015**, v. 44, p. 250-267.

BEHR, A., EILTING, J., IRAWADI, K., LESCHINSKI, J., LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.* **2008**, v.10, p.13–30.

PARIENTE, S., TANCHOUX, N., FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts**.** *Green Chem.*, **2008**, 11, 1256–1261.

Esterificação do glicerol advindo da produção do biodiesel com ácido oleico usando carbono mesoporoso funcionalizado com –SO_3H como catalisador

Maria Rosiene Antunes Arcanjo (UFC, rosienearcanjo@gmail.com), Isabela Alves dos Santos (UFC, isabelaeq@gmail.com), Solange Assunção Quintella (UFC, solange@gpsa.ufc.br), Eduardo Rigoti (UFRN, rigoti.eduardo@gmail.com), Sibele Berenice Castella Pergher (UFRN, sibelepergher@gmail.com), Rodrigo Silveira Vieria (UFC, rodrigo@gpsa.ufc.br).

Palavras Chave: *Glicerol, Esterificação, Ácido oleico, Carbono Mesoporoso.*

1 - Introdução

Com o aumento da produção brasileira de biodiesel, o principal subproduto dessa produção, a glicerina tem sido acumulada no meio ambiente. Em 2018 foram produzidos 5,25 bilhões de litros de biodiesel (Biodiesel.br, 2019), com consequente geração de 10% de glicerina, ou seja, houve uma produção de 525 milhões de litros. Por isso, é de extrema relevância que pesquisas sejam desenvolvidas voltadas à purificação e utilização do volume excedente de glicerina da produção do biodiesel. A purificação da glicerina geralmente inclui três etapas: neutralização, evaporação e refinamento. Este último passo é responsável pela alta pureza da glicerina (Farias et al., 2019).

Combinado ao processo de purificação é importante avaliar a aplicação da glicerina purificada em diferentes reações, como a sua valorização por esterificação, eterificação, polimerização, desidratação, acetilação. A esterificação catalítica da glicerina (Gli) com o ácido oleico (AO) pode produzir numerosos produtos de alto valor comercial como o mono-, di- e tri-oleato de glicerol que possuem uma gama de aplicações alimentícias, farmacêuticas, cosméticas e industriais (Kong *et al*., 2019).

Atualmente, os processos de esterificação industriais são realizados na presença de ácidos homogêneos de Brønsted, como ácido sulfúrico ou ácido p-toluenossulfônico. No entanto, estes catalisadores ácidos homogêneos são difíceis de reciclar e geram sérios problemas ambientais assim como, problemas de corrosão. Com isso, se torna extremamente interessante a síntese de ésteres usando catalisadores heterogêneos no lugar dos catalisadores líquidos homogêneos (Chaari *et al*., 2017).

O uso de carbono mesoporoso ordenado (CMO) ou Carbon Mesostructured from Kaist (CMK-n) como catalisador nessas reações fornecem poros uniformes e ordenados que favorecem a difusão de moléculas e contribuem para um excelente desempenho catalítico (Gao *et al*., 2015). Dentro do grupo de sólidos ácidos, os carbonos sulfonados vêm ganhando destaque devido aos resultados promissores para reações de esterificação. O principal objetivo da funcionalização é produzir um catalisador altamente estável com alta densidade de sítios ativos de –SO_3H, apresentando boa performance em reações de esterificação de ácidos graxos, além de poder ser reutilizado em outras reações.

Neste contexto, o objetivo desse estudo foi investigar a aplicação do glicerol purificado advindo de uma indústria de biodiesel na esterificação com ácido oleico na presença de CMO funcionalizado com –SO_3H como catalisador. Tornando assim, este um processo econômico, por dois fatores: alternativa para o uso do glicerol e emprego de carbono como catalisadores heterogêneos, que possuem mais vantagens em relação aos catalisadores homogêneos.

2 - Material e Métodos

2.1 Sulfonação do CMO

Para a sulfonação dos carbonos mesoporosos ordenados foi utilizado ácido sulfúrico 96%. Foi utilizado um reator de vidro com três conexões, a primeira destinada à medida da temperatura, a segunda conectada a N_2 para manter uma atmosfera inerte durante o tempo de reação. A sulfonação foi realizada a 120 °C, por 6 h, na relação mássica de ácido:carbono de 10. Após a sulfonação, os sólidos foram filtrados e lavados com água destilada até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. Com posterior secagem a 80 °C por 24 h em estufa. Os catalisadores foram nomeados de CMK3-SO_3H e CMK8- SO_3H.

2.2 Pré-purificação e purificação da glicerina bruta

Para realizar a pré-purificação da glicerina bruta, foi realizado um tratamento prévio com solução de ácido fosfórico (4,0 mol/L) segundo metodologia otimizada por Silva (2019). A acidificação realizada tem como finalidade a remoção de impurezas presentes da reação de produção do biodiesel. Para realizar a purificação, foram utilizados carbono ativado em pó e as resinas Amberlite IRA 410 e Amberlite IRA 120. Para a ativação das resinas foram utilizadas soluções de NaOH 4%, para a resina aniônica e de HCl 5%, na catiônica, por 1 hora. O fluxograma de todo o processo de purificação da glicerina pré-purificada é apresentado na Figura 1. Ao todo são estudados três processos diferentes: processo 1 (P1), processo 2 (P2) e processo 3 (P3). O teor de glicerol foi analisado pelo método do periodato de sódio (Silva, 2019).

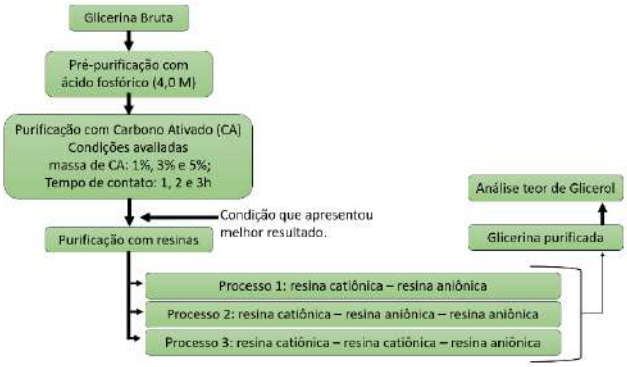


Figura 1. Fluxograma das etapas de pré-purificação e purificação da glicerina bruta.

2.3 Esterificação: ácido oleico e glicerina purificada

A esterificação da glicerina purificada com AO foi realizada em um reator de vidro com três conexões, a primeira destinada à medida da temperatura, a segunda conectada a N_2 para manter uma atmosfera inerte durante o

tempo de reação. Na terceira conexão foi acoplado um condensador de bolas para evitar perdas por evaporação.

A reação do glicerol com ácido oleico foi avaliada em diferentes proporções molares Gli:AO (1:1, 1:2 e 1:3), em diferentes temperaturas (80, 100, 120 e 140 °C) com variação da porcentagem de catalisador de 2,5 e 5% sob agitação por 5 h. A reação foi monitorada por titulação com hidróxido de potássio (0,1 mol/L) pelo método do Índice de Acidez.

3 - Resultados e Discussão

Analisando os resultados dos processos (P1, P2 e P3) de purificação foi possível obter para os tratamentos realizados valores de 91,6%, 98,2% e 92,1% de teor de glicerol, respectivamente (Tabela 1). O melhor resultado apresentou um teor de 98,2% ± 0,05 para o processo 2, com o qual foi realizada a esterificação com ácido oleico e CMKs.

Tabela 1. Resultados das análises físico-químicas.

Parâmetros	Glicerina PA	Glicerina Bruta	P1	P2	P3
Alcalinidade	0,0	86,0	0,001	0,001	0,001
Condutividade (µS/cm)	4,21	4126,0	0,31	0,16	0,37
Densidade (g/cm^3)	1,26	1,01	1,25	1,26	1,25
Cor	Incolor	Castanho	Incolor	Incolor	Incolor
Índice de refração	1,47	1,39	1,47	1,47	1,47
pH	5,5-8,0	10,71	7,01	7,11	7,06
Teor de água (g/g de amostra)	0,005	4,77	0,042	0,010	0,034
Teor de cinzas (g/g de amostra)	0,0	0,996	0,16	0,09	0,16
Teor de glicerol (%w)	99,5	47,84	91,6	98,2	92,1

Depois de estudar as diferentes razões molares e as concentrações de CMKs, observou-se melhores resultados para uma razão molar de Gli: AO de 1:3 e 5% de catalisador em massa, em seguida os estudos foram em diferentes temperaturas com os parâmetros anteriores mencionados. A melhor conversão alcançada foi com o catalisador CMK3-SO_3H com 84,39% ± 0,38 em reator fechado aquecido a uma temperatura de 120 °C na presença de 5% em massa do catalisador em relação a quantidade de ácido graxo, sob agitação e atmosfera inerte durante 5 h.

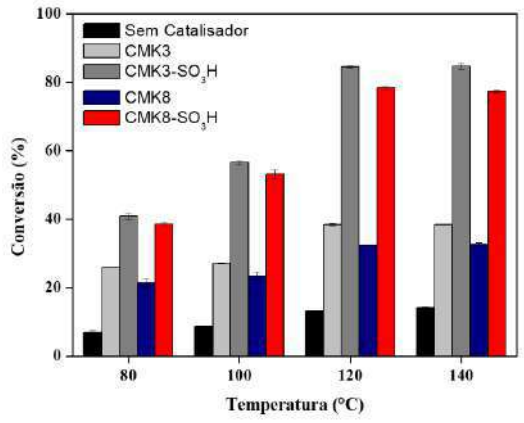


Figura 2. Valores de conversão obtidos em diferentes temperaturas para esterificação do glicerol e ácido oleico.

É possível ainda observar na Figura 2 os resultados de conversão obtidos para os catalisadores sem o processo de sulfonação, no qual obtivemos valores de conversão menores, de 38,43% ± 0,35 e 32,39% para CMK-3 e CMK-8, respectivamente, nas mesmas condições mencionadas anteriormente na temperatura de 120 °C. A partir desses resultados com os carbonos mesoporosos, foi possível perceber a necessidade da aplicação de um método de sulfonação como tratamento para lhe conferir um caráter mais ácido, já que estes mostraram potencial para a esterificação de ácido oleico com glicerol.

Esses resultados mostram a potencialidade das CMKs serem empregados nesta reação, pois mesmo sem nenhuma incorporação de sítios ácidos já apresentaram atividade, além da vantagem de poderem ser reciclados. O tratamento de sulfonação para conferir um caráter mais ácido a estes materiais apresentou um grande potencial para a esterificação de ácido oleico com glicerol, já que a conversão reacional atingiu valores superiores a 80%.É importante mencionar que as análises dos produtos e caracterização dos catalisadores antes e após as reações ainda estão sendo realizadas, mas pelos resultados já obtidos é possível notar a extrema importância do estudo feito em relação ao uso da glicerina advinda do processo de produção do biodiesel como um coproduto que pode ser aproveitado gerando outros produtos de interesse e com outras aplicações, como mono-, di- e tri-oleato de glicerol, de alto valor comercial. Ressalta-se ainda, as vantagens da utilização dos catalisadores heterogêneos aqui estudados, visto que podem ser reutilizados.

4 – Conclusões

A glicerina purificada com as resinas apresentou grau de pureza acima de 90%, comprovando uma boa eficiência do processo utilizado. A esterificação de ácido oleico e glicerina purificada alcançou valores de conversão de até 84,39% com o carbono mesoporoso sulfonado CMK3-SO_3H. Com isso, foi possível concluir que o carbono mesoporoso sulfonado podem ser um catalisador ideal para a esterificação de ácidos graxos.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro e bolsa concedida pela PROCAD/CAPES(88887.284985/2018-00).

6 - Bibliografia

BIODIESEL. Disponível em: < https://www.biodieselbr.com/>. Acesso em: 01 de out. 2019.

CHAARI, A.; NEJI, S. B.; FRIKHA, M. H., J. *Oleo Sci*. **2017**, 66, 455-461.

FARIAS, B. S.; GRÜNDMANN, D. D. R.; STRIEDER, M. M.; SILVEIRA JR., N.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A., *Environ. Sci. Pollut. Res*. **2019**.

GAO, Z.; TANG, S.; CUI, X.; TIAN, S.; ZHANG, M., *Fuel*. **2015**, 140, 669–676.

KONG, P. S.; PÉRÈS, Y.; DAUD, W. M. A. W.; COGNET, P.; AROUA, M. K., *Front. Chem*. **2019**, 7, 1-11.

SILVA, S. S. O., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2019.

Avaliação das propriedades físico-químicas da glicerina proveniente da produção de biodiesel e o efeito na obtenção de derivados

Michel Neves de Miranda (UFPR, michelneves1618@gmail.com), Débora Merediane Kochepka (UFPR, deborakochepka@ufpr.br), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Claudiney Soares Cordeiro (UFPR, claudiney@quimica.ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@quimica.ufpr.br), Ticiane Vieira de Paula Souza (UFPR, tici.vps@gmail.com)

Palavras Chave: *Glicerol, Biodiesel, Glicerina crua, Glicerina loira*

1 - Introdução

O Glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é uma substância incolor, viscosa, inodora, solúvel em água e de sabor doce, descoberta por Carl Wilhelm Scheele, Químico sueco, quando este tratava óleos naturais com materiais alcalinos (saponificação), em meados do século XVIII (Behr et al., 2008; Kong et al., 2016). A substância pode ser obtida através de rotas baseadas em petróleo, a partir da cloração do propano, e em fontes renováveis: cisão de gorduras sob altas pressões, saponificação e transesterificação para a produção de biodiesel, como subproduto (Kong et al., 2016; Varmaet al., 2018).

Com o aumento da produção de biodiesel nas últimas duas décadas, a disponibilidade de glicerol também aumentou significativamente, tanto que a maior parte do glicerol produzido advém da produção de biocombustíveis (Kong et al., 2016). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2019), no ano de 2018, apenas no Brasil, foram obtidos mais de 440 milhões de litros de glicerina a partir de biodiesel (B100).

Entretanto, esse glicerol tem baixo valor comercial, não só devido a sua disponibilidade, como também por causa da sua baixa qualidade associada as suas impurezas (Nda-Umaret al., 2018), sendo conhecida como glicerina crua ou "glicerina loira" no Brasil. Assim sendo, procuram-se novas maneiras de agregar valor ao subproduto, por meio de diversas modificações químicas como esterificação, oxidação, hidrogenólise, desidratação, oxidação, dentre outras.

É extensa a literatura que aborda propostas de transformações químicas a partir do glicerol cru, visto que é mais vantajoso economicamente do que purificá-lo (Kong et al., 2016; Hejna et al., 2016). Já existindo inclusive patentes que utilizam glicerina crua como matéria prima (Soiet al., 2010), no entanto em algumas aplicações mais delicadas (farmacêutica, por exemplo) ainda não é recomendado o seu uso (Kong et al., 2016).

Tendo em vista este panorama, é necessário entender as principais diferenças entre a glicerina pura e a glicerina crua, para que a partir disso possam ser feitas melhorias nos processos de valorização que utilizam a glicerina advinda de biodiesel como matéria prima direta.

2 - Material e Métodos

Foram comparadas as propriedades físico-químicas de duas amostras de glicerina, uma de grau analítico (amostra GPA), e outra provinda da produção do biodiesel de óleo de soja com metanol, cedida por uma empresa local (amostra GC).

Foram analisados os seguintes parâmetros: densidade, potencial hidrogeniônico (pH), viscosidades absoluta e cinemática, teores de cinzas, glicerol livre, água, acidez, Na^+, K^+ e metanol, todos os dados foram coletados à temperatura de 20°C.

A densidade foi determinada seguindo a metodologia descrita por Hu et al. (2012). A viscosidade absoluta foi determinada utilizando um equipamento DV-III Ultra da Brookfield®. A viscosidade cinemática foi obtida com os dados coletados da viscosidade absoluta e da densidade. O potencial hidrogeniônico foi obtido em uma solução de água deionizada (Hu et al., 2012) com um pHmetro modelo Q400AS.

O teor de acidez foi determinado seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), titulando-se as amostras com solução de NaOH. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a metodologia de Hu et al. (2012). Os teores de glicerol livre e metanol nas amostras foram determinados utilizando um sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) Shimadzu® (Quioto, Japão) modelo LC10AD.

Um fotômetro de chama modelo B462 da marca Micronal® (São Paulo, Brasil) foi utilizado para a determinação qualitativa e quantitativa de potássio e sódio. O teor de água foi estipulado para a GPA e a GC utilizando um titulador Karl Fisher KEM EBU (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd, Tokyo, Japão).

Uma reação de eterificação foi realizada empregando-se a glicerina crua (12,5 % de H_2O) com dodecanol em um sistema de destilação. As condições reacionais foram de 4:1 glicerina:dodecanol, 20 mol% de ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), 160 °C e 3 h de reação. Após esta etapa, o teor de monododecil-éter e de glicerol foi quantificado por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.

3 - Resultados e Discussão

Depois de coletados, os dados foram reunidos e organizados na Tabela 1. Todos os teores estão em porcentagens mássicas, nd significa "não detectado".

A partir dos resultados é possível notar que a densidade da amostra de glicerol cru é maior do que a GPA, o que pode ter sido causado pela presença de ácidos graxos livres e seus sais, comumente encontrados na glicerina obtida de biodiesel (Kong et al., 2016). O pH das duas soluções é praticamente neutro, indicando que não há presença majoritária de ácidos graxos ou de componentes básicos na glicerina crua. A viscosidade da glicerina crua está muito inferior à encontrada na GPA, o que pode ter sido causado pelo maior teor de umidade encontrado na GC, visto que a água possui baixa viscosidade. O menor

teor de glicerol livre na GC também é explicado pela presença de água, visto que o glicerol é altamente hidrofílico (Behret al., 2008).

Tabela 1. Caracterização das propriedades físicas e químicas das amostras de glicerina crua (GC) e da glicerina de grau analítico (GPA)

Parâmetro	GA	GC
Densidade (g cm^{-3})	1,178±0,004	1,304 ±0,063
pH (solução)	6,95	6,80
Viscosidade absoluta (mPas)	1306,14 ±9,41	267,50 ±0,159
Viscosidade cinemática (g cm^{-3}mPas)	1108,78	205,14
Teor de cinzas	0,115 ±0,125	1,211 ±0,125
Teor de glicerol livre	99,52 ±4,62	84,71 ±5,80
Teor de água	0,3914 ±0,0084	12,478 ±0,0751
Teor de Na^+	nd	5,1
Teor de K^+	nd	0,01
Teor de acidez	0,018 ±0,006	0,108 ±0,006
Teor de metanol	nd	nd

O maior teor de cinzas na GC indica que esta amostra possui maior quantidade de material mineral, provavelmente advindo dos sais de ácidos graxos que, sabe-se, estão geralmente presentes na glicerina crua do biodiesel (Hejna et al., 2016). O teor de Na^+ significativo é um forte indício de que um catalisador composto por sódio foi utilizado na transesterificação, um catalisador muito comum para a produção do biodiesel é o metóxido de sódio (NaOMe) (Kong et al., 2016).

O metanol geralmente é utilizado em excesso nas reações de transesterificação, numa proporção 6:1 de metanol para óleo (Kong et al., 2016). Contudo, não foi detectado metanol na GC, o que indica que este foi provavelmente extraído do glicerol.

Conhecendo as propriedades físico-químicas da glicerina crua pode-se pensar em maneiras mais efetivas de valorizar o glicerol de biodiesel por meio de modificações químicas, de maneira técnica e economicamente viáveis, contribuindo para o desenvolvimento da indústria do biodiesel como um todo. Portanto, testou-se a eterificação da glicerina oriunda da indústria de biodiesel na produção de monododecil-éteres de glicerol. O resultado desta análise está demonstrado na Figura 1.

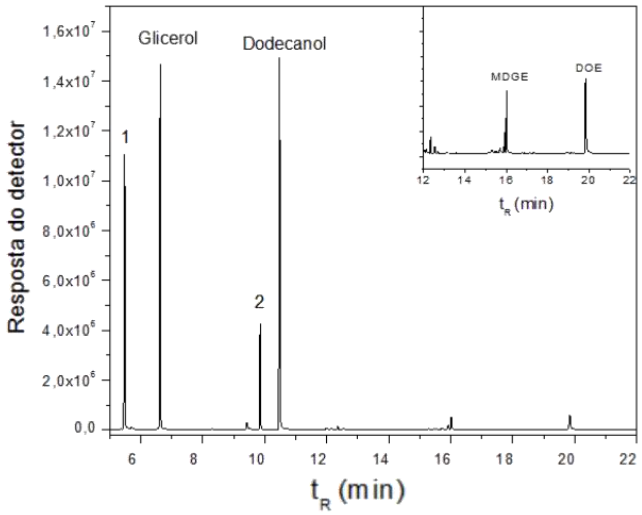


Figura 1. Análise cromatográfica da reação de eterificação realizada com glicerina crua.

Pode-se observar na Figura 1 que apesar de baixas concentrações do produto terem sido encontradas, a glicerina crua pode ser empregada em reações de eterificação, porém, a metodologia de síntese deve ser otimizada.

4 – Conclusões

A glicerina crua obtida da produção de biodiesel possui quantidades significativas de água, além de matéria inorgânica e provavelmente de sais de ácidos graxos provenientes da catálise da transesterificação. Entretanto, pode-se obter glicerina crua com pH neutro, o que é vantajoso, pois possibilita que a glicerina crua seja reagida sem a necessidade de processos de neutralização.

Não foi detectado metanol na glicerina, mais uma vantagem do ponto de vista que torna desnecessário um tratamento para retirar excesso de álcool. Todavia não é possível afirmar que a amostra de glicerina pura poderia ser utilizada para produzir aditivos alimentícios ou outras substâncias utilizadas nas indústrias farmacêutica e cosmética.

5 – Agradecimentos

UFPR, MCTIC, RBTB, CNPq, CAPES, FINEP, CEPESQ/UFPR, LEQUIPE/UFPR.

6 - Bibliografia

ANP. Anuário estatístico 2019. Brasília, **2019**.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry* **2008**, 10, 13-30.

HEJNA, A.; KOSMELA, P.; FORMELA, K.; PISZCZYK, L. *Potential applications of crude glycerol in polymer technology–Current state and perspectives* **2016**, 66, 449-475.

HU, S.; LUO, X.; WAN, C.; LI, Y. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012**, 60, 5915-5921.

Instituto Adolf Lutz. Métodos físico-químico para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Adolf Lutz, **2008**. p. 591.

KONG, P. S.; MOHAMED, K. A.; WAN, M. A. W. D. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 63, 533-55.

NDA-UMAR, U. I.; RAMLI, I.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; MUHAMAD, E. N. An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. *Catalysts* **2019**, 9, 15.

SOI, H. S.; BAKAR, Z. A.; MAT-DIN, N. S. M. N.; IDRIS, Z.; KIAN, Y. S.; ABU-HASSAN, H.; AHMAD, S. Processs of producing polyglycerol form crude glycerol. **2010**. US8816132.

VARMA, R. S.; LEN, C. Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances. *Green and Sustaible Chemistry* **2019**, 15, 83-90.

Produção de biogás a partir do efluente da extração do óleo de palma (*POME*)

Jozomar Ferreira Junior (UEL, LaQuiBio, jozomar@uel.br), Sílvia Belém Gonçalves (Embrapa Agroenergia, silvia.belem@embrapa.br), Simone Mendonça (Embrapa Agroenergia, simone.mendonca@embrapa.br), Carmen Luisa Barbosa Guedes (UEL, LaQuiBio, carmen@uel.br), Beatriz Fernanda Crotti (UEL, LaQuiBio, beatriz.crotti@uel.br)

Palavras Chave: *POME, biocombustível, biogás, metano, biodigestão.*

1 - Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira originária da África. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Agroenergia), desenvolveu uma espécie de dendê híbrido, a partir do cruzamento, ou hibridação interespecífica entre estas duas espécies, obtendo o chamado BRS Manicoré, que apresenta vantagens em relação à produtividade de óleo e resistência a pragas, além de porte baixo, que facilita a colheita manual dos cachos (EMBRAPA, 2014).

O dendê é considerado a oleaginosa que apresenta o maior potencial de produção de óleo por área, e além de óleo vegetal mais consumido mundialmente, utilizado em diversas seguimentos, sendo aplicado também na produção de biodiesel (CHOONG, CHOU e NORLI, 2018).

Durante o processo de extração do óleo de dendê são gerados resíduos e efluentes que estão sendo submetidos como matérias-primas para a produção de biocombustíveis através de diversos métodos e processos de aproveitamento energético (CORATO et al., 2018).

Entre os resíduos gerados durante a extração do óleo, tem-se o efluente líquido: POME, *Palm Oil Mill Effluent*. Tem-se que a cada uma tonelada de óleo produzido 1,5 tonelada de POME é gerado. Caracterizado como poluente devido sua elevada carga orgânica, acarretando inúmeros impactos ambientais quando disposto sem tratamento adequado (ISKANDAR et al., 2018).

Diante disso, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a produção de biogás a partir do POME, através do processo de digestão anaeróbia, além de aproveitamento energético desse biocombustível produzido que é utilizado para a geração de energia renovável, agregando valor à cadeia produtiva do dendê.

2 - Material e Métodos

A pesquisa foi realizada na Universidade Estadual de Londrina, Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia (LaQuiBio) e nas dependências da Embrapa Agroenergia, Laboratórios de Processos Bioquímicos (LPB) e Química da Biomassa e Biocombustíveis (LQB), localizada no município de Brasília - DF. O efluente *POME* bem como o inóculo obtido do lodo da lagoa de tratamento anaeróbia, foram fornecidos por uma empresa de extração de óleo de dendê localizada no município de Belém do Pará – PA.

Foram realizadas análises físico químicas preliminares em triplicata do *POME*, como pH, DQO, teor de água, sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) utilizado para determinar a eficiência do processo, seguindo padrões estabelecidos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para avaliar o tratamento e produção de biogás do *POME* foram empregados reatores anaeróbios de bancada com capacidade de 500 mL e saídas angulares para monitoramento do biogás produzido e dos parâmetros físico-químicos da mistura. As amostras eram compostas por 200 mL alimentadas em batelada, variando conforme apresentadas no Quadro 1, durante 15 dias de fermentação com temperatura controlada (35±2°C) e teor de água mínima de 60%.

Quadro 1. Tratamentos aplicados.

Tratamento	Volume de efluente *POME* (mL)	Volume de inóculo (mL)	Medida de pH no efluente
Controle	200	-	5
S180I20P5	180	20	5
S160I40P5	160	40	5
S140I60P5	140	60	5
S180I20P6	180	20	6
S160I40P6	160	40	6
S160I40P6	160	40	6
S160I40P6	160	40	6
S140I60P6	140	60	6
S180I20P7	180	20	7
S160I40P7	160	40	7
S140I60P7	140	60	7

Os controles diários da produtividade do biogás seguiram para análises de concentração de metano (CH_4), de dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) através do detector de gases portátil GasAlertMicro5 versão bomba PID by Honeywell (BWTECHNOLOGIES, 2017).

3 - Resultados e Discussão

Nas análises preliminares para caracterização do POME foram obtidos os seguintes resultado: pH 4,77; 92,27% de teor de água, 23.241 mg O_2 L^{-1} de DQO 7,73% de ST, 1,04% de SF e 6,68% de SV. A acidez apresentada pelo efluente poderia interferir na atividade microbiana do processo de digestão já que as espécies bacterianas produtoras de metano se desenvolvem em pequenas faixas de pH, portanto quanto mais próximo da neutralidade maior será a produtividade do biogás (CHOON, CHOU e NORLI, 2018), dessa forma o pH foi ajustado utilizando solução de NaOH 1M. Já para a caracterização do inóculo foi encontrado: DQO de 2175 mg O_2 L^{-1}, pH 9,14 e 19,4% de ST.

A partir das análises preliminares do *POME*, podemos garantir ser um efluente adequado para tratamento bioquímico e com potencial de degradabilidade, apresentando ST na faixa de 5 a 15%, e SV representar 85% do teor de ST, expressando assim, uma alta taxa de compostos orgânicos (VON SPERLING, 2005). Os valores obtidos a partir do tratamento do efluente por meio do processo de digestão anaeróbia estão expressos no Quadro 2, que apresenta os valores de sólidos voláteis da mistura antes e após cada tratamento aplicado, bem como a redução destes.

Quadro 2. Valores e redução de sólidos voláteis antes e após os tratamentos aplicados.

Tratamento	SV inicial ($g\ L^{-1}$)	SV final ($g\ L^{-1}$)	Redução SV (%)
Controle	65,27 ± 0,267	61,17 ± 0,219	6,28
S180I20P5	61,23 ± 0,106	51,09 ± 0,117	16,57
S160I40P5	49,77 ± 0,121	39,61 ± 0,213	20,42
S140I60P5	45,45 ± 0,118	35,23 ± 0,205	22,49
S180I20P6	59,61 ± 0,479	48,55 ± 0,158	18,56
S160I40P6	49,43 ± 0,355	38,30 ± 0,205	22,52
S160I40P6	52,40 ± 0,204	40,33 ± 0,385	23,02
S160I40P6	52,63 ± 0,131	41,13 ± 0,131	21,85
S140I60P6	46,68 ± 0,091	34,56 ± 0,139	25,95
S180I20P7	58,40 ± 0,058	44,70 ± 0,210	23,47
S160I40P7	51,64 ± 0,213	37,89 ± 0,397	26,62
S140I60P7	45,92 ± 0,407	32,16 ± 0,271	29,96

A partir do Quadro 2 é possível verificar que os tratamentos (S140I60P6 E S140I60P7), que utilizaram 60 mL de inóculo, apresentam reduções superiores de SV quando comparados a volumes menores. Assim como os tratamentos (S180I20P7, S160I40P7 e S140I60P7) em relação ao parâmetro de pH igual a 7 foram mais eficientes que os tratamentos com pH igual a 5 e 6, comprovando a influência do pH no tratamento. Dessa forma, o monitoramento dos gases produzidos como (% de v/v) de CH_4, (ppm) de CO_2 e H_2S dos tratamentos (S140I60P6, S180I20P7, S160I40P7 e S140I60P7) estão expressos na Figura 1, sendo a relação efluente/inóculo (E/I) expresso em % e o valor de pH de cada tratamento.

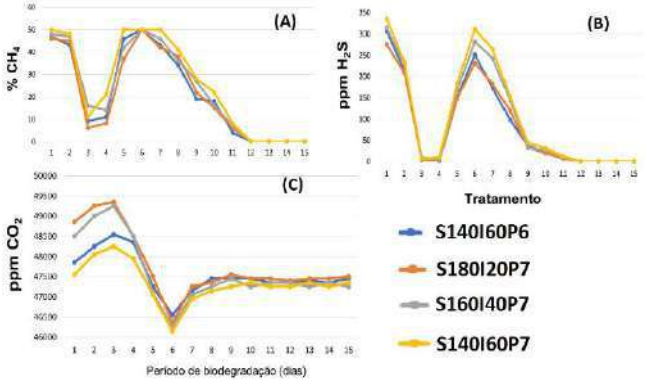


Figura 1. Monitoramento da produção de gases, sendo (A) produção de CH_4, (B) produção de H_2S e (C) produção de CO_2.

Os três gráficos apresentados na Figura 1 apresentam a variação de concentração de CH_4, H_2S e CO_2, respectivamente, das quatro amostras que apresentaram os melhores resultados, ao longo do período de biodegradabilidade. Com as informações dispostas em cada gráfico podemos observar a máxima produção de metano no primeiro e sexto dia de digestão, podendo-se inferir como tempo suficiente para a degradação de compostos orgânicos facilmente degradáveis. O primeiro e o sexto dia também se destacam por apresentar as maiores concentrações de H_2S e as menores concentrações de CO_2, podemos então observar uma relação inversamente proporcional em relação à produção de CH_4 e CO_2 e diretamente proporcional quando se trata da produção de CH_4 e H_2S. Segundo Schirmer et. al (2014), a estabilidade da concentração do CO_2 a partir do 8 dia ocorre pela troca gasosa com a fase líquida do reator anaeróbio. Por se tratar de reações bioquímicas complexas, o processo de digestão anaeróbia pode ser facilmente inibido por alterações adversas no meio, devido há diversas espécies de microrganismos que trabalham em consórcio, sendo uma etapa totalmente dependente de outras. Dessa forma, deve-se investigar a influência de cada variável nas comunidades bacterianas para otimizar a produção de biogás garantindo altas concentrações de metano.

4 – Conclusões

O *POME* apresentou-se apropriado à digestão anaeróbia por possuir caráter biodegradável. O tratamento que combinou pH neutro (7) com 60 mL de inóculo, amostra (70/30), promoveu maior redução de SV (29,96%) e maior concentração de metano na composição do biogás. A produção de biogás foi satisfatória com concentração de metano maior que 50%, principalmente no sexto dia de operação. Estudos preliminares foram essenciais para controlar o comportamento do processo aplicado.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, CNPq e Capes.

6 - Bibliografia

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Water Works Association, Water Environmental Federation, 21.ed. Washington. 2005.

BWTECHNOLOGIES, 2017. GasAlertMicro 5 IV. Manual. Disponível em: <honeywellanalytics.com/en/products/GasAlertMicro-5-Series>. Acesso em: 20 fev. 2019.

CHOONG, Y. Y.; CHOU, K. W.; NORLI, I. Strategies for improving biogas production of palm oil mill effluent (POME) anaerobic digestion: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2993–3006, 2018.

CORATO, U. D.; BARI, I. D.; VIOLA, E.; PUGLIESE, M. Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agrobioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 326–346, 2018.

EMBRAPA, 2014. Desempenho Socioeconômico do Sistema Produtivo Familiar de Dendê em Moju, Estado do Pará**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento.** Embrapa Amazônia Oriental, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ISSN 1517-2228. Belém, Pará, 2014.

ISKANDAR, M. J.; BAHARUM, A.; ANUAR, F. H.; OTHAMAN, R. Palm oil industry in South East Asia and the effluent treatment technology - A review. E**nvironmental Technology & Innovation**, v. 9, p. 169–185, 2018.

SCHIRMER, W. N. et. al. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) Landfill: 102 evaluation in refuse of different ages. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 02, p. 373-384, 2014.

VON SPERLING, M. Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias), v. 1, 3. Ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, p. 452, 2005.

Estudo cinético de síntese de alcoóis graxos por hidrogenação de ésteres e ácidos graxos de palma usando Re/TiO_2

Germildo Juvenal Muchave (GreenTec-EQ/UFRJ, germildomuchave@gmail.com), João M. Almeida (expmonnerat@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (GreenTec-EQ/UFRJ, donato.aranda@gmai.com)

Palavras Chave: *Hidrogenação, Catalise, ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos e ácidos graxos.*

1 - Introdução

Nos últimos anos existe um crescente número pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para conversão dos óleos vegetais e seus derivados (ácidos graxos e ésteres) em produtos de elevado valor agregado, como cosméticos, alimentos e biocombustíveis. Dentre essas aplicações destacam-se a síntese de alcoóis graxos, por intermédio da hidrogenólise de ésteres ou ácidos graxos utilizando-se catalisadores sob determinadas condições específicas que é objeto deste trabalho.

A produção de alcoóis graxos na escala industrial apresenta tecnologia bem definida tanto através de fontes de matérias-primas renováveis, quanto de fontes petroquímicas. No entanto, nos últimos anos, o número de pesquisas com vista ao desenvolvimento de novos catalisadores aumentou substancialmente, além de testar novos processos de condições reacionais brandas quando comparado com processos convencionais de produção de alcoóis graxos a partir de fontes renováveis. Turek e Cant (1994), Rozmysłowicz et al. (2015); Modler, Gubler e Inoguchi (2004) apud Mudge, Belanger e Nielsen (2008).

O objetivo deste trabalho comparar a atividade de Re/TiO_2 na redução de alcoóis graxos através de hidrogenação de ácidos graxos e de ésteres de ácidos graxos.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados no GREENTEC/UFRJ. Para tal foram necessários como reagentes: "ésteres de palma (Agropalma S.A.), e ácidos graxos de palma (Agropalma S.A.),. Ácido Perrênico ($HReO_4$, Sigma-Aldrich), Aeroxide TiO_2 P 90 (Degussa), Hidrogênio 99,99% (Linde Gases), Heptano, PA.

O catalisador de Re/TiO_2 foi sintetizada através da impregnação seca. Neste proceso a quantidade de água necessária para diluir o ácido perrênico foi determinada pelo volume de poros de TiO_2 em análise de Fisissorção de nitrogênio. Depois da impregnação do rênio em todos os suportes, estes foram calcinados à 500ºC, durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/ min.

As reações foram realizadas num reator PARR, modelo 4848, com capacidade de 300 mL, pressão máxima de 3000 Psi e um copo de aço inoxidável. As reações que serão realizadas utilizando solvente orgânico (heptano), a temperatura de 250ºC e 70 bar. As quantidades dos reagentes foram 15g do substrato apara 80 g do solvente.

As amostras das reações foram injetadas através da coluna DB 23, Marca J & W Scientific em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 com Injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID).

3 - Resultados e Discussão

Conversão dos substratos

A hidrogenação tanto de ácidos graxos, quanto nos ésteres de ácidos graxos de palma resultou numa excelente conversão dos dois subtratos, vide a Figura 1, a seguir:

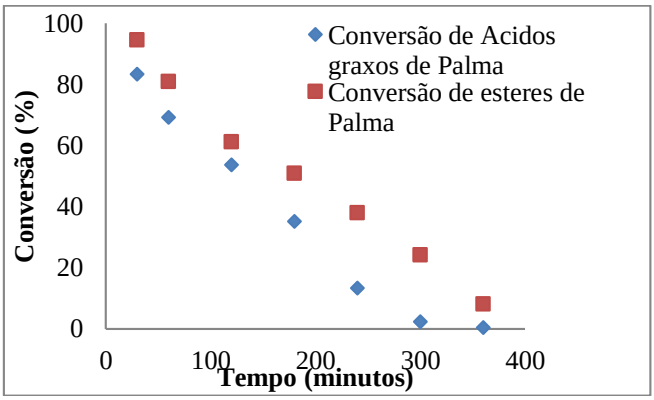


Fig.1: Conversões dos substratos através de hidrogenação

O perfil de conversão dos dois substratos mostra que a taxa de conversão dos ácidos graxos é maior, que a conversão dos ésteres de ácidos graxos. Durante 5h de reação foi possível obter-se conversão de 99,6% de ácidos graxos, enquanto no mesmo tempo de reação, foi convertido 91,8% de ésteres de ácidos graxos em diversos produtos.

Seletividade

A seletividade dos produtos da hidrogenação está apresentada em dois gráficos, um para cada substrato utilizado. A Gráfico 2 ilustra o perfil da seletividade da hidrogenação dos ácidos graxos de palma:

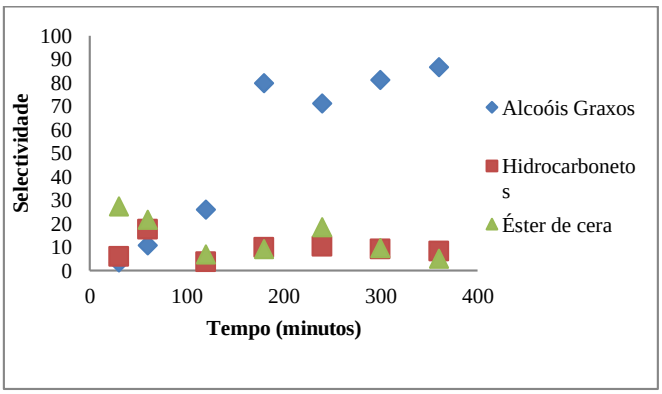


Gráfico 2: Seletividade de alcoóis graxos, hidrocarbonetos e ésteres de cera, a partir da conversão de ácidos graxos de palma

Nesta reação foram obtidos três (3) produtos: alcoóis graxos, hidrocarbonetos e ésteres de cera, com maior seletividade em alcoóis graxos de 86.5% em 6h de reação. Os restantes 13,5% corresponde o somatório da percentagem dos hidrocarbonetos e ésteres de cera.

Pode observar que em 4h de reação, houve a diminuição dos alcoóis graxos formados, favorecendo a formação do intermediário (ésteres de cera), pois para formação do intermediário, neste caso concreto foi através da reação da esterificação entre as moléculas de alcoóis graxos com moléculas de ácidos graxos.

A esterificação de ácidos graxos e alcoóis graxos, não é o único mecanismo para a formação dos ésteres de cera, visto que, também podem ser formados pela reação entre alcoóis graxos com ésteres.

A conversão e a seletividade dos alcoóis graxos foram proporcionais com o tempo reacional, isto é, quanto maior for tempo da reação, maior foi tanto a conversão dos ácidos graxos e da seletividade dos alcoóis graxos.

Quanto aos ésteres de cera (intermediário), apesar de serem formados ao longo da reação, são subsequentemente hidrogenados e convertidos em alcoóis graxos.

A literatura tem apresentado disparidade quanto ao tipo de moléculas obtida como intermediários durante a hidrogenação dos triglicerídeos e dos seus derivados (ésteres de ácidos graxos ou ácidos graxos). Segundo Sunitha, Sadula, et al. (2007); Thakur e Kundu, (2016), produziram também ésteres de cera como intermediários. No entanto, ROZMYSŁOWICZ et al., (2015), produziram aldeídos como intermediários.

O Gráfico 3, representa a seletividade dos produtos da hidrogenação de ésteres de palma.

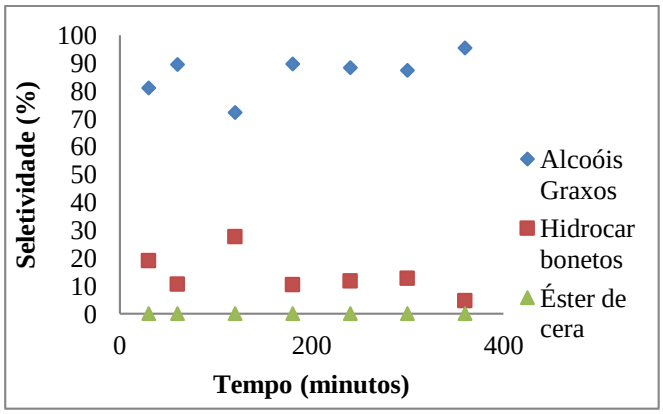


Gráfico 3: Seletividade de alcoóis graxos, hidrocarbonetos e ésteres de cera, a partir da conversão de ésteres de palma

Os resultados mostram um gráfico com perfil dos produtos formados diferentes, uma vez que neste caso não houve a produção dos intermediários.

Quanto ao rendimento, o uso de ésteres como matéria prima, apresenta maior seletividade de alcoóis graxos (95.4%).

Em geral, os resultados ilustram que a hidrogenação de ésteres de palma apresentou maior seletividade que a hidrogenação de ácidos graxos. No entanto, quanto a conversão, a hidrogenação de ácidos graxos apresentou taxa de conversão maior que a hidrogenação de ésteres.

Toba et al., (1999) fundamentam que produção de alcoóis graxos fosse favorecida pela hidrogenação de ésteres que ácidos graxos. O favorecimento se devia pelo fato que na hidrogenação de ésteres seriam automaticamente produzidos dois alcoóis.

A maior atividade dos catalisadores de rênio suportados em titânia por ser favorecido por fatores como: maior atividade e seletividade do rênio e pelo suporte, pois o TiO2 é um metal redutivo, o que facilita a interação com rênio e melhora a dispersão deste no catalisador formado.

4 – Conclusões

A hidrogenação tanto de ácidos graxos de palma, quanto dos ésteres de palma foi efetivo, apresentando boa atividade do catalisador na conversão e seletividade deste para alcoóis graxos.

A hidrogenação de ácidos graxos de palma teve maior conversão que a de ésteres de palma, enquanto a seletividade dos alcoóis graxos foi favorecida pela hidrogenação de ésteres.

5 – Agradecimentos

Capes e INCT-Midas

6 - Bibliografia

Sunitha, S., Kanjilal, S., Reddy, P. S., & Prasad, R. B. (2007). Liquid–liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the Lewis acidic ionic liquid choline chloride· 2ZnCl2. *Tetrahedron Letters*, *48*(39), 6962-6965.

Thakur, D. S., & Kundu, A. (2016). Catalysts for fatty alcohol production from renewable resources. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *93*(12), 1575-1593.

Rozmysłowicz, B., Kirilin, A., Aho, A., Manyar, H., Hardacre, C., Wärnå, J., ... & Murzin, D. Y. (2015). Selective hydrogenation of fatty acids to alcohols over highly dispersed ReOx/TiO2 catalyst. *Journal of catalysis*, *328*, 197-207.

Toba, M., Tanaka, S. I., Niwa, S. I., Mizukami, F., Koppány, Z., Guczi, L., ... & Tang, T. S. (1999). Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru–Sn–Al2O3 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *189*(2), 243-250.

Mudge, S. M., Belanger, S. E., & DeLeo, P. C. (2018). *Fatty alcohols: anthropogenic and natural occurrence in the environment*. Royal Society of Chemistry.

Turek, T., Trimm, D. L., & Cant, N. W. (1994). The catalytic hydrogenolysis of esters to alcohols. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, *36*(4), 645-683.

Obtenção de alcoóis graxos através de hidrogenação de ésteres de palma usando catalisador de Re-10%Nb_2O_5/Al_2O_3

Germildo Juvenal Muchave (GreenTec-EQ/UFRJ, germildomuchave@gmail.com), João M. Almeida (expmonnerat@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (GreenTec-EQ/UFRJ, donato.aranda@gmai.com)

Palavras Chave: *Hidrogenação, ésteres de palma, catalise hidrogênia, alcoóis graxos.*

1 - Introdução

O crescimento do mercado internacional de óleos vegetais e gorduras tem sido fundamental como suporte para a indústria de alcoóis graxos. Na síntese de alcoóis graxos com matérias primas-naturais, é utilizado tanto ácidos graxos como ésteres de ácidos graxos, por estes apresentarem tecnologias já definidas para a produção a escala industrial (Voeste e Buchold, 1984). A literatura já relatou também pesquisas à nível de escala de bancada utilizando-se a hidrogenação direta de triglicerídeos para alcoóis graxos (Wilmott, et al., 1992). No entanto, existem desafios enormes a serem ultrapassados nesse processo quanto às condições operacionais de temperatura e pressão aplicadas na escala industrial por serem mais severas e quanto ao tipo de catalisador devido ao promotor usado nos catalisadores convencionais (Cu-Cr).

Na literatura são propostos vários metais e diversas condições brandas, mas a maioria está em fase de estudo. Segundo Market, O. D. (2015) por outro lado existe crescente demanda global dos alcoóis graxos no mercado internacional, deverá crescer de 4,3% entre 2015-2023. Por isso, a necessidade de continuar desenvolvendo pesquisas com vista a síntese dos alcoois graxos. Por tanto, o objetivo desse trabalho tem como avaliar a influência do nióbio como promotor na hidrogenação dos ésteres de palma para síntese de alcoóis graxos.

2 - Material e Métodos

Para os experimentos foram utilizados os seguintes reagentes: ésteres de palma (Agropalma S.A. Ácido Perrênico ($HReO_4$, Sigma-Aldrich), Hidrogênio 99,99% (Linde Gases), oxido de nióbio (Nb_2O_5, companhia brasileira de metalurgia e mineração) e gama alumina (γ-Al_2O_3, SASOL).

A preparação dos catalisadores foi efetuada através de duas técnicas: impregnação úmida de oxalato amoniacal de nióbio em alumina para formação de 10%Nb_2O_5-Al_2O_3. O rênio foi incorporado através de impregnação seca. Após calcinação, o catalisador foi determinado as suas propriedades texturais (área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros) foram obtidas através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à -196 ºC num equipamento TriStar II 3020 V1.03.

As reações foram realizadas num reator PARR, modelo 4848, com capacidade de 300 mL, pressão máxima de 3000 Psi e um copo de aço inoxidável. A mistura reacional dos reagentes foi composta por ésteres de palma, temperatura (250oC-280oC), pressão (40-70 bar de hidrogênio), 4% do catalisador. Os produtos das reações foram analisados através da coluna DB 23, Marca J & W Scientific em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 com Injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID).

As análises tanto de caracterização do catalisador, quanto dos produtos da reação foram realizados no Laboratório de Tecnologias Verdes (GREENTEC) – EQ/UFRJ.

3 - Resultados e Discussão

Tabela 1: Propriedades texturais do suporte e catalisador

Catalisador	Área superficial-BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro de poros (Å)
Al_2O_3	161,2	0,38	78,0
Re/10%Nb_2O_5-Al_2O_3	215,2	0,27	50,9

Quando foi impregnado o rênio e nióbio na superfície de Al_2O_3 verificou se que a área superficial do catalisador (Re-10%Nb_2O_5/Al_2O_3), aumentou, no entanto o volume e tamanho de poros diminuíram quando comparado com as propriedades texturais da y- Al_2O_3.

O aumento da área superficial do catalisador pode significar que o nióbio melhorou as propriedades do catalisador formado, deixando este potencialmente mais ativo e diminuindo o tamanho de poros. Resultados similares foram encontrados por Romar, et al. (2016), quando adicionaram os promotores (Re ou Ru) em catalisadores à base de cobalto, constataram que os catalisadores aumentaram a sua área superficial, diminuindo o volume de poros e tamanho de poros.

Testes Catalíticos

O Gráfico:1ilustram conversão dos ésteres em função das condições reacionais aplicadas em cada teste.

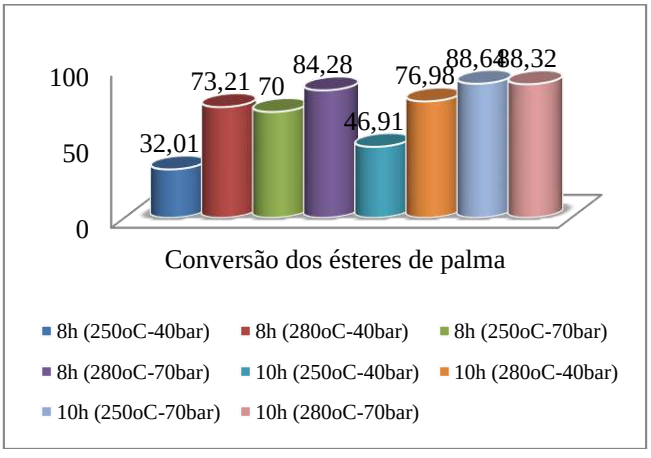


Gráfico 1: Perfis de conversão percentual dos ésteres

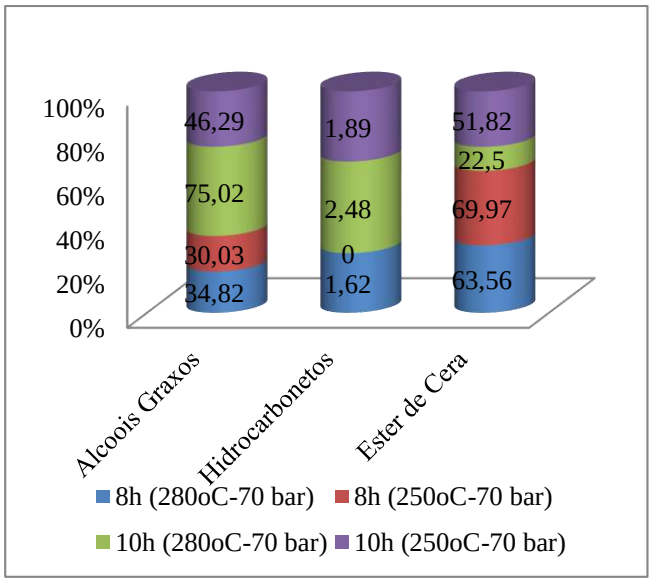


Gráfico 2: Seletividade dos produtos a pressão de 70 bar e variação da temperaturas (250ºC-280ºC)

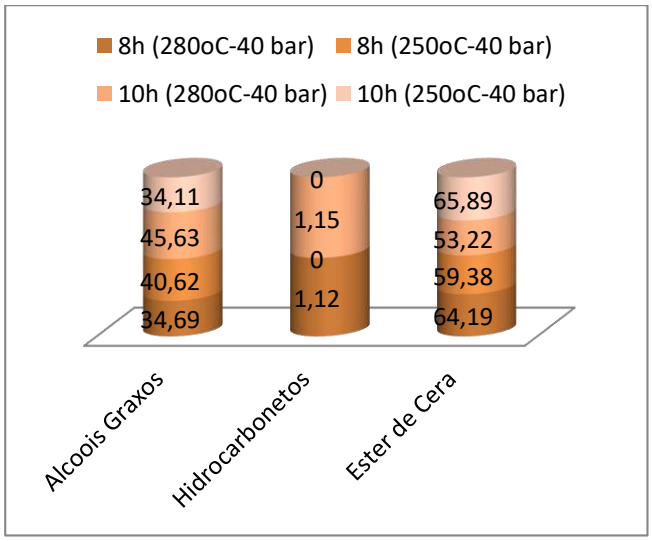


Gráfico 2: Seletividade dos produtos a pressão de 40 bar e variação da temperaturas (250ºC-280ºC)

Com base nos resultados apresentados nos três gráficos ficou claro que a conversão dos ésteres (Gráfico 1) e seletividade dos alcoóis graxos, hidrocarbonetos e ésteres de cera (Gráfico 2 e 3) tem como fator mais importante, isto é, maior for a temperatura (280ºC), maior é a taxa de conversão de éster de palma e seletividade dos alcoóis graxos, no entanto, é também nas altas temperaturas em que os alcoóis graxos podem favorecer a produção dos hidrocarbonetos através das reações de desidratação dos alcoóis. Em temperaturas de 250ºC a conversão diminui mas aumenta a seletividade de alcoóis graxos, uma vez que não desidrata os alcoóis. Portanto, as reações realizadas a 280ºC obtiveram melhores resultados tanto na conversão (éster de palma) 88,32%, quanto na seletividade dos produtos de interesse (alcoóis graxos) 75,02%. Esses resultados foram obtidos em reações que foram realizadas à temperatura de 280ºC e 70 bar, indicando que quanto maior a temperatura melhor é o rendimento alcançado em 10h de reação.

Os sistemas que foram realizados a baixas temperaturas, 250ºC, obtiveram baixa conversão de ésteres, no entanto, apresentaram melhor seletividade dos alcoóis graxos, sem formação e alguns casos com baixa tendência de formação de hidrocarbonetos.

Os resultados mostram que o catalisador apresenta uma boa atividade e boa seletividade dos alcoóis graxos, devido a influência do nióbio como co-catalisador. Segundo Toba, et al. (1999) o estanho como co-catalisador tem influência na distribuição dos produtos, para tal, é necessário que o estanho controle a adsorção dos substratos e a reatividade dos grupos funcionais dos substratos. Miyake, Takanori et al. (2009) demonstrou que maioria dos casos a adição de co-catalisador aumenta a melhoria na seletividade dos alcoóis graxos. No entanto, há metais (Zn e Co) que ao ser adicionado, apesar de aumentar a atividade catalítica do processo, não favorece a formação de alcoóis graxos. Apesar de a conversão ter sido excelente em geral, ficou evidente que a conversão dos ésteres através da hidrogenação para gerar alcoóis graxos é a etapa determinante do processo por mostrar a etapa mais lenta do processo.

4 – Conclusões

O catalisador de Re-10%Nb_2O_5/Al_2O_3 apresentou um bom desempenho catalítico na hidrogenação de ésteres de palma com uma conversão de 88,23% e seletividade de alcoóis graxos de 75,02%.

Existe uma interação forte entre os fatores pressão e temperatura para melhorar a atividade do catalisador, isto é, quanto maior a temperatura e pressão melhor é o rendimento alcançado.

5 – Agradecimentos

Capes e INCT-Midas

6 - Bibliografia

Romar, H., Lillebø, A. H., Tynjälä, P., Hu, T., Holmen, A., Blekkan, E. A., & Lassi, U. (2016). H2-TPR, XPS and TEM Study of the Reduction of Ru and Re promoted Co/γ-Al2O3, Co/TiO2 and Co/SiC Catalysts. *Journal of Materials Science Research*, *5*.

Toba, M., Tanaka, S. I., Niwa, S. I., Mizukami, F., Koppány, Z., Guczi, L., ... & Tang, T. S. (1999). Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru–Sn–Al2O3 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *189*(2), 243-250.

Miyake, T., Makino, T., Taniguchi, S. I., Watanuki, H., Niki, T., Shimizu, S., ... & Sano, M. (2009). Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru–Sn and Rh–Sn catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *364*(1-2), 108-112.

Market, O. D. (2015). Global industry analysis, size, share, growth, trends and forecast, 2015-2023, Transparency Market Research, 2015. *There is no corresponding record for this reference*.

Voeste, T., & Buchold, H. (1984). Production of fatty alcohols from fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *61*(2), 350-352.

Wilmott, M., Harrison, G. E., Scarlett, J., Wood, M. A., & McKinley, D. H. (1992). *U.S. Patent No. 5,157,168*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Estimação de parâmetros cinéticos da hidrogenação de ésteres de soja catalisado por $ReNb_2O_5$

Germildo Juvenal Muchave (GreenTec-EQ/UFRJ, germildomuchave@gmail.com), Leonardo Dantas de Souza Netto (PEQ/ COPPE/UFRJ, lnetto@peq.coope.ufrj.br) João M. Almeida (expmonnerat@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (GreenTec-EQ/UFRJ, donato.aranda@gmai.com)

Palavras Chave: e*stimação de parâmetros, particle swarm optimization, hidrogenação de ésteres, catálise heterogênea*

1 - Introdução

A hidrogenação catalítica tem diversas aplicabilidades na indústria, como processo que permite a obtenção de uma gama de produtos e subprodutos de elevado valor agregado a partir de diversas matérias.

Nos últimos anos, há varias pesquisas que visam desenvolver e melhorar processo de síntese de alcoóis graxos, a partir de hidrogenação catalítica dos óleos e seus derivados (ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos), sem aplicar condições de temperatura e pressão severa, em substituição dos processos clássicos, (Turek *et al.*, 1994).

Os alcoóis graxos podem ser usados como cosméticos, poliésteres, lubrificantes, solventes industriais, produtos farmacêuticos e aditivos alimentares (Korstanje *et al.*, (2015) Pritchard *et al.* (2015).

O maior desafio tem nesse processo além das condições operacionais brandas é o desenvolvimento de novos catalisadores. Razão pela qual esse trabalho tem como objetivo foi sintetizar e testar o catalisador de Re/Nb_2O_5 e estimar os parâmetros cinéticos da hidrogenação de ésteres de soja e avaliar correlação entre os parâmetros estimados.

2 - Material e Métodos

O sistema reacional foi é composto pelas reações de ésteres de ácidos graxos com hidrogênio a 70 bar gerando como produtos os alcoóis graxos, ésteres de cera e hidrocarbonetos. A reação foi realizada num reator PARR modelo 4848, 300 mL de volume. O modelo matemático foi proposto pelos autores, presumindo uma combinação entre o princípio da lei de ação das massas e lei de potência para algumas reações. Todas as reações consideradas estão listadas na Tabela 1. As reações 1-3 e 6-12 são descritas pela lei de ação das massas, enquanto as demais pela de potência. Enquanto as taxas de velocidades das reações foram estimadas pelo problema de otimização. Portanto, foram estimados 21 parâmetros cinéticos, sendo 13 (treze) constantes pré-exponenciais das reações diretas, 6 (seis) das reações indiretas e duas ordens de reações. Dessa forma, um sistema de equações diferenciais ordinárias não-lineares é formado, fazendo-se necessário a escolha de um método de integração numérica adequado para sistema não-lineares.

O algoritmo heurístico enxame de partículas proposto por Kennedy & Eberhart é inspirado no comportamento social de animais e é comumente conhecido como PSO, *Particle Swarm Optimization* (Brandão *et al.*, 2017). O procedimento de otimização inicia com a geração de n_{par} pontos aleatórios no espaço de busca, chamados de partículas. Cada partícula é definida por dois vetores que representam sua posição, z_p, Equação 1, e sua velocidade, v_p, Equação 2. As partículas se movem ao longo do espaço de busca trocando informações de acordo com a melhor solução encontrada por ela mesma, z_{ind}, e pela melhor solução encontrada entre todos os pontos testados, z_{glo}.

$$z_{p,d}^{k+1} = z_{p,d}^{k} + v_{p,d}^{k+1} \quad (1)$$

$$v_{p,d}^{k+1} = w \cdot z_{p,d}^{k} + c_1 \cdot r_1 \cdot (z_{p,d}^{ind} - z_{p,d}^{k}) + c_2 \cdot r_2 \cdot (z_{p,d}^{glo} - z_{p,d}^{k}) \quad (2)$$

onde p denota a partícula, d é a direção de busca, k representa o número da iteração, v é a velocidade da partícula e z a sua posição, r_1 e r_2 são números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo [0, 1], c_1 e c_2 são os fatores de constrição e w é o peso de inércia.

Tabela 1. Reações de hidrogenação envolvidos no processo

nº	Reações	Tipo
1	$E_1 + H_2 \rightarrow E_3$	irreversível
2	$E_2 + 2H_2 \leftrightarrow A_{G16} + Et$	reversível
3	$E_3 + 2H_2 \leftrightarrow A_{G18} + Et$	reversível
4	$A_{G16} + H_2 \rightarrow P_{16} + H_2O$	irreversível
5	$A_{G18} + H_2 \rightarrow P_{18} + H_2O$	irreversível
6	$A_{G16} + E_2 \leftrightarrow E_{C32} + Et$	reversível
7	$A_{G18} + E_2 \leftrightarrow E_{C34} + Et$	reversível
8	$A_{G16} + E_3 \leftrightarrow E_{C34} + Et$	reversível
9	$A_{G18} + E_3 \leftrightarrow E_{C36} + Et$	reversível
10	$E_{C32} + H_2 \leftrightarrow 2A_{G16}$	reversível
11	$E_{C34} + H_2 \leftrightarrow A_{G16} + A_{G18}$	reversível
12	$E_{C36} + H_2 \leftrightarrow 2A_{G18}$	reversível
13	$E_2 \rightarrow P_{16}$	irreversível
14	$E_3 \rightarrow P_{18}$	irreversível

Para realização da estimação de parâmetros, utilizou-se o software MATLAB® para a solução das equações diferenciais ordinárias (EDO's) e implementação da técnica de otimização por enxame de partículas. As EDO's foram resolvidas numericamente utilizando o método de integração *VSVO* (*Variable-Step, Variable-Order*), sendo configurado para fornecer soluções com erro relativo menor que $1 \cdot 10^{-6}$. Enquanto o PSO foi configurado com um conjunto de partículas $n_{par} = 250$, com c_1 e c_2 iguais a 3/2, w = 3/4 e a tolerância absoluta para a função objetivo de $1 \cdot 10^{-6}$.

Adotou-se a função objetiva de mínimos quadrados definida conforme a Equação 3, onde $y_{i,exp}$ são os dados experimentais, $y_{i,mod}$ os dados preditos pelo modelo e NE o número de experimentos.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_{i,\exp} - y_{i,mod})^2 \quad (3)$$

Para a definição do intervalo de confiança dos parâmetros foi utilizada a distribuição *F de Fischer*, conforme demonstrado por Da Ros *et al.* (2019). Sendo o resultado sintetizado em forma de correlação entre os parâmetros.

3 - Resultados e Discussão

As Figuras 1, 2 e 3 representam os perfis da modelagem cinética dos dados experimentais. A Figura 1 mostra os perfis de fração molar dos ésteres: oleato de metila (E_1); palmitato (E_2); e estearato (E_3). Onde temos o crescimento inicial da fração de E3, devido a conversão de E1 em E3 e, em seguida, o seu consumo total formando os alcoóis de graxos, Figura 2, hidrocarbonetos, Figura 3, e produtos indesejáveis.

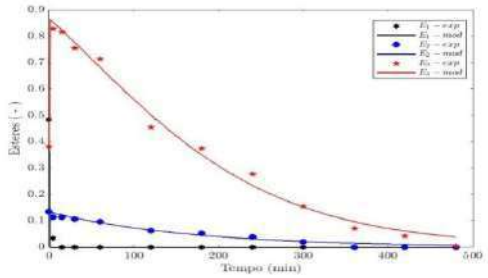


Figura 1. Perfis de fração molar dos ésteres experimentais e modelados

A Figura 1 lustra que o catalisador de Re/Nb_2O_5 obteve excelente atividade na conversão dos ésteres de soja em produtos. De acordo com as constantes cinéticas estimadas, a taxa de reação do oleato (C=C) foi a mais rápida em todo o sistema reacional com $k_1 = 4{,}2437 \cdot 10^{3}$ $(m^3 \cdot bar \cdot min)^{-1}$. Na formação dos produtos principais, álcoois graxos, apresentaram $k_2 = 1{,}0215 \cdot 10^{-2}$ $(m^3 \cdot bar \cdot min)^{-1}$ e $k_3 = 5{,}5467 \cdot 10^{-3}$ $(m^3 \cdot bar \cdot min)^{-1}$, que representam as taxas de velocidades da formação dos alcoóis, exemplificados na Figura 2.

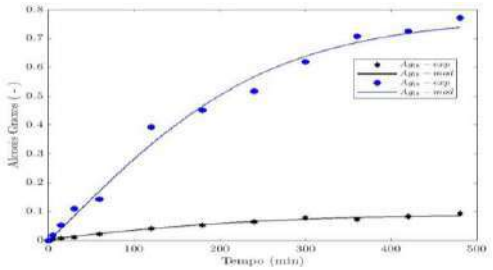


Figura 2. Perfis de fração molar dos alcoóis graxos C_{16} e C_{18} experimentais e modelados

As reações de formação de hidrocarbonetos apresentadas foram lentas, o que certamente foi importante ao processo, porque diminui a conversão dos alcoóis em hidrocarbonetos, descrita pela Figura 3.

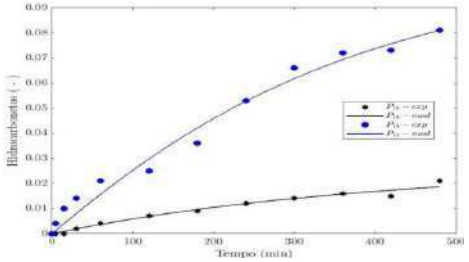


Figura 3. Perfis de fração molar dos hidrocarbonetos C_{16} (P_{16}) e C_{18} (P_{18}) experimentais e modelados

Assim, a modelagem matemática mostrou-se satisfatória, descrevendo o comportamento das espécies na reação, obtendo um erro mínimo quadrado de $8{,}6567 \cdot 10^{-2}$.

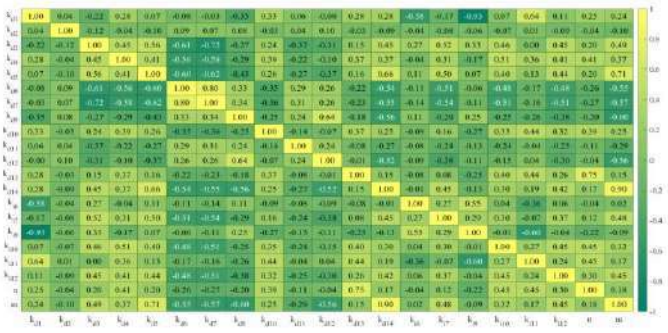


Figura 4. Gráfico de correlação entre os parâmetros estimados

A Figura 4 mostra a correlação linear entre os parâmetros estimados, demonstrando a relação entre as taxas de velocidades de reações e as ordens de reação estimadas. Onde podemos ressaltar a relação entre k_{d1} e k_{i9}, onde são reações concorrentes para a formação do estearato de metila, havendo um favorecimento na conversão de oleato em estearato, e entre as ordens de reações n e m, que influenciam diretamente na formação dos hidrocarbonetos.

4 – Conclusões

Os resultados mostram que o catalisador de Re/Nb_2O_5 apresentou uma excelente atividade catalítica a 250ºC e 70 bar.

O modelo matemático proposto pela combinação entre o princípio da lei de ação das massas e lei de potência para algumas reações demonstrou ser uma excelente na descrição detalhada do sistema reacional, obtendo um erro mínimo quadrado de $8{,}6567 \cdot 10^{-2}$. Corroborando, dessa forma, com os dados experimentais.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem Capes, CNPq e ao INCT-Midas.

6 - Bibliografia

BRANDÃO, A. L. T.; ALBERTON, A. L.; PINTO, J. C.; SOARES, J. B. P. Copolymerization of Ethylene with 1,9-Decadiene: Part I – Prediction of Average Molecular Weights and Long-Chain Branching Frequencies. *Macromolecular Journals* **2017**, 26, 1600059-1600076.

DA ROS, S.; SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. *Parameter Estimation and Statistical Methods*. Amsterdam: Elsevier, **2017**.

KORSTANJE, T. J.; VLUGGT, J. I. van der; ELSEVIER, C. J.; BRUIN, B. de. Hydrogenation of carboxylic acids with a homogeneous cobalt catalyst. *Science* **2015**, 350, 6258, 298-302.

PRITCHARD, J.; FILONENKO, G. A.; PUTTEN, R. van; HENSEN, E. J. M.; PIDKO, E. A. Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 11, 3808-3833.

TUREK, T.; TRIMM, D. L.; CANT, N. W. The catalytic hydrogenolysis of esters to alcohols. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1994**, 36, 4, 645-683.

Produção de aminas antioxidantes por modificação de ésteres metílicos de ácidos graxos de canola na presença de aminas primárias

Romulo Coriolano Dutra (UnB, romulodutrac@gmail.com), Luiza Fernandes Carvalho (UnB, luizafc1000@gmail.com), Ellen Tânus Rangel (UNIP, ellen.tanusrangel@gmail.com), Paulo Anselmo Ziani Suarez (UnB, psuarez@unb.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, hidroformilação, condensação, redução, aditivos, antioxidante.*

1 - Introdução

No Brasil, de acordo com a legislação vigente, todo o diesel comercializado deve ser adicionado de 10% de biodiesel, com a previsão de aumento percentual até os 30%. (ANP, 2016) Entre os impactos negativos da utilização do biodiesel estão: o aumento do caráter higroscópico; a contaminação microbiana em tanques de armazenamento; e por fim, a diminuição da estabilidade oxidativa. (YEMASHOVA et al., 2007)

Uma forma de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel está no uso de aditivos obtidos pela funcionalização das insaturações do material de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME). (BEHR et al., 2014) O processo de hidroformilação consiste na inserção de uma carbonila de aldeído onde antes existia uma insaturação. Devido a sua elevada reatividade, aldeídos podem dar origem a novos grupos funcionais, como iminas, álcoois, e outros, o que torna a hidroformilação um processo atraente. (RAMALHO et al., 2014, 2016) Os produtos hidroformilados e condensados podem ainda sofrer novas reações para a obtenção de grupos funcionais distintos. (KAZEMI; KIASAT; SARVESTANI, 2008; RAMALHO et al., 2016)

Nesse contexto, foram desenvolvidos estudos para a obtenção de derivados de FAME por meio da hidroformilação e condensação na presença de aminas primárias, seguida por uma redução por maceração com borohidreto de sódio e alumina. Os produtos obtidos foram então aplicados em misturas de diesel e biodiesel para a determinação de seu caráter antioxidante.

2 - Material e Métodos

Para a síntese de FAME de canola, utilizou-se uma metodologia de transesterificação via catálise básica adaptada de ALBUQUERQUE, 2006. A conversão do óleo de canola em biodiesel de canola foi verificada por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear no núcleo de H^1 (RMN H^1). O número de insaturações do biodiesel foi determinado por meio de RMN H^1.

Após determinado o número de insaturações do biodiesel, a reação de hidroformilação/condensação foi dimensionada de acordo com dados obtidos a partir da literatura. (RAMALHO et al., 2016) As reações procederam-se com a utilização do biodiesel de canola, gás de síntese, $HRhCO(PPh_3)_3$, PPh_3 e aminas variadas, como a butilamina, a pentilmina e a isopropilamina. As quantificações foram feitas por meio de RMN H^1. Um esquema geral está representado na figura 1. Aos produtos foram atribuídas as abreviações: BIBC, PIBC e IIBC, como representados na figura 3.

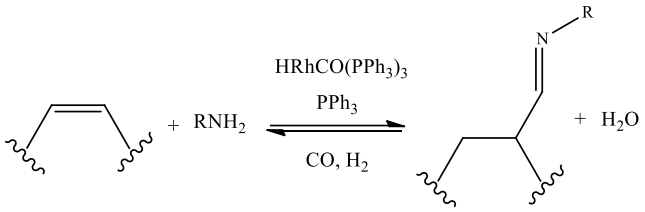


Figura 1. Esquema geral para as reações de hidroformilação/condensação empregadas. R = butil, pentil e isopropil. Adaptado de Ramalho et al., 2016.

Para a redução dos produtos iminados, foi utilizada uma metodologia adaptada de TABANE, 2014. Para tanto, as reduções se procederam na presença de alumina neutra, borohidreto de sódio e metanol. As quantificações foram feitas por meio de RMN H^1. Um esquema geral está representado na figura 2. Aos produtos foram atribuídas as abreviações: BABC, PABC e IABC, como representados na figura 3.

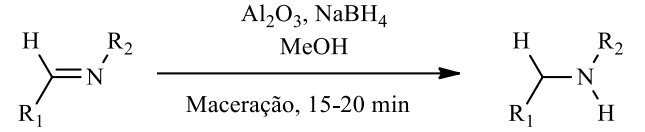


Figura 2. Esquema geral para as reações de redução empregadas. R_1 = cadeia graxa e R_2 = butil, pentil e isopropil. Adaptado de Tabane, 2014.

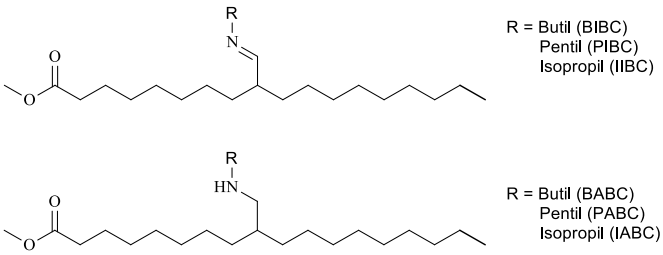


Figura 3. Representação geral para os produtos iminados e aminados: BIBC, PIBC, IIBC, BABC, PABC e IABC.

As misturas de diesel e de biodiesel com os aditivos sintetizados foram preparadas utilizando diesel comercial e biodiesel B100 sintetizado. Os diagramas de estabilidade oxidativa foram registrados utilizando um Metrohm Pensalab 873 Biodiesel Rancimat de acordo com a norma EN14112.

3 - Resultados e Discussão

As estabilidades oxidativas das misturas de biodiesel foram determinadas de modo a selecionar aditivos que atuem na melhoria da estabilidade. Na tabela 1, foram compiladas as propriedades das misturas de imina e amina em biodiesel de canola sintetizado em bancada. Como um

exemplo de antioxidante utilizado em escala industrial, foi empregado o 2,6-di-terc-butilfenol.

De modo geral, as misturas aditivadas com iminas apresentaram tempo de indução inferior ao valor verificado no branco B100, enquanto as misturas aditivadas com aminas tiveram um tempo de indução bastante elevado, especialmente nas amostras IABC 0,5% e 1,0% e BABC 0,5 e 1,0%.

Tabela 1. Tempos de indução para as diferentes misturas de biodiesel empregadas.

Amostra	Concentração de aditivo (v/v)	Tempo de indução (h)
B100	0 %	8,50
2,6-Di-terc-butilfenol	Eq. Mol. 1.0 %	> 30
IIBC	0,5%	5,79
	1%	3,62
IABC	0,5%	21,11
	1%	30,00
BIBC	0,5%	5,90
	1%	4,00
BABC	0,5%	23,54
	1%	29,59
PIBC	0,5%	6,02
	1%	4,05
PABC	0,5%	11,85
	1%	13,44

O baixo tempo de indução dos produtos iminados podem evidenciar a degradação acelerada da mistura em função da presença de uma insaturação junto ao nitrogênio em uma posição que estabiliza o radical formado. Já o elevado tempo de indução observado nas amostras aminadas provém possivelmente de uma desestabilização de radicais por meio de ligações de hidrogênio entre a amina e a espécie radical peróxil ROO^{*}, suposição na qual o aditivo aminado atuaria diminuindo a velocidade da propagação. (HERNÁNDEZ-SOTO; WEINHOLD; FRANCISCO, 2007) Outra possibilidade, é a desestabilização da espécie hidroperoxil ROOH também por ligações de hidrogênio com o grupo amina dos aditivos, de forma que, o processo como um todo seria retardado. (COSTA et al., 2018; JOHNSON; DILABIO, 2009)

Os efeitos antioxidantes verificados para as aminas em cadeia graxa divergem das possibilidades descritas na literatura, onde as espécies descritas são majoritariamente oxigenadas e comumente aromáticas. (COSTA et al., 2018) Portanto, para comprovar ou refutar as hipóteses levantadas, novos estudos se fazem necessários. A título de comparação, foi utilizado como um padrão de 2,6-di-terc-butilfenol, que possui aplicação industrial como antioxidante, o qual apresentou um tempo de indução superior a 30 h. Então, pode-se afirmar que os produtos aminados têm caráter antioxidante, e poderiam ser utilizados em substituição a antioxidantes comerciais.

4 – Conclusões

O presente trabalho apresentou como objetivos principais a obtenção de compostos iminados e aminados derivados de FAME de canola por meio de reações de hidroformilação, condensação e redução, seguida pela aplicação destes em misturas para o teste de suas propriedades antioxidantes.

Entre as misturas de biodiesel testadas, as aditivadas com produtos aminados apresentaram ação fortemente antioxidante, enquanto as misturas aditivadas com os produtos iminados apresentaram tempo de indução menor que o observado no biodiesel puro, levando a elaborar possíveis hipóteses com estabilização de radicais, que ainda necessitam de estudos mais aprofundados para suas devidas validações. No entanto, justifica-se a utilização dos produtos aminados em biodiesel sob o pretexto da considerável melhora no tempo de indução.

5 – Agradecimentos

FAPDF, CNPq e Capes

6 - Bibliografia

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do Biodiesel de Canola (Brassica napus) [Dissertação]**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2006.

ANP. **Resolução ANP N° 30 de 23 de junho de 2016** Brasil, DOU 23.06.2016, 2016.

BEHR, A. et al. Towards resource efficient chemistry: tandem reactions with renewables. **Green Chemistry**, v. 16, n. 207890, p. 982–1006, 2014.

COSTA, K. P. et al. Synthesis and Evaluation of Biocide and Cetane Number Improver Additives for Biodiesel from Chemical Changes in Triacylglycerides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 12, p. 2605–2615, 2018.

HERNÁNDEZ-SOTO, H.; WEINHOLD, F.; FRANCISCO, J. S. Radical hydrogen bonding: Origin of stability of radical-molecule complexes. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 16, p. 1–11, 2007.

JOHNSON, E. R.; DILABIO, G. A. Radicals as hydrogen bond donors and acceptors. **Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences**, v. 1, n. 2, p. 133–140, 2009.

KAZEMI, F.; KIASAT, A. R.; SARVESTANI, E. Practical reduction of imines by NaBH4/alumina under solvent-free conditions: An efficient route to secondary amine. **Chinese Chemical Letters**, v. 19, n. 10, p. 1167–1170, 2008.

RAMALHO, H. F. et al. Biphasic hydroformylation of soybean biodiesel using a rhodium complex dissolved in ionic liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 211–218, 2014.

RAMALHO, H. F. et al. Production of additives with antimicrobial activity via tandem hydroformylation-amine condensation of soybean FAME using an ionic liquid-based biphasic catalytic system. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 321–333, 2016.

TABANE, T. H.; SINGH, G. S. A Simple Reduction of Imines to Biologically Important Secondary Amines Using Sodium Borohydride/Alumina in Solid-Phase. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, v. 84, n. 4, p. 517–521, 2014.

YEMASHOVA, N. A. et al. Biodeterioration of crude oil and oil derived products: A review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 6, n. 4, p. 315–337, 2007.

Potencial de valorização energética do glicerol por meio da co-combustão com carvão mineral e biomassa no sul do Brasil

Sabrina Camera da Silva (Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá, sabrinas.camera@gmail.com),
Elise Sommer Watzko (Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá, elise.sommer@ufsc.br),
Elaine Virmond (Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá, elaine.virmond@ufsc.br)

Palavras Chave: *Glicerol, carvão mineral, valorização energética.*

1 - Introdução

Dentre os principais resíduos da cadeia de biodiesel no Brasil destacam-se a torta resultante da extração de óleos vegetais de frutos e sementes, cachos de frutos vazios, glicerol bruto (aproximadamente 10m³ de glicerol são produzidos para cada 90 m³ de biodiesel no processo de transesterificação) (MOTA; PESTANA, 2011), os quais podem ser considerados como uma opção para aumentar a participação da bioenergia no país por meio de sua valorização energética (VIRMOND et al., 2013).

No caso do glicerol, dado o recente aumento de produção, utilização e a probilidade de novos incrementos nos próximos anos, particularmente promovidas pelo RenovaBio do Ministério de Minas e Energia (2019), há expectativa que maiores excedentes de glicerol sejam disponibilizados.

Segundo Informações de Mercado da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019), nos sete primeiros meses do ano de 2019, foram produzidos 3.193.448 m^3 de biodiesel, desses em média 69,94% das matérias-primas consumidas para a produção vieram da soja, praticamente empatados em segundo lugar estiveram a gordura bovina (11,65%) e outros materiais graxos (11,87%). As regiões centro-oeste e sul do país foram as que mais se destacaram na produção com 1.322.476 m^3 e 1.300.911 m^3 de biodiesel, respectivamente, produções equivalentes a aproximadamente 41% do total nacional nesse período. Na região sul a produção de biodiesel está baseada basicamente na cultura da soja, 75,5% do total das matérias-primas utilizadas.

No sul do Brasil estão concentradas cerca de 24,5% das plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), o equivalente a 12 plantas. A capacidade autorizada no sul do país equivale a 39% do total do país, o que representa 9.456,33 m^3/dia. O estado do Rio Grande do Sul se destaca frente aos demais estados da região, pois representa 75% das plantas produtoras de biodiesel da região sul, ou seja, 9 plantas e 71,2% da capacidade total autorizada entre os estados de Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul, o que representa 6.733,33 m^3/dia (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, 2019).

Considerando a produção de biodiesel no Rio Grande do Sul até julho deste ano, foram produzidos aproximadamente 144.546 m³ de glicerol. Dessa forma, a busca por alternativas de aproveitamento do glicerol é de extrema importância, uma vez que garante o fluxo de produção do biocombustível, podendo-se agregar valor a esse coproduto.

Uma opção para a valorização desses resíduos é o aproveitamento energético na co-combustão com outros combustíveis. No caso de resíduos da cadeia de biodiesel do sul do Brasil, é possível combinar sua combustão com carvão mineral ou biomassa, por exemplo, casca de arroz, graças a grande disponibilidade desses combustíveis em locais geográficos próximos, no sul do país. Segundo NOTA TÉCNICA PR 04/18 do Ministério de Minas e Energia (2018), os recursos carboníferos do Brasil estão concentrados no sul do país, assim distribuídos: 90,1% no Rio Grande do Sul, 9,6%, em Santa Catarina e 0,3% no Paraná.

O Rio Grande do Sul produziu cerca de 3.488.153 toneladas de carvão bruto no ano de 2017 segundo o Ministério de Minas e Energia (2019), com dados publicados no Anuário Mineral Estadual do Rio Grande do Sul 2018. Possui uma capacidade de geração de eletricidade a carvão mineral de cerca de 3.957 MW (equivalente, aproximadamente, a toda a demanda média de energia do estado) (JORNAL DO COMÉRCIO, 2018).

Dada a baixa qualidade do carvão mineral brasileiro comparativamente a carvões de outros países, especialmente em função de maiores teores de cinzas e de enxofre e menor poder calorífico, a co-combustão de glicerol e carvão mineral pode trazer benefícios ao processo, como por exemplo, redução das emissões de SO_2, NO_x, CO_2 e material particulado.

Esse estado é também o maior produtor brasileiro de arroz, seguido por Santa Catarina. De 12,07 milhões de toneladas colhidas na safra 2017/2018 no país, 8.474.392 toneladas foram do Rio Grande do Sul (70% da produção nacional) (CONAB, 2018). Considerando-se que são produzidas 0,22 toneladas de casca por tonelada de grãos colhida, foram produzidas aproximadamente 1,8 milhões de toneladas de casca de arroz, biomassa que requer destinação (EMBRAPA, 2012)

Este trabalho relacionou estudos recentes visando ao aproveitamento energético do glicerol originado da produção de biodiesel combinada com carvão mineral e biomassa a nível mundial e sugere estudos futuros para a região sul do país.

2 –Valorização energética do glicerol

No estado do Texas, Estados Unidos, a combustão combinada entre glicerol, processo de produção de biodiesel, e carvão mineral é utilizada há alguns anos. Acredita-se que as emissões de gases do efeito estufa sejam reduzidas em aproximadamente 20% quando realizada uma mistura com 15% de glicerol. O custo do uso de glicerol em operações a carvão é maior, porém, em virtude da diminuição das emissões o processo é compensatório pela diminuição da capacidade de sistemas de tratamento de gases (SIMS, 2011).

Há pesquisas que utilizam o glicerol como um aditivo para a formação de um carvão híbrido. Nesse novo combustível o carvão é impregnado de glicerol, substituindo a umidade inerente nos poros do carvão. Quando os dois combustíveis são simplesmente misturados, os comportamentos do glicerol e do carvão são independentes, principalmente pela menor temperatura de evaporação do glicerol (443 K). Na caracterização do carvão híbrido foi perceptível um aumento dos teores de carbono e hidrogênio em comparação com o carvão bruto, enquanto o conteúdo de oxigênio diminuiu. O glicerol assume um comportamento de combustão como o de uma matéria volátil, resultando em um combustível com um único comportamento de combustão, diferente do que ocorre na mistura de dois sólidos, por exemplo, carvão mineral e biomassa sólida. Os resultados desse estudo indicam a possibilidade de uso de glicerol como combustível em usinas a carvão com redução nas emissões de dióxido de carbono (BAE et al.,2014).

Segundo Lee e colaboradores (2016), o carvão mineral impregnado de glicerol possui limites para a mistura, percentuais acima de 20% de glicerol reduzem a combustibilidade, pois glicerol em excesso não penetra nos poros ficando na parte superficial do carvão e queimando mais rapidamente, criando uma deficiência de oxigênio no ambiente circundante. Misturas de até 20% de glicerol melhoraram a eficiência de combustão e diminuíram as emissões de NO_x, importante poluente atmosférico.

Outra alternativa para a combustão combinada de glicerol e finos de carvão mineral ou de glicerol e biomassa consiste na produção de péletes e briquetes compostos por misturas desses. Diversos estudos relataram vantagens na incorporação de glicerol nesses produtos, dentre elas a redução do teor de cinzas e o aumento do poder calorífico (COSTA; LUIS BARCELOS; FAVERZANI MAGNAGO, 2017; EMAMI; TABIL; ADAPA, 2015; LU et al., 2014; WHITTAKER; SHIELD, 2017). Adicionalmente, o glicerol pode ser aplicado como combustível nas próprias usinas de biodiesel (CORONADO et al., 2014).

3 - Perspectivas

O sul do Brasil, particularmente o Rio Grande do Sul, com significativa produção de glicerol, de carvão mineral e de casca de arroz, além de outras biomassas, possui excelente potencial para o desenvolvimento de estudos envolvendo a co-combustão desses combustíveis.

A aplicação do glicerol como fonte de energia em sistemas de combustão apresenta características atrativas. O teor de cinzas, por exemplo, pode diminuir com a mistura de glicerol e carvão mineral em comparação ao carvão bruto. O poder calorífico deve se manter aproximadamente igual ao dos carvões encontrados no sul do país, ou até aumentar dependendo do carvão considerado. Na utilização de carvão hibrido, a razão entre oxigênio e carbono tende a diminuir, com isso a classificação do carvão pode ser melhorada pelo incremento energético.

Diversas tecnologias de combustão vem sendo estudadas, boa parte delas pode ser aplicada para o desenvolvimento tecnológico da co-combustão de glicerol e carvão mineral ou de glicerol e biomassa, principalmente no estado do Rio Grande do Sul pela grande disponibilidade desses combustíveis.

4 - Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. Informações de mercado - 2019. **2019**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 3 set. 2019.

BAE, J.; LEE, D.; LEE, Y.; PARK, S.; HONG, J.; KIM, J.; LEE, B.; JEON, C.; HAN, C.; CHOI, Y.Soo et al. Production of the glycerol-impregnated hybrid coal and its characterization.*Fuel*, **2014**, 118, 33-40.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília: Conab, **2013**, 1. Disponível em: <https://www.conab.gov.br › 22227_378630c35e68682d6a984ecbd43bfe1d>. Acesso em: 04 set. 2019.

CORONADO, C. R.; CARVALHO, J.A; QUISPE, C. A.; SOTOMONTE, C. R. Ecological efficiency in glycerol combustion. *Applied Thermal Engineering*, **2014**, 63, 97–104.

COSTA, S. C.; BARCELOS, R. L.; MAGNAGO, R. F. Solid biofuel from glycerol and agricultural waste as souce of energy. *Cellulose Chemistry and Technology*, **2017**, 51, 8, 765–774.

EMAMI, S.; TABIL, L. G.; ADAPA, P. Effect of glycerol on densification of agricultural biomass. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, **2015**, 8, 1, 64–73.

EMBRAPA. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. Brasília, **2012**. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/78690/1/DOC-13.pdf>. Acesso em: 04 set. 2019

JORNAL DO COMÉRCIO. Perspectivas 2019 - Brasil ganhará mais uma usina a carvão. **2018**. Disponível em: <https://www.jornaldocomercio.com/_conteudo/especiais/perspectivas_2019/2018/12/660777-brasil-ganhara-mais-uma-usina-a-carvao.html>. Acesso em: 4 set. 2019.

LEE, B.; SH, L.; BAE, J.; CHOI, Y.; JEON, C. Combustion behavior of low-rank coal impregnated with glycerol. *Biomass and Bioenergy*, **2016**, 87, 122-130.

LU, D.; TABIL, L.G.; WANG, D.; WANG, G.; EMAMI, S. Experimental trials to make wheat straw pellets with wood residue and binders. *Biomass and Bioenergy*, **2014**, 69, 287–296.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. RenovaBio, **2019**. Disponível em:<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/programas/renovabio/principal.>. Acessoem: 03 set. 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Nota Técnica PR 04/18: Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050. Rio de Janeiro: EPE, **2018**. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 2 set. 2019.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, **2011**, 3, 416-425.

SIMS, B. As últimas notícias e dados sobre a produção de biodiesel. *Revista Biodiesel* , **2011**. Disponível em: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/8214/benchmark-energy-supplies-und-glycerin-for-coal-fired-operations%20Citar%20dados%20dessa%20fonte%20e%20buscar%20dados%20mais%20atuais...%20pesquisar>. Acesso em: 4 set. 2019.

VIRMOND, E.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, R. F. P.; JOSÉ, H. J. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. *BrazilianJournalofChemicalEngineering*, **2013**, 30, 2, 197-230.

WHITTAKER, C.; SHIELD, I. Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, 71, 1–11

Rota alternativa para produção de mono e diglicerídeos a partir do óleo de milho

Samia Tássia Andrade Maciel (UFRJ, maciel.samia@gmail,.com), Germildo Juvenal Muchave (UFRJ, germildomuchave@gmail.com), João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida (Sinochem, expmonnerat@gmail.com), Lisiane dos Santos Freitas (UFS, lisiane_santos_freitas@yahoo.com.br), Donato Alexandre Gomes Aranda (UFRJ, donato.aranda@gmail.com)

Palavras Chave: *glicerídeos, glicerólise, esterificação direta.*

1 - Introdução

A produção de monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG) são de grande interesse econômico devido à sua versatilidade e aplicabilidade, principalmente como emulsificantes, para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas, despertando a atenção de pesquisadores para o estudo de novas rotas de obtenção viáveis industrialmente (Ferreira-Dias et al., 2011). Atualmente, em escala industrial, são produzidos por glicerólise dos triglicerídeos (TAG) e esterificação direta do glicerol e ácidos graxos (AG). Entretanto, ambas as rotas apresentam desvantagens como o uso de solventes orgânicos, catalisadores homogêneos, altas temperaturas e tempos reacionais.

A fim de minimizar esses problemas o estudo propõe utilizar uma nova rota para a obtenção do MAG e DAG, através da reação simultânea de glicerólise e esterificação com o uso de glicerol e óleo de milho, obtidos como subprodutos do processo de produção de biodiesel e etanol, respectivamente.

2 - Material e Métodos

As reações foram conduzidas em aparato experimental a vácuo com um dispositivo de entrada e saída de amostras. O sistema reacional foi realizado em chapa aquecedora com banho de óleo, a fim de melhor estabilizar a temperatura reacional, sob controle de temperatura e com agitação constante.

Para as reações foram utilizados óleo de milho (25 g) com glicerol (45g), obtido na produção de biodiesel, e submetidos a 140, 150 e 175 °C, durante 9 horas e sem catalisador. O óleo de milho empregado é um subproduto do processo de etanol do milho, também conhecido como *distillers oil*, possuindo uma acidez elevada (~12%) e por não ser comestível, possui um valor de mercado bem menor. O glicerol não foi submetido a nenhum pré-tratamento, contendo, deste modo, impurezas que funcionam como catalisadores da reação.

A identificação dos produtos foi realizada por análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) através de uma adaptação do método descrito por Jegannathan et al. (2010) e Kumar (2017).

3 - Resultados e Discussão

Os compostos estudados foram identificados e quantificados através da otimização da CLAE. Inicialmente, foi realizada a análise cromatográfica do óleo de milho com o intuito de conhecer a composição da matéria-prima estudada e foi verificada a presença de 3,35 % de MAG, 9,28 % de DAG, 75,19 % de TAG e 11,68 % de ácidos graxos.

Em seguida, foram analisadas as amostras obtidas das reações simultâneas para as temperaturas avaliadas. No cromatograma apresentado pela Figura 1 foi observada a composição das amostras ao longo das alíquotas retiradas nos tempos de 2, 3, 4, 5, 6 e 9 horas para a reação a 140 °C, onde ficou evidenciado a presença de ácidos graxos no tempo de retenção de 1,5 a 3,8 min, dos monoglicerídeos de 4 a 11 min, dos diglicerídeos de 15 a 25 min e, por fim, dos triglicerídeos de 28 a 37 min.

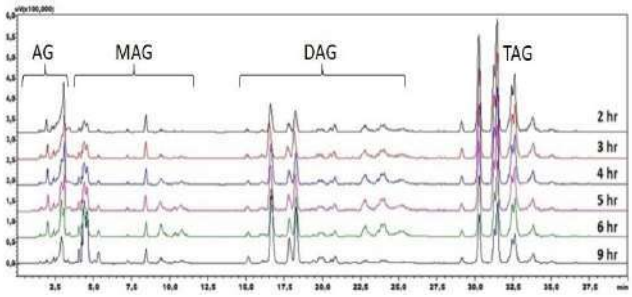


Figura 1. Cromatograma da reação simultânea de glicerólise e esterificação direta do glicerol com óleo de milho a 140 °C.

Os valores percentuais de MAG, DAG e TAG das amostras obtidos a partir das integrações das áreas cromatográficas foram evidenciados na Tabela 1.

Tabela 1. Percentuais de MAG, DAG e TAG para as amostras obtidas da reação simultânea a 140, 150 e 175 °C, respectivamente.

	140°C			150°C			175°C		
t (h)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
2	2,46	7,40	80,48	25,57	39,55	79,94	40,98	40,23	39,07
3	4,48	8,86	74,88	27,85	42,55	70,77	43,75	38,73	17,81
4	6,50	14,57	68,09	37,55	47,85	65,22	44,39	49,30	13,83
5	9,10	18,70	60,26	37,06	45,84	55,67	49,06	48,40	13,90
6	11,43	21,24	55,01	43,71	41,62	48,35	51,96	38,11	14,13
9	19,61	24,23	43,78	46,06	41,03	21,21	52,69	38,26	15,73

Da Tabela 1, foi visto que uma maior temperatura acarretou em conversões maiores dos produtos desejados, devido à cinética ser favorecida, de acordo com a Lei de Arrhenius, com o aumento da temperatura. Quando comparada aos processos industriais, a reação simultânea do glicerol com TAG e do glicerol com ácidos graxos

foram bastante significativas para a formação de MAG e DAG, obtendo até 49,06 e 48,40 %, correspondentemente, para o tempo reacional de 5 h a 175°C. Além disso, de acordo com o encontrado na literatura (Pérez et al., 2015), foi observado que as reações simultâneas obtiveram percentuais de conversões maiores, em temperaturas mais baixas, sem o uso de catalisadores homogêneos e, em alguns casos (Ferretti et al., 2018), menor tempo reacional.

Ainda da Tabela 1, foi observado que na reação a 175 °C foram obtidas concentrações maiores de MAG em relação ao DAG, por conta da maior energia reacional que faz com que as ligações dos diglicerídeos se quebrem e formem mais monoglicerídeos. Quanto aos TAG, foi analisado que menores temperaturas favorecem a sua concentração, uma vez que o sistema reacional apresenta uma energia bem menor para realizar a sua quebra total.

O objetivo deste trabalho, além de propor uma rota sustentável para produção de mono e diglicerídeos com o uso de subprodutos como matérias-primas, é também poder submeter este produto ao processo de produção de biodiesel via transesterificação. Para tal, o ideal era que o produto tivesse um teor de acidez abaixo de 2% e que mantivesse um teor considerável de TAG. Na Figura 2, seguem os valores percentuais de ácidos graxos das amostras estudadas.

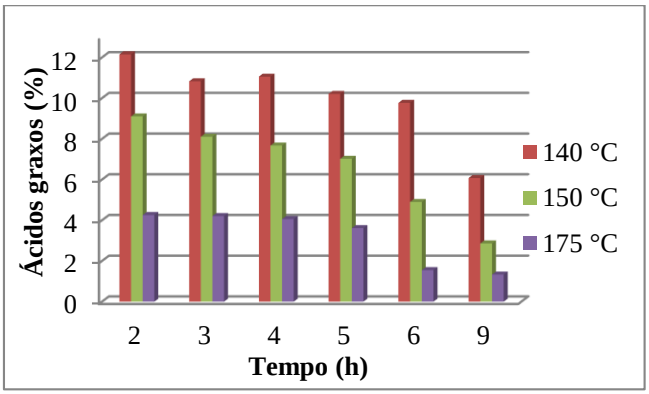


Figura 2. Percentual de ácidos graxos para a reação simultânea de glicerólise e esterificação direta do glicerol com óleo de milho a 140, 150 e 175 °C.

Da Figura 2, foi visto que ao final das reações (tempos de 6 e 9h) a 175°C, os percentuais de ácidos graxos foram abaixo de 2 %, tornando possível a utilização desse produto para a produção de biodiesel.

4 – Conclusões

A rota estudada foi efetiva para produção de MAG e DAG, podendo ser uma rota bastante promissora, uma vez que atingiram conversões igualmente às produzidas industrialmente, entretanto, sem o uso de catalisadores homogêneos e em menor tempo e temperatura. E, ainda, pode ser uma alternativa para a produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Capes, Greentec/UFRJ e LAC/UFS.

6 - Bibliografia

FERREIRA-DIAS, S.; CORREIA, A. C.; BAPTISTA, F. O.; da FONSECA, M. M. R. Contribution of response surface design to the development of glycerolysis systems catalyzed by comercial imobilized lipases. *Journal of Catalysis B: Enzymati* **2011**, 11, 699-711.

FERRETI, C. A., SPOTTI, M. L.; COSIMO, J. I. D. Diglyceride-rich oils from glycerolysis of edible vegetable oils. *Catalysis Today* 2018, 302, 233-241.

JEGANNATHAN, K. R.; JUN-YEE, L.; CHAN, E. S.; RAVINDRA, P. Production of biodiesel from palm oil using liquid core lipase encapsulated in k-carrageenan. *Fuel* **2010**, 89, 2272-2277.

KUMAR, G. Ultrasonic-assisted reactive-extraction is a fast and easy method for biodiesel production from Jatropha curcas oilseeds. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, 37, 634-639.

PÉREZ, W. A.; ECHEVERRI, D. A.; RIOS, L. A. Síntesis y Caracterización de Catalizadores tipo Hidrotalcita Dopados com Fe^{3+} para la Producción de Monoglicéridos y Diglicéridos de Aceite de Soya. *Información Tecnológica* 2015, 26, 2, 79-88.

Estudo do potencial da torta de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) como fertilizante para o cultivo de orquídea

Roberto Ananias Ribeiro (IFNMG, Campus Salinas, anan380@hotmail.com), Maria Flávia Rodrigues Starling (UFMG, flapth@hotmail.com), Luiza Augusta Rosa Rossi Barbosa (UNIMONTES, luiza.rossi@unmontes.br)

Palavras Chave: *Jatropha curcas, fertilizante, orquidea.*

1 - Introdução

A planta do pinhão-manso é uma oleaginosa promissora como matéria-prima para a obtenção de óleo destinado à produção de biodiesel (Kumar et al., 2008). A torta é o produto da extração do óleo da semente, podendo ser usada como biofertilizante, biogás, material combustível e fonte de proteína.

A planta e a semente apresentam em sua constituição substâncias tóxicas como a curcina e os ésteres de forbol (Lopes, 2009). Também apresenta agentes alergênicos e antinutricionais (LAVIOLA et al, 2010). Por outro lado, a torta depois de detoxicada é considerada boa fonte de alimentação animal, pois apresenta alto valor nutricional.

A presença de quantidades consideráveis de nitrogênio, fósforo e potássio em comparação com fertilizantes orgânicos como esterco bovino torna a torta de pinhão-manso muito atrativa para o seu uso como biofertilizante também (Kumar et al., 2008). Foi verificado o potencial da torta de pinhão-manso como fertilizante no cultivo de tomate (Lycopercicum esculatum) (Chaturvedi et al., 2012). A aplicação de 3% em massa de material da compostagem de torta e solo em plantas com 60 dias de transplante conduziu ao aumento de nutrientes como sólidos solúveis totais, açúcares redutores, vitamina C, proteínas e ainda melhor rendimento na produção de frutos. Em outro trabalho, também foi demonstrada a eficiência da torta no cultivo de couve chinesa, tomate e batata doce (Srinophakun, 2012). Além disso, foi comprovada a inexistência de resíduos de ésteres de forbois nas partes das plantas e no solo, garantindo sua uitlização como uma prática segura para o consumidor e para meio ambiente.

A nutrição de plantas ornamentais é um fator importante para a obtenção de mudas e flores de qualidade. De modo geral, estudos sobre a nutrição de orquídeas são escassos, apresentando um amplo campo para novas pesquisas. Sendo assim, o principal objetivo desse trabalho é avaliar a utilização da torta de pinhão-manso como suplemento para o crescimento da orquídea *Blc Yamanashi*.

2 - Material e Métodos

As sementes de pinhão-manso foram adquiridas na empresa Biojan NNE Minas Agroindústria Ltda, da cidade de Janaúba/MG. A torta foi obtida após a extração a quente do óleo, numa prensa elétrica. Além da torta, outros fertilizantes foram estudados: um adubo orgânico e dois sintéticos, nitrato de cálcio e o adubo comercial específico para orquídeas. O adubo orgânico é constituído de torta de mamona, cinzas, farelo de osso e fezes de galinha (Paiva et al. 2009. O nitrato de cálcio e o adubo comercial foram utilizados da mesma forma que são comercializados.

A análise de nitrogênio foi realizada pelo método microKejldhal (Silva et al., 2006) e o fósforo e o potássio determinados por espectrofotometira no visível e fotometria de chama, respectivamente (Martins et al., 2007).

Os vasos contendo as plantas (orquídea *Blc. Amy Wakasagi Yamanashi*) foram distribuídos em blocos com cinco repetições, sendo preparadas 12 composições de misturas dos fertilizantes (Rodrigues, 2005), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Adubos minerais e orgânicos e suas combinações e doses utilizadas

Composição dos fertilizantes e suas misturas	Dosagem
T1-Testemunha	0
T2-NT	25 mL.vaso^{-1}
T3-AC$^{(1)}$	25 mL.vaso^{-1}
T4-NT + AC$^{(2)}$	25 mL.vaso^{-1}
T5-AO	8g.vaso^{-1}
T6-AO + NT	8 g.vaso^{-1} + 25 mL.vaso^{-1}
T7-AO + AC	8g.vaso^{-1} + 25 mL.vaso^{-1}
T8-AO + NT + AC	8g.vaso^{-1} + 25mL.vaso^{-1}
T9-PM	8g.vaso^{-1}
T10-PM + NT	8g.vaso^{-1} + 25 mL.vaso^{-1}
T11-PM + AC	8g.vaso^{-1} + 25 mL.vaso^{-1}
T12-PM + NT + AC	8g.vaso^{-1} + 25 mL.vaso^{-1}

NT- nitrato de cálcio, AC- adubo comercial, AO- adubo orgânico, PM- torta de pinhão-manso; $^{(1)}$ NPK 30-10-20 + micronutrientes. $^{(2)}$ Para os fertilizantes minerais foi preparada uma solução com 1 g.L^{-1} e no caso da aplicação concomitante de dois fertilizantes minerais, foi utilizado 0,5 g.L^{-1} de cada um. T= tratamentos.

Para a avaliação do desenvolvimento das orquídeas, foram feitas medidas do número de folhas, calculando-se a média da quantidade de folhas por vaso e, para as unidades de parte aérea, foi medida a maior folha do vaso e feita a média destas por tratamento. As medidas foram realizadas antes da primeira aplicação dos adubos e após nove meses de aplicação das composições.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados da análise química dos fertilizantes usados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química dos fertilizantes

Adubos	N/ g Kg^{-1}	P/ g Kg^{-1}	K/ g Kg^{-1}
AO	29,3 ± 0,7	36,81 ± 0,43	2,00 ± 0,05
PM	38,5 ± 0,4	5,60 ± 0,23	2,54 ± 0,10
AC	250,9 ± 8,7	39,41 ± 6,56	18,2 ± 1,1
NT	146,4	-	-

Foi verificada uma diferença dos teores de macronutrientes da torta de pinhão-manso encontrados na literatura (Potes *et al*, 2011) em relação aos valores obtidos. Tal diferença é maior para os valores de potássio, onde, na literature, o valor é de 16,2 $g.Kg^{-1}$. Esses resultados podem estar associados a fatores como o tipo de extração do óleo para obtenção da torta, o local de cultivo da oleaginosa, o fator genótipo e as condições edafoclimáticas.

A Figura 1 mostra o resultado da média do número de folhas contado para cada planta das cinco repetições.

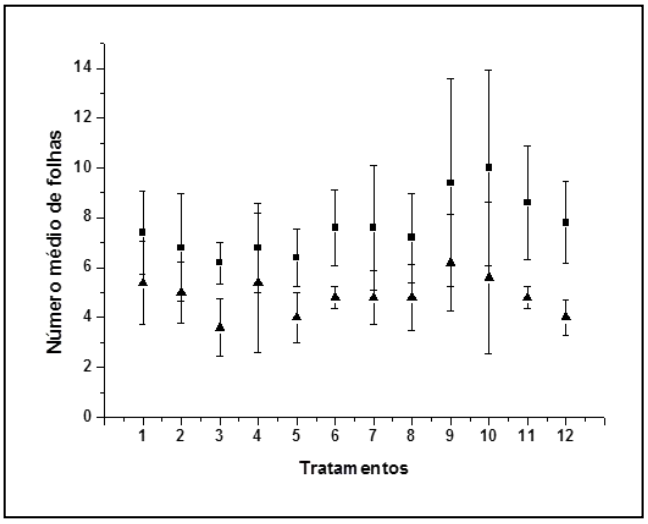


Figura 1. Variação do número médio de folhas por tratamento. ▲- medidas iniciais, ■- medidas finais.

Foi revelado pelo teste ANOVA que as médias do número de folhas são significativamente diferentes, no nível de 0,05 de significância. Os valores dos parâmetros F e p foram 3,64397 e 0,00000, respectivamente. Foi verificado pelo teste Tukey que não existe diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade entre as médias para quaisquer tratamentos. As médias comparadas por esse teste foram aquelas referentes somente aos estados iniciais e finais de um mesmo tratamento. A Figura 2 apresenta as amostras das orquídeas usadas nos experimentos.

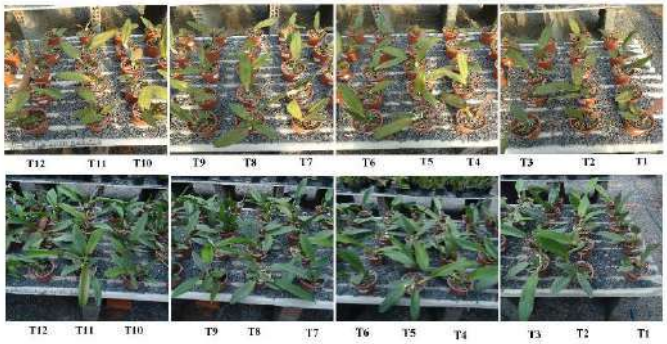


Figura 2. Visão geral das orquídeas submetidas aos 12 tratamentos. Na parte superior, estão as plantas no início e, na parte inferior, no final (após 9 meses de cultivo).

Foi observado um aumento do número de folhas em todos os tratamentos. Porém houve uma maior diferença nos tratamentos 9 (com média de 6,2 para o primeiro mês e 9,4 para o último mês) e 10 (com 5,6 no primeiro mês e 10 no último mês), em que foram utilizados, respectivamente, a torta de pinhão-manso e a torta de pinhão-manso com o adubo foliar nitrato de cálcio.

4 – Conclusões

A torta de pinhão-manso apresenta uma composição química satisfatória que a torna com potencial para aplicação como fertilizante para o cultivo da orquídea *Blc Yamanashi*.

5 – Agradecimentos

FAPEMIG, UNIMONTES e IFNMG.

6 - Bibliografia

CHATURVEDI, S.; KUMAR, A. Bio-diesel waste as tailored organic fertilizer for improving yields and nutritive values of *Lycopercicum esculatum* (tomato) crop. Journal of Soil Science and Plant Nutrition **2012**, 12, 801- 810.

KUMAR, A.; SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop in uses (Jatropha curcas L.): A review. *Industrial Crops and Products* **2008**, 28, 1-10.

LAVIOLA, B. G.; MENDONÇA, S; RIBEIRO, J. A. de A. Caracterização de Acessos de Pinhão-Manso quanto a Toxidez**.** In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa - PB, 2010, p.1617-1622.

LOPES, E. P. Efeito de tortas de algodão, mamona e pinhão-manso na biologia de *Fusarium oxysporum f. sp. cubense* e no desenvolvimento de bananeira "Prata-anã". Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal no Semiárido) Universidade Estadual de Montes Claros. Janaúba – MG, 2009, 56p.

MARTINS, A. P. L.; REISSMANN, C. B. Material vegetal e as rotinas laboratoriais nos procedimentos químico-analíticos. *Scientia Agraria* **2007**, 8, 1-17.

PAIVA, H.N.; PAIVA, P.C.P. Orquídea: como cultivar. In: Rossi-Barbosa *et al*. Cultivo de Orquídeas: Noções Básicas. Caderno de Ciências Agrárias. Montes Claros, Instituto de Ciências Agrárias da UFMG, v.1, nº 25, 2009. 33-49.

POTES, M. da L. *et al*. Caracterização química da torta de pinhão-manso de acessos cultivados na embrapa clima temperado. II Congresso Brasileiro de Pesquisas de Pinhão-manso**,** Brasília, 2011.

RODRIGUES, D. T. Nutrição e fertilização de orquídeas *in vitro* e em vasos. 2005. 102 f. Tese (Programa de pós-graduação em solos e nutrição de plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. Análise de Alimentos Métodos Químicos e Biológicos. 3. ed. Viçosa: UFV, 2006. 235 p.

SRINOPHAKUN, P. Prospect of deoiled Jatropha curcas seedcake as fertilizer for vegetables crops – a case study. *Journal of Agricultural Science* **2012**, 4, 211-226.

Obtenção do solketal através da reação de cetalização do glicerol utilizando catalisadores à base de nióbio suportados em argilominerais.

Débora Luísa Rosendo Tomé de Miranda (NPE – LACOM/ Universidade Federal da Paraíba, deborarosendo@hotmail.com), Claudio Gabriel Lima Junior (LASOM/ Universidade Federal da Paraíba, claudio@quimica.ufpb.br), Iêda Maria Garcia dos Santos (NPE – LACOM/ Universidade Federal da Paraíba, ieda@quimica.ufpb.br), Ana Paula de Melo Alves (NPE – LACOM/ Universidade Federal da Paraíba, anachemistry@hotmail.com).

Palavras Chave: *glicerol, cetalização, solketal.*

1 - Introdução

Devido a grande emissão de poluentes provenientes do uso de combustíveis fósseis, ligados a fatores socioeconômicos, políticos e principalmente ambientais, têm despertado interesse na utilização de insumos renováveis que substituam ao menos parcialmente o uso de tais combustíveis. O biodiesel surge como uma alternativa renovável, contribuindo na redução da emissão de gases como CO_2, CO, SO_x e outros hidrocarbonetos tóxicos (CASTRO, 2017). Porém, o aumento na produção do biodiesel ocasiona um excesso de glicerol no mercado, uma vez que o mesmo corresponde a 10% do valor do biodiesel produzido (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011; PEITER et al., 2016).

Nesse cenário, diferentes tipos de catalisadores podem ser utilizados com o objetivo de promover reações catalíticas de conversão do glicerol a fim de obter produtos de alto valor agregado, entre eles o solketal, um aditivo que eleva a octanagem, diminui a formação de goma no motor, ao ser adicionado ao biodiesel, o solketal promove a diminuição na viscosidade e redução do ponto de congelamento (CASTRO, 2017; CLIMENT; CORMA; VELTY, 2004; MONBALIU et al., 2011; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; RUIZ et al., 2010; SIVAIAH et al., 2012). A literatura apresenta bons resultados no uso de catalisadores de nióbio (CASTRO, 2017).

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar catalisadores à base de nióbio, tendo como suporte argilominerais com características anfifílicas, que poderá minimizar um problema encontrado na reação de cetalização, que é a formação de água no meio reacional, que por ventura prejudica a formação do solketal na reação.

2 - Material e Métodos

Para avaliar a atividade catalítica dos materiais, na reação de cetalização para obtenção do solketal, foram realizados testes utilizando uma proporção 1:10 glicerol:acetona, a 65°C, sob agitação em banho térmico acoplado a um sistema de refluxo, e 200 mg de catalisador, obtidos de acordo com GUEDES (2019).

Nesse sistema não foi utilizado nenhum solvente para retirada da água e nem o dean-stark, uma equipamento usado para retirar a água produzida no meio reacional, usado nas reações clássicas de cetalização, uma vez que nossos catalisadores são anfifílicos, o que permite com que ele reaja tanto com a parte polar quanto com a parte apolar. Posteriormente, o produto reacional foi purificado e isolado e realizados testes CCD (Cromatografia de Camada Delgada) comparando o produto isolado ao solketal comercial. Em seguida, as amostras foram analisadas por FTIR (Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier).

3 - Resultados e Discussão

Os testes de cetalização foram realizados com os catalisadores C0, C1 e C2. Após o processo de isolamento do produto desejado foram realizadas imediatamente as análises por CCD comparando o produto obtido da reação com o catalisador com o solketal padrão. Para o teste realizado com o catalisador C1, os padrões de referência não coincidiram totalmente, um indicativo que o produto desejado possivelmente não foi obtido, ou ainda, que se foi obtido não foi o único produto. Já para os testes de CCD feitos comparando os produtos isolados das reações usando os catalisadores C0 e C2 os padrões de referência coincidiram com o do solketal comercial, um forte indicativo que o produto desejado foi obtido. Também foram calculados os percentuais de rendimentos do produto isolado obtido em cada uma das reações, os valores estão apresentados na Tabela 1.

Catalizador	Rendimento (%)
C0	92,54%
C1	8,62%
C2	86,13%

Tabela 1. Rendimento percentual do produto isolado das reações de cetalização.

Para confirmar a formação do solketal foram feitas análises de FTIR, os resultados estão apresentados na Figura 1.

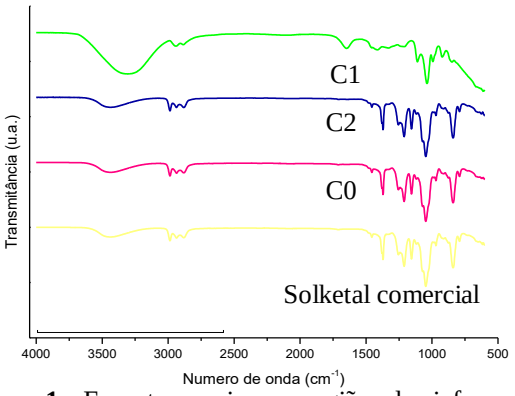


Figura 1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR dos produtos reacionais e do solketal comercial.

O espectro na região do infravermelho para o (2 etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (solketal) apresenta uma banda na região de 3436 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Bandas na região de 2987, 2978 e 2936 e 2882 cm^{-1} tem suas atribuições referentes ao estiramento da ligação C-H com hibridização sp^3(JULIO, 2015). Segundo PAVIA et al. (2015), os cetais apresentam em torno de 4 ou 5 bandas na região de aproximadamente 1200 a 1020 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento da ligação C-O-C de cetal, o que está de acordo com as bandas observadas acima para o produto de cetalização do glicerol com a acetona utilizando os catalisadores C0 e C2. Os resultados do FTIR corroboram com os resultados da CCD. Com base nos resultados apresentados podemos inferir que quando utilizados os catalizadores C0 e C2 na reação de cetalização, não só obtivemos o solketal, comprovado via as técnicas de CCD e FTIR, bem como foram obtidos bons rendimentos do produto, sendo 92,54% e 86,13% para os catalisadores respectivamente. Vale salientar que os dois catalisadores utilizados nessas reações além de sua atividade catalítica atuaram também como aprisionadores naturais da água formada, uma vez que mesmo sem a retirada da mesma do meio reacional o produto foi formado com excelentes rendimentos. Já o produto formado da reação com o catalizador C1, não apresenta as bandas características do solketal.

4 – Conclusões

O teste de cetalização mostrou que os melhores resultados foram para os catalisadores C0 e C2, que atuaram também como aprisionadores de água, favorecendo a formação do solketal.

Os resultados obtidos para a reação de cetalização indicam que esses catalisadores também poderão ser utilizados em diversas reações orgânicas em que um catalisador ácido seja necessário, como reações de acetalização, esterificação, transesterificação, entre outras, e pelo seu caráter anfifílico também minimizaria os problemas que essas reações orgânicas clássicas tem devido a formação de água no meio reacional.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão (NPE-LACOM), LASOM – UFPB, CNPq, Capes, FAPESQ e Finep.

6 - Bibliografia

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Quimica Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

CASTRO, T. E. DE S. **Catalisadores de nióbio com propriedade anfifílica empregados no estudo de transformação de biomassa**. Tese (Doutorado em Ciências - Química) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2017.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; VELTY, A. Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: The benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, n. 2, p. 155–161, 2004.

GUEDES, A.P.M.A., MIRANDA, D.L.R.T; JÚNIOR, C.G.L.; RIBEIRO, D.M. Catalisadores anfifílicos baseados em compostos de nióbio suportados em materiais lamelares e aplicação como catalisadores ácidos. Depositante: Universidade Federal da Paraíba. BR 10 2019 018439 6. Depósito em: 05 de setembro de 2019.

JULIO, A. A. **Reações de cetalização do glicerol e de ferro em reações de oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2015.

MONBALIU, J. C. M. et al. Effective production of the biodiesel additive STBE by a continuous flow process. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9304–9307, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G., KRIZ, G., VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. 2ª ed. Cengage Learning; Tradução da 5ª Edição Norte-Americana, 2015.

PEITER, G. C. et al. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519–537, 2016.

RUIZ, V. R. et al. Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol-water mixtures through formation of cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 351–357, 2010.

SIVAIAH, M. V. et al. Recent developments in acid and base-catalyzed etherication of glycerol to polyglycerols. **Catalysis Today**, v. 198, p. 305–313, 2012.

Avaliação da modelagem de um biorreator real utilizado para obtenção de etanol a partir de glicerol bruto

Amanara Souza de Freitas (Universidade Federal da Paraíba - UFPB, amanarafreitas@gmail.com), Daniel Arnóbio Dantas da Silva (UFPB, daniel.arnobio1@gmail.com), José Eduardo da Silva Castro (UFPB,eduardocastro2017@gmail.com), Andrea Lopes de Oliveira Ferreira (UFPB, andreaferreira@ct.ufpb.br), Giovanilton Ferreira da Silva (UFPB, giovanilton@ct.ufpb.br).

Palavras Chave: *Modelagem de processos, Biorreator, Glicerol bruto, etanol.*

1 - Introdução

O crescimento populacional e industrial tem demandado um aumento no consumo de energia, principalmente, daquelas associadas aos combustíveis de origem fóssil. Entretanto, esses combustíveis além de não serem renováveis, acarretam danos ao meio ambiente, como a alta taxa de emissão de gases. Dessa forma, os biocombustíveis têm se tornado uma alternativa atraente para resolução deste problema. O Brasil é pioneiro no uso de fontes renováveis e dispõe de uma posição única no mundo, com diversas opções para ampliar a produção e o uso de energias limpas (FGV, 2018). E o etanol é o atual protagonista do mercado, podendo ser usado como combustível em sua forma pura ou misturado à gasolina, como também fazer parte de biocombustíveis e, no Brasil, é amplamente utilizado nos motores automobilísticos à combustão (CARVALHO, 2013). Nas últimas quatro décadas, o país se tornou o segundo maior produtor de etanol do mundo através da adoção de estratégias de expansão de produção a partir da cana-de-açúcar (SILVA, 2017), entretanto, este crescimento não será o suficiente para atender as futuras projeções do mercado, havendo a necessidade de implementação de outras matérias-primas e tecnologias de fabricação.

A principal rota para a produção do biodiesel é a reação de transesterificação, que tem como coproduto o 1,2,3-propanotriol, ou glicerol. Este resíduo tem gerado grande problema na indústria do biodiesel, visto que a cada 10 kg de biocombustível produzido é gerado 1 kg de glicerol bruto (GONZÁLEZ-PAJUELO Et al., 2004). Desde 2017, a produção de biodiesel tem sido superior a 25 milhões de m^3 por ano, em decorrência disso aumentou a disponibilidade do glicerol, fazendo com que seu preço caísse (ANP, 2019). Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção.

Pesquisas recentes já mostram a possibilidade de produzir etanol através da fermentação do glicerol bruto, em escala laboratorial. Mendes (2010) conseguiu produzir etanol através de fermentação com a bactéria *Klebsiella pneumoniae* 396 (ATCC 29665), usando o resíduo como fonte de carbono. Silva (2010) também obteve resultados promissores de conversão usando a bactéria *Escherichia Coli* 224 (ATCC 25922).

Diante disso, para compreender o comportamento de um reator real usado na produção de etanol por meio fermentativo, é necessária a construção de um modelo matemático que permita a projeção de produção em tamanho de escala real. Desta maneira, o objetivo principal deste trabalho é avaliar a metodologia de modelagem para um biorreator usado para produção real de etanol a partir do glicerol bruto, por meio fermentativo, usando diferentes microrganismos.

2 - Material e Métodos

Para a modelagem do problema, foi considerado que o biorreator se trata de um reator de mistura (Continuous Stirred-Tank Reactor – CSTR) não ideal. Segundo Fogler (2009), um CSTR real pode ser modelado através da combinação de um CSTR ideal de volume V_s, de uma zona morta de volume V_d e de um desvio com vazão volumétrica V_b. A Figura 1, mostra a comparação entre o reator real e o sistema a ser considerado no modelo.

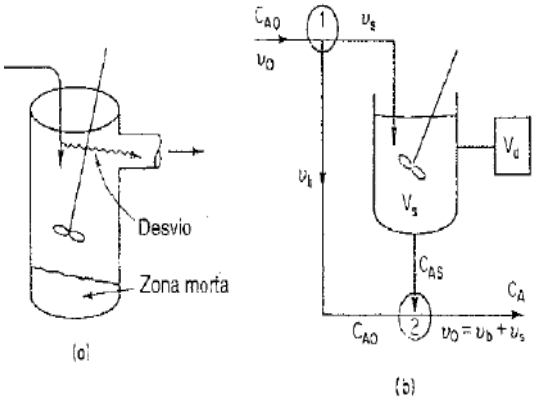


Figura 1: (a) Reator real, (b) Sistema modelo.
Fonte: Fogler, 2009.

O sistema usado no modelo assume que a corrente de desvio (bypasss) e a corrente do efluente do volume de reação são misturados no ponto 2. Logo, haverá uma fração da corrente de alimentação do biorreator que é desviada e misturada a corrente de saída. Além disso, considera-se a presença de uma zona de estagnação, ou zona de volume morto, onde parte do fluido não sofre nenhum tipo de mistura. As equações de balanço de massa que serão usadas no modelo são expressadas abaixo:

$$\upsilon_S = (1-\beta).\upsilon_0$$

$$\upsilon_b = \beta.\upsilon_0$$

$$\upsilon_s = \alpha.\upsilon_0$$

$$V_s = (1-\alpha).V$$

$$C_{TG} = \frac{\upsilon_0 - \upsilon_s}{\upsilon_0}.C_{TG0} + \frac{\upsilon_S}{\upsilon_0}.C_{TGS}$$

Onde, α representa a fração do volume total (V) ocupada pela região não estagnada, e β representa a fração da vazão que sofre desvio. Desta maneira, ao determinar estes parâmetros pode-se prever prontamente a concentração de saída e consequentemente, a conversão do reator.

Considerou-se a taxa de diluição (D) no biorreator como a razão entre o volume total e a corrente de alimentação. Xiu et al. (2004) demonstrou as equações que governam balanço de massa da fermentação, utilizando a bactéria *Klebsiella pneumoniae*, que ocorre no biorreator real para produtos, substrato e biomassa, que são apresentadas nas equações a seguir:

$$\frac{dC_b}{dt} = C_b(\mu - D)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = D(C_{S0} - C_S) - C_b.\varsigma_S$$

$$\frac{dC_{Pd}}{dt} = D.C_{Pd} + C_b.\mathrm{X}_{Pd}$$

$$\frac{dC_{Ac}}{dt} = -D.C_{Ac} + C_b.\mathrm{X}_{Ac}$$

$$\frac{dC_{Et}}{dt} = -D.C_{Et} + C_b.\mathrm{X}_{Et}$$

Em que, μ é taxa de crescimento de biomassa, ς_S é taxa especifica de consumo de substrato e X_{Pd}, X_{Ac} e X_{Et} são as taxas de formação de produtos, 1,3-propanodiol, ácido acético e etanol, respectivamente: e são expressas pelas equações abaixo, segundo Xiu et al. (2004).

$$\mu = \mu_m\left(\frac{C_s}{K_s + C_s}\right)\left(1 - \frac{C_s}{C_S^*}\right)\left(1 - \frac{C_{Pd}}{C_{Pd}^*}\right)\left(1 - \frac{C_{Ac}}{C_{Ac}^*}\right)\left(1 - \frac{C_{Et}}{C_{Et}^*}\right)$$

$$\varsigma = m_S + \frac{\mu}{\gamma_S^m} + \Delta\eta_S^m\left(\frac{C_s}{K_S^* + C_s}\right)$$

$$\mathrm{X}_{Pd} = m_{Pd} + \mu\gamma_{Pd}^m + \Delta\eta_{Pd}^*\left(\frac{C_s}{K_{Pd}^* + C_s}\right)$$

$$\mathrm{X}_{Ac} = m_{Ac} + \mu\gamma_{Ac}^m + \Delta\eta_{Ac}^*\left(\frac{C_s}{K_{Ac}^* + C_s}\right)$$

$$\mathrm{X}_{Et} = \varsigma.\gamma_{Et}^m$$

$$\gamma_{Et}^m = \frac{b_1}{(C_1 + D.C_s)} + \frac{b_2}{(C_2 + D.C_s)}$$

Este tipo de modelo leva a resolução de um sistema de EDO's não lineares com valores definidos nos contornos (entrada e saída do reator, com base nos dados experimentais). Devido a não linearidade das equações e sua complexidade, é necessária uma resolução numérica desse sistema. Esta solução será feita usando o software SCILAB, através de um método de resolução de equações não lineares.

3 - Resultados e Discussão

Espera-se que ao longo desta pesquisa sejam obtidos os modelos cinéticos para produção de etanol a partir de glicerol bruto por meio fermentativo utilizando os microrganismos: *Klebsiella pneumoniae* 396 (ATCC 29665) e *Escherichia Coli* 224 (ATCC 25922), e a realização da determinação dos parâmetros cinéticos dos modelos. O ajuste matemático dos dados experimentais permitirá que estes modelos sirvam de base para a determinação da velocidade global de produção de etanol no biorreator e análise do seu comportamento de acordo com as variáveis estudadas. A obtenção destes modelos permitirá publicações em revistas e eventos no meio científico. De posse do modelo, na segunda fase espera-se realizar a modelagem do biorreator real para produção de etanol a partir de glicerol bruto.

De posse destes modelos, pode-se então determinar os principais parâmetros associados à produção do biocombustível, como volume de reator, conversão, comportamento da concentração de etanol ao longo do reator, tempo de residência, entre outros.

4 – Conclusões

Através do exposto, concluiu-se que utilizando os métodos numéricos de resolução de equações não lineares, é possível modelar o comportamento de um biorreator.

5 – Agradecimentos

UFPB, PPGEQ-UFPB, CNPq, Capes.

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Biocombustíveis. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em < http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acesso em: 28 de Agosto de 2019.

CARVALHO, L. C. Cana-de-açúcar e álcool combustível: histórico, sustentabilidade e segurança energética. Universidade Estadual "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Botucatu, 2013.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas / H. Scott Fogler; tradução: Verônica Calado, Evaristo C, Biscaia Jr; revisão técnica Frederico W. Tavares. – 4ed.- Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MENDES, J. S. Produção de Etanol a partir da Fermentação de glicerol bruto usando Klebsiella Pneumoniae. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal do Ceará, UFC. Ceará. 2010.

SILVA, J. S. Processo fermentativo para produção de etanol utilizando glicerol bruto como substrato. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal do Ceará, UFC. Ceará. 2010.

SILVA, M.R. Mandatos de biocombustíveis e crescimento da demanda mundial de etanol: Efeitos sobre a economia brasileira. 85f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora. 2017.

XIU, Z. L.; SONG, B. H.; WANG, Z. T.; SUN, L. H. FENG, E. M.; ZENG, A. P. Optimimization of dissimilation of glycerol to 1,3-propanediol by Klebsiella pneumoniae in one and two-stage anaerobic cultures. Biochemical Engineering Journal. V 19, p 198-197, 2004.

Modification on ricinoleic acid towards new biolubricants

Melissa Heinen (UFRGS, Instituto de Química, melissaheinen@yahoo.com.br), Elizeo A. Lissner (UFRGS, Instituto de Química ,elizeo.lissner@ufrgs.br) Telma Schanz (Universität Tübingen, telma.schanz@uni-tuebingen.de), Martin Maier (Universität Tübingen,martin.e.maier@uni-tuebingen.de), Nágila M.P.S. Ricardo (UFC, nagilaricardo@gmail.com), Cesar Liberato Petzhold (UFRGS, Instituto de Química, petzhold@iq.ufrgs.br)

Palavras Chave: Biolubricants, castor oil , transesterification.

1 - Introduction

In last years the use of lubricants derived from vegetable oils is in great development, due to the increasing environmental concern and to the major attention paid to renewable resources since petrochemical sources are limited (Bondioli et al, 2003; Petran et al, 2008).

Plant-based oils showed great potential to replace conventional mineral oils for use in lubricant production since they are structurally similar to the long chain hydrocarbons in mineral oils, renewable, non-toxic, economic and environmental friendly (Heikal et al, 2017).

Vegetable oil-based lubricants generally exhibit high lubricity, high viscosity index (VI), high flash point, and low evaporative losses. Both boundary and hydrodynamic lubrications can be obtained from biolubricants due to their long fatty acid chains and the presence of polar groups in the structure of vegetable oil. Vegetable oil can both be edible and nonedible such as jatropha, neem, rice bran, rapeseed, castor, linseed, palm, sunflower, coconut, soybean, olive, and canola (Mobarak et al, 2014).

Castor oil is comprised almost entirely (ca. 90%) of triglycerides of ricinoleic acid (12-hydroxy-*cis*-octadec-9-enoic acid) in which the presence of a hydroxyl group at C-12 imparts several unique chemical and physical properties (Meneghetti et al, 2006). The pairs of non-bonding electrons of the oxygen atoms from the ester and the hydroxyl groups confer good adhesion to metal surfaces by physical bonding and provide better boundary lubricity (Silva et al , 2013). However, due to the presence of hydrogens in the beta position of glycerol backbone in triglycerides, they are thermally sensitive, undergoing elimination at high temperatures, and are not appropriate for many lubricant purposes that require heat resistance (Cavalcante et al, 2014).

One of the ways found to overcome this instability in castor oil was to modificate his chemical structure by transesterification, epoxidation and, ring opening reactions.

2 - Material and Methods

Castor oil was supplied by Farmaquímica S.A. The chemicals reagents were of analytical grade. The solvents were distilled prior to use.

The castor oil transesterification reactions were performed according Meneghetti et. al, 2006. The methyl ricinoleate obtained was analyzed by NMR and titration by the acid index method to evaluate the conversion of castor oil to MR (methyl ricinoleate).

The epoxidation reactions were carried out using different methodologies: a) *in situ* performic acid method following Nicolau et al, 2009 and Campanella et al., 2008; b) using tert-butyl hydroperoxide (t-BuOOH) and Bis (acetylacetonate)-oxovanadium (IV***)***, according Maier et al, 2017; c) using 3-chloroperbenzoic acid (mCPBA); d) using preformed peracetic acid as described by Gerbase et. al , 2002.

The ring opening reactions of epoxidized methyl ricinoleate were performed with phosphorus compounds such as dimethyl [$(CH_3O)_2P(O)H$] and triethyl [$(C_2H_5O)_3P$] phosphite. These reactions procedures were adapted from Sobhani et al, 2009.

The products were characterized by NMR spectroscopy, SEC, viscosity index, DSC and TGA under oxidative atmosphere.

3 - Results and Discussion

Transesterification reactions of castor oil with methanol showed a high conversion (> 96%) when was used a large excess of methanol and this product was used for the epoxidation reactions.

The epoxidation using the *in situ* performic acid methodology showed in 2 h conversion, epoxide and selectivity values higher than 80%, however for long reaction times (5h) the epoxide ring opened completely due to the excess of formic acid and hydrogen peroxide. In 3h and using the half-molar ratio of the acid and peroxide is possible to obtain high conversion and good percentages of epoxides and selectivity (around 90%).

In the epoxidation reactions using $VO(acac)_2$ was obtained the highest values of conversion, epoxides and selectivity as showed in table 1.

Table 1. Epoxidation conditions of methyl ricinoleate.

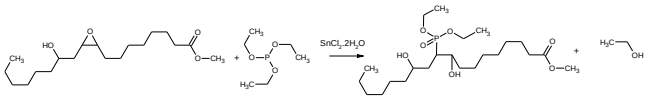
Reaction	tBuOOH/double bond/ $VO(acac)_2$	Double bond/ mCPBA	t (h)	Conv (%)	Epoxy (%)
EPR9	1.5:1:0.02	-	24	94	85
EPR10	-	1:1.2	17	99	92
EPR19	-	1:1.2	6	98	97

NMR confirmed the molecular structure from epoxidized methyl ricinoleate. In relation to methyl ricinoleate, the significant changes on the protons signals in the spectrum are the disappearance of the signal attributed to vinyl protons at 5.1-5.4 ppm, the signal of methinic hydrogen from the hydroxyl group (C**H**(OH)) shifted from 3.59 to 3.88 ppm and finally the appearance of methinic hydrogens from the epoxide ring (C**H**(O)C**H**) between 2.9-3.1 ppm.

Epoxidation reactions performed with *m*CPBA also gave high values of conversion, epoxides and selectivity as presented in table 1 for EPR10 and 9. In the ^{1}H NMR spectrum is verified an overlayered multiplet signal in 3.82 ppm from the methinic hydrogen (C**H**(OH)).

Considering these good results, an upscale reaction was performed and sodium bicarbonate was used in the reaction to avoid the ring opening reaction. The ^{1}H NMR spectrum confirmed the structure and the attribution are the same as described above.

Ring opening reactions of epoxidized methyl ricinoleate were performed with phosphorus compounds such as diethyl and triethyl phosphite, as shown in Table 2 and Scheme 1.



Scheme 1: Ring opening reactions of epoxidized methyl ricinoleate with triethyl phosphite.

Table 2. Reaction conditions of ring opening of epoxidized methyl ricinoleate.

Reactions	epoxMR (g)	MRepox/ Phosphite Molar ratio	Reactional condition		Conv. (%)
			t(h)	T(°C)	
OPR1	1.27	1:1	26	100	100
OPR2	9.8	1:1	23	100	100

epoxMR = epoxidized methyl ricinoleate

Both reactions were performed in bulk, and the complete ring opening of the epoxide was confirmed by the disappearance of the epoxide methinic hydrogens at about 3 ppm in ^{1}H-NMR spectrum. (Figure 1).

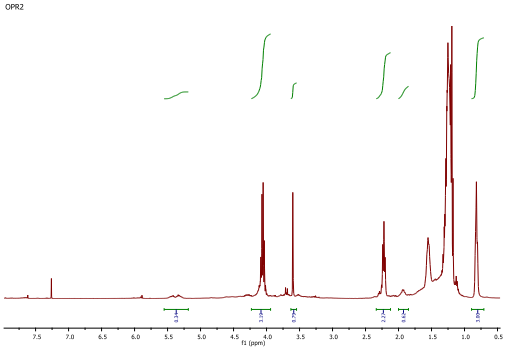


Figure 1. ^{1}H NMR spectrum of phosphonated methyl ricinoleate (OPR2).

For application as lubricants were determined the viscosity index (VI), oxidative stability by TGA and the crystallization temperature by DSC, as showed in Table 3.

Table 3 – Physico-chemical properties of biolubricants

Type	Viscosity (40ºC) CSt	Viscosity (100ºC) CSt	VI	T_{mx} (ºC)	Tc (ºC)
EPR	31.9	5.6	114	332	-51
OPR	147.6	18.1	136	313	-23

Both products showed a VI higher than 100, thermal stability higher 300ºC and crystallization temperature lower than -20ºC showing potential application as feedstock oil for biolubricants.

4 – Conclusion

From all different epoxidation reactions, the highest values of conversion, epoxide and selectivity were obtained for the methodologies using $VO(acac)_2$ and *m*CPBA. It was possible to open completely the oxirane ring with the phosphorus compounds introducing phosphonate groups in the product and improving their physico-chemical properties related to application as feed stock oil for biolubricants.

5 – Acknowledgments

CAPES/PROBRAL, CNPq, UFRGS and Univeristy Tübingen.

6 - References

BONDIOLI, P,; DELLA BELLA, L.; MANGLAVITI, A.; Synthesis of biolubricants with high viscosity and high oxidation stability. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, **2003**, 10, 150-154.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C.; BALTANÁS, M.A.; High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*. *Chem Eng J*. **2008**, 144, 466-475.

CAVALCANTE, I.M.; ROCHA, N.R.C.; MAIER, M.E.; LIMA, A.P.D.; NETO, D.M.A.; BRITO, D.H.A.; PETZHOLD, C.L.; SCHANZ, M.T.G.F.; RICARDO, N.M.P.S.; Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. *Industrial Crops and Products*, **2014**, 62, 453–459.

GERBASE, A.E.; GREGÓRIO, J.R.; MARTINELLI, M.; BRASIL, M.C.; MENDES, A.N.F.; Epoxidation of Soybean Oil by the Methyltrioxorhenium-CH_2Cl_2/H_2O_2 Catalytic Biphasic System. *JAOCS*, **2002**, 79, 179-181.

HEIKAL, E.K.; ELMELAWY, M.S.; KHALIL, S.A.; ELBASUNY, N.M.; Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. *Egyptian Journal of Petroleum*, **2017**, 26, 53–59.

MAIER, M.M.; RENGARASU, R.; Total Synthesis of Lingzhiol and its Analogues through the Wittig Reaction of an Oxocyclopentane Carboxylate. *Asian J. Org. Chem*. **2017**, 6, 108 – 117.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; SILVA, L.L.; SERRA, T.M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L.G.; Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy & Fuels*, **2006,** *20*, 2262-2265.

MOBARAK, H.M.; MOHAMAD, E.N.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; AL MAHMUD, K.A.H.; HABIBULLAH, M.; ASHRAFUL, A.M.; The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, **2014**, 33, 34–43.

NICOLAU, A.; Polímeros obtidos a partir do Ácido Oleico: Obtenção e Caracterização Físico-Química no Estado Sólido e em Solução. UFRGS; **2009**.

PETRAN, J.; PEDIŠIC, L.; ORLOVIC, M.; PODOLSKI, Š.; BRADAC, V.; Biolubricants from Natural waste Oils and Fats. *Goriva i maziva*, **2008**, 47, 463-478.

SILVA, J.A.C; HABERT, A.C.; FREIRE, D.M.G.; A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters. *Lubrication Science*, **2013**, 25, 53–61.

SOBHANI, S.; VAFAEE, A.; Efficient one-pot synthesis of β-hydroxyphosphonates: regioselective nucleophilic ring opening reaction of epoxides with triethyl phosphite catalyzed by $Al(OTf)_3$. *Tetrahedron*, **2009**, 65, 7691 – 7695.

Produção de ácido cítrico por fungos filamentosos a partir de glicerina bruta, coproduto do biodiesel

Brenda Rabello de Camargo (Embrapa Agroenergia, brendarc@gmail.com), Samira Costa Braga (Universidade de Brasília, Embrapa Agroenergia, samiracostabraga@hotmail.com), Thályta Fraga Pacheco (Embrapa Agroenergia, thalyta.pacheco@embrapa.br), Thaís Demarchi Mendes (Embrapa Agroenergia, thais.demarchi@embrapa.br), Thaís Fabiana Chan Salum (Embrapa Agroenergia, thais.salum@embrapa.br), Sílvia Belém Gonçalves (Embrapa Agroenergia, silvia.belem@embrapa.br), Mônica Caramez Triches Damaso (Embrapa Agroenergia, monica.damaso@embrapa.br)

Palavras Chave: *Ácido cítrico, fungos filamentosos, biorrefinaria do glicerol*

1 - Introdução

O ácido cítrico (2-hidróxi-propano-1,2,3-ácido tricarboxílico) é um composto que pode ser utilizado em aplicações biotecnológicas, como na indústria alimentícia, devido ao seu sabor (Angumeenal e Venkappayya, 2013). Além disso, os sais derivados desse ácido são usados como conservadores de alimentos, devido a sua atividade quelante e à capacidade de tamponamento. Tais características são utilizadas nas indústrias de cosméticos, farmacêutica e de produtos de limpeza (Show et al., 2015).

Em 2015, a produção mundial de ácido cítrico foi maior que um milhão de toneladas (com custo médio de US$ 0,60/ kg), e estudos mostram uma análise de progressão com aumento linear até o ano de 2020 (Hu et al., 2019). Para obtenção desse composto por via microbiana, diversas fontes de carbono podem ser utilizadas como substrato, como hemicelulose, xilana, melaço de cana ou beterraba, glicerol, e óleos variados (de soja, milho, coco ou palma) (Hu et al., 2019). Dessa forma, resíduos gerados em cadeias agroindustriais podem ser utilizados como substrato para a produção do ácido.

A indústria do biodiesel produz como coproduto uma grande quantidade de glicerol bruto (glicerina), na proporção 10:1, do produto em relação ao coproduto. O glicerol tem sido avaliado como matéria prima para obtenção de uma gama de compostos químicos, tais como: dióis, polióis e ácidos orgânicos (Almeida et al., 2012). Nesse contexto, o foco desse trabalho foi a produção de ácido cítrico a partir de glicerinas brutas de soja (industrial) e de dendê, utilizando linhagens de fungos filamentosos.

2 - Material e Métodos

Fungos filamentosos codificados nesse trabalho como FFA, FFB, FFC e FFD, preservados na Coleção de Microrganismos e Microalgas Aplicados a Agroenergia e Biorrefinarias, da Embrapa Agroenergia, foram utilizados para produção de ácido cítrico. Como fonte de carbono, foram utilizadas duas glicerinas (glicerol bruto), uma de origem industrial, coproduto da produção de biodiesel de óleo de soja, gentilmente cedida pela usina ADM, Rondonópolis/(MT), e outra obtida em laboratório a partir da produção de biodiesel de óleo de dendê. Os teores de glicerol nas glicerinas são de 81% e 52%, respectivamente. Não foi detecta a presença de metanol nas glicerinas. Para o preparo dos meios de cultivo, a quantidade de glicerina adicionada foi padronizada por concentração de glicerol.

Primeiramente, a produção de ácido cítrico foi realizada em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 25 mL de meio, sendo avaliadas as duas glicerinas brutas (industrial de soja e de dendê) e dois meios de cultivo com diferentes composições minerais e concentrações de glicerina bruta. As composições dos meios foram as seguintes: Meio A, em $g.L^{-1}$: glicerol (60); extrato de levedura (1,1); KH_2PO_4 (1,0); $MgSO_4$ (0,5); NH_4SO_4 (0,5), Meio B, em $g.L^{-1}$: glicerol (30,0); $NaNO_3$ (3,0); K_2HPO_4 (1,0); $MgSO_4$ (0,5); FeSO4 (0,01). O pH inicial do meio foi ajustado para 6,4, e posteriormente, o meio foi autoclavado a 121 °C por 20 minutos. Os frascos foram inoculados com 2 discos de 7 mm de diâmetro dos fungos crescidos em meio BDA por 7 dias. Os cultivos foram realizados em triplicata, sob agitação de 120 rpm, a 30 °C. Após 10 dias, os sobrenadantes dos cultivos foram coletados e as amostras analisadas em relação à produção de ácido cítrico secretado pelos fungos (extracelular) e consumo de glicerol.

Depois da avaliação dos resultados dos primeiros cultivos, um segundo experimento foi realizado utilizando a linhagem FFB. Os cultivos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL, contendo 25 mL de meio sendo uma triplicata com glicerina industrial de soja e a outra com glicerina de dendê, ambas com concentração inicial de glicerol de 60 $g.L^{-1}$. As composições dos meios foram: Meio A (como descrito anteriormente) e meio C: igual ao meio A acrescido de ZnSO4 (1 $mg.L^{-1}$), CuSO4 (1 $mg.L^{-1}$), MnSO4 (1 $mg.L^{-1}$). O valor de pH inicial dos meios e a esterilização foram como descrito acima. Os frascos foram inoculados com 250 µL de uma suspensão de esporos (10^7 esporos.mL^{-1} de meio de cultivo) da linhagem crescida por 7 dias, em placas contendo meio BDA. Os cultivos foram realizados sob agitação a 120 rpm, 30 °C. Após 5, 10 e 15 dias, os sobrenadantes dos cultivos foram coletados e as amostras analisadas quanto à produção de ácido cítrico extracelular e consumo de glicerol.

As quantificações de ácido cítrico e glicerol foram realizadas por Cromatografia líquida de alta performance utilizando o equipamento "HPLC Infinity 1260" (Agilent Technologies), acoplado ao detector de índice de refração (RID), em coluna Aminex HPX-87H (BioRad). Como fase móvel, uma solução de ácido sulfúrico 5 mmol/L foi usada, com fluxo de 0,6 mL/min. A temperatura da coluna foi ajustada para 45 °C e usado modo de injeção automático. As quantificações de glicerol e ácido cítrico presentes nas amostras foram realizadas tendo como base curva padrão dos compostos em grau HPLC.

3 - Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão apresentados os resultados de produção de ácido cítrico utilizando-se as 4 linhagens avaliadas no trabalho. As linhagens FFA e FFB produziram os maiores teores de ácido cítrico. O melhor meio de

produção foi o Meio A, utilizando tanto a glicerina proveniente de dendê, como a industrial de soja. Os teores de ácido obtidos por FFB foram 17,5 g.L^{-1} e 7,5 g.L^{-1} utilizando glicerina de dendê e industrial, respectivamente. Para FFA a maior produção (3,0 g.L^{-1}) foi obtida com a glicerina industrial. As linhagens FFC e FFD obtiveram valores inferiores a 1 g.L^{-1} de ácido cítrico.

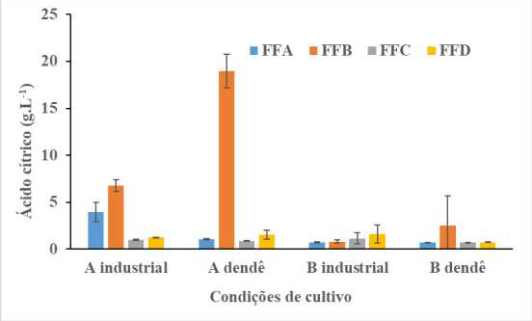


Figura 1. Produção de ácido cítrico (g.L^{-1}) a partir de glicerina industrial e de dendê utilizando 4 linhagens de fungos filamentosos. Concentração inicial de substrato: A= 60 g.L^{-1}; B=30 g.L^{-1}.

Como o cultivo da linhagem FFB no meio A resultou em maiores teores de ácido cítrico, essa condição foi utilizada em novo experimento, mantendo-se a concentração de glicerina em 60 g.L^{-1} (Meio A), e adicionando-se elementos traço ao meio A, resultndo no Meio C, para avaliação do perfil cinético de produção do ácido pela linhagem FFB (Figura 2).

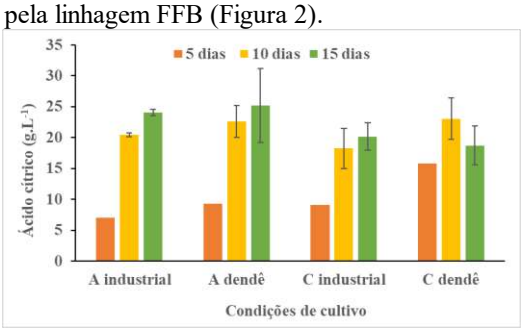


Figura 2. Perfil cinético de produção de ácido cítrico pela linhagem FFB em diferentes condições de cultivo utilizando glicerina industrial de soja e glicerina de dendê. . Concentração inicial de substrato: A= 60 g.L^{-1}; C=30 g.L^{-1}.

Na avaliação cinética, quando compara-se a produção após 10 e 15 dias de cultivo para todos as condições avaliadas, pôde-se concluir que não houve diferença estatística ($p<0,05$), e que a produtividade (g de ácido cítrico/Litro.dia) em 10 dias é maior que em 15 dias. No entanto, para a maioria dos casos, em 10 dias de cultivo foi observada uma produção cerca de 3 vezes maior que o observado em 5 dias (Figura 2). Esse é o caso por exemplo do resultado obtido em meio A utilizando glicerina industrial, com uma produção de 20 g.L^{-1} de ácido cítrico após 10 dias de cultivo, e apenas cerca de 7 g.L^{-1}, após 5 dias. Nessa mesma condição com 10 dias de cultivo, houve um consumo de 40 g de glicerina, de 60g inicialmente disponibilizada, resultando em um rendimento mássico de 0,50 g de ácido cítrico/g de glicerol.

Em 2016, pesquisadores mostraram uma produção de 27 g.L^{-1} de ácido cítrico a partir de milho, resultado comparável ao do presente trabalho, chegando a 132 g.L^{-1} após processo otimizado (Wang et al., 2016). Outros trabalhos mostram produções de ácido utilizando açúcares como glicose e hidrolisado de batata doce, a partir de altas concentrações de substrato, como 135 g.L^{-1} (Betiku e Adesina, 2013). Dessa forma, uma futura otimização do processo descrito no presente trabalho utilizando glicerinas, poderá aumentar os níveis de ácido cítrico obtidos.

A comparação dos resultados de obtenção de ácido cítrico a partir da glicerina industrial, produzida principalmente a partir de soja, e da glicerina de dendê, revelou que há produção do ácido independente da origem da glicerina. O mesmo resultado poderia talvez ser extrapolado para outras glicerinas de outras fontes, podendo indicar que o tipo de óleo que origina a glicerina não afetaria a produção do ácido. Isso indica um potencial de aplicação já que, atualmente, propõe-se uma diversificação de biomassas oleoginosas para produção de biodiesel. Além disso, o uso de glicerina proveniente de dendê como fonte de carbono, relatado pela primeira vez para produção de ácido cítrico, abre oportunidades para utilização desse coproduto para a obtenção tanto de ácido cítrico, como para outros bioprodutos.

4 – Conclusões

A avaliação de fungos filamentosos, previamente isolados e preservados na Coleção de Microrganismos da Embrapa Agroenergia, revelou duas cepas, FFA e FFB, como promissoras para a produção de ácido cítrico a partir de glicerina proveniente da produção de biodiesel de óleo de soja e de óleo de dendê. Além disso, ambas glicerinas possibilitaram a produção de ácido cítrico pela linhagem FFB, principalmente no meio A.

5 – Agradecimentos

Embrapa, CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ALMEIDA, J. R.; FÁVARO, L. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel Biorefinery: Opportunities and Challenges for Microbial Production of Fuels and Chemicals from Glycerol Waste. *Biotechnology for Biofuels* **2012**, 5, 1-16.

ANGUMEENAL, A. R.; VENKAPPAYYA, D. An Overview of Citric Acid Production. *LWT - Food Science and Technology* **2012**, 50, 367–370.

BETIKU, E.; ADESINA, O. A. Statistical Approach to the Optimization of Citric Acid Production Using Filamentous Fungus Aspergillus Niger Grown on Sweet Potato Starch Hydrolyzate.*Biomass and Bioenergy* **2013**, 55, 350–354.

HU, W.; LI, E. J.; YANG, H. Q. Current Strategies and Future Prospects for Enhancing Microbial Production of Citric Acid. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2013**, 103, 201–219.

SHOW, P. L.; OLADELE, K. O.; SIEW, Q. Y.; ZAKRY, F. A. A.; LAN, J. C. W.; LING, T. C. Overview of Citric Acid Production from Aspergillus Niger. *Frontiers in Life Science*, **2015**, 8, 271–283.

WANG, B.; CHEN, J.; LI, H.; SUN, F.; LI, Y. Pellet-Dispersion Strategy to Simplify the Seed Cultivation of Aspergillus Niger and Optimize Citric Acid Production. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2017**, 40, 45-53.

Seleção de bactérias para produção de ácidos orgânicos a partir de glicerina bruta

Jamille Ribeiro Coelho de Lima (Embrapa Agroenergia, jamillerc@yahoo.com.br), Thályta Fraga Pacheco (Embrapa Agroenergia, thalyta.pacheco@embrapa.br), Mônica Caramez Triches Damaso (Embrapa Agroenergia, monica.damaso@embrapa.br), Thaís Fabiana Chan Salum (Embrapa Agroenergia, thais.salum@embrapa.br, Sílvia Belém Gonçalves (Embrapa Agroenergia, silvia.belem@embrapa.br)

Palavras Chave: Biodiesel, biorrefinaria do glicerol, bactérias, compostos químicos.

1 - Introdução

A glicerina bruta, proveniente da indústria do biodiesel, pode ser utilizada por uma gama de microrganismos como fonte de carbono, para produção de metabólitos como etanol, 1,3-propanodiol e ácidos orgânicos, dentre os quais ácido acético, ácido lático e ácido cítrico. O ácido láctico tem um grande potencial de aplicação em diversos setores, tais como: alimentos, cosméticos e farmacêutico, assim como na agricultura (Wojtuski et al., 2015).

Questões econômicas e ambientais motivaram a realização desse trabalho que tem como foco a produção de ácidos orgânicos, a partir de glicerina (glicerol bruto), coproduto da síntese de biodiesel, com uso de linhagens de bactérias isoladas da biodiversidade brasileira. Assim, visa-se agregar valor à glicerina bruta, como oportunidade de aumento da sustentabilidade ambiental e econômica da cadeia produtiva do biodiesel, estratégica para o Brasil no cenário de diversificação da matriz energética e redução do impacto ambiental. O objetivo desse trabalho foi avaliar a produção de ácidos orgânicos por bactérias a partir de glicerina bruta de soja.

2 - Material e Métodos

As bactérias utilizadas nesse estudo foram obtidas em estratégia que objetivava o isolamento de microrganismos com capacidade para metabolizar glicerol. Para o experimento de isolamento, enriqueceu-se pontos do solo, separados por 1 metro de distância, próximo da barragem e da plantação da Fazenda Sucupira-Embrapa, Brasília/DF, com 50 mL de glicerina padrão analítico e de glicerina bruta de soja (52% de pureza), gentilmente cedida por CESBRA Química LTDA, Volta Redonda/RJ.

Amostras desses solos foram coletadas após dois meses e nomeadas como: bruta barragem (bb) e pura barragem (pb). A metodologia de isolamento bacteriano utilizou meio de cultivo TSB (Tryptic soy broth), contendo glicerina bruta como única fonte de carbono (de Oliveira Silva, *et al* modificado*)*. As culturas puras foram devidamente preservadas em método de criopreservação e, posteriormente, utilizadas em experimentos de bioconversão de glicerina bruta em compostos químicos de interesse comercial.

Dez bactérias isoladas foram selecionadas devido à capacidade de crescimento em glicerina, visando à produção de compostos químicos de valor agregado.

Para o pré-inóculo das bactérias foi utilizado meio de cultivo M9, contendo 40 $g.L^{-1}$ de glicerina bruta de soja, sendo o pH ajustado em 7,0. Oitocentos microlitros de meio de cultivo foram dispersos em cada poço de duas microplacas de 96 poços de 1,1 mL de volume. Dez microlitros de suspensão de cada bactéria criopreservada foram inoculados em poços distintos de cada placa, em duplicata. As microplacas foram incubadas em shaker a 28ºC, 200 rpm, por 24 horas.

Após o crescimento do pré-inóculo, os microrganismos foram inoculados novamente em microplacas, nas mesmas condições descritas acima. Após 48 horas, as placas foram centrifugadas a 16.873 x g por 15 min. Os sobrenadantes foram separados para quantificação de ácidos orgânicos por equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent, 1260 infinity) em coluna Aminex HPX-87H de 300 x 7,8 mm e pré-coluna de 30x4,6 mm, marca Bio-Rad. A fase móvel utilizada foi de 0,005 mol/L de H_2SO_4, fluxo de 0,6 mL/ min e temperatura da coluna de 45ºC. Os padrões utilizados na curva padrão tinham concentração de aproximadamente 5 $g.L^{-1}$para glicerol PA, ácido lático e ácido acético.

A influência de variáveis no meio de cultivo e nas condições de processo para produção de ácido lático pela bactéria selecionada como elite, *Klebsiella* sp., por bioconversão de glicerina bruta de soja, foi avaliada por planejamento experimental do tipo Plackett-burmann (PB16), acrescido de 3 pontos centrais. (Tabela 1). Para a fase de adaptação, 15 µL da bactéria foram transferidos para frascos Erlenmeyers de 125 mL contendo 20 mL do meio de cultivo M9 contendo 40 $g.L^{-1}$ de glicerina bruta de soja. Os frascos permaneceram em shaker por 24 horas, a 28±1ºC e 180 rpm. Após a adaptação, o caldo foi centrifugado (16.873 x g por 15 min), e, 1 mL do pellet das linhagens foi inoculado em meios contendo a composição conforme estabelecido pelo Planejamento tipo PB 16 (Tabela 1). O cultivo foi realizado por 70 horas.

3 - Resultados e Discussão

A partir do isolamento, dez bactérias morfologicamente distintas e capazes de metabolizar glicerina bruta de soja, foram isoladas. Estas bactérias foram utilizadas em processo de bioconversão da glicerina bruta de soja, em microplaca de 96 poços para produção de ácidos orgânicos de valor agregado. Do número total de bactérias isoladas, cinco linhagens foram capazes de produzir ácido lático.

A Figura 1 apresenta a concentração de glicerina bruta de soja residual e a produção de ácido lático e ácido

acético após 48 horas de cultivo. Todas as linhagens consumiram mais de 75% da glicerina bruta de soja disponibilizada inicialmente

As linhagens mais promissoras quanto à produção de ácido lático consumiram mais de 85% do substrato inicial, produzindo, aproximadamente, 2,6 g.L^{-1} de ácido lático. Murakani et al. (2016) estudando a bactéria *Enterococcus faecalis*, utilizando condições semelhantes as do presente trabalho, e, 20 g.L^{-1} de glicerina bruta obteve 5,9 g.L^{-1} , de ácido lático em 48 horas de cultivo, enquanto o presente trabalho obteve aproximadamente 2,6 g.L^{-1} do composto produzido pela linhagem 3gbb (Figura 1).

Tabela 1: Matriz com variáveis e valores reais aplicados no planejamento experimental Plackett-burmann.

Ensaios	pH	Temperatura	Inóculo	Glicerina bruta	Fosfato de sódio	Fosfato de potássio	Cloreto de sódio	Cloreto de amônio	Sulfato de magnésio	Cloreto de calcio
		°C	microlitro	gramas/ Litros	gramas/ Litros	gramas/ Litros	gramas/ Litros	gramas/ Litros	milimolar	milimolar
1	7	25	40	20	10	1	0,1	1,5	1,5	0,5
2	7	35	40	20	4	5	0,1	0,5	1,5	1,5
3	7	35	120	20	4	1	0,9	0,5	0,5	1,5
4	7	35	120	60	4	1	0,1	1,5	0,5	0,5
5	5	35	120	60	10	1	0,1	0,5	1,5	0,5
6	7	25	120	60	10	5	0,1	0,5	0,5	1,5
7	5	35	40	60	10	5	0,9	0,5	0,5	0,5
8	7	25	120	20	10	5	0,9	1,5	0,5	0,5
9	7	35	40	60	4	5	0,9	1,5	1,5	0,5
10	5	35	120	20	10	1	0,9	1,5	1,5	1,5
11	5	25	120	60	4	5	0,1	1,5	1,5	1,5
12	7	25	40	60	10	1	0,9	0,5	1,5	1,5
13	5	35	40	20	10	5	0,1	1,5	0,5	1,5
14	5	25	120	20	4	5	0,9	0,5	1,5	0,5
15	5	25	40	60	4	1	0,9	1,5	0,5	1,5
16	5	25	40	20	4	1	0,1	0,5	0,5	0,5
17	6	30	80	40	7	3	0,5	1	1	1
18	6	30	80	40	7	3	0,5	1	1	1
19	6	30	80	40	7	3	0,5	1	1	1

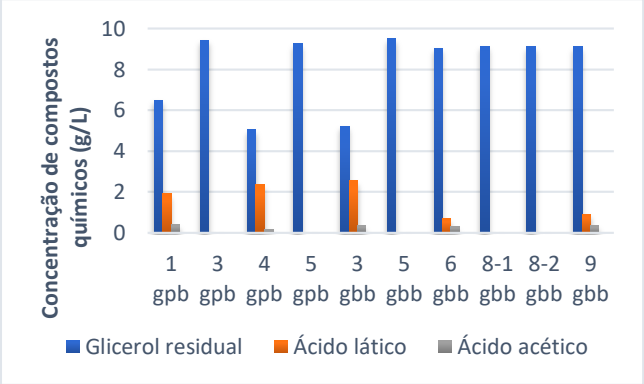


Figura 1: Produção de ácidos orgânicos por bactérias a partir da glicerina bruta de soja.

As bactérias isoladas no presente estudo foram capazes de produzir ácido acético em baixos níveis de concentração, sendo que a maior produção alcançou aproximadamente 0,33 g.L^{-1} (linhagens 1 gpb, 3 gbb, 6 gbb e 9 gbb). Hong et al. utilizando bactéria *Escherichia coli* ac-127 obteve 1,5 g.L^{-1} de ácido acético, resultado superior ao obtido no presente trabalho, visto que esse trabalho não utilizou processo de batelada alimentada como o reportado na literatura.

Dentre as bactérias avaliadas, a bactéria 3 gbb identificada como *Klebsiella* sp o melhor resultado para a produção de ácido lático (Figura 1), e foi selecionada para experimento visando otimização do meio de cultivo para produção desse ácido.

Com base nos resultados obtidos com o planejamento de experimentos, observou-se que no Ensaio 12 da Figura 2, o teor de ácido lático chegou a 5,0 g.L^{-1} aumento na produção do ácido em aproximadamente duas vezes, em relação à condição inicial de cultivo 2,6 g.L^{-1} (Figura 1).

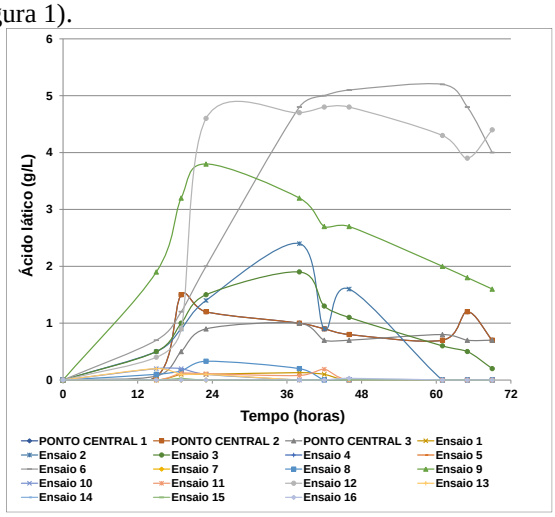


Figura 2: Produção de ácido lático por *Klebsiella sp.* utilizando planejamento estatístico de Plackett-Burmann.

Em meio de cultivo comercial M9, contendo 40 g.L^{-1} de glicerina bruta, pH 7, temperatura de 28º C, durante 48 horas, a produção de ácido lático foi de aproximadamente 2,3 g.L^{-1}. Com modificações na composição do meio de cultivo (Ensaio 12 - Tabela 1), utilizando-se 60 g.L^{-1} de glicerina bruta, temperatura de 28º C, em mesmo pH durante 23 horas, a produção de ácido lático foi de aproximadamente 5,0 g.L^{-1} (Figura 2), quantidade comparável ao obtido por Murakani et al. (2016), com a vantagem de menor tempo de cultivo. Outros compostos foram produzidos pela bactéria, porém estão em processo de identificação.

4 – Conclusões

As bactérias isoladas da biodiversidade brasileira foram capazes de converter glicerina bruta de soja em ácidos orgânicos de valor agregado. Dentre as isoladas, a bactéria *Klebsiella* sp foi considerada elite para produção de ácido lático, uma molécula de valor econômico agregado e de mercado estruturado. Utilizando planejamento de experimentos foram realizadas modificações na composição do meio de cultivo, assim como, nas condições de processo que permitiram um aumento (cerca do dobro) da produção de ácido lático, comparado à produção em meio comercial M9, e ainda diminuindo pela metade o tempo de produção, embora tenha utilizado 20 g.L^{-1} de glicerina bruta de soja a mais que no experimento utilizando meio de cultivo comercial.

5 – Agradecimento

Embrapa, CNPq e CAPES.

6 - Bibliografia

Wotusik, M; Rodriguez, A; Ripoll, V.; Santos, V. E.; García, J.G.; García-Ochoa,F. *Biotechnol. Rep.* 6 ,100, 2015.

de Oliveira Silva, M.; Freire, F. J.osé; Lira Junior, M. A.; Kuklinsky-Sobral, J.; Paes da Costa, D.; Lira-Cadete, L. Rev Br de Ciência do Solo, 36, 4, 1113-1121, 2012.

Murakami,N.; Oba,M; Iwamoto, M; Yukihiro,T; Noguchi, T; Bonkohara, K; Abdel-Rahman, M.A; Zendo, T.; Shimoda,M; Sakai, K; Sonomoto, K. J Biosc Bioeng.. 121,89, 2016.

Hong,a-a; Cheng, Ke-ke; Peng,F.; Zhou, S; Sun, Y; Liua, C-M; Liub, D-H. *J Chem Technol Biotechnol*. 84,1576, 2009.

Aproveitamento de coproduto do biodiesel por biotransformação

Wilma de Araujo Gonzalez (Instituto Militar de Engenharia, d5wilma@gmail.com), Claudia Maria Campinha dos Santos (Universidade Estácio de Sá, campinhaclau@gmail.com)

Palavras Chave: *Glicerina, biotransformação, poliois.*

1 - Introdução

A crescente incorporação de fontes renováveis na matriz energética global, proporciona uma diversificação das fontes de energia. E, neste contexto, o Brasil possui características promissoras para o aproveitamento de coprodutos para fins energéticos, auxiliando na diminuição da emissão de CO_2 na atmosfera.

A produção de biodiesel caracteriza-se como uma importante alternativa à diversificação da Matriz Energética Brasileira, pois é um combustível que traz benefícios econômicos, sociais e ambientais na medida em que gera emprego, renda e diminui a emissão de gases de efeito estufa.

Todavia, durante o processo de obtenção do biodiesel há de geração de cerca de 10% de glicerina, considerada um passivo ambiental. Com a entrada de B11, em 2019, estima-se que a produção brasileira alcance o recorde de 6 bilhões de litros. E, pelo plano, chegará em 2020 com o B15, tendo como consequência o aumento da produção de glicerina residual. A destinação para a saturação do mercado da glicerina constitui um grande desafio tecnológico.

Destaca-se, portanto a busca por novas aplicações para os grandes volumes de glicerina no Brasil e no Mundo.

O presente trabalho refere-se à biotransformação da glicerina com a finalidade de agregar valor e desenvolver a cadeia produtiva do biodiesel, de forma a garantir um desenvolvimento econômico sustentável.

Nesse contexto, o uso da biotransformação como rota efetiva para o aproveitamento dos coprodutos do biodiesel pode ser justificado pelas condições de operação mais brandas empregadas e pela alta especificidade das enzimas extracelulares produzidas pelos fungos mitospóricos e leveduras utilizados no processo, que minimiza a formação de subprodutos e proporciona um menor impacto ambiental.

Desta forma, a biotransformação da glicerina, tanto no âmbito mundial como nacional, contribuirá com o desenvolvimento sustentável em suas dimensões ambiental, econômica, social e tecnológica, por ser um processo limpo, autossustentável e de baixo custo, que agregará valor a cadeia produtiva do biodiesel, com a produção de "poliois verdes" insumos básicos para indústrias, além de bioativos, potenciais aditivos e biocombustíveis frios.

2 - Material e Métodos

Pela falta de informações na literatura sobre a biotransformação da glicerina por fungos, neste estudo foi utilizado o glicerol PA (99,5%), como padrão de referência.

No processo de biotransformação foram utilizadas as cepas fúngicas *Penicillium corylophillum*, *Saccharomyces cerevisae*, *Paecilomyces variotii* isoladas do óleo bruto de inajá e dendê, submetidas as seguintes condições: meio glicerol 99,5%, solvente água destilada, temperaturas entre 5 °C e 45 °C, no período de 3 a 3.600 horas, com e sem agitação, em presença e ausência de nutrientes, tais como $ZnSO_4$ e cinzas do cacho de dendê, que contém 41,4% SiO_2, 0,88% Al2O3, 2,16% Fe_2O_3, 7,69% CaO, 4,42% MgO, 13,1% P_2O_5, 13,9% K_2O, 0,08% Na_2O, totalizando 26 amostras.

As amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C desacoplado e ^{1}H, no espectrômetro VARIAN modelo UNITY 300, tubos de 5 mm e volume 0,6 mL, usando como solventes: clorofórmio, etanol e DMSO deuterados e como referência interna Tetrametilsilano (TMS).

Os espectros de infravermelho foram registrados na região de 4000 a 400 cm-1, utilizando Espectrômetro FT-IR, PERKIN-ELMER 1710 e placas de KBr a 1%.

A cromatografia gasosa foi realizada num cromatógrafo Varian Star 3400 Cx e um cromatógrafo HP 6890N acoplado a um espectrômetro de massa HP 5973N da Agilent Technologies. A coluna cromatográfica usada, foi HP-5MS, 30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme nas seguintes condições: Injetor: 270ºC, SPLIT: 1:10, VOL DE INJ: 1,0 μL, FLUXO: 0,5 mL/min, FORNO: 50º - 300ºC – 10ºC/min (10 MIN 300ºC), INTERFACE: 280ºC, SCAN do detector: 10-300 uma e 70 – 700 uma. Gás de arraste Hélio com vazão de 1 mL por min.

Para verificação da atividade biológica foram utilizadas cepas *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Candida albicans* (CBA). O método foi à difusão em disco. utilizando o meio antibiótico nº 1 (Código CM327 Oxoid) para *E. coli* e *S. aureus* e meio Sabouraud Dextrose (Código CM41 Oxoid) para *C albicans*. Os microrganismos indicadores foram crescidos em meio líquido por 18h, diluídos, inoculados em placas de Petri com seus respectivos meios e adicionado os discos de papel impregnados com as amostras, as placas foram invertidas e incubadas em estufa bacteriológica a 37ºC. Após 24h, a atividade biológica foi avaliada .

3 - Resultados e Discussão

Os espectros de Infravermelho das 26 amostras indicaram a presença dos grupos funcionais hidroxila e alquila. Todas as amostras apresentaram uma banda larga e forte na região entre 3.400 – 3.300 cm^{-1} correspondente à deformação axial de OH associado, sugerindo ligações de hidrogênio, característica de álcoois e fenóis. Entre 1234 – 1043 cm^{-1} aparece uma banda referente à deformação axial de C-O de álcoois. Na região entre 2.127 – 2.123 cm^{-1} banda não identificada. Entretanto, a falta de absorções na região de CH de aromáticos entre 3.100 – 3.010 cm^{-1} e 900 – 600 cm^{-1} descarta a possibilidade de fenóis. E a ausência

de absorções nas regiões entre 1760 – 1670 cm^{-1} indica que as amostras não apresentam o grupo C=O, de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, apontando para uma classe de compostos, os poliois .

Após a biotransformação as amostras apresentaram as características físico-químicas descritas na tabela 1.

Tabela 1. Características das amostras

Amostra	Cor	Odor	P.F. (°C)
Glicerol Referência	Incolor	inodoro	-19
01	Incolor	doce, suave	- 50
02	Incolor	inodoro	- 21
03	Incolor	doce	- 65
04	Incolor	inodoro	-56
05	Incolor	doce, suave	- 16
06	Incolor	inodoro	- 67
07	Incolor	inodoro	- 59
08	amarelo claro	inodoro	- 52
09	Incolor	inodoro	- 38
10	Incolor	inodoro	- 15
13	Incolor	inodoro	- 14
14	Incolor	inodoro	- 48
15	Incolor	inodoro	- 63
16	amarelo claro	inodoro	- 54
17	Incolor	inodoro	- 35
18	amarelo claro	doce, suave	- 47
19	Incolor	inodoro	- 55
20	amarelo escuro	doce, forte	- 60
21	amarelo claro	doce	- 75
22	amarelo claro	doce	- 52
23	amarelo claro	doce, suave	- 66
24	amarelo claro	doce, forte	- 73
25	amarelo claro	doce	- 43
26	amarelo claro	doce	- 71

As análises dos espectros de carbono-13 das amostras após a biotransformação do glicerol apresentaram dois singletos correspondentes a carbonos com hibridização sp^3, na região entre δ 60.0 e δ 80.0 ppm, que podem ser dois CH_2 ou um CH_2 e um CH. Por esta técnica foi possível verificar a ausência de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, aromáticos e carbonos com hibridização sp^2 pela ausência de sinais na região acima de δ 90.0 ppm.

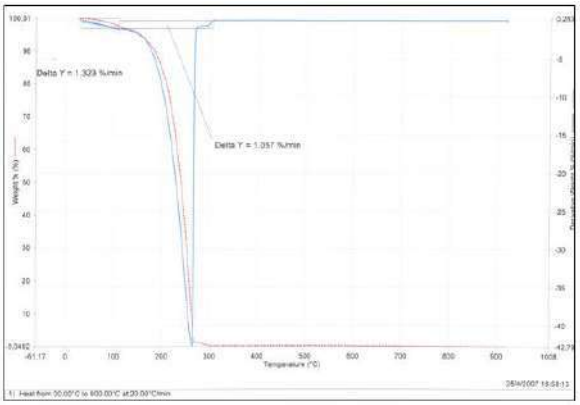
Nos espectros de ^1H das amostras biotransformadas pode-se observar mudanças nos deslocamentos químicos, na multiplicidade e a ausência de sinais acima de δ 6.0 ppm e abaixo de δ 2,3 ppm, confirmando ausência de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, aromáticos e carbonos com hibridização sp^2 conforme os resultados obtidos por RMN de ^{13}C.

A análise de poliois através de RMN de ^1H apresenta certa dificuldade na interpretação dos espectros. Devido ao fato que hidrogênios ligados a um heteroátomo diferem dos hidrogênios ligados ao átomo de carbono, pois podem ser trocados e formam ligações de hidrogênio.

Uma das maneiras de minimizar este efeito foi usar o DMSO-d_6 como solvente, pois além de reduzir a velocidade de troca, desloca o hidrogênio da hidroxila para o campo mais baixo.

Através da análise de TGA obteve-se o ponto de ebulição de uma das amostras, em torno de 190 ^0C e a temperatura de degradação em 270 °C (Figura 1).

Figura 1. TGA da amostra 19.



Os resultados obtidos nos testes de atividade biológica frente às bactérias foram a alta inibição (+++) para *S. aureus* das amostras 19 e 21. Enquanto para *E. coli*, pouca inibição (+) da amostra 05 e média inibição (++) das amostras 10 e 19. Não houve inibição para *C. albicans* .

4 – Conclusões

Os resultados obtidos indicam que os fungos *Paecilomyces variotii*, *Penicillium corylophilum* e *Saccharomyces cerevisiae* apresentam grande potencial para a biotransformação da glicerina.

A biotransformação pode ser confirmada através da ausência de glicerina nos produtos, conforme as evidências apresentadas através das análises realizadas.

Além disso, das 26 amostras quatro apresentaram atividade biológica frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. De acordo com a literatura a glicerina é um meio para preservar microrganismos.

A biotransformação da glicerina é um processo aplicável, de tecnologia limpa, baixo custo e promissor como alternativa viável para os grandes volumes de glicerina produzido durante o processo de obtenção do biodiesel.

5 – Agradecimentos

IME, CNPq e CBA

6 - Bibliografia

SANTOS, C. M. C. Uso de Fungos na Biotransformação de Subprodutos do Biodiesel. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008, 176p.

GONZALEZ, W.A. (Coord). Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. 168 p.

Estudos de obtenção de ésteres polihidroxilados visando agregação de valor aos coprodutos da indústria de biodiesel

Larissa I. L. Luna (UFC, *larissaingridlluna@gmail.com*), Expedito J. S. Parente Jr. (UFC,*expedito.parente.jr@gmail.com*), Célio L. Cavalcante Jr. (UFC, *celio@gpsa.ufc.br*) e F. Murilo T. Luna (UFC, *murilo@gpsa.ufc.br*).

Palavras Chave: *Biodiesel, coprodutos, ésteres polihidroxilados.*

1 - Introdução

O biodiesel é um combustível que pode ser produzido por meio de qualquer fonte de ácidos graxos. Notoriamente, em escala industrial, utilizam-se os óleos vegetais que são extraídos dos frutos e dos grãos oleaginosos. O óleo de soja representa cerca de 80% de toda a matéria prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil. E, isso representa o consumo de cerca de 12% da produção de soja nacional (RAMOS, 2017, ABIOVE et ali., 2016).

Comparativamente, a demanda de farelo de soja apresenta maior crescimento em relação à quantidade do óleo extraído. Entretanto, a melhoramento dos processos de produção deste combustível, assim como o estudo e viabilização econômica de coprodutos de maior valor agregado podem, significativamente, potencializar este setor industrial.

Neste contexto, este trabalho visa estudar a obtenção de coprodutos a partir dos ésteres metílicos. Além de agregar valor aos produtos e ampliar a faixa de aplicação, estas pesquisas tem o objetivo propor um modelo de aproveitamento da capacidade ociosa da indústria de biodiesel e potencializar a competitividade do setor.

2 - Material e Métodos

A rota escolhida para o estudo foi composta por quatro etapas subsequentes principais: 1. transesterificação do óleo de soja com metanol, 2. transesterificação do éster metílico com 2-etilhexanol, 3. epoxidação e 4. abertura do anel oxirano. Para este estudo foram utilizadas as condições apresentadas na Tabela 1. Para a segunda reação de transesterificação foi também realizado um estudo de avaliação da quantidade de catalisador utilizado e sua influência nas propriedades dos produtos.

A síntese do biodiesel de soja foi realizada com metanol anidro (99%) como reagente da transesterificação, utilizando como catalisador o metilato de sódio em pó. As reações foram procedidas por 1 hora, utilizando agitação magnética (900rpm) e aquecimento do meio reacional a 60 °C. A síntese dos ésteres 2-etil-hexilico de ácidos graxos foi realizada através da reação dos ésteres metílicos com 2-etil-hexanol (99%), utilizando como catalisador o ácido para-tolueno-sulfônico (PTSA). Posteriormente, os ésteres foram submetidos à epoxidação utilizando o ácido perfórmico como fonte de oxigênio. Por fim, utilizou-se água para a abertura do anel oxirano, promovendo a adição de uma hidroxila em cada um dos carbonos do anel oxirano, formando dióis vicinais, conforme ilustrado na Figura 1.

Para a avaliação do percentual de catalisador na reação de transesterificação com 2-etilhexanol foram realizados experimentos com 1, 2, 5 e 10% de catalisador com relação a massa do éster metílico. As principais propriedades físico-químicas dos produtos foram analisadas utilizando metodologias da ASTM. Todos os experimentos e análises dos produtos foram realizados no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes da UFC.

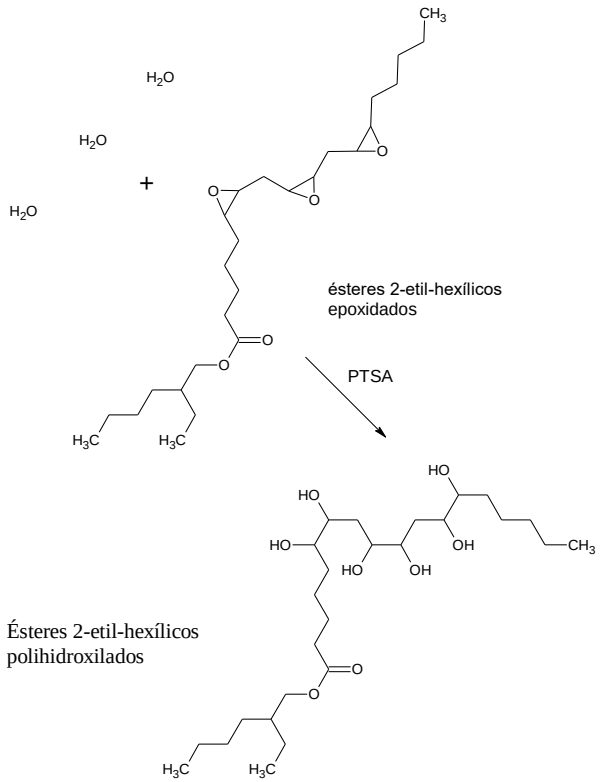


Figura 1. Representação esquemática da última etapa da rota estudada, abertura do anel oxirano por meio da água.

Tabela 1. Condições reacionais de cada etapa da rota de obtenção estudada.

Reação	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Excesso estequiométrico
1	1	60	100% metanol
2	4	80	200% 2-etil-hexanol
3	20	25	300% peróxido de hidrogênio
4	4	80	200% água

3 - Resultados e Discussão

A transformação de óleos vegetais em biodiesel ocorre em um único sistema reacional, em alguns casos

divididos em dois estágios, com tempo de residência médio de 1 hora. Na rota estudada neste trabalho, os tempos reacionais das três etapas reacionais posteriores podem totalizar mais de 30 horas (Tabela 1). Considerando uma planta de biodiesel típica de capacidade de 100.000 toneladas por ano, projetada para uma marcha anual de 8.000 horas, com dois estágios de reação, com tempo de residência médio da reação de 1 hora, em cada estágio, e 100% de excesso estequiométrico de metanol, a capacidade útil dos reatores de transesterificação totalizam 30 toneladas. Para análise da obtenção dos ésteres polihidroxilados, foi realizada uma avaliação da estequiometria das reações a partir dos ésteres metílicos, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Estequiometria das reações.

Transesterificação do biodiesel							
1 mol Biodiesel	+	1 mol 2-etil-hexanol	=	1 mol Ésteres 2-etil-hexílicos	+	1 mol Metanol	
291,72g		130g		389,72g		32g	
Epoxidação							
1 mol Ésteres 2-etil-hexílicos	+	1,5 mol ácido perfórmico	=	1 mol Éster 2-etil-hexílico epoxidado	+	1,5 mol ácido fórmico	
389,72g		93,71g		413,90g		69,53g	
Abertura do anel oxirano com água							
1 mol Éster 2-etil-hexílico epoxidado	+	1,5 mol água	=	1 mol Ésteres Polihidroxilados			
413,90g		27,21g		441,11g			

Diante disto, pela estequiometria das três etapas reacionais, 30 toneladas de meio reacional é capaz de produzir em uma batelada 18,25 toneladas de éster polihidroxilado, a partir de 8,72 toneladas de biodiesel. Considerando que uma batelada completa requer 35,5 horas, considerado os tempos operacionais (carga, preparação, reação e descarga), esta planta teria uma produtividade média de 246 kg por hora de produto. Considerando ainda uma ociosidade média da marcha anual de uma planta típica de biodiesel de 25%, a produção estimada desta planta seria de aproximadamente 500 toneladas por ano de éster polihidroxilado e 75.000 toneladas por ano de biodiesel, que parece ser uma proporção adequada entre o mercado da demanda de biodiesel e de produtos oleoquímicos para, por exempmlo, biolubrificantes.

Para a avaliação da redução do percentual de catalisador (PTSA) na reação de transesterificação com 2-etilhexanol, foram analisados os resultados do ponto de fluidez das amostras conforme apresentado na Figura 2. Pode ser observado que o ponto de fluidez não se alterou em função dos percentuais de catalisador estudados. Desta forma, podem ser utilizadas menores quantidades de PTSA que não afeta as características do éster intermediário e favorece a redução de custos do processo.

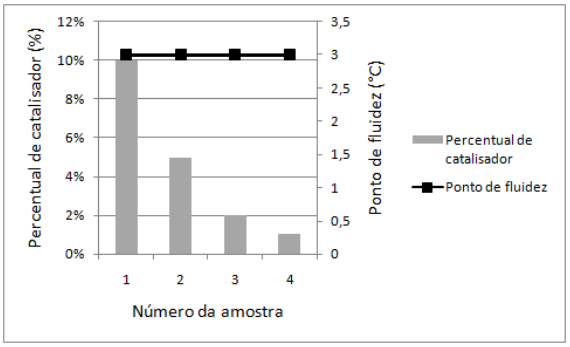


Figura 2. Resultados do ponto de fluidez em função da quantidade de catalisador utilizado na reação de transesterificação com 2-etil-hexanol.

As principais propriedades físico-químicas dos ésteres polihidroxilados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades dos ésteres polihidroxilados.

Propriedades	**Valores**	**Métodos**
Massa esp. a 20°C (g/cm^3)	0,964	ASTM D-7042
Viscosidade a 40°C (cst)	49,9	ASTM D-445
Viscosidade a 100°C (cst)	8,2	ASTM D-445
Índice de viscosidade	139	ASTM D-2270
Ponto de fluidez (°C)	-6	ASTM D-97

Pode ser observado que nestas condições estudadas a abertura do anel oxirano com água resultou em valores de viscosidades elevadas e produtos com baixo ponto de fluidez, quando comparados aos ésteres metílicos. Este resultado sugere que as pontes de hidrogênio trazidas pela várias hidroxilas inseridas nas moléculas favoreceu a elevação da viscosidade dos produtos.

4 – Conclusões

A rota estudada neste trabalho utilizando o biodiesel como matéria prima gera ésteres polihidroxilados que podem ser utilizados para formulação de produtos como novos biolubrificantes e polímeros. Assim, podendo direcionar a ociosidade da indústria do biodiesel para a produção de coprodutos de maior valor agregado. Ademais, na avaliação realizada do percentual de catalisador da reação da segunda reação de transesterificação, foi possível a obtenção de ésteres intermediários com propriedades similares trazendo a vantagem de redução de custos com o processo.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem pelo apoio financeiro ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP).

6 - Bibliografia

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA. M. A. F.; *et al.* Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quim.**, 2017, v. 9, n.1, 317-369.

ABIOVE; APROBIO; UBRABIO – Biodiesel: Oportunidades e Desafios no Longo Prazo, 2016. http://abiove.org.br/publicacoes/?pagina=2&ordem=, visita em14/09/2019.

Lovastatin production from *Aspergillus terreus* cultivation on cottonseed and jatropha cake substrates

Aparecido Almeida Conceicão (UFMT, aparecido.aac@gmail.com), Félix Gonçalves de Siqueira (Embrapa Agroenergia, felix.siqueira@embrapa.br), Nadia Parachin (UnB, nadiasp@gmail.com), Simone Mendonça (Embrapa Agroenergia, Simone.mendonça@embrapa.br).

Palavras Chave: *Secondary metabolites, biorefinery, biodiesel residue, statins.*

1 - Introduction

The biodiesel production chain generates co-products with potential for integration into sustainable agricultural systems (DE CORATO *et al.*, 2015). The vegetal biomass from biodiesel production can be further processed by biological treatment for obtention of high value-added products in a biorefinery model (KOHLI; PRAJAPATI; SHARMA, 2019).

Filamentous fungi are promising sources of various secondary metabolites with different applications in the pharmacological, medicinal and food fields (DÍAZ-GODÍNEZ, 2015). Lovastatin produced by *Aspergillus terreus* for example is a drug marketed with hypocholesterolemic effects and reported as effective against cardiovascular diseases. (SEENIVASAN *et al.*, 2008). Hypocholesterolemic effects have also been described in other fungal species such as *Ganoderma lucidum* and *Pleurotus ostreatus* due to the presence of glucans (MENESES *et al.*, 2016).

Using residual vegetable biomass for the cultivation of filamentous fungi feels the need of substrates for production of bioactive metabolites while adding value to the residual biomass and the cultivation process, characterizing a process for integration into biorefinery. (VASTRAD; NEELAGUND, 2011).

Residual biomasses generated from oilseed processing are mainly used for animal feed, however, biomasses such as jatropha (*Jatropha curcas*) and cottonseed (*Gossypium* spp.) cakes have high toxicity due to the presence of phorbol esters and gossypol, respectively; thus, they are discarded or limited use for ruminant feeding only. However, biological treatments have been used for biodestoxification of these biomasses and allowing its use for animal nutrition (KNUTSEN *et al.*, 2017; MENDES, 2017; CASTRO, 2018; CONCEIÇÃO *et al.*, 2018; GOMES, 2015; ARAÚJO, 2018; NETO, 2019).

Thinking about a biorefinery model, the residual biomass from the biodiesel chain can still be used as raw material to obtain value-added molecules, such as lovastatin. *A. terreus* ATCC 20542 has been used for the production of different secondary metabolites such as terrein, geodin, organic acids and commercial lovastatin (BORUTA; BIZUKOJC, 2016). Thus, the aim of the present work was to analyze lovastatin production by cultivating *A. terreus* on substrate containing the residual biomass from biodiesel production, jatropha and cottonseed cake.

2 - Material and methods

he biomass, jatropha cake (JC) and cottonseed cake (CSC) were grounded for homogenization and the humidity was adjusted to 65% with type II water. Erlenmeyer flasks of 250 mL where used for cultivation; where 100 g of each wet biomass was autoclaved for 1 hour at 121°C and 1 atm. For inoculation of *A. terreus* ATCC 20542, 1 mL of suspension containing approximately 10^7 spores were added to each flask after cooling. Cultivation was carried out for 15 and 30 days at 28°C, in triplicates.

After cultivations period, the colonized biomass was dried at 50ºC for 48 h and powdered. The determination and quantification of lovastatin from the powder samples followed methods of Wang *et al.*(2015). For gossipol and phorbol esters analyses was followed methods of Conceição *et al.* (2018) and Gomes (2015), respectively.

3 - Results and discussion

The strain of *Aspergillus terreus* ATCC 20542 was able to grow in JC and CSC biomass within 15 days, completely colonizing the substrate, however in order to analyze the best lovastatin production period, cultivation was allowed up to 30 days. The cultivation that presented the best lovastatin production was the JC substrate for 15 days, reaching a production of 3,3 µg/mg of lovastatin. After 30 days, in the same biomass, there was a significant reduction in the molecule production. For CSC substrate, lovastatin production showed significantly lower levels compared to that found in JC substrates (**Figure 1**).

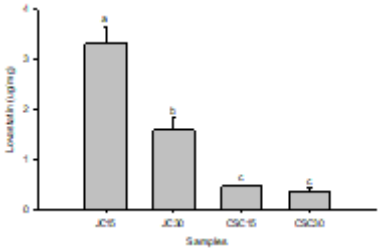


Figure 1. Lovastatin production by solid culture of *Aspegillus terreus* on cottonseed and jatropha cake. JC = Jathopha cake after 15/30 days cultivation; CSC = Cottonseed cake after 15/30 days cultivation.

Jatropha cake has been shown to be an interesting substrate for lovastatin production, showing higher values compared to other studies in the literature with residual biomass such as rice straw (0.26 µg/mg), palm leaf (0.07 µg/mg), corncob (0.128 µg/mg), potato peel (0.144 µg/mg), semolina (0.200 µg/mg); and sweet sorghum pulp (1.5 µg/mg) (JAHROMI *et al.*, 2012; KAMATH; DWARAKNATH; JANAKIRAMAN, 2016; SZAKÁCS; MOROVJÁN; TENGERDY, 1998).

In addition to the production of lovastatin, *A terreus* was able to biodestoxify jatropha and cottonseed cakes by significantly decreasing the concentration of phorbol esters and gossypol present in the biomasses. The Jatropha and

cottonseed cakes after autoclaving showed phorbol ester and gossypol concentrations of 0.85 µg/mg and 56 µg/mg, respectively. The concentration of toxic phorbol ester molecules and gossypol significantly reduced to approximately 0.30 and 0.35 µg/mg after JC cultivation and 3.20 and 2.90 µg/mg in CSC after 15 and 30 days of cultivation, respectively (**Figure 2**). The reduction of phorbol esters and gossypol levels in the biomasses after cultivation process allows these biomasses to be used for animal nutrition (GOMES, 2015; KNUTSEN *et al.*, 2017).

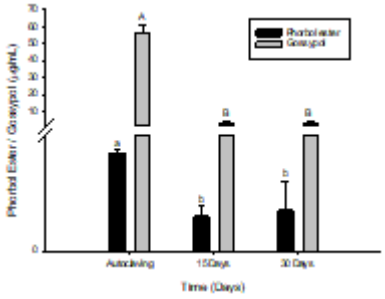


Figure 2. Phorbol ester and gossypol from jatropha and cottonseed cakes biodegradation by *A. terreus* cultivation during 15 and 30 days.

This work demonstrated the possibility of adding value in residual biomass from the biodiesel chain by obtaining high value-added bioactive molecules and obtaining biodetoxificated biomasses with potential for use in animal nutrition. Thus, biological treatments prove to be a potential system for the integration of productive chains such as agricultural and pharmaceutical, for example, entering the model of biorefinery and circular economy (ALONSO *et al.*, 2011; CHERUBINI, 2010).

4 – Conclusions

The cultivation of *A. terreus* ATCC 20542 in oilseed biomass cakes resulted in the production of lovastatin (3.3 µg / mg) when grown in JC and presented the significant reduction of toxic factors present in JC and CSC, allowing the use of these cultivated substrate for animal feed. Thus, the biological treatment model has enabled the integration of different production areas for sustainable development.

5 – Acknowledgment

FAP-DF for funding (0193.001720/2017), Capes for grant and FAPESB.

6 - Bibliography

ARAÚJO, Ana Paula Fernandes. *Tratamento da torta de semente de algodão por autoclavagem e macrofungos para degradação de gossipol*. Dissertação, 2018.

ALONSO, J. L. *et al.* Biorefinery processes for the integral valorization of agroindustrial and forestal wastes. *CYTA - Journal of Food*, v. 9, n. 4, p. 282–289, 2011.

BORUTA, Tomasz; BIZUKOJC, Marcin. Induction of secondary metabolism of Aspergillus terreus ATCC 20542 in the batch bioreactor cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 7, p. 3009–3022, 2016.

CASTRO, Cibelli Paula. *Caracterização e digestibilidade ileal de torta de Caroço de algodão pré-tratada pelo macro-basidiomiceto Fistulina hepatica cc102 em dietas para suínos*. Dissertação, 2018.

CHERUBINI, Francesco. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CONCEIÇÃO, Aparecido Almeida *et al.* Development of an RP-UHPLC-PDA method for quantification of free gossypol in cottonseed cake and fungal-treated cottonseed cake. *PLoS ONE*, v. 13, n. 5, p. 1–17, 2018.

DE CORATO, Ugo *et al.* Co-products from a biofuel production chain in crop disease management: A review. *Crop Protection*, v. 68, p. 12–26, 2015.

DÍAZ-GODÍNEZ, Gerardo. Fungal bioactive compounds: An overview. In: GUPTA, VIAJAI *et al.* (Org.). . *Biotechnology of Bioactive Compounds: Sources and Applications*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. v. 9781118733. p. 195–223.

GOMES, Taísa Godoy. *Degradação de ésteres de forbol da torta de pinhão-manso por basidiomicetos e seu potencial como substrato para produção de enzimas de interesse industrial*. 2015. 127 f. Universidade Federal do Tocantins, 2015.

JAHROMI, Mohammad Faseleh *et al.* Lovastatin production by Aspergillus terreus using agro-biomass as substrate in solid state fermentation. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 2012, p. 1–11, 2012.

KAMATH, Praveen Vadakke; DWARAKNATH, Bhargavi Santebennur; JANAKIRAMAN, Savitha. Optimization of Culture Conditions for Maximal Lovastatin Production by Aspergillus terreus (KM017963) under Solid State Fermentation. *HAYATI Journal of Biosciences*, v. 22, n. 4, p. 174–180, 2016.

KNUTSEN, Helle Katrine *et al.* Presence of free gossypol in whole cottonseed. *EFSA Journal*, v. 15, n. 7, 2017.

KOHLI, Kirtika; PRAJAPATI, Ravindra; SHARMA, Brajendra K. Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries. *Energies*, v. 12, n. 2, 2019.

MENDES, Melissa Fabíola dos Santos. *Utilização de substrato pós cultivo de cogumelos comestíveis na alimentação de suínos*. Dissertação, 2017.

MENESES, María E. *et al.* Hypocholesterolemic properties and prebiotic effects of Mexican Ganoderma lucidum in C57BL/6 mice. *PLoS ONE*, v. 11, n. 7, p. 1–20, 2016.

NETO, Clemente Batista Soares. *Degradação de gossipol livre por macrofungos e análise do Secretoma de panus lecomtei durante crescimento em caroço de algodão*. Tese, 2019.

SEENIVASAN, A *et al.* Microbial production and biomedical applications of lovastatin. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 70, n. 6, p. 701, 2008.

SZAKÁCS, György; MOROVJÁN, György; TENGERDY, Robert P. *Production of lovastatin by a wild strain of Aspergillus terreus*. *Biotechnology Letters*. [S.l: s.n.]. , 1998

VASTRAD, B M; NEELAGUND, S E. Optimization and production of neomycin from different agro industrial wastes in solid state fermentation. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*, v. 3, n. 2, p. 104–111, 2011.

WANG, Jiang *et al.* Liquid chromatography – tandem mass spectrometry assay for the simultaneous quantification of simvastatin , lovastatin , atorvastatin , and their major metabolites in human plasma. *Journal of Chromatography B*, v. 983–984, p. 18–25, 2015.

Simulação computacional da produção de Solketal em uma coluna de destilação reativa utilizando glicerina de plantas de biodiesel.

Fábio Eiji Nishiyama[a*], Tíffani Mayumi Miura[a], Henry Yudi Matsumoto[a], Donato Alexandre Gomes Aranda[b], Patricia Hissae Yassue Cordeiro[a], Guilherme Duenhas Machado[a].

[a]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [b]Universidade Federal do Rio de Janeiro, * *fabionishiyama45@gmail.com*

Palavras Chave: *Solketal; Biodiesel, Cetalização, Glicerina, Coluna de destilação reativa; Simulação Computacional.*

1 - Introdução

A dependência de combustíveis fósseis provocou grandes impactos ambientais e com o intuito de minimizar o aquecimento global, os biocombustíveis tornaram-se o alvo de pesquisas em todo o mundo. Com a implementação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), o biodiesel começou a ser misturado com o diesel fóssil em 2004, com caráter experimental. Hoje, é comercializado o diesel B11, ou seja, com 11% de biodiesel em sua composição.

A produção de biodiesel, no Brasil, aumenta anualmente. Consequentemente, a produção de glicerol tem experimentado uma elevada taxa de crescimento. Para cada litro de biodiesel produzido, são obtidos 100 mL de glicerina bruta, ou seja 10% (Mota et al., 2017). Estima-se que o excedente gerado de glicerina continuará em crescimento pois a expectativa é que no ano de 2021 seja implementado o B15, impactando na oferta de glicerina no mercado.

Dos processos de transformação do glicerol a intermediários químicos viáveis a cetalização do glicerol para a produção de solketal tem obtido destaque.

Como aplicação, o solketal pode ser utilizado como aditivo para aumentar a octanagem e propriedades fluidodinâmicas do combustível. A adição de até 5% em volume de solketal à gasolina levou a uma diminuição significativa na formação de goma (Mota et al., 2010).

A destilação reativa (RD) é um processo que envolve uma reação química seguida de destilação, ocorrendo simultaneamente em um único equipamento. Uma gama de reações incluindo catalisadores homogêneos, heterogêneos e até mesmo reações sem catalisadores podem ser realizadas por RD, com os benefícios da separação contínua dos componentes logo após a reação, redução dos custos do processo devido a utilização de uma única unidade de reação/separação, e a possibilidade de integração energética e utilização adequada das utilidades (Machado et al., 2016).

Portanto, o objetivo desse trabalho é simular computacionalmente a operação de uma coluna de destilação reativa para a produção de solketal a partir de glicerina, proveniente do processo de produção de biodiesel, com acetona com emprego de catálise heterogênea, com elevada conversão de reagentes e separação dos componentes da reação.

2 - Material e Métodos

A metodologia aplicada considera a reação de cetalização do glicerol (A) pela acetona (B), formando Solketal (C) e água (D). A reação é considerada reversível e elementar, sendo descrita pela Equação 1:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D \qquad (1)$$

Um modelo pseudo-homogêneo foi utilizado para descrever a cinética da reação através de um sistema de equações diferenciais de concentração por tempo, em diferentes temperaturas, no qual as constantes cinéticas da reação direta e inversa são representadas, respectivamente, por k_1 e k_{-1}, enquanto as concentrações molares das espécies envolvidas são dadas por C_A, C_B, C_C e C_D.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_{-1} C_C C_D \quad (2)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_{-1} C_C C_D \quad (3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D \quad (4)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D \quad (5)$$

A resolução do sistema de equações diferenciais e o ajuste dos dados cinéticos, k_1 e k_{-1} e posterior obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius foram realizados por um algoritmo desenvolvido em linguagem Python. Os dados experimentais utilizados para o ajuste foram retirados do estudo de Rossa et al, 2016.

Os parâmetros cinéticos avaliados foram posteriormente utilizados para predizer a ocorrência da reação de formação de solketal em uma coluna de destilação reativa, pelo software Aspen Plus no modelo de destilação rigorosa RADFRAC.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as concentrações obtidas pelo tempo de acordo com os parâmetros ajustados.

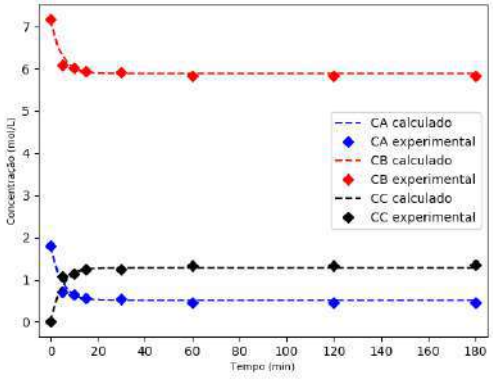


Figura 1 – Concentrações experimentais e calculadas pelo algoritmo em linguagem Python para a temperatura de 80 °C.

Analisando a Figura 1, nota-se que as curvas geradas com o uso dos parâmetros estimados, representaram os dados experimentais de forma eficiente.

O sistema considerado neste estudo, contando com a coluna de destilação reativa (RADFRAC) e os processos de separação são mostrados na Figura 2.

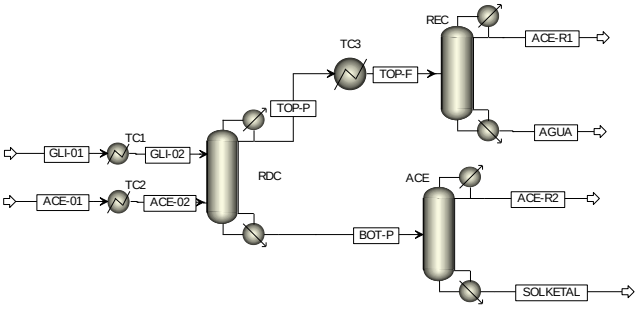


Figura 2 – Fluxograma do processo global de produção de solketal aplicado neste estudo (Aspen Plus).

Através dos parâmetros cinéticos estimados, a reação de cetalização do glicerol para a produção de Solketal foi descrita no software Aspen Plus e a simulação do processo foi realizada, fixando a pressão no interior da coluna em 10 atm. A alimentação da coluna de 13 estágios, RDC, é realizada pelas correntes GLI-02 e ACE-02, que são resultantes do aquecimento das correntes GLI-01 e ACE-01 até 95 °C e 55 °C, por TC1 e TC2, respectivamente.

A corrente ACE-01 é composta somente por acetona, enquanto GLI-01 por 80% de glicerol e 20% de água em massa, desconsiderando outros componentes como metanol ou sais dissolvidos normalmente presentes na glicerina oriunda de processos de produção de biodiesel (Mota et al., 2009). Os produtos da destilação reativa são caracterizados pelas correntes TOP-P e BOT-P, que correspondem, respectivamente, às correntes compostas pelas substâncias mais voláteis e menos voláteis do processo.

A Tabela 1 apresenta as especificações do processo após análise de sensibilidade, visando obter uma coluna com condições ótimas de operação. A Figura 2 exibe o perfil de composição na fase líquida função do número do estágio na coluna.

Tabela 1- Especificações da coluna RADFRAC otimizada.

Número de estagios	**13**
Condensador	Total
Refervedor	Tipo Kettle
Razão de refluxo molar	0,69
Calor do refervedor/condensador	55.000 / -43.723 cal/s
Pressão	10 bar
Alimentação de glicerina	3º estágio
Alimentação de acetona	11º estágio
Condições de alimentação	95 e 55°C e 10 bar
Glicerol na alimentação	2,500 kmol/h
Água na alimentação	0,625 kmol/h
Acetona na alimentação	15,000 kmol/h
Estágios de cetalização	3 a 11

A conversão obtida para as condições operacionais definidas para a simulação foi de 98,2% em glicerol, indicando a reação ocorreu de forma eficiente no interior da coluna.

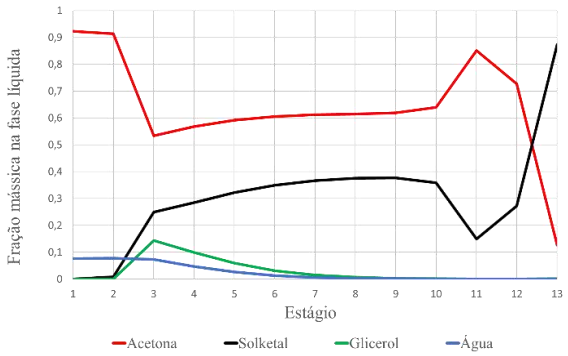


Figura 3 – Composição da fase líquida ao longo da coluna RADFRAC.

A utilização da coluna de destilação reativa em conjunto com os processos de separação aplicados neste trabalho proporcionam produtos de pureza considerável. A corrente SOLKETAL possui 99,53% de solketal e a corrente AGUA constiui 99,82% em água, em base mássica.

4 – Conclusões

Neste estudo um processo de produção de soketal em uma coluna de destilação altamente integrada foi simulado computacionalmente. A reação de cetalização obteve ótimos resultados e nas correntes de saída, processos de separação foram eficientes na purificação dos produtos.

O processo simulado considera a utilização de glicerina com elevada quantidade de umidade, o que não foi um empecilho ao processo. Por outro lado, o emprego de uma coluna de destilação reativa altamente integrada pode otimizar os gastos energéticos e operacionais numa planta de produção de solketal.

Os resultados das simulações mostram que a metodologia empregada é tecnicamente consistente, propondo o solketal como químico intermediário pela transformação da glicerina, sendo este processo atrativo no aspecto técnico e promissor economicamente.

5 - Bibliografia

MACHADO, G. D.; de SOUZA, T. L.; ARANDA, D. A. G.; PESSOA, F. L. P.; CASTIER, M.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L. Computer simulation of biodiesel production by hydro-esterification. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v.103, 37-45, 2016.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química. Revista Virtual de Química, v. 9, p. 135-149, 2017.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C. X. X.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Quím. Nova, v. 32, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; ROSENBACH JR, N.; COSTA, J.; SILVA, F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. Energy Fuels, v. 24, p. 2733-2736, 2010.

ROSSA, V.; PESSANHA, Y. S. P.; DIAZ, G. C.; CAMARA, L. D. T.; PERGHER, S. B. C.; ARANDA, D. A. G. Reaction Kinetic Study of solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 56, p. 479-488, 2016.

Avaliação da suplementação de alcalinidade na codigestão de lixiviado de aterro industrial e glicerina em biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado

Thiago Morais de Castro (UTFPR Campo Mourão, thiagocastro@utfpr.edu.br), Jackeline Tatiane Gotardo (UNIOESTE Cascavel, jackelinegotardo@gmail.com), Karina Querne de Carvalho (UTFPR Curitiba, kaquerne@utfpr.edu.br), Simone Damasceno Gomes (UNIOESTE Cascavel, simone.gomes@unioeste.br).

Palavras Chave: *Carga orgânica volumétrica, lodo anaeróbio, remoção de matéria orgânica.*

1 - Introdução

Lixiviados de aterros sanitários ou industriais contêm quantidades consideráveis de matéria orgânica biodegradável e refratária, metais pesados, sais inorgânicos e outros xenobióticos, que acarretam em elevados níveis de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e nitrogênio amoniacal (ZHANG et al., 2013). No tratamento anaeróbio de lixiviado de aterro industrial, a glicerina residual bruta gerada durante a fabricação de biodiesel foi avaliada como substrato para a codigestão no trabalho de Castro et al. (2019).

A glicerina residual bruta contém diferentes componentes (álcoois, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, triglicerídeos não reagidos e ésteres metílicos), exigindo purificação antes de ser utilizada como matéria-prima para indústria de alimentos, cosmética ou farmacêutica (RODRÍGUEZ-ABALDE et al., 2017), o que pode torna o processo economicamente inviável para a maioria das plantas de biodiesel, sendo a sua valorização energética pela digestão anaeróbia uma opção atrativa.

De acordo com Castro et al. (2019) que realizaram experimentos em batelada, a mistura do lixiviado de aterro industrial e glicerina se mostra de interesse, visto que cada resíduo pode suprir satisfatoriamente as deficiências do outro na codigestão anaeróbia, devido às suas características peculiares.

Em função da necessidade de adicionar bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) como fonte de alcalinidade, avaliou-se a influência da suplementação na eficiência e na estabilidade da codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina processo em um biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado em fluxo ascendente e contínuo.

2 - Material e Métodos

O lixiviado utilizado nesta pesquisa foi originado a partir da decomposição de resíduos classificados como não perigosos e não inertes (classe II-A), conforme NBR 10004/2004 de um Aterro Industrial. A glicerina resultante do processo de transesterificação do óleo vegetal de soja e gordura animal foi obtida de uma indústria de biodiesel. E o lodo anaeróbio floculento (biomassa) de um reator anaeróbio de uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) foi utilizado na inoculação do Biorreator. Os substratos e a biomassa foram oriundos de empresas localizadas no estado do Paraná, Brasil.

Adotou-se neste estudo a mistura de 5% de glicerina com 95% de lixiviado de aterro industrial (v/v) por terem sido observados resultados favoráveis em testes preliminares de Castro et al. (2019). O valor ótimo determinado para a glicerina residual bruta, próxima a 5%, corrobora com resultados de diversos estudos que avaliaram este substrato como aditivo na biomassa visando à produção de biogás (SIMM et al., 2017).

O biorreator em escala de bancada foi construído em plexiglass com diâmetro interno de 90 mm, altura total de 900 mm, altura útil de 750 mm e volume útil de 4,4 L. A Figura 1 mostra um esquema detalhado do biorreator e suas dimensões, com base em Mockaitis et al. (2014). A alimentação foi realizada com uma bomba peristáltica dosadora Provitec®, modelo DM 5000. O biorreator foi instalado e operado dentro de uma incubadora B.O.D. Marconi MA 415 em condições mesofílicas (30 ± 1 °C).

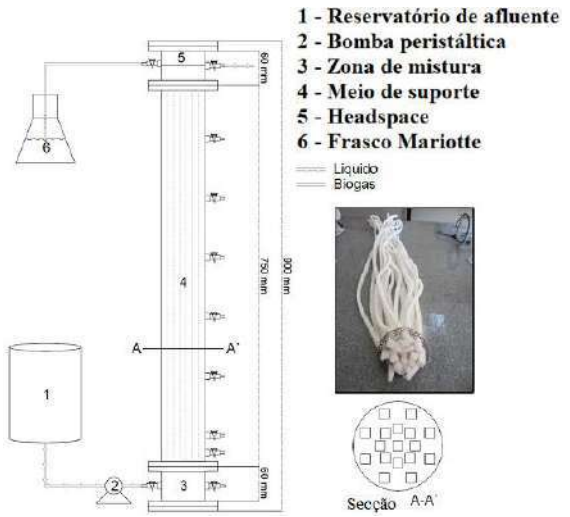


Figura 1. Esquema do biorreator com detalhes fotográficos do leito estruturado e disposição da matriz de imobilização

Na avaliação da influência da suplementação de alcalinidade no processo houve redução gradativa da quantidade fornecida de $gNaHCO_3$ por $gDQO_{afluente}$, iniciando em 0,56 e reduzindo para 0,42; 0,28 e 0,14, além da não suplementação da alcalinidade.

As variáveis respostas usadas para avaliar o desempenho do biorreator em diferentes condições incluíram eficiências de remoções de DQO total (DQO_T) e DQO solúvel (DQO_S), ER_{DQO} e ER_{DQOs}, em %, APHA (2012), relações de alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) e de ácidos voláteis totais e alcalinidade total (AV/AT) de acordo com Ripley et al. (1986) e Dilallo e Albertson (1961).

3 - Resultados e Discussão

A etapa de avaliação da suplementação de alcalinidade na codigestão anaeróbia avaliada neste estudo durou 31 dias e foi precedida pelas etapas de adaptação da biomassa e aumento de carga orgânica volumétrica (COV). Estas fases iniciais duraram 440 dias e tiveram como

melhores resultados: remoção de DQO acima de 90% e rendimento de metano de 0,302 $L_N CH_4$ $gDQO_{rem}^{-1}$, quando adotados: COV média de 7,1 g L^{-1} d^{-1}, DQO afluente de 10,6 gO_2 L^{-1} e TDH de 35,8 h.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados do desempenho do biorreator em termos de pH, remoção de DQO, relações AV/AT e AI/AP.

Tabela 1 Desempenho do biorreator em termos de pH, remoção de DQO, relações AV/AT e AI/AP

$gNaHCO_3$ $gDQO_{afluente}^{-1}$		**0,56**	**0,42**	**0,28**	**0,14**	**0**
Variável	**(un.)**					
$pH_{eflunte}$	(-)	8,00± 0,3 (3) **8,3**	7,92± 0,3 (4) **8,1**	7,28± 0,4 (5) **7,8**	7,19± 0,5 (5) **7,7**	5,54± 0,2 (3) **5,7**
ER_{DQO}	(%)	89,73± 0,1 (3) **89,9**	89,68 ±0,1 (4) **89,8**	89,86 ±0,2 (5) **90,2**	89,77 ±0,2 (5) **89,9**	85,86 ±4,4 (3) **89,7**
ER_{DQOs}	(%)	89,65± 0,1 (3) **89,7**	89,62 ±0,2 (4) **89,8**	89,56 ±0,2 (5) **89,7**	89,65 ±0,1 (5) **89,8**	85,56 ±3,5 (3) **89,6**
Rel. AV/AT	(-)	0,28±0, 06 (3) **0,33**	0,24± 0,07 (4) **0,33**	0,31± 0,08 (5) **0,40**	0,57± 0,15 (5) **0,68**	1,05± 0,41 (3) **1,44**
Rel. AI/AP	(-)	0,23±0, 02 (3) **0,25**	0,34± 0,05 (4) **0,38**	0,53± 0,19 (5) **0,71**	0,79± 0,25 (5) **1,15**	2,18± 1,93 (3) **3,54**

Notas: Valores: média±desvio padrão, entre parênteses correspondem ao número de amostragens, em **negrito** correspondem aos valores máximos observados para cada COV.

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que o processo em fluxo contínuo não demonstrou ter alcalinidade autossuficiente, ou seja, o acúmulo de AV gerados na fase acidogênica evidenciou processo inibitório, pois a alcalinidade presente naturalmente no substrato não teve capacidade de atuar como solução tampão.

Na literatura são relatados processos de digestão anaeróbia que também recorreram ao fornecimento externo de alcalinidade a partir do $NaHCO_3$. Por exemplo, Fuess et al. (2017) observaram que quando se reduziu o fornecimento de 6,25 para 3 $gNaHCO_3$ $L_{afluente}^{-1}$ (~0,22 para 0,11 $gNaHCO_3$ $gDQO_{afluente}^{-1}$) a remoção de DQO e a AP apresentaram padrões decrescentes em dois tipos de reatores anaeróbios (tipo UASB e de leito fixo) na fase metanogênica no tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar. Ferraz Jr. et al. (2016) recomendaram adições mínimas de solução de $NaHCO_3$ de 12,5 g $L_{afluente}^{-1}$ (~0,35 $gNaHCO_3$ $gDQO_{afluente}^{-1}$) quando utilizaram reator tipo UASB no tratamento de vinhaça em estágio único ou 6,25 g $L_{afluente}^{-1}$ (~0,18 $gNaHCO_3$ $gDQO_{afluente}^{-1}$) quando utilizaram o mesmo tipo de reator em dois estágios para manter o pH do afluente de 6,8 a 7,2.

Desta forma, para o processo de codigestão avaliado recomenda-se adição mínima de 0,28 $gNaHCO_3$ $gDQO_{afluente}^{-1}$. Nesta condição, os valores médios dos parâmetros eram: pH de 7,3; AP de 1800 $mgCaCO_3$ L^{-1}, AI de 880 $mgCaCO_3$ L^{-1}, AT de 2680 $mgCaCO^3$ L^{-1}, relação AI/AP de 0,5, AV de 820 mgHAc L^{-1}, relação AV/AT de 0,3, ER_{DQO} e ER_{DQOs} de 89,9%.

4 – Conclusões

A partir dos resultados de pH, remoção de DQO, alcalinidade e ácidos voláteis totais definiu-se que a concentração mínima necessária da suplementação de alcalinidade foi de 0,28 $gNaHCO_3$ $gDQO_{afluente}^{-1}$.

Nas condições avaliadas e no período de avaliação a adição de $NaHCO_3$ para controlar o acúmulo de ácidos voláteis totais no processo, provou ser indispensável para obter desempenho estável do biorreator.

5 – Agradecimentos

À Fundação Araucária, SETI, Capes, UTFPR, Câmpus Campo Mourão, e UNIOESTE, Câmpus Cascavel.

6 - Bibliografia

APHA. Standard methods for the examination of water e wastewater, 22st ed. Washington DC: APHA, AWWA, WE, **2012**.

CASTRO, T. M. DE; TORRES, D. G. B.; ARANTES, E. J.; CARVALHO, K. Q. DE; PASSIG, F. H.; CHRIST, D.; GOTARDO, J. T.; GOMES, S. D. Anaerobic co-digestion of industrial landfill leachate and glycerin: methanogenic potential, organic matter removal and process optimization. *Environmental Technology*, **2019.**

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, New York, v. 33, p. 356-365, 1961.

FUESS, L. T.; KIYUNA, L. S. M.; FERRAZ, A. D. N.; PERSINOTI, G. F.; SQUINA, F. M.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. *Applied Energy*, **2017**, 189, 480-491.

MOCKAITIS, G.; PANTOJA, J. L.; RODRIGUES, J. A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) for wastewater treatment with low solids and low applied organic loading content. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **2014**, 37, 1361-1368.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation**), **1986**, 58, 406-411.

RODRÍGUEZ-ABALDE, Á.; FLOTATS, X.; FERNÁNDEZ, B. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine. *Waste Management*, **2017,** 61, 521-528.

SIMM, S; ORRICO, A. C. A.; ORRICO JUNIOR, M. A. P.; SUNADA ,N. DA S.; SCHWINGEL, A. W.; COSTA, M. S. S. DE M. Crude glycerin in anaerobic co-digestion of dairy cattle manure increases methane production. *Scientia Agricola*, **2017**, 74, 175-179.

ZHANG, Q. Q.; TIAN, B. H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C. R.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. *Waste Management*, **2013**, 33, 2277-2286.

Potencial de utilização da glicerina bruta em pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto

Izabela da Silva Lima (Universidade Federal de Uberlândia, izabelalima09@gmail.com), Ricardo Reis Soares (Universidade Federal de Uberlândia, rrsoares@ufu.br), Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende (Universidade Federal de Uberlândia, mylene.rezende@gmail.com), Vinicius Rossa (Universidade Federal de Uberlândia, vinnyrossa@gmail.com).

Palavras Chave: *Glicerina, biomassas lignocelulósicas, pré-tratamento.*

1 - Introdução

A demanda energética crescente ligada a fatores como crescimento populacional, desenvolvimento industrial e elevação do consumo, vêm causando a degradação do meio ambiente e consequentes mudanças climáticas. Tais mudanças são atribuídas principalmente ao aumento das emissões de gases de efeito estufa oriundas do uso crescente de fontes fósseis (Romani et al., 2016). Logo, tem se buscado a diversificação da matriz energética através do uso de fontes renováveis, onde tanto as biomassas lignocelulósicas quanto o biocombustíveis vêm ganhando destaque (Ligero et al., 2011). O Brasil devido à sua extensa área verde, é um grande produtor de material lignocelulósico, agrícola e florestal, e seus respectivos resíduos, e o setor florestal de eucalipto se destaca no país onde as empresas vêm intensificando os investimentos para o uso de 100% de suas florestas. Porém, as biomassas lignocelulósicas são formadas por estruturas complexas, que exigem processos elaborados de desconstrução para um aproveitamento eficiente, e dentre as diferentes estratégias para o fracionamento, o processo de tratamento químico "organossolve" tem sido estudado, onde a partir de uma solução aquosa com solvente orgânico e condições reacionais adequadas, a lignina é removida (Meighan et al., 2017). Dentre os solventes orgânicos utilizados no pré-tratamento das biomassas, o que vem despertando interesse especial é o glicerol, devida sua capacidade de promover a deslignificação da biomassa em temperaturas mais elevadas. O uso da glicerina bruta, como é obtida ao fim glicerina do processo de produção de biodiesel (transesterificação), pode ajudar a reduzir o custo do processo e também o problema de excesso de oferta do produto no mercado (Cybulska et al., 2017).

Logo, o objetivo desse trabalho foi realizar o pré-tratamento organossolve da biomassa residual de eucalipto utilizando como solvente a glicerina bruta, coproduto do processo de fabricação do biodiesel. Além disso, comparar o uso do glicerol puro e da glicerina bruta quanto à deslignificação da biomassa, a fim de validar o potencial de uso da glicerina sem a necessidade de um processo de purificação.

2 - Material e Métodos

O experimento utilizou como matéria-prima a biomassa florestal residual do processo de colheita, gentilmente cedida pela empresa Lwarcel, sendo essa biomassa submetida a processo de caracterização quanto à sua composição química (celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos). Já a glicerina bruta usada como solvente é proveniente da produção de biodiesel da Usina Caramuru, sediada em Ipameri/GO, e possui 82% de glicerol em sua composição.

Na realização do pré-tratamento da biomassa, foi realizado um planejamento experimental admitindo-se três variáveis: temperatura (180-220 °C), tempo de reação (60-240 min) e concentração de glicerina bruta (40-80 %), com o objetivo de verificar quais delas eram significativas no processo de deslignificação da biomassa. Após verificar as melhores condições de pré-tratamento, o experimento mais satisfatório quanto à resposta deslignificação foi repetido, mas dessa vez utilizando como solvente o glicerol puro, a fim de comparar o efeito de ambos na biomassa.

Após o planejamento experimental, os experimentos de pré-tratamento foram realizados em reator batelada, com volume fixo de 150 mL e utilizando 5 gramas de biomassa residual de eucalipto na granulometria estabelecida. Ao fim do pré-tratamento, o reator foi imediatamente resfriado em banho de gelo, e por processo de filtração foram separadas as fases sólida (biomassa deslignificada) e líquida (licor negro).

As biomassas deslignificadas, após o pré-tratamento organossolve, passaram por caracterização onde foram determinados seus teores de celulose, hemicelulose e lignina. Em seguida, calculou-se a deslignificação promovida em ambos experimentos com glicerina bruta e o glicerol puro, de acordo com a Equação 1 abaixo, proposta por Pasquini et al. (2005) e também utilizado por Romani et al. (2013) :

$$Deslignificação\ (\%) = \frac{LkB - \left[LKpt.\left(\frac{R}{100}\right)\right]}{LkB} x\ 100 \quad \text{(Eq. 1)}$$

onde: LKb=Lignina Klason Biomassa(%), LKpt = Lignina Klason Biomassa pré-tratada (%), R = Rendimento do pré-tratamento (%).

3 - Resultados e Discussão

A caracterização inicial da biomassa residual de eucalipto *in natura* utilizada no processo, apesar de se tratar de um material bastante heterogêneo, apresentou valores de composição semelhantes de acordo com literatura (Romani et al., 2016). A caracterização quanto à sua composição está descrita na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Composição da biomassa residual de eucalipto *in natura* utilizada no pré-tratamento

Amostra	Biomassa in natura
Celulose (%)	43,28 ± 1,12
Hemicelulose (%)	13,41 ± 1,98
Lignina Total (%)	27,82 ± 0,57
Extrativos (%)	7,86 ± 1,50
Cinzas (%)	1,01 ± 0,23

Umidade (%)	5,87± 0,34
TOTAL (%)	**99,25**

Após realização dos pré-tratamentos, todas as biomassas pré-tratadas também foram caracterizadas quanto aos seus teores de celulose, hemicelulose e lignina total, e então determinou-se as porcentagens de deslignificação obtida em cada experimento. Excelentes valores de deslignificação foram obtidos, sendo o maior valor de 83 %, valor esse bem acima do encontrado por Romani et al. (2016) em torno de 65%. Foi então realizada análise estatística que verificou quais variáveis eram significativas no processo em relação a variável resposta deslignificação, Figura 1 abaixo:

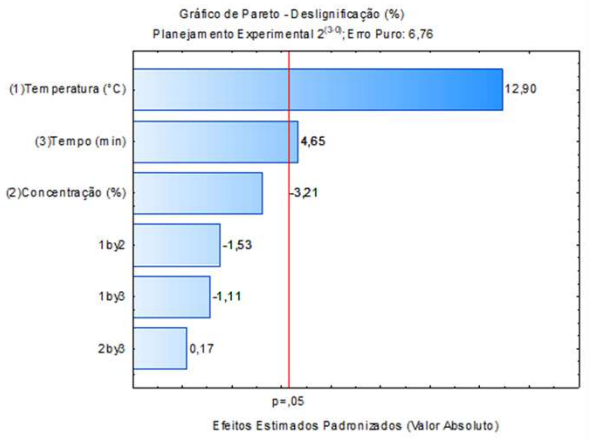


Figura 1. Gráfico de Pareto para a variável resposta Deslignificação (%).

O Gráfico de Pareto aponta então que variáveis significativas no processo que objetiva deslignificar biomassa foram temperatura e tempo, que em seus valores mais elevados proporcionaram melhor deslignificação da biomassa. Logo, o experimento onde se obteve 83% de deslignificação, realizado nas condições experimentais de 220 °C, 240 minutos e concentração de glicerina bruta/água de 40%, foi repetido, porém utilizando o glicerol puro. Ao fim do pré-tratamento, foi calculada a deslignificação da biomassa pré-tratada e sua caracterização (Tabela 2):

Tabela 2. Caracterização das biomassas pré-tratadas com glicerina bruta e glicerol puro, e deslignificação obtida.

	Exp. A Glicerina bruta	**Exp. B Glicerol puro**
Deslignificação (%)	83,09	63,02
Celulose (%)	75,45	64,41
Hemicelulose (%)	1,18	1,49
Lignina Total (%)	13,59	24,36

Os resultados apresentados deixam claro que a utilização da glicerina bruta como solvente no pré-tratamento é mais interessante do que a utilização do solvente puro. Além de proporcionar uma maior deslignificação, a glicerina bruta ainda preservou um maior teor de celulose residual na biomassa, elemento importante ao fim do pré-tratamento. A eficiência no fracionamento e deslignificação foram também confirmadas por Santos (2018) e Meighan et al. (2017), que empregaram a glicerina bruta no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar, e obtiveram resultados satisfatórios.

Através da confirmação do potencial de uso da glicerina bruta frente ao glicerol puro, onde se obteve uma elevada taxa de deslignificação e maior teor de celulose preservada, é possível inferir que a utilização desse solvente pode possibilitar uma redução no custo do pré-tratamento, além de proporcionar um importante caminho na utilização de excedentes de glicerina nas indústrias de biodiesel.

4 – Conclusões

Com a realização do pré-tratamento utilizando a biomassa residual de eucalipto e a glicerina bruta como solvente, verificou-se um enorme potencial para o uso desse processo quando se deseja deslignificar a biomassa.

Além disso, considerando os resultados obtidos pela comparação entre a glicerina bruta e o glicerol puro, a utilização da glicerina em sua forma bruta e os resíduos florestais, podem viabilizar economicamente o processo, gerando produtos de valor agregado, interesse econômico e podendo integrar-se ao conceito de biorrefinaria.

5 – Agradecimentos

Capes, Universidade Federal de Uberlândia, Caramuru, Lwarcel.

6 - Bibliografia

CYBULSKA, I.; BRUDECKI, G. P.; ZEMBRZUSKA, J.; SCHIDT, J. E.; LOPEZ, C. G. B.; THOMSEN, M. H. Organosolv delignification of agricultural residues (date palmfronds, Phoenix dactylifera L.) of the United Arab Emirates. Applied Energy **2017**, 185, 1040-1050.

LIGERO, P.; VAN DER KOLK, J. C.; DE VEGA, A.; VAN DAM, J. E. G. Production of xylooligosaccharides from Miscanthus x giganteus by autohydrolysis. Bioresources **2011**, 6, 4417-4429.

MEIGHAN, B. N.; LIMA, D.; CARDOSO, W.; BAÊTA, B.; ADARME, O.; SANTUCCI, B.; PIMENTA, M.; DE AQUINO, S.; GURGEL, V. Two-stage fractionation of sugarcane bagasse by autohydrolysis and glycerol organosolv delignification in a lignocellulosic biorefinery concept. Industrial crops & Products **2017**, 108, 431- 441.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M.T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. Extraction of lignin from sugarcane bagasse and Pinus taeda wood chios using ethanol-water moistures and a carbon dioxide at high pressures. Journal of Supercritical Fluids **2005**, 36, 31-39.

ROMANÍ, A.; RUIZ, H. A.; PEREIRA, F. B.; DOMINGUES, L.; TEIXEIRA, J. A. Fractionation of Eucalyptus globulus wood by glycerol–water pretreatment: optimization and modeling. Ind Eng. Chem Res **2013**, 52, 14342–52.

ROMANÍ, A.; RUIZ, H. A.; TEIXEIRA, J. A.; DOMINGUES, L. Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: an integrated and intensified approach. Renew. Energy **2016**, 95, 1-9.

SANTOS, R. V. Pré-tratamento organossolve do bagaço da cana-de-açúcar com glicerina bruta para obtenção de açúcares fermentescíveis. Universidade Federal de Uberlândia, **2018**.

Produção de biogás através da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glicerol

Lucas Decarli Bottega (Universidade Estadual do Oeste do Paraná, bottegalucas@gmail.com), Benedito Martins Gomes (Universidade Estadual do Oeste do Paraná, benedito.gomes@unioeste.br), Jackeline Tatiane Gotardo (Universidade Estadual do Oeste do Paraná, jackelinegotardo@gmail.com), Simone Damasceno Gomes (Universidade Estadual do Oeste do Paraná, simone.gomes@unioeste.br).

Palavras Chave: *Metano, Biodiesel, Leito Fixo.*

1 - Introdução

O lixiviado de aterro sanitário, que é o líquido proveniente das células dos aterros sanitários, pode ser definido como efluente escuro de grande variabilidade na composição e com a presença de compostos recalcitrantes (Muller et al., 2015), que podem causar poluição severa nas águas subterrâneas e nas águas superficiais (Huang et al., 2014). Já o glicerol pode ter origem em diversos processos, podendo ser via fermentativa ou química, sendo os mais comuns: transesterificação (produção do biodiesel); saponificação (produção de sabão) e hidrólise para a produção de ácidos graxos (Ardi; Arroua; Hashim, 2015). Conforme Dhabhai et al. (2016), a principal origem do glicerol é do processo de transesterificação para a produção de biodiesel, sendo um subproduto desse processo, e sua denominação é glicerol bruto.

Os resíduos serão abundantes no Brasil, visto que com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) e a Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) haverá intensificação na geração destes resíduos. Dessa forma, é importante a busca por novas soluções, através de tecnologias alternativas, para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário e emprego do glicerol bruto, de maneira a minimizar os impactos ambientais pelo descarte inadequado do lixiviado e evitar um superávit de glicerol bruto que possa prejudicar o fluxo de produção de biodiesel.

O objetivo desse trabalho foi verificar a produção de biogás e metano através do emprego da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glicerol, em reator de leito fixo de fluxo contínuo, testando diferentes proporções entre os substratos e diferentes tempos de detenção hidráulica, visando o aproveitamento energético.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no laboratório de reatores biológicos (LAREB) da UNIOESTE campus Cascavel - PR, e consistiu em um reator cilíndrico de leito fixo de fluxo ascendente contínuo operado em temperatura mesofílica (37 ºC), durante 10 meses.

O leito do reator foi preenchido com material suporte corresponde a peças de PEAD de formato circular, vazadas e corrugadas, contendo três círculos concêntricos equidistantes e 18 raios, formando uma geometria semelhante a uma colmeia, com área superficial de 681 $m^2.m^{-3}$.

O lixiviado utilizado foi oriundo do aterro sanitário de Cascavel – PR, classificado como Classe II-A. Já o glicerol foi oriundo de uma usina de produção de biodiesel da cidade de Marialva – PR de origem animal.

Realizou-se análise de seis condições experimentais, com diferentes proporções entre o lixiviado de aterro sanitário e glicerol (proporção em volume - %), além de diferentes tempos de detenção hidráulica (horas), conforme indicado pela Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais.

Condição **experimental**	TDH (h**oras**)	Glicerol (%)
1	88	0,40
2	64	0,24
3	98	0,80
4	88	1,20
5	64	0,80
6	40	0,40

O acompanhamento da produção de biogás foi realizado através da medida de deslocamento de líquido selante em um frasco Mariotte. Após a medição, o volume de biogás produzido foi corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (CNPT), que foi realizada diariamente.

Para a determinação da concentração de metano no biogás foi empregada a cromatografia gasosa conforme descrito por por Perna et al. (2013) e a calibração do cromatógrafo foi realizada através de gás padrão de biogás. Como análise do processo foi calculada a produção diária de metano (PM - $L_NCH_4.dia^{-1}$) e a produção volumétrica de metano do reator (PVMR - $m^3_NCH_4.m^{-3}$reator.dia^{-1}).

3 - Resultados e Discussão

Observou-se vazões de biogás entre 1,62 e 3,23 $L_N.dia^{-1}$ nas condições 02 e 04 respectivamente, e concentrações de metano variando entre 71,75 e 80,82 % nas condições 04 e 06, respectivamente (Tabela 2). Tais diferenças ocorrem devido às diferentes quantidades de glicerol adicionadas e decorrentes da variação do tempo de detenção hidráulica de cada uma das condições operacionais.

Conforme esperado, houve aumento na produção de biogás em decorrência do acréscimo da concentração de glicerol na mistura, devido à maior disponibilidade de matéria orgânica para ser convertida, pois o valor médio máximo obtido ocorreu na condição operacional número 04 com valor de 3,23 $L_N.dia^{-1}$, a qual recebeu adição de 1,20 % de glicerol.

Também houve aumento na produção de biogás em função da redução do tempo de detenção hidráulica, conforme verificado nas condições 05 e 06 em comparação com as condições 03 e 01, respectivamente. Visto que, neste caso, também há maior disponibilidade de matéria orgânica,

em função do aumento da carga orgânica aplicada, que será degradada e convertida em biogás. Em relação à concentração de metano no biogás, não foi observada relação com a quantidade de glicerol adicionada e com tempo de detenção hidráulica. Conforme resultados obtidos nas seis condições experimentais, visto que há condições com mesma adição de glicerol e TDH diferentes e condições com mesmo TDH e adições diferentes de glicerol que apresentaram resultados semelhantes em relação à concentração de metano, não havendo, portanto, relação entre os fatores sob estudo e a concentração de metano no biogás. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Produção de biogás e concentração de metano.

Condição	**Produção de biogás ($L_N.dia^{-1}$)**	**Concentração de metano (CH_4 - %)**
1	1,89 ± 0,13	78,12 ± 5,53
2	1,62 ± 0,14	79,12 ± 4,02
3	2,45 ± 0,57	72,40 ± 3,43
4	3,23 ± 0,31	71,75 ± 5,27
5	2,77 ± 0,24	77,74 ± 1,91
6	2,60 ± 0,16	80,82 ± 0,81

Os mesmos resultados e relações descritas anteriormente ocorrem para a produção diária de metano e para a produção volumétrica de metano do reator, tendo relação direta com a quantidade de glicerol adicionada, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3. Produção diária de metano (PM) e produção volumétrica de metano do reator (PVMR).

Condição	**PM ($L_NCH_4.dia^{-1}$)**	**PVMR ($m^3_NCH_4.m^{-3}reator.dia^{-1}$)**
1	1,48 ± 0,10	0,5753 ± 0,0391
2	1,30 ± 0,11	0,5077 ± 0,0454
3	1,77 ± 0,41	0,6908 ± 0,1601
4	2,32 ± 0,22	0,9013 ± 0,0876
5	2,17 ± 0,18	0,8431 ± 0,0715
6	2,10 ± 0,16	0,8174 ± 0,0615

Em relação a outros trabalhos, em especial aquele relatado por Begum et al. (2018), nota-se que em decorrência da adição do glicerol, houve aumento na concentração de metano no biogás quando comparado com a digestão exclusiva de lixiviado de aterro sanitário.

Ainda, em relação ao trabalho de Castro et al. (2019), houve aumento na produção de biogás, mesmo com adições menores de glicerol, visto que a forma de operação contínua propicia maior desempenho ao sistema em relação à operação em batelada.

Os resultados obtidos neste trabalho, em relação à produção de metano, se assemelham àqueles reportados por Liao et al. (2014), mesmo que utilizando tempos de detenção hidráulica inferiores aos citados pelos autores.

Neste contexto, nota-se que a codigestão de lixiviado de aterro sanitário com glicerol bruto, em pequenas concentrações, apresentou-se como uma alternativa importante e viável para a produção de biogás e, consequentemente, metano, permitindo a geração de energia de maneira sustentável.

4 – Conclusões

Através da adição de glicerol ao lixiviado de aterro sanitário para a codigestão anaeróbia notou-se aumento na produção de biogás, consequentemente na produção de metano e na produção volumétrica de metano do reator. Ainda, foi possível realizar redução do tempo de detenção hidráulica sem que houvesse grande prejuízo em relação aos aspectos observados nesta pesquisa.

Portanto, é possível afirmar que a codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glicerol, com adição de 1,20 % e tempo de detenção hidráulica de 88 horas, foi a condição com os melhores resultados em relação à produção de biogás e metano, além de apresentar o maior valor da produção volumétrica de metano do reator.

5 – Agradecimentos

Capes, UNIOESTE e PGEAGRI

6 - Bibliografia

ARDI, M. S.; ARROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 42, 1164-1173.

BEGUM, S.; ANUPOJU, G. R.; SRIDHAR, S.; BHARGAVA, S. K.; JEGATHEESAN, V.; ESHTIAGHI, N. Evaluation of single and two stage anaerobic digestion of landfill leachate: Effect of pH and initial organic loading rate on volatile fatty acid (VFA) and biogas production. *Bioresource Technology* **2018**, 251, 364-373.

CASTRO, T. M. de.; TORRES, D. G. B.; ARANTES, E. J.; CARVALHO, K. Q. de.; PASSIG, F. H.; CHRIST, D.; GOTARDO, J. T.; GOMES, S. D. Anaerobic co-digestion of industrial landfill leachate and glycerin: methanogenic potential, organic matter removal and process optimization. *Environmental Technology* **2019**, 1, 1-11.

DHABHAI, R.; AHMADIFEIJANI, E.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Separation and Purification Technology* **2016**, 168,101-106.

HUANG, H.; ZIOA, D.; ZHANG, Q.; DING, L. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. *Journal of Envinormental Management* **2014**, 145,191-198.

LIAO, X.; SHUANGYAN, Z.; DELAI, Z.; JINPING, Z.; LI, L. Anaerobic co-digestion of food waste and landfill leachate in single-phase batch reactors. *Waste Management* **2014**, 34, 11, 2278-2284.

MULLER, G. T.; GIACOBBO, A.; CHIARAMONT, E. A. dos S.; RODRIGUES, M. A. S.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process. *Waste Management* **2015**, 36, 177-183.

PERNA, V.; CASTELÓ, E.; WENZEL, J.; ZAMPOL, C.; FONTES LIMA, D. M.; BORZACCONI, L.; VARESCHE, M. B.; ZAIAT, M.; ETCHEBEHERE, C. Hydrogen production in na upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38, 54-62.

Estudo da modificação por transesterificação e epoxidação do óleo vegetal residual visando o uso como biolubrificante

Yasmim Ávila de Sá (UFMG, yaiaavila@hotmail.com), Vânya Márcia Duarte Pasa (UFMG, vanya@ufmg.br), Renata Costa Silva Araújo (UFMG, renatasa@ufmg.br)

Palavras Chave: *Biolubrificante, óleo de soja residual.*

1 - Introdução

A lubrificação é a atividade de minimizar o contato de superfícies que apresentam movimento relativo entre si, através da utilização de uma película que pode ser líquida, sólida ou gasosa. Algumas das funções dos lubrificantes, em suas diversas aplicações, são o controle do atrito, do desgaste e da temperatura, amortecimento de choques, vedação e controle da corrosão (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012).

Os lubrificantes líquidos são os mais empregados na lubrificação e o tipo mais utilizado para a produção deste lubrificante são os óleos minerais, provenientes da destilação e refino do petróleo (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Porém, por ser derivado de fontes não renováveis, existe uma preocupação ambiental em torno do uso deste tipo de óleo, pois apresenta aspectos desfavoráveis como a geração de resíduos com potencial toxicidade.

Neste contexto, tem-se a necessidade de estudos envolvendo óleos renováveis e biodegradáveis que possam ter aplicação como lubrificantes, sendo chamados de biolubrificantes. Segundo MATOS (MATOS, 2011), em relação ao meio ambiente, os óleos vegetais são recursos biodegradáveis, renováveis e menos tóxicos que os de origem mineral. Além disso, os óleos vegetais apresentam características atrativas para o uso como combustível sustentável como a ausência de enxofre em sua composição química, sua produção não gera substâncias danosas ao meio ambiente e são oriundas de culturas vegetais que consomem dióxido de carbono da atmosfera por meio da fotossíntese (SANTOS, 2011).

No sentido econômico, a plantação das oleaginosas deve respeitar aspectos climáticos, do solo e culturais, para que se tenha um preço competitivo destes óleos em relação aos óleos minerais (MATOS, 2011).

Apesar dos benefícios, nem todo óleo vegetal pode ser usado como biolubrificante. Para ser empregado na lubrificação, o material deve apresentar características físico-químicas específicas. Estudos mostram que o que pode ser feito para melhorar essas características do óleo vegetal é realizar reações químicas, como a transesterificação e a epoxidação, que podem melhorar a estabilidade térmica e oxidativa (LATHI; MATTIASSON, 2007).

O óleo vegetal residual proveniente de fritura de alimentos é geralmente 30 a 60% mais barato que o óleo vegetal comestível não utilizado, o que o torna uma matéria prima potencialmente promissora para a produção de biolubrificante.

O objetivo desse trabalho foi realizar um estudo comparativo entre o óleo de soja novo e o óleo de soja residual, com determinação de propriedades físico-químicas e a realização de reações de transesterificação e epoxidação visando o desenvolvimento de um biolubrificante que pode agregar valor ao óleo residual para as empresas coletoras de óleo.

2 - Material e Métodos

O óleo vegetal residual foi doado pela empresa Rei do Óleo de Cozinha, instalada em Belo Horizonte. A empresa coleta o óleo em escolas, restaurantes e hospitais e realiza somente um processo de filtração para remoção de sólidos grosseiros.

A reação de epoxidação foi realizada utilizado-se ácido peracético comercial Proxitane (15%m/v).

O estudo pode ser dividido em três etapas que podem ser observadas na figura 1. A primeira etapa foi a caracterização das matérias primas óleos novo e residual. Na segunda etapa foram realizadas as reações de transesterificação e epoxidação (rota 1) e na terceira etapa foi realizada a epoxidação diretamente (rota 2), sem nenhuma preparação prévia dos óleos. Em todas as etapas foram realizadas determinações de propriedades fisico-químicas, espectrometria de infravermelho, termogravimetria e nos produtos finais das reações foram também realizados os testes de ponto de fluidez e resistência à oxidação no PDSC.

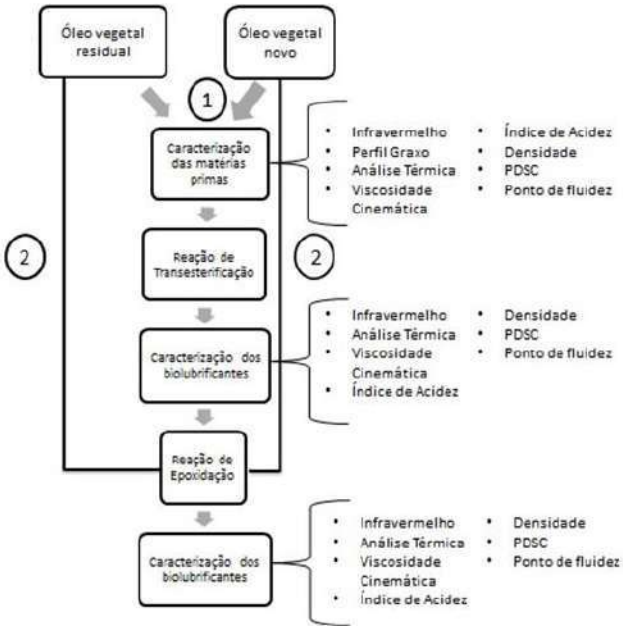


Figura 1 -Fluxograma de execução do estudo dos óleos novo e residual.

3 - Resultados e Discussão

A composição em ácidos graxos do óleo de soja mostrou a presença de alto teor de ácido para ambas as amostras, com predominância do ácido γ-linolênico (C18:3n6) e ácido

oleico (C18:1n9c), que conferem ao óleo um alto grau de insaturação, além de ácido palmítico(C16:0).

Nos espectros de absorção no infravermelho foi possível observar que a reação de transesterificação facilitou a reação de epoxidação (conversão das duplas ligações em anéis oxiranos), uma vez que a banda característica de C=C em 3002 a 3008 cm^{-1} não apareceu no ONTE (óleo novo transesterificado e epoxidado), mas apareceu no ONE (óleo novo oxidado). Além disso, o surgimento da banda em 830 cm^{-1}, relacionado ao grupo C-O-C, confirmou a formação do anel oxirano nas amostras ONTE e ONE. Não houve abertura do anel oxirano, pois não se observou banda referente ao grupo hidroxila entre 3000 e 3500 cm^{-1}. As mesmas mudanças nos espectros foram observadas para as amostras de óleo residual, conforme mostra a figura 2.

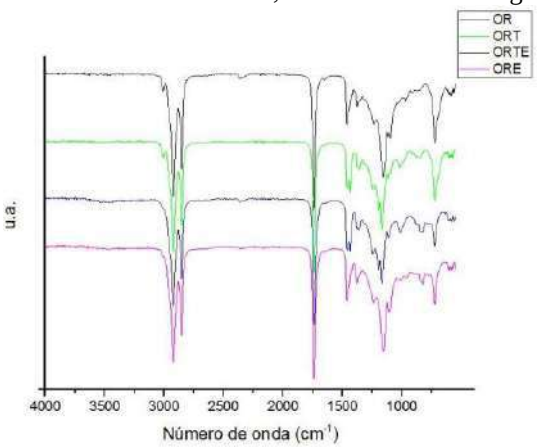


Figura 2 - Espectros de absorção no infravermelho dos óleos residuais.

A tabela 1 mostra um resumo dos resultados obtidos nas duas rotas de síntese dos óleos novo e residual. Os óleos novo e residual transesterificados apresentaram menor densidade, pois a transesterificação reduziu a massa molar, enquanto os óleos que foram somente epoxidados mantiveram a mesma massa molar.

Tabela 1 - Propriedades determinadas para os óleos vegetais novo e residual nas duas rotas de síntese

Propriedades	ON	OR	Rota 1				Rota 2	
			ONT	ORT	ONTE	ORTE	ONE	ORE
Densidade (kg/m³)	919,7	921,1	882,2	887,1	931,3	933,8	952,8	960,4
Viscosidade a 40°C (cSt)	33,74	39,48	5,31	6,61	7,93	9,0	49,84	86,62
Acidez (mg KOH/g)	0,50	1,98	0,68	0,81	1,64	1,76	0,53	0,58
T_{max} de degradação (°C)	404	400	220	216	240	238	402	404
OOT (°C)	192,2	167,6	167,7	165,5	190,4	193,2	184,7	176,9
Ponto de Fluidez(°C)	-9	3	0	0	3	6	-9	0

ON - Óleo de soja novo
OR - Óleo residual
ONT - Óleo de soja novo transesterificado
ORT - Oleo residual transesterificado
ONTE - Óleo novo transesterificado
ORTE - Óleo residual transesterificado e epoxidado
ONE -Óleo novo epoxidado
ORE - Oleo residual epoxidado

Nas curvas DSC foram determinadas as OOT (temperatura onset de oxidação) e observou-se que a amostra com maior estabilidade termooxidativa é a de óleo novo, seguida das amostras transesterificadas e epoxidadas de óleo novo e residual. Conforme esperado, amostras com maior resistência à oxidação são aquelas que passaram pelo processo de epoxidação, pois compostos com menos insaturações tendem a ser mais estáveis. Além disso, a estabilidade oxidativa pode ser relacionada com a viscosidade. Pode-se observar que as amostras diretamente epoxidadas (ONE e ORE) foram as que tiveram os maiores valores de viscosidade, e apesar de apresentarem boa estabilidade térmica, não apresentaram um bom resultado para a estabilidade oxidativa.

A reação de transesterificação por si só não gerou bons resultados, pois seu produto apresentou maior índice de acidez, menor estabilidade termooxidativa e menor viscosidade e densidade.

O desempenho a baixas temperaturas dos óleos vegetais é uma das principais preocupações para usá-los como substitutos aos óleos a base mineral. Pela análise dos dados é possível perceber que inicialmente já há uma diferença entre o ponto de fluidez da amostra ON (-9 ºC) para a amostra OR (3 ºC) o que pode estar relacionado à viscosidade.

Pode-se verificar que a reação que apresentou os melhores resultados foi a que as amostras foram diretamente epoxidadas. O óleo novo não teve modificação do ponto de fluidez com a epoxidação, no entanto, a amostra de óleo residual epoxidada teve um decréscimo de 3ºC no ponto de fluidez.

A acidez da amostra de óleo residual é bastante elevada. A transesterificação reduziu a acidez, porém a sequência com a epoxidação levou a um aumento, inclusive para o óleo novo modificado pela rota 1.

4 – Conclusões

Os espectros de absorção no infravermelho mostraram que foi possível realizar a epoxidação a partir do ácido peracético comercial. A transesterificação reduziu a estabilidade térmica do óleo, diminuiu o ponto de fluidez, mas facilitou a reação de epoxidação.

Os óleos epoxidados foram aqueles com maior resistência à oxidação (OOT).

O estudo mostrou que a epoxidação direta do óleo pode ser uma boa opção para os óleos lubrificantes a base de óleos vegetais novos ou residuais.

5 – Agradecimentos

À empresa Rei do Óleo de Cozinha pela doação do óleo residual.

À Peróxidos Brasil - Solvay pela doação do ácido peracético.

6 - Bibliografia

CARRETEIRO, R. P; BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes e Lubrificação Industrial. Editora Interciência LTDA, 2006.

LATHI, Piyushi S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. Applied Catalysis B 69: Environmental Sweden, p. 207-212, 2007.

MATOS, P. R. R. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. Brasilia: UNB, 2011.

SANTOS, E. H. Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. 2011. 58 Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

Aplicação de catalisadores à base de estanho (IV) na conversão de glicerol em insumos químicos de valor agregado

Débora Soares da Silva (UFAL, deborasoaresdasilva@hotmail.com), Felyppe Markus Altino (UFAL, felyppealtino@gmail.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com), Janaína Heberle Bortoluzzi (UFAL, janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br)

Palavras Chave: *Glicerol, esterificação, catalisador, estanho (IV).*

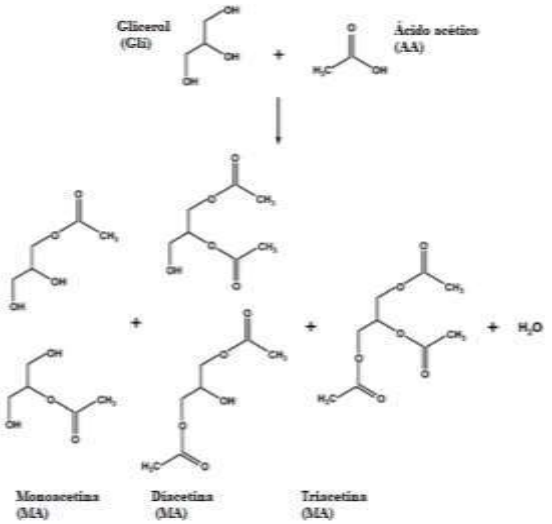
1 - Introdução

O interesse na química do glicerol oriundo da produção de biodiesel vem aumentando as possibilidades para a sua utilização e consequentemente contribuindo na consolidação da sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo.

A produção de biodiesel pela transesterificação de óleos vegetais gera o glicerol (10%) como coproduto. Sua purificação em geral demanda de processos bastante onerosos e de grande consumo energético (Bailey; Hui, 2005), sendo assim, destinado à incineração pela maioria dos produtores de biodiesel (O'Driscoll, 2007).

Um alternativa promissora para a valorização desse coproduto, é apresentada a partir da reação de esterificação do glicerol com ácido acético (Esquema 1), cujos insumos químicos formados, conhecidos como acetinas, são de enorme interesse industrial (Testa et al 2013; Pinto et al., 2016). As monoacetinas (MA) são geralmente utilizadas como agente gelatinizante, solvente para tintas e na fabricação de explosivos. De forma semelhante, a diacetina (DA) é comercializada como lubrificante, agente amaciante e solvente (Mota et al., 2009), além de serem blocos de construção em criogenia e de poliéster biodegradável (Veluturla et al., 2017). A triacetina (TA) por sua vez, representa 10% do mercado mundial de glicerol, sendo utilizada como aditivo antidetonante para gasolina, diesel e biodiesel (Meireles e Pereira, 2013).

Esquema 1. Produtos da reação de esterificação do glicerol com ácido acético.



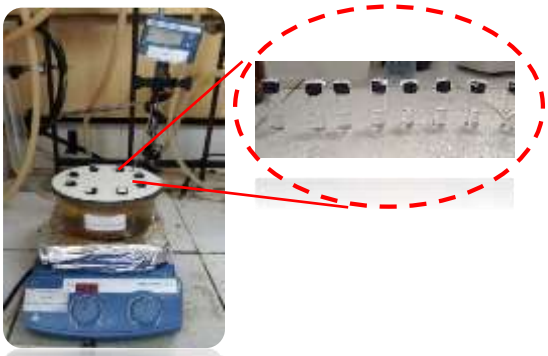
Fonte: Adaptado de Melero et al., 2007.

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar a esterificação do glicerol com ácido acético na presença de catalisadores a base de Sn (IV) em diferentes condições reacionais para a produção de acetinas.

2 - Material e Métodos

Os testes catalíticos foram realizados através do sistema modelo fechado em lotes (Figura 1), que trata-se da utilização de frascos de 5 mL como reatores, o qual tem se mostrado ideal para reações modelos no laboratório.

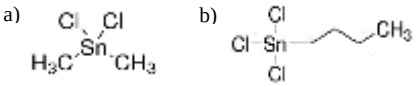
Figura 1. Sistema modelo fechado em lotes utilizado para a reação de esterificação do glicerol com ácido acético.



Fonte: Autora, 2019.

A rota em estudo foi conduzida na presença dos catalisadores: dimetildicloroestanho (DMDC) e butiltricloroestanho (BTC) (Figura 2) e as diferentes condições reacionais estão demonstradas na Tabela 1.

Figura 2. Estruturas dos catalisadores em estudo: a) DMDC e b) BTC.



Fonte: Sigma Aldrich, 2019.

Tabela 1. Condições reacionais utilizadas nos testes catalíticos.

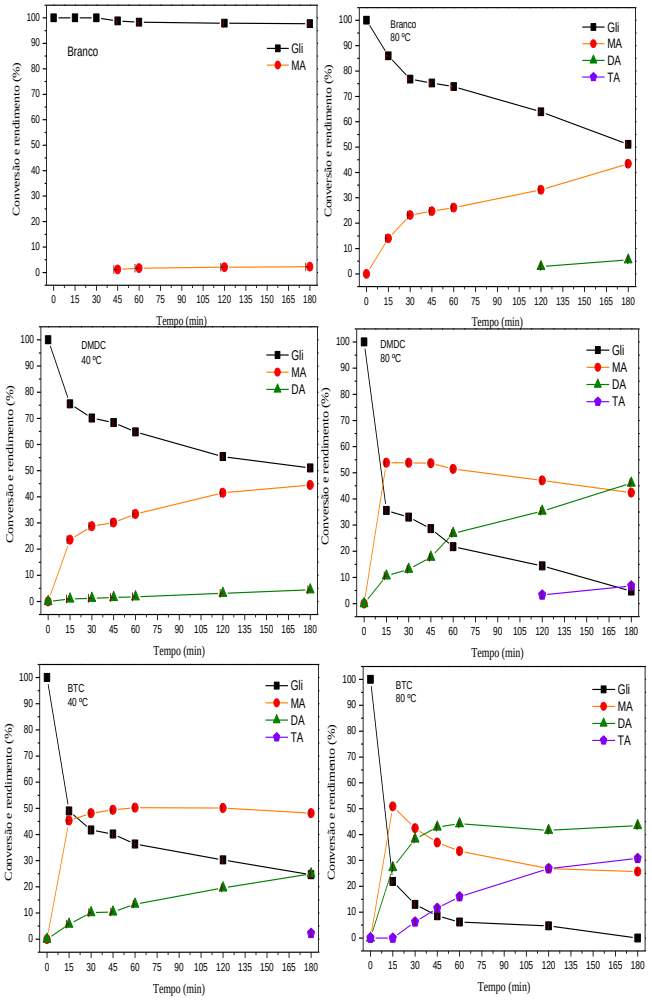
Variáveis	Condições
Razão AA/ Gli	4:1
T (°C)	40 e 80
T (min)	15, 30, 45, 60, 120 e 180.
Catalisador	DMDC e BTC.*

*DMDC = dimetildicloroestanho e BTC = butiltricloroestanho.
Fonte: Autora, 2019.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para as reações na ausência e na presença de ambos os catalisadores estão demonstrados na Figura 3.

Figura 3. Estudo da esterificação do glicerol com ácido acético à 40 ºC e 80 ºC com a razão molar AA/Gli 4:1 e 0,166 mmol de Sn.



Fonte: Autora, 2019.

A partir desses resultados pode-se inferir que o aumento da temperatura tem um efeito positivo sobre a reação de esterificação, pois em todos os sistemas, observa-se um incremento na conversão do glicerol com o aumento de temperatura, fato este explicado devido ao aumento de colisões entre as moléculas, resultando assim na formação de acetinas.

Em relação à conversão do glicerol, nas duas temperaturas (40 e 80 ºC), é possível estabelecer uma ordem de reatividade em que, BTC > DMDC, essa ordem pode ser justificada pela compatibilidade dos catalisadores no meio reacional, cuja menor atividade do DMDC em comparação ao BTC estaria sendo dificultado devido a reação ocorrer em meio mássico de GLI e AA, sem adição de solvente. Entretanto, cabe salientar que as propriedades catalíticas de complexos organoestânicos, são inerentes às suas características de ácido de Lewis (Meneghetti, M.R e Meneghetti, S.M.P, 2015). Portanto, a ordem de reatividade pode ser analisada pela acidez de Lewis do catalisador, sem desconsiderar a influência da compatibilidade do catalisador no meio de reação. Além disso, o DMDC pode ter sua atividade afetada devido a presença de ligantes volumosos, que dificulta o contato entre o Sn^{4+} e o grupo carbonila do ácido acético, ao contrário do BTC, que por possuir três ligantes Cl, diminui o volume ocupado por outros substituintes e contribui com uma maior eletronegatividade (Da Silva et al., 2019; Ferreira et al., 2012), conferindo ao BTC um melhor desempenho catalítico no meio reacional com até 100% de conversão do glicerol em acetinas.

4 – Conclusões

Os complexos organoestânicos estudados (DMDC e BTC) mostraram-se promissores na reação de esterificação do glicerol com ácido acético, uma vez que a utilização do BTC levou à conversão máxima de glicerol em MA, DA e TA, nas condições de 80ºC e 180 min de reação. Dessa forma, possibilita-se novas perspectivas para a valorização do glicerol bruto, tornando assim a rota de produção do biodiesel mais rentável e sustentável.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEAL, FINEP E INCT Catálise.

6 - Bibliografia

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. Bailey's industrial oil and fat products. 5. ed. p. 275-308, New York: John Wiley v. 5, 2005.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, A.S.S; NETO, A.J.S.; GIERTYAS, C.J.; BORTOLUZZI, J.H.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S.M.P. Evaluation of Esterification of Oleic Acid and Glycerol in the Presence of Organotin (IV) Compounds. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 121 (6), 1900103, **2019**.

FERREIRA, A. B.; ABINEY LEMOS CARDOSO, A.L.; DA SILVA, M.J. Tin-Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review. *ISRN Renewable Energy*, 2012, 1–13, **2012**.

MEIRELES, B.A.; PEREIRA, V. L. P. Processo para produção de acetinas a partir do glicerol via transesterificação em pregando catálise ácida homogênea ou heterogênea. PI 1002386-0 A2, 17 dez. **2013**. 14p.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S.M.P. Sn (IV) - Based Organometallics as Catalysts for the Production of Fatty Acid Alkyl Esters. *Catalysis Science & Technology*, 5 (2),765–71, **2015**.

MOTA, C.J.A.; DA SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, 32 (3), 639-648, 2009.

O'DRISCOLL, C. Seeking a new role for glycerol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1, **2007**.

TESTA, M.L; PAROLA, V.L; LIOTTA, L.F., VENEZIA, A.M. Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 367, 69-76, 2013.

PINTO, B. P.; DE LYRA, J. T.; NASCIMENTO, A.C.J.; CLAUDIO J.A. MOTA. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel*, 168, 76–80, 2016.

VELUTURLA, S.; NARULA, A.; RAO, S.; SHETTY, S.P. Kinetic study of synthesis of bio-fuel additives from glycerol using a hetropolyacid. *Resource-Efficient Technologies*, 3, 337–341, **2017**.

Hidrocarbonetos Renováveis e Bioquerosene



Potencial do bió-óleo da biomassa da cana energia para a produção de hidrocarbonetos

Valdir Bernardino da Silva Segundo (UFPB, v_segundo@msn.com), Sarah Inglid dos Santos Silva (UFPB, Sarahidnts@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com), Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN, aruzzamabel@gmail.com) Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com).

Palavras Chave: *Cana energia, Biocombustível, Bio-óleo, Pirólise.*

1 - Introdução

Estudos tem buscado matérias-primas, almejando estabelecer uma cadeia de fornecimento de biocombustíveis sustentáveis para aviação, com desenvolvimento ambiental e econômico viável para a demanda do setor (Fethers, 2014). O Brasil sempre ocupou posição de destaque na produção de bioenergia, principalmente pela produção de biocombustíveis, com destaque para o bioetanol, obtido a partir da cana-de-açúcar. Apesar de ser uma cultura pioneira em nosso país a expansão da cana de açúcar só alcançou os níveis de produtividade atuais devido ao melhoramento genético. A cana é uma planta da família *Graminae (Poaceae)* e gênero *Saccharum* que apresenta uma grande potencial para melhoramento genético. O fortalecimento de novas pesquisas que desenvolvem promissoras rotas para produção de energia como o etanol de segunda geração, obtido a partir de materiais lignocelulósicos, abre espaço para que novas características sejam investigadas. Dentre elas a acumulação de fibra e consequente maior produção de biomassa despontam como mais importantes, tornando-se foco de vários programas de melhoramento como o IAC (Instituto Agronômico), RIDESA (Rede Interuniversitária para Desenvolvimento do Setor Sucroenergético), CTC (Centro de Tecnologia Canavieira), CanaVialis/Monsanto e Syngenta (VIOLANTE, 2012). Essa biomassa, pode ser utilizada para a obtenção de biocombustíveis na forma térmica ou elétrica, por meio de novas rotas tecnológicas como a pirólise e a gaseificação.

Por apresentar alta produção de biomassa, a cana energia é uma matéria-prima ideal para usinas de segunda geração, que utilizam processos bioquímicos ou termoquímicos. Dentre as tecnologias de conversão que mais se destacam está a pirólise, esse processo consiste basicamente na decomposição térmica na ausência de oxigênio. Trata-se de um processo de custo relativamente baixo, versátil e que produz combustíveis de diversas características, líquidos (bio-óleo), sólidos (carvão) e gasosos (metano, hidrogênio), Braga (2012).

O bio-óleo, combustível líquido obtido através do processo de pirólise rápida. Tem despertado interesse de diversos países por apresentar algumas características semelhantes à dos combustíveis fósseis e poder receber tratamentos que viabilizam a sua utilização, substituindo combustíveis fósseis em motores de combustão interna. A produção de bio-óleo é visada devido ao seu alto poder calorífico, facilidade de transporte e armazenagem, e baixo teor de nitrogênio e enxofre (FERREIRA, 2012).

O objetivo desse trabalho é avaliar o potencial da biomassa da cana energia, para produção de hidrocarbonetos, através do bio-óleo obtido da pirólise da cana energia.

2 - Material e Métodos

A cana energia foi pirolisada nas temperaturas de 350, 300 e 250 °C por 15 segundos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 1000 °C min^{-1}. As reações por pirólise rápida foram realizadas em um micropirolisador Pyroprobe CDS-5200, conectado *on-line* a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa GC- MS. No método de análise do GC-MS, foi utilizada a coluna DB-5MS que apresenta alta eficiência na identificação de hidrocarbonetos. A qual foi submetida a uma temperatura inicial de 45 °C durante 5 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento com taxa de 4°C min-1 até 280 °C, durante 10 minutos. A fonte de íons foi mantida a 280 °C e a interface a 290 °C, utilizando o modo *scan*, que adquire massas no intervalo de 40-400 m/z.

Os picos dos produtos obtidos após separação foram identificados através de um Banco de Dados NIST. A probabilidade da identificação foi igual ou superior a 80 %. As análises de pirólise rápida foram realizadas na UFRN.

3 - Resultados e Discussão

Foram identificados 106 produtos resultantes da pirólise de cana energia a 350°C. Os produtos que apresentaram maior intensidade nos picos foram o "ácido acético" e o "2,3-dihidro-Benzofurano".

Os produtos que representam maior porcentagem e maior interesse comercial estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Produtos da pirólise da cana energia a 350ºC.

Pico	Tempo de retenção (min)	Produto
1	1,9	Anidrido acético
2	2,4	Ácido acético
3	4,8	Acetiloxi-Acido acético
4	8,8	1,2- ciclopentanodiona
5	10,8	Glicil - DL – Treonina
6	13,4	Glutaraldeído
7	17	2,3 – dihidro Benzofurano
8	19,3	Etanona 1- (2 - hidroxi - 5 - metoxifenil) -
9	21,6	Vanilina
10	23,4	1,6-Anidro-beta-D-glucopiranose (levoglucosano)

11	28,5	Fenol, 2,6- dimetoxi - 4- (2 - propenil)
12	34	Benzenometanol, 2,5- dimetoxi, acetato

A 300 °C foram identificados 124 produtos. Em majoritariedade, foram produzidos também o "ácido acético" e o "2,3-dihidro-Benzofurano"Tabela 2.

Tabela 2. – Produtos da pirólise da cana energia a 300ºC.

Pico	Tempo de retenção (min)	Produto
1	1,7	Óxido Nitroso
2	2,6	Ácido acético
3	4,7	2- Propenoato de metila
4	8,1	(S)-(+)2',3'-Didesoxiribonolactona
5	10,8	butil- tert– butilamina
6	13,5	2- nitro-1-Butanol
7	17	2,3-dihidro-Benzofurano
8	19,3	1 – (2-hidroxi-5-metilfenil)-etanona
9	22,3	Sacarose
10	24,6	1,2,4 – benzenotriol
11	29,1	4 - ((1E) -3 - hidroxi - 1 - propenil) -2 – metoxifenol
12	34	benzenometanol, 2,5-dimetoxi-, acetato

Utilizando a temperatura 250 °C no processo de pirólise rápida, foram identificados 141 produtos. Os produtos majoritários deste processo foram o "2,3-dihidro-Benzofurano" e o "1 – Nonadecanol. A descrição dos compostos majoritários estão na Tabela 3.

Tabela-3. – Produtos da pirólise da cana energia a 350ºC.

Pico	Tempo de retenção (min)	Produto
1	1,9	Metilglioxal
2	2,3	hidroxi Acetaldeído
3	8,8	1,2- ciclopentanodiona
4	17	2,3-dihidro-Benzofurano
5	17,2	5-hidroximetil-2-furfural
6	20,2	1,1- Dimetil - 1 - silacyclo - 3 – penteno
7	22,7	2-tiofeno-acetato de octila
8	31,8	Pentadecanol
9	33,5	ácido pentadecanóico
10	35,8	1 – Nonadecanol

Guedes, et al., (2010), realizaram estudos de pirólise rápida na palha da cana-de-açúcar e associaram os produtos obtidos a alguns componentes da mesma. A celulose, produz por degradação térmica principalmente levoglucosan, glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxiacetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água. A *hemicelulose*, origina os ácidos carboxílicos. Quanto à *lignina*, origina os fenóis no bio-óleo e o carvão da pirólise (GUEDES, et al., 2010).

Observa-se que a maioria dos compostos identificados são oxigenados e alguns hidrocarbonetos. Dentre os compostos oxigenados, destacam-se o fenol e seus derivados alquilados, furfural, vanilina Pode ser realizado o processo de desoxigenação do bio-óleo visando a maior formação de hidrocarbonetos (ALMEIDA, 2010).

4 – Conclusões

Os produtos obtidos pela pirólise rápida da Cana Energia demonstram potencial para a produção de compostos orgânicos oxigenados que podem ser desoxigenados para obter hidrocarbonetos.

Os cromatogramas indicam que a temperatura influencia diretamente nos produtos obtidos. Temperaturas mais elevadas propiciam a obtenção de uma variedade menor de produtos com uma maior porcentagem. Enquanto temperaturas mais amenas propiciam a obtenção de uma variedade maior, com picos de intensidade menor.

5 – Agradecimentos

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

6 - Bibliografia

FETHERES, B. **Aviation Biofuel Production in Sweden An Insight into the Potential of Forestry Biomass as a Feedstock.** Thesis for the fulfillment of the Master of Science in Environmental Management and Policy Lund, Sweden, September 2014.

ÚNICA. Produção nacional de álcool e área plantada de cana-de-açúcar no Brasil. Disponível na página: http://www.unica.com.br/noticia/27460993920325965467/numeros-finais-da-safra-2014-por-cento2F2015-e-iniciais-da-nova-safra-2015-por-cento2F2016/. Acesso em: 13 de Novembro de 2015.

VIOLANTE, M. H. S. R. Potencial de produção de cana energia. Dissertação, FGV. São Paulo, 2012.

BRAGA, R. M. Pírolise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para deoxigenação em bio-óleo. Dissertação. Mestrado em química. UFRN. Natal. 2012.

BRAGA, R. M., TIAGO,R. C., JULIO. C.O.F., JOANA M.F.B., DULCE, M.A.M., MARCUS, A.F.M., Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. Springer. J Therm Anal Calorim (2014) 117: p.1341–1348. Budapest, Hungary 2014.

ALMEIDA, S. R. Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos. Dissertação. Mestrado em Ciência dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 2010.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E. D.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulosica como aditivo para gasolina. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 4, 781-786, 2010.

Avaliação Do Óleo Da Semente Da Piaçava (*Attalea Funifera Martius)* Para Produção De Hidrocarbonetos Renováveis

Thiago C. M. de Almeida (UFPB, thiagoufpb15@gmail.com), Angela M. T. M. Cordeiro (UFPB, atribuzycordeiro@gmail.com), Amanda D.Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com), Joana Angélica Franco Oliveira (UFPB, joanaangelica.f.oliveira@gmail.com), Nataly A. dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com).

Palavras Chave: *Attalea funifera Martius, hidrocarbonetos renováveis, óleo de piaçava.*

1 - Introdução

A Piaçava (*Attalea funifera Martius*) é uma palmeira natural do sul da Bahia que move uma economia extrativista, cujo produto principal é uma fibra de cor avermelhada que leva o mesmo nome que a palmeira. A Bahia é o principal estado produtor da fibra de piaçava com 96,2 % da produção/ano brasileira, segundo a Câmara Setorial de Fibras Naturais (CSFN 2019). Além da produção da fibra de piaçava a palmeira produz frutos.

Os frutos são encontrados em forma de cachos que possuem entre 200 a 500 cocos/cacho, que dependerá do solo e manejo da produção (Guimarães, 2012) a quantidade de sementes pode variar entre 2 ou 3 por coco.

Atualmente não há utilização comercial do óleo de piaçava decorrente da carência de estudos sobre essa palmeira. Tendo conhecimento deste fato o presente trabalho tem por objetivo investigar as características fisico-químicas do óleo de piaçava como potencial matéria-prima para obtenção de hidrocarbonetos renováveis, que são combustíveis com compostos de 10 a 20 átomos de carbonos derivados de biomassa e isentos de oxigênio (CRUZ et al, 2017) a partir da pirólise.

Esse processo pode ser definido como um processo térmico de conversão da matéria orgânica na ausência de oxigênio, que industrialmente pode ser classificada em três tipos, pirólise lenta, rápida e flash que se diferem tanto no tempo do processo quanto no produto majoritário final obtido, frações sólida, líquida e gasosa.

2 - Material e Métodos

As sementes utilizadas nesse trabalho foram colhidas no município de Belmonte no estado da Bahia na latitude 15º51'47" sul e a longitude 38º52'58" oeste, que fica localizado no extremo sul do estado, na zona litorânea o clima é tropical com verão seco, com temperatura máxima de 28 ºC e mínima de 22°C. Sendo o índice pluviométrico de aproximadamente 1.595 milímetros anual, com chuvas concentradas entre os meses de março e julho.

As sementes foram colhidas no mês de dezembro de 2018, em período de estiagem evitando a deterioração da semente devido ao aumento da umidade nas sementes pela chuva, o que ocasiona uma redução da qualidade do óleo obtido. A extração do óleo das sementes ocorreu por prensa hidráulica com 16 Kgf/m^2 com tempo de residência de uma hora.

As características físico-químicas investigadas foram índice de acidez determinado pela norma AOCS-Ca5a40, a massa especifica foi mensurada com auxílio de um densímetro digital a 20 °C de acordo com a ABNT NBR 14065. A viscosidade cinemática foi realizada em um capilar de 150 em viscosimétrico com banho termostático a 40 °C (ASTM D445).

Para a identificação do perfil de ácidos graxos utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS). A determinação quantitativa foi obtida através da curva de calibração de ésteres metílicos (Supelco® 37 Componente FAME MIX).

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um analisador térmico simultâneo TG-DTA (Shimadzu, modelo DTG-60H) em atmosfera de N_2 com fluxo de 100 mL.min-1, e o aquecimento gradativo de 10 ºC.min^{-1} a 900 ºC. A técnica foi utilizada para avaliar o comportamento térmico do óleo de piaçava, simulando as condições de operação em um reator de pirólise, permitindo assim traçar o perfil de degradação do óleo induzida pela energia térmica em atmosfera inerte (N_2).

O conhecimento do comportamento térmico da amostra permite avaliar o processo de pirólise em pequena escala, sendo resultados cruciais para o desenvolvimento de projetos de reatores de uso industrial.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos da caracterização do óleo da semente de piaçava podem ser acompanhados na Tabela 1.

Essas características devem ser conhecidas e levadas em consideração para escolha de óleos vegetais ou gordura animal como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, pois estes tendem a ter propriedades similares ao material de origem (MELO 2010).

Propriedade	**Óleo de *Attalea funifera* Martius**
Índice de Acidez (mg KOH/g)	8,4
Massa Específica (kg/m^3)	922,7
Viscosidade Cinemática (mm^2/s)	29,7

Tabela 1. Caracterizações Físico-Químicas do óleo de *Attalea funifera* Martius

A determinação do índice de acidez (IA) está relacionada com o estado de conservação de óleos vegetais e gorduras, revelando a presença de ácidos graxos livres, que são resultado da reação de hidrólise dos triacilgliceróis.

Dessa forma quanto maior o valor do IA maior é o estado de degradação da amostra.

A Figura 1 indica que os maiores picos detectados no CG-MS são de ácidos graxos de cadeia saturada, que possuem maior resistência aos agentes oxidantes quando comparados aos ácidos graxos de cadeia insaturada, devido à demanda de energia para quebrar as ligações sigmas (δ) ser maior do que as ligações pi (л) entre os carbonos. O óleo apresentou composição de 79,53% de ácidos graxos de cadeia saturada, com predominância dos ácidos graxos C12:0 e C14:0 (36,1% e 17,9%, respectivamente).

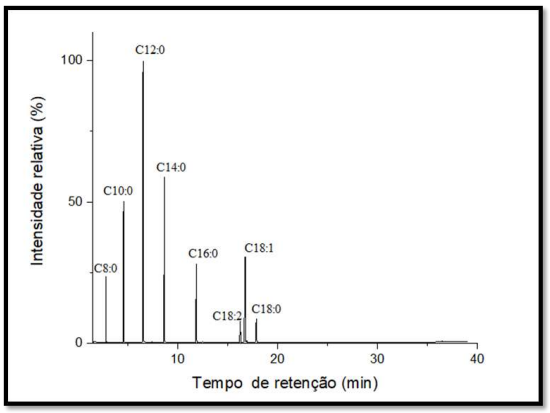


Figura 1. Cromatograma referente à composição de ácidos graxos presentes no óleo de piaçava. Fonte: arquivo pessoal.

A Figura 2 ilustra a curva termogravimétrica do óleo de piaçava em atmosfera inerte, indicando o processo de pirólise. O óleo apresentou resistência térmica até a temperatura de 210 °C. A primeira etapa de decomposição e/ou volatilização ocorreu no intervalo de temperatura de 210 °C a 510 °C, com perda de massa superior a 80% da amostra.

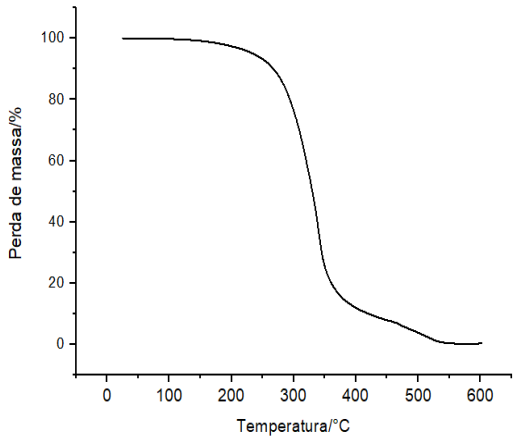


Figura 2. Curva termogravimétrica do óleo d e piaçava em atmosfera de nitrogênio.

O estudo do processo de degradação do óleo de piaçava usando a termogravimetria como instrumento, possibilita a adequação das temperaturas de operação no reator de pirólise, a depender do produto de interesse existem diferente faixas de temperaturas para operação do reator pirolítico. A curva termogravimétrica do óleo indicou que na temperatura de 540 °C toda matéria orgânica foi decomposta pela ação da temperatura.

4 – Conclusões

O óleo da semente de piaçava pode ser uma fonte promissora para produção de hidrocarbonetos pelo processo de pirólise. O perfil de ácidos graxos demonstrou 72,27% dos ácidos graxos que compõem o óleo estão na faixa dos hidrocarbonetos renováveis para aviação (C10:0-C16:0). Nos processos de pirólise, a decomposição do óleo ocorre até a 540 °C.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ARAÚJO, G. S. et al Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (Cocos nucifera L.) Bruto. Key Elements For A Sustainable World: Energy, Water And Climate Change São Paulo – Brazil, 2009.

CSFN. Gargalos Das Culturas Do Sisal, Malva, Piaçava, Coco, Seda E Bambu: Breve Panorama Para Orientar Uma Proposta De Governança, 2019.

FREIRE, P. C. M. *et al*, Principais Alterações Físico-químicas em óleos e Gorduras submetidas ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. Rev. Nutr. Vol 26 n°3. Campinas 2013.

GUIMARÃES, C.A; SILVA, L.A.M.; Piaçava Da Bahia (*Attalea Funifera Martius*): Do Extrativismo À Cultura Agrícola, EDITUS – EDITORA DA UESC Universidade Estadual de Santa Cruz. 2012.

MELO, M. A. M. Avaliação Das Propriedades De Óleos Vegetais Visando A Produção De Biodiesel. Universidade Federal Da Paraíba, João Pessoa 2010.

SILVA, M.J da, Motor de Ciclo Diesel sob Cinco Proporções de Biodiesel e Diesel. ver. Bra. Eng. Agri. Amb. Ent. Vol.16 n°3, ISSN 1807-1924, Campina Grande-PB 2012.

Avaliação de bio-óleo e gases não-condensáveis obtidos da pirólise da borra ácida do óleo de soja

Luana M.Chiarello (FURB, luanamarcelechiarello@yahoo.com.br), Robson Gil de Souza Ramos (FURB, robson.crq6@hotmail.com), Bianca Mello da Cunha (FURB, biancamello_@hotmail.com), Vanderleia Botton (FURB, vanderleiabotton@furb.br), Vinicyus R. Wiggers (FURB, vwiggers@furb.br), Edésio L. Simionatto (FURB, edesio@furb.br).

Palavras Chave: *biocombustível, pirólise, bio-óleo, biogás.*

1 - Introdução

Para transformar matérias-primas puras ou residuais em biocombustível, destaca-se o craqueamento térmico, também chamado de pirólise. O craqueamento térmico de biomassa para produção de bio-óleo tem sido o foco de muitos estudos nos últimos anos. Estas reações ocorrem em altas temperaturas na ausência de oxigênio. Além disso, no processo de craqueamento térmico podem ser utilizadas matérias primas residuais contendo triacilgliceróis e ácidos graxos livres (Li et al., 2012).

O craqueamento é definido como a decomposição da matéria orgânica da biomassa numa atmosfera livre de oxigênio em altas temperaturas, de 400°C a 700°C. No craqueamento, a biomassa é convertida em bio-óleo líquido, coque e gases não condensáveis (Kan; Strezov; Evans, 2016). Este processo pode ser realizado na presença ou ausência de catalisador, o que influencia diretamente na fração e qualidade dos produtos da reação.

A rota térmica dos biocombustíveis é promissora, embora ainda não tenha sido implementada. Estudos recentes relatam o uso do processo térmico para produzir biocombustíveis (Menshhein et al., 2019; Beims et al., 2018; Botton et al., 2016; Meier et al., 2015).

Segundo Giakoumis (2013), as principais matérias-primas para a produção de biocombustíveis são o óleo de soja e o óleo de canola. O custo dessa matéria-prima refinada com baixa acidez é responsável por 70% a 95% do custo total de produção de biocombustíveis. Uma solução para o problema de custo associado ao processo de biocombustíveis é o uso de matérias-primas alternativas de baixo custo, como por exemplo, borras ácidas, gorduras de esgoto industrial e doméstico e óleos residuais (Watanabe et al. 2007). Destaca-se que para o craqueamento térmico a matéria prima para a produção de biocombustíveis pode ser residual, o que resolve problemas de custo e descarte.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição do bio-óleo e gases não-condensáveis obtidos por craqueamento térmico da borra ácida do óleo de soja.

2 - Material e Métodos

Para o craqueamento térmico foi utilizada a borra ácida do óleo de soja como matéria-prima. Esta matéria prima foi armazenada em recipientes de polietileno de alta densidade fechados a temperatura ambiente (25°C). Inicialmente foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS) na borra ácida do óleo de soja. Para isso, inicialmente realizou-se a derivatização do óleo de soja. Em um tubo de ensaio com tampa adicionou-se uma gota de óleo de soja, 1 mL de metanol e uma gota de H_2SO_4 (conc.). A mistura reacional foi agitada e levada à estufa a 60°C durante 30 min. Em seguida, adicionou-se à mistura 1 mL de *n*-heptano e 2 mL de solução aquosa de NaCl a 10%. A fase orgânica foi extraída e submetida à análise por cromatografia em fase gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas (CGMS-QP2010PLUS) com gás hélio como gás de arraste (5.0 analítico), a temperatura do injetor foi de 250 °C e a rampa de aquecimento foi de 50°C (3 min) com aumento de 5 °C/min até 250 °C – 27min – com a corrida tendo um tempo total de 70 minutos. A coluna utilizada foi a Stabilwax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Neste trabalho testou-se a rota térmica de craqueamento a 525°C. Os experimentos de craqueamento térmico foram realizados em um reator em escala de bancada (**Figura 1**) regime contínuo, operando em estado estacionário.

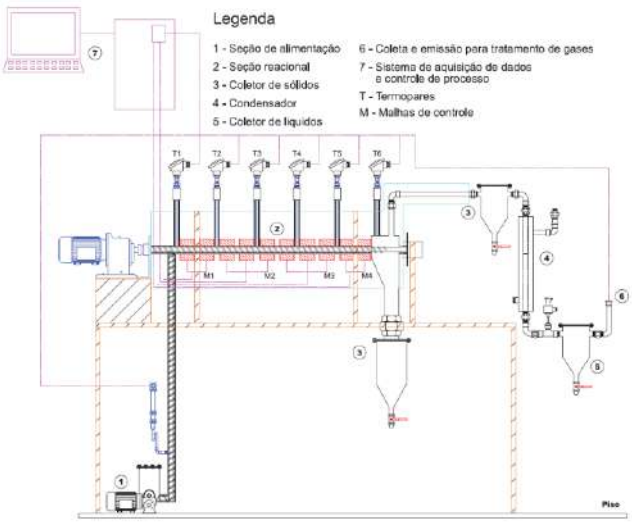


Figura 1. Aparato experimental utilizado descrito por Botton et at. (2012).

Os experimentos de craqueamento térmico da borra ácida do óleo de soja foram realizados alimentando-se 800 g de matéria prima com uma vazão de alimentação de 400 g/h e um tempo médio de 2 h de duração. Alíquotas dos gases não condensáveis e do bio-óleo foram retiradas e analisadas por GC/MS descritas anteriormente.

3 - Resultados e Discussão

A determinação do perfil de ácidos graxos da borra ácida do óleo de soja (**Figura 2**) foi realizada através da identificação dos metil-ésteres por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS). Os componentes majoritários identificados nessa análise foram os ácidos linoleico com 47,8% e ácido oleico com 34,77%, seguidos de ácido palmítico com 11,1%, ácido esteárico 3,6% e ácido 8,11,14-docosatrienóico com 2,8%.



Figura 2. GC-MS da borra ácida do óleo de soja.

Já o craqueamento térmico a 525°C obteve 78,4% de rendimento do bio-óleo. Na análise em GC/MS do bio-óleo apresentado na **Figura 3**, foi possível identificar 20 picos majoritários dentre os 250 analisados, dentre eles 1-heptadeceno, 1-pentadeceno, 1-nonadeceno e nonadeceno.

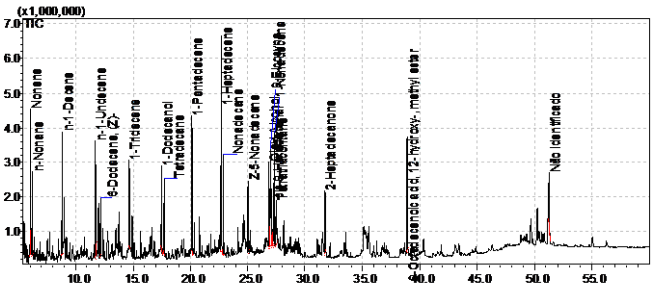


Figura 3. GC-MS do bio-óleo gerado após craqueamento térmico.

O bio-óleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e de acordo com a sua composição apresentou similaridade com os combustíveis utilizados na matriz energética brasileira.

Além disso, a reação de craqueamento térmico gerou gases não-condensáveis e coque. A análise dos gases gerados (**Tabela 2**) mostra que no primeiro craqueamento o CO_2 é responsável pela maior porção do gás – 24,29%, enquanto que para o segundo experimento a maior porção encontrada foi de 27,99% para o N_2.

Tabela 1. Análise dos gases não-condensáveis gerados no craqueamento térmico.

Amostra	% CO	% CH_4	% CO_2	% CH_2CH_2	% CH_3CH_3	% H_2	% O_2	% N_2
01 a	4,92	20,46	24,29	10,69	4,59	13,19	3,26	18,50
01 b	3,84	19,00	18,29	8,76	3,83	10,11	7,45	27,99

4 – Conclusões

Neste trabalho foi realizado o craqueamento térmico da borra do óleo de soja, que é um material residual. O bio-óleo obtido e os gases não-condensáveis foram analisados por CG/MS e a composição da fração líquida apresentou similaridade com os combustíveis fósseis.

5 – Agradecimentos

CNPq e PNPD/Capes.

6 - Bibliografia

BEIMS, R. F., BOTTON, V., ENDER, L., SCHARF, D. R., SIMIONATTO, E. L., MEIER, H. F., WIGGERS, V. R. Effect of degree of triglyceride unsaturation on aromatics content in bio-oil. F*u*el, **2018**, 217, 175.

BOTTON, V. et al. Craqueamento termo-catalítico da mistura de óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. *Química Nova*, **2012**, 35, 677-682.

BOTTON, V.; TORRES DE SOUZA, R.; WIGGERS, V.R.; SCHARF, D.R.; SIMIONATTO, E.L.; ENDER, L.; MEIER, H.F. Thermal cracking of methyl esters in castor oil and production of heptaldehyde and methyl undecenoate, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2016**, 121, 387–393.

GIAKOUMIS, E.G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation: a review. *Renewable Energy*, **2013**, 50, 858-878.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2016**, 57, 1126-1140.

LI, A.; NGO, T.P.N.; YAN, J.; TIAN, K.; LI, Z. Whole-cell based solvent-free system for one-pot production of biodiesel from waste grease. *Bioresource Technology*, **2012**, 114, 725-729.

MEIER, H.F.; WIGGERS, V.R.; ZONTA, G.R.; SCHARF, D.R.; SIMIONATTO, E.L.; ENDER, L. A kinetic model for thermal cracking of waste cooking oil based on chemical lumps, *Fuel*, **2015** 144, 50–59.

MENSHHEIN, G.; COSTA, V.; CHIARELLO, L.M.; SCHARF, D.R.; SIMIONATO, E.L.; BOTTON, V.; MEIER, H.F.; WIGGERS, V.R.; ENDER, L. Concentration of renewable products of crude bio-oil from thermal cracking of the methyl esters in castor oil, *Renewable Energy*, **2019**, 142.

WATANABE, Y.; NAGAO, T.; NISHIDA, Y.; TAKAGI, Y.; SHIMADA, Y. Enzymatic production of fatty acid methyl esters by hydrolysis of acid oil followed by esterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2007**, 84, 1015-1021.

Produção de hidrocarbonetos através do hidroprocessamento do óleo e éster metílico utilizando catalisadores de níquel suportado em alumina e nióbia

Lívia Caroline Tavares de Andrade (Universidade Federal do Rio de Janeiro, livia.adr@eq.ufrj.br); Samia Tássia Andrade Maciel (Universidade Federal do Rio de Janeiro, maciel.samia@gmail.com); Germildo Juvenal Muchave (Universidade Federal do Rio de Janeiro, germildomuchave@gmail.com); Gabriel Francisco da Silva (Universidade Federal de Sergipe, gabriel@ufs.br); João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida (Universidade Federal do Rio de Janeiro, expmonnerat@gmail.com); Donato Alexandre Gomes Aranda (Universidade Federal do Rio de Janeiro, donato.aranda@gmail.com)

Palavras Chave: *Hidroprocessamento; Hidrocarbonetos.*

1 - Introdução

A produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel e do querosene de aviação a partir de óleos vegetais e derivados caracteriza-se como uma possível rota alternativa para a redução do uso de combustíveis de origem fóssil (LLAMAS et al., 2012). Uma das vias mais promissoras para esta produção é o hidroprocessamento, podendo ser empregado em refinarias já existentes, produzindo hidrocarbonetos semelhantes aos de origem fóssil, que por sua vez seriam utilizados em motores e turbinas sem a necessidade de alterações (KUMAR et al., 2010). A nióbia e a alumina tem sido úteis como catalisadores e suportes para uma variedade de reações importantes por apresentarem alta atividade, seletividade e estabilidade (SHI et al., 2012; HORAČEK et al., 2014). Neste contexto, considerando a eficiência desses catalisadores como suporte somado a relevância em aumentar a utilização de combustíveis renováveis, objetiva-se produzir hidrocarbonetos derivados de óleos vegetais e ésteres metílicos, por hidroprocessamento catalítico.

2 - Material e Métodos

O óleo de palma comercial e o éster metílico de soja foram utilizados como matéria-prima para o hidroprocessamento. A Alumina (γ-Al_2O_3), cedida pela PURALOX e a Nióbia (Nb2O5) pela CBMM foram utilizadas como suportes dos catalisadores monometálicos. Para a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos obtidos a partir do óleo de palma e do éster de soja foi utilizada a metodologia da ASTM D6584. Inicialmente os padrões de álcoois graxos, ésteres e hidrocarbonetos (C10 a C18) foram injetados no GC/FID, onde foi possível obter os tempos de retenção e assim facilitar a identificação dos compostos nas amostras. Em sequência, foram realizadas as análises cromatográficas para os compostos gerados nas diferentes condições reacionais onde foram estudadas as variáveis: temperatura, tempo reacional, tipo de catalisador e matéria-prima. Os catalisadores utilizados em todas as reações foram reduzidos em um reator com hidrogênio sob temperatura de 400 °C durante 4 horas, com rampa de aquecimento de 5 °C/min. As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator Parr de 300 mL de volume total, em sistema de batelada. Os parâmetros utilizados para avaliar a conversão foram tempo (5 e 7 horas), temperatura com variações entre 270, 290 e 300 °C, pressão de 70 bar e 3 % (m/m) de catalisador.

3 - Resultados e Discussão

As matérias-primas utilizadas neste estudo são compostas principalmente de C16 e C18 e, consequentemente, os produtos resultantes estão dentro desta faixa. Ao analisar os resultados em conversão e seletividade (Tabela 1), foi observado que as variáveis de temperatura e tempo reacional foram significativas para a maior conversão de hidrocarbonetos. Além disso, os catalisadores sintetizados promoveram a produção de hidrocarbonetos nas menores condições reacionais, porém em proporções mais baixas. A partir destes resultados, ficou evidente a boa atividade catalítica dos catalisadores.

Tabela 1. Resultados da conversão dos reagentes e seletividade dos hidrocarbonetos no hidroprocessamento catalítico do óleo de palma e do éster metílico de soja.

		Óleo de palma				Éster metílico de soja			
		Conversão (%)		Seletividade (%)		Conversão (%)		Seletividade (%)	
Tempo (h)	Temperatura (°C)	Ni/Al_2O_3	Ni/Nb_2O_5	Ni/Al_2O_3	Ni/Nb_2O_5	Ni/Al_2O_3	Ni/Nb_2O_5	Ni/Al_2O_3	Ni/Nb_2O_5
5	270	87,23	93,74	7,29	5,96	65,35	29,84	16,60	15,57
	290	95,23	93,42	12,51	11,25	94,12	44,59	13,55	17,25
	300	97,33	92,34	38,41	22,69	98,30	33,10	81,53	35,19
7	270	89,90	78,36	10,54	6,05	99,53	40,20	31,54	12,01
	290	99,77	76,45	28,84	9,24	97,40	57,78	51,07	19,77
	300	98,85	92,63	42,44	19,28	98,45	45,45	88,95	35,73

Com base nos resultados da Tabela 1, foi visto que o catalisador de Ni/Al_2O_3 apresentou conversões maiores, atingindo 99,77 % na temperatura de 290 °C e 7 horas de reação quando utilizado o óleo de palma e 99,53 % na temperatura de 270 °C e em 7 horas quando utilizado o éster. Ao analisar os dados para o catalisador de Ni/Nb_2O_5, a maior conversão foi alcançada nas menores condições reacionais de temperatura (270 °C) e tempo (5 h), sendo esta de 93,74 % para o óleo de palma e 57,78 % de conversão na temperatura de 290 °C e em 7 horas para o éster.

Contudo, quanto a seletividade do produto de interesse (hidrocarbonetos) em função da conversão dos reagentes, foi visto que, de modo geral, as maiores seletividades foram obtidas nas maiores condições reacionais de temperatura e tempo, exceto para a reação do óleo de palma com o catalisador de Ni/Nb_2O_5, no qual, o maior percentual foi obtido para esta mesma temperatura, mas no menor tempo reacional (5 h), sendo este 22,69 %. No entanto, quando comparado com a seletividade obtida em 7

horas, foi observada uma diferença percentual de aproximadamente 3 % o que pode ser considerado uma variação dentro do erro experimental. Possivelmente, a redução desta atividade catalítica com o aumento do tempo pode ser atribuída à ocorrência do bloqueio dos poros, atribuído ao processo de sinterização do catalisador (HANIF et al., 2000).

A maior quantidade destes hidrocarbonetos são C17, devido à ocorrência de reações de descarbonilação/descarboxilação. Entretanto, não foi possível identificar qual das duas reações foi responsável por esse aumento, uma vez que os produtos em fase gasosa não foram analisados. Além dos C17, foram identificados hidrocarbonetos C16 e C18 (HUBER et al, 2007). A maior seletividade em condições severas foi justificado e discutido por Kiatkittipong et al. (2013), que relataram que para maior conversão dos reagentes em hidrocarbonetos a partir dos triglicerídeos são necessárias condições operacionais elevadas.

Para o hidroprocessamento do éster metílico de soja, ocorreu maior seletividade na maior condição reacional, 300 °C e 7 horas. O percentual de hidrocarbonetos aumentou com a elevação da temperatura e do tempo reacional para os dois catalisadores, no entanto, assim como nas reações realizadas a partir do óleo de palma, o catalisador de Ni/Al_2O_3 apresentou melhor atividade catalítica. Segundo Hachemi et al.(2017), a presença de compostos insaturados no óleo pode causar a desativação do catalisador e, consequentemente, a redução da atividade catalítica e apresentar seletividade menor de hidrocarbonetos.

4 – Conclusões

A produção de hidrocarbonetos foi obtida em todas as condições reacionais estudadas e, independentemente do tipo de matéria-prima, as variáveis tempo e temperatura foram significativas para uma maior obtenção da conversão das matérias-primas. As maiores seletividades foram observadas através do hidroprocessamento do éster metílico de soja quando utilizado o catalisador de Ni/Al_2O_3. Ficou perceptível que o aumento do tempo de reação melhorou ligeiramente a conversão e a seletividade, assim como, o aumento da temperatura, exceto para o caso do catalisador de nióbia, conforme explicado anteriormente. Aparentemente, o catalisador de Ni/Nb_2O_5 não apresentou alta atividade na produção de hidrocarbonetos nas condições analisadas quando comparado ao catalisador de Ni/Al_2O_3. No entanto, é preciso realizar mais testes para que seja possível obter a confirmação desta informação com mais segurança.

Diante do bom desempenho do Ni/Al_2O_3 na reação de hidroprocessamento catalítico, é possível considerá-lo como uma rota alternativa promissora, pois o custo de produção será reduzido com a aplicação de um metal de transição como catalisador, uma vez que industrialmente, é feita a aplicação de metais nobres.

5 – Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro, ao Laboratório Greentec e a UFRJ.

6 - Bibliografia

HACHEMI, I.; KUMAR, N.; MÄKI-ARVELA, P.; ROINE, J.; PEURLA, M.; HEMMING, J.; SALONEN, J.; MURZIN, D. YU. Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, **2017**, 347, 205–221.

HANIF, N.; ANDERSON, M. W.; ALFREDSSON, TERASAKI, O. The effect of stirring on the synthesis of intergrowths of zeolite Y polymorphs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2000**, 2, 3349–3357.

HORÁČEK, J.; TIŠLER, Z.; RUÁŠ, V.; KUBIČKA, D. HDO catalysts for triglycerides conversion into pyrolysis and isomerization feedstock. *Fuel*, **2014**, 121, 57.

HUBER, G. W.; CONNOR, P. O.; CORMA, A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General*, **2017**, 329, 120–129.

KIATKITTIPONG, W.; PHIMSEN, S.; KIATKITTIPONG, K.; WONGSAKULPHASATCH, S.; LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. *Fuel Processing Technology*, **2013**, 116, 16–26.

KUMAR, R.; RANA, B. S.; TIWARI, R.; VERMA, D.; JOSHI, R. K.; GARG, M. O.; SINHA GREEN, A. K. Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil. *Green Chemistry*, **2010**, 12, 2232-2239.

LLAMAS, A.; MARTÍNEZ, M. J. G.; AL-LAL, A. M.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. *Fuel*, **2012**, 102, 483–490.

SHI, N.; LIU, Q.; JIANG, T.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; ZHANG, X.; Hydrodeoxygenation of vegetable oils to liquid alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalysts: Methyl hexadecanoate as the model compound. *Catalysis Communications*, **2012**, 20, p. 80–84.

Produção de hidrocarbonetos através do hidroprocessamento do éster metílico e ácidos graxos utilizando zeólitas Beta e HY

Lívia Caroline Tavares de Andrade (Universidade Federal do Rio de Janeiro, livia.adr@eq.ufrj.br); Samia Tássia Andrade Maciel (Universidade Federal do Rio de Janeiro, maciel.samia@gmail.com); Germildo Juvenal Muchave (Universidade Federal do Rio de Janeiro, germildomuchave@gmail.com); Gabriel Francisco da Silva (Universidade Federal de Sergipe, gabriel@ufs.br); João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida (Universidade Federal do Rio de Janeiro, expmonnerat@gmail.com); Donato Alexandre Gomes Aranda (Universidade Federal do Rio de Janeiro, donato.aranda@gmail.com)

Palavras Chave: *Hidroprocessamento; Hidrocarboneto, Zeólitas..*

1 - Introdução

Com o intuito de minimizar problemas associados à emissão de gases de efeito estufa, fator que dificulta a preservação do meio ambiente, a inserção de hidrocarbonetos renováveis na matriz energética tem sido cada vez mais estudada. Nesse sentido, a produção de hidrocarbonetos a partir da biomassa torna-se uma fonte alternativa, devido às suas vantagens em relação aos derivados de matéria-prima fóssil. Estudos tem investigado muitos catalisadores com a finalidade de se obter conversões elevadas, incluindo metais nobres Níquel, Molibidênio, Platina e Paládio com maior destaque para as Zeólitas (ZSM-5, Beta, HY, NaY, USY) como suportes (NEULING & KALTSCHMITT, 2015; HACHEMI, 2017). Diante deste cenário, este projeto visa aplicar zeólitas ao hidropocessamento de ácidos graxos e do éster metílico de soja para avaliar seus desempenhos na produção de hidrocarbonetos.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados com catalisadores de níquel com base em zeólita BETA e HY, fornecidos pela PROCAT/UFRJ, utilizando como matérias-primas o ácido graxo e o éster metílico de soja, cedidos pela empresa Granol. Para a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos obtidos a partir do ácido graxo e do éster de soja foi utilizada a metodologia da ASTM D6584. Inicialmente foram injetados os padrões de álcoois graxos, ésteres e hidrocarbonetos (C10 a C18) no GC/FID, onde foi possível obter os tempos de retenção e assim facilitar a identificação dos compostos nas amostras. Em seguida, foram realizadas as análises cromatográficas para os compostos gerados nas diferentes condições reacionais onde foram estudadas as variáveis: temperatura, tempo reacional, tipo de catalisador e matéria-prima.

Os catalisadores utilizados em todas as reações foram reduzidos em um reator com hidrogênio sob temperatura de redução de 550 °C para o catalisador de Ni/Beta e 425 °C para Ni/HY, durante 4 horas, com rampa de aquecimento de 5 °C/min. As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator Parr de 300 mL de volume total, em sistema de batelada simples. Os parâmetros utilizados para avaliar a conversão foram tempo variando entre 7 e 9 horas, temperatura com variações entre 300 e 340 °C, pressão constante de 70 bar e 3 % (m/m) de catalisador.

3 - Resultados e Discussão

Ao analisar os resultados (Tabela 1) foi observado que as variáveis de temperatura e tempo reacional, independentemente do tipo de matéria-prima, foram significativas para a maior conversão de hidrocarbonetos. Além disso, também foi percebido que os catalisadores sintetizados promoveram a produção de hidrocarbonetos na menor condição reacional, porém em proporções mais baixas.

Nas reações utilizando éster como matéria-prima, foi averiguada uma atividade significativa na maior condição de temperatura (340 °C) e tempo (9 horas) para o catalisador de Ni/Beta (76,8 %). Já para a reação catalisada com o Ni/HY, foi visto que a seletividade foi menor (61,90 %) para a mesma condição reacional. E ainda, para uma menor temperatura (300 °C) foi constatado que a reação realizada com o catalisador de Ni/HY obteve maior seletividade para o tempo de 9 h, atingindo um percentual de 81,20 %. Possivelmente, a diminuição da atividade do Níquel/HY com o aumento da temperatura pode estar relacionada ao bloqueio dos poros pelas partículas do níquel no suporte, resultante do processo de sinterização que pode ocorrer durante o preparo do catalisador (HANIF et al., 2000).

No hidroprocessamento dos ácidos graxos, para ambos catalisadores, foi verificada uma seletividade máxima (100 %) para a condição reacional 340 °C e 9 horas. O percentual de hidrocarbonetos aumentou com o aumento da temperatura e do tempo reacional para os dois catalisadores. De modo geral, os resultados mostraram que ambos catalisadores apresentaram boa atividade catalítica, com valores bem próximos. As altas seletividades obtidas podem ser explicadas devido às funcionalidades metálicas e ácidas desses catalisadores no hidrotratamento de ácidos graxos (CHEN et al., 2014).

A influência do suporte e suas propriedades ácidas podem ser discutidas a partir de diversos conceitos. É possível que haja influência na atividade e na seletividade motivada pela acidez do suporte, e, consequentemente, uma modificação na estrutura do catalisador. Opcionalmente, os sítios ácidos podem estar envolvidos diretamente nas reações. Similarmente ao presente trabalho, Zuo et al. (2012) e Hachemi et al. (2017), também relataram alta seletividade na hidrogenação de ácidos graxos utilizando níquel suportado em zeólitas. Uma possível explicação para esta alta seletividade pode estar relacionada à hidrogenação sequencial dos ácidos graxos para aldeídos e álcoois graxos na superfície do metal níquel, seguidos pela desidratação

dos álcoois graxos, nos sítios ácidos de Bronsted em olefinas e na hidrogenação da ligação dupla do metal (HACHEMI et al., 2017).

Tabela 1: Resultados da conversão dos reagentes e seletividade dos hidrocarbonetos no hidroprocessamento catalítico do óleo de palma e do éster metílico de soja.

		Éster metílico de soja				Ácidos graxos			
		Conversão (%)		Seletividade (%)		Conversão (%)		Seletividade (%)	
Tempo (h)	Temperatura (°C)	Ni/ Beta	Ni/ HY	Ni/ Beta	Ni/ HY	Ni/ Beta	Ni/ HY	Ni/ Beta	Ni/ HY
7	300	82,2	99,0	30,3	73,0	32,2	18,2	97,5	88,5
	340	98,9	100	72,9	58,4	70,0	56,6	99,0	95,4
9	300	90,2	99,0	70,7	81,2	39,2	29,7	97,4	94,3
	340	99,1	100	76,8	61,9	71,1	63,5	100	100

As reações com éster como matéria-prima, o uso das zeólitas como suporte apresentaram conversão na maior condição de temperatura (340 °C) e tempo (9 h), chegando a atingir o percentual de 99,1 % para a zeólita Beta e 100 %, para HY. Além disso, foi observado que em condições mais brandas, as zeólitas promoveram também a conversão dos reagentes, porém num percentual um pouco inferior, entre 82 - 99 % a partir do éster. A maior conversão apresentada pelo catalisador suportado em HY pode ser atribuída a maior área superficial deste catalisador.

Já nas reações com ácido graxo, foram obtidas conversões menores de 71,1 e 63,5 % para a zeólita Beta e HY, correspondentemente, nas condições reacionais mais extremas. Essa característica está atrelada à presença de compostos insaturados na matéria-prima que podem causar a desativação do catalisador e, consequentemente, a redução da atividade catalítica e apresentar conversão menor. Inclusive, alguns autores, a fim de maximizar a conversão do reagente, utilizam tecnologias para converter as matérias-primas lipídicas em combustíveis destilados (HACHEMI et al., 2017).

4 – Conclusões

Como previsto, as matérias-primas foram convertidas em hidrocarbonetos em todas as condições reacionais estudadas e, as variáveis tempo e temperatura foram significativas para maior atividade catalítica. De modo geral, as maiores conversões e seletividades foram observadas na maiores condições reacionais. Ficou perceptível que o aumento do tempo de reação melhorou ligeiramente a seletividade, assim como, o aumento da temperatura. No entanto, as maiores seletividades foram obtidas através das reações realizadas com ácidos graxos e com percentuais de conversão bastante próximos para ambos catalisadores. Diante desde cenário, ainda não foi possível definir qual a melhor zeólita, no entanto, vale ressaltar que as zeólitas estudadas apresentaram conversões similares as obtidas nas reações de hidrotratamento com metais nobres comumente utilizados na indústria de biocombustíveis. Confirmando, desta forma, o seu potencial promissor nessa rota catalítica sustentável.

5 – Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro, ao Laboratório Greentec e a UFRJ.

6 - Bibliografia

ANAND, M.; FAROOQUI, S. A.; KUMAR, R.; JOSHI, RAKESH.; KUMAR, R.; SIBI, M. G.; SINGH, H.; SINHA, A. K. Optimizing renewable oil hydrocracking conditions for aviation bio-kerosene production. *Fuel Processing Technology*, **2016**, 151, 50-58.

CHEN, L.; FU, J.; YANG, L.; CHEN, Z.; YUAN, Z.; LV, P. Catalytic Hydrotreatment of Fatty Acid Methyl Esters to Diesel-like Alkanes Over Hb Zeolite-supported Nickel Catalysts. *ChemCatChem*, **2014**, 6, 3482 – 3492.

HACHEMI, I.; KUMAR, N.; MÄKI-ARVELA, P.; ROINE, J.; PEURLA, M.; HEMMING, J.; SALONEN, J.; MURZIN, Y. D. Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, **2017**, 347, 205-221.

HANIF, N.; ANDERSON, M. W.; ALFREDSSON, TERASAKI, O. The effect of stirring on the synthesis of intergrowths of zeolite Y polymorphs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2000**, v. 2, p. 3349–3357.

NEULING, U., & KALTSCHMITT, M. Conversion routes for production of biokerosene—status and assessment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **2015**, 5, 4, 367-385.

ZUO, H; LIU, Q.; WANG, T; MA, L.; ZHANG, Q. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over supported ni catalysts for diesel-like fuel production. *Energy and Fuels*, **2012**, 26 (6), 3747-3755.

Síntese e aplicação de zeólitas hierárquicas na produção de hidrocarbonetos a partir de etanol: estudo estatístico.

José Faustino Souza de Carvalho Filho (UFRJ, faustinocarvalho@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (UFRJ, donato.aranda@gmail.com), Pedro Nothaft Romano (UFRJ, pedro.romano@xerem.ufrj.br), João Monnerat Araujo Ribeiro de Almeida (UFRJ, expmonnerat@gmail.com), Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (UFRJ, efalabella@eq.ufrj.br)

Palavras Chave: *Zeólita hierárquica, Metodologia de Superfície de Resposta, ATJ*

1 - Introdução

A conversão direta de etanol a hidrocarbonetos ocorre através das reações consecutivas de desidratação e oligomerização. A temperaturas reacionais entre 150 °C e 250 °C, o etanol é convertido a eteno através de duas desidratações subsequentes. Por outro lado, temperaturas superiores a 300 °C tendem a favorecer a conversão direta de etanol a eteno (desidratação intramolecular) e a produção de olefinas leves, via oligomerização. Devido às suas características físico-químicas, as zeólitas ZSM-5 têm se mostrado catalisadores extremamente eficientes na conversão de etanol a hidrocarbonetos alifáticos (C_3-C_8) e aromáticos, como, por exemplo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Por outro lado, apesar das zeólitas serem sólidos extremamente versáteis e aplicáveis a diversas reações, a existência de limitações difusionais, principalmente na produção de hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas, tem se mostrado uma das principais deficiências destes sólidos, uma vez que isto implica em maiores tempos de residência dos produtos e reagentes sobre as superfícies da zeólita, o que, geralmente, tende a potencializar a formação de coque e, consequentemente, desativar o catalisador devido ao bloqueio dos poros (Sousa et al., 2016).

A síntese e utilização de zeólitas hierárquicas (micro-mesoporosas) tem se mostrado uma estratégia eficiente na atenuação das limitações difusionais observadas. Neste contexto, as técnicas de modificação pós-síntese das zeólitas, como, por exemplo, a dessilicação (remoção de silício) têm sido extremamente estudadas nos últimos anos (Xin et al., 2014).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi a síntese de zeólitas hierárquicas e aplicação destes sólidos na conversão direta de etanol a hidrocarbonetos. Neste contexto, foi desenvolvido um estudo estatístico utilizando a metodologia de superfície de resposta padrão com delineamento do composto central, visando um estudo das influências das variáveis operacionais (temperatura, tempo e velocidade espacial - WHSV) sobre a produção de eteno e BTEX.

2 - Material e Métodos

O estudo foi dividido em três partes distintas, (i) dessilicação das zeólitas ZSM-5, (ii) screening inicial de catalisadores e variáveis, e (iii) estudo estatístico de planejamento e otimização. A etapa de obtenção das zeólitas hierárquicas se deu através da reação de dessilicação por intermédio de tratamento alcalino com NaOH (solução a 0,2 mol/L). Neste caso, duas zeólitas distintas com SAR de aproximadamente 23 e 53 (ambas cedidas gentilmente pela PROCAT) foram utilizadas. Após a mesoporização as zeólitas passaram por troca iônica utilizando NH_4NO_3 e calcinação em forno mufla (550 °C por 3h a uma taxa de aquecimento de 1°C/min). Além disso, os catalisadores foram caracterizados através das técnicas de DRX, FRX e fisissorção de N_2. A cristalinidade relativa (%) foi calculada.

Todas as reações foram conduzidas numa unidade de avaliação catalítica contínua, automatizada, desenvolvida pela PID Eng. & Tech. O sistema possuía um reator tubular de leito fixo, forno de aquecimento, controladores de vazão mássica, bomba isocrática e condensador elétrico. A reação se deu em fase gasosa (o etanol anidro foi bombeado e em seguida vaporizado dentro da unidade). A fração não condensável de produtos obtidos na reação foi analisada por um GC-BID acoplado à unidade. A fração líquida de produtos foi inicialmente resfriada e coletada pelo separador peltier presente na unidade. A fração orgânica foi analisada em GC-MS e GC-FID, a fração aquosa de produtos (polar) foi analisada por HPLC-RID.

O estudo estatístico foi realizado no software Design-Expert 7.0.0 e focou na obtenção e otimização dos modelos de regressão linear para as respostas experimentais selecionadas. A Tabela 1 mostra os níveis de variação escolhidos para as variáveis independentes. Ao todo foram realizadas 20 reações, onde: 8 fatoriais, seis axiais e seis replicatas do ponto central. A ANOVA foi utilizada para o estudo das variáveis e suas interações sobre as respostas experimentais (eteno e BTEX).

Tabela 1. Variáveis e intervalos escolhidos (reais e codificados) para o estudo estatístico.

Variável dependente (fator)	**Níveis**				
	−1.68	**−1**	**0**	**1**	**1.68**
Temperatura (°C)	248.9	300.0	375.0	450.0	501.1
Pressão (bar)	1.6	5.0	10.0	15.0	18.4
WHSV (h^{-1})	1.4	15.0	35.0	55.0	68.6

3 - Resultados e Discussão

Como pode ser observado na Tabela 2, foi possível promover aumentos significativos nos valores de área e volume de poros das zeólitas após o tratamento alcalino (Z_H_SAR38 e Z_H_SAR23), sem promover a destruição da estrutura dos sólidos. Neste caso, houve apenas uma queda de 7 % da cristalinidade relativa e uma redução no SAR (53 para 38) da zeólita hierárquica SAR 53 tratada com NaOH (resultados já esperados).

Além disso, as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 apresentaram um perfil do tipo I para as zeólitas microporosas e isotermas do tipo IV para as zeólitas

hierárquicas, perfil característico à formação de mesoporos na zeólita.

Tabela 2. Características texturais dos catalisadores empregados no estudo.

Catalisador	S_{BET} [a] (m^2/g)	S_{meso} [b] (m^2/g)	V_{micro} [b] (cm^3/g)	V_{meso} [c] (cm^3/g)
Z_H_SAR38	491	212	0.10	0.37
Z_P_SAR53	419	61	0.18	0.07
Z_H_SAR23	352	42	0.11	0.04
Z_P_SAR23	337	12	0.16	0.02

[a] BET, [b] t-Plot, [c] BJH (dessorção).

Visando a obtenção de um conjunto de valores de partida para as variáveis operacionais a serem utilizadas no estudo estatístico, todas as quatro zeólitas foram empregadas na conversão de etanol a hidrocarbonetos numa mesma condição inicial (360 °C, 15 bar, 38 h^{-1}), o tempo de reação foi fixado em 3 h. Todos os catalisadores estudados geraram grande quantidade de eteno, contudo o catalisador Z_P_SAR53 (zeólita microporosa) foi aquele que gerou uma maior concentração de BTEX e outros aromáticos (mono, di e tri alquil substituídos), e por esta razão foi o escolhido para o estudo estatístico (Figura 1).

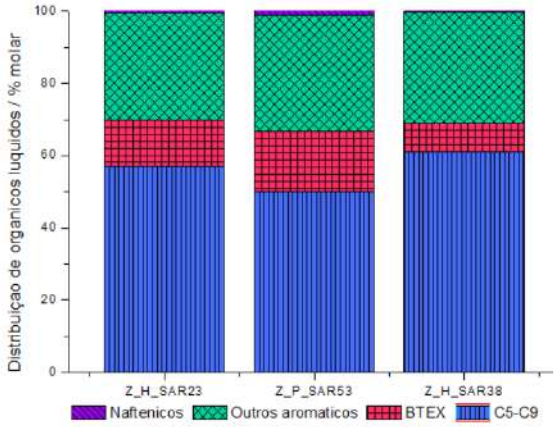


Figura 1. Distribuição de produtos não condensáveis obtidos na reação (360 °C, 15 bar, 38 h^{-1}, 3 h).

Com exceção da zeólita Z_P_SAR23, todos os outros catalisadores geraram orgânicos condensáveis. Neste aspecto, a zeólita Z_H_SAR38 foi o catalisador que gerou a maior fração de orgânicos líquidos, bem como apresentou o maior valor de conversão de etanol (85.4 %). Vale ressaltar, que a composição dos orgânicos líquidos foi idêntica para todos os três catalisadores.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para calcular a significância e o ajustamento dos modelos de regressão linear gerados para as respostas experimentais. A Tabela 3 mostra os modelos mais bem ajustados para ambas as respostas experimentais, bem como os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e variação (C.V.) para os modelos.

Tabela 3. Modelos melhor ajustados às respostas experimentais e valores de R^2.

Resposta	Modelo	C.V. (%) [a]	R^2
BTEX	Quadrático	8.25	0.9929
		R^2-pre. [b]	0.9432
		R^2-aju. [c]	0.9849
Eteno	2FI	12.24	0.9507
		R^2-pre. [b]	0.8001
		R^2-aju. [c]	0.9238

[a] Coeficiente de variação, [b] R^2-predito, [c] R^2-ajustado

Dentre as variáveis estudadas a temperatura foi aquela que exibiu a maior influência sobre ambas as respostas experimentais. Neste aspecto, a interação entre a temperatura e o WHSV foi a mais significativa do estudo. A maior geração de BTEX foi observada para 450 °C, 5 bar e 15 h^{-1} (Figura 2).

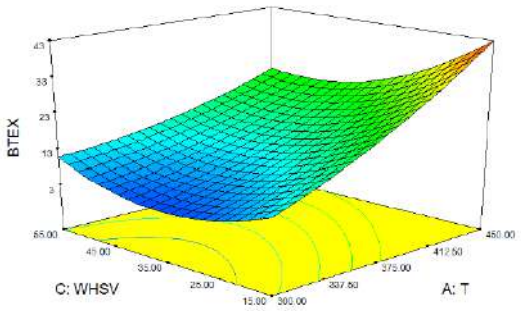


Figura 2. Gráfico de superfície de resposta para a interação entre a temperatura e o WHSV, para a resposta BTEX (%molar), 450 °C, 5 bar, 15 h^{-1}, 3 h.

Com base nos resultados obtidos, foi realizado uma otimização multivariada visando a máxima produção de BTEX e mínima produção de eteno. As condições sugeridas pelo modelo foram de 450 °C, 20 bar e 5 h^{-1}. Neste aspecto, o modelo exibiu um satisfatório poder previsão, obtendo-se 49.3±2.3 %molar de BTEX (teórico 54.8 %) e 6.9±2.4 %molar de eteno (teórico 7.5 %). Além disso, foi realizado um teste de desativação, o catalisador Z_P_SAR53 exibiu 100 % de conversão de etanol durante 10 h, neste caso, as condições utilizadas foram 375 °C, 10 bar e 70 h^{-1}.

4 – Conclusões

Obteve-se sucesso na produção de zeólitas hierárquicas através da dessilicação usando NaOH, mantendo-se, principalmente, a estrutura das zeólitas, sem perdas significativas de cristalinidade. Todos os catalisadores avaliados foram ativos na conversão de etanol a hidrocarbonetos. A zeólita Z_H_SAR38 apresentou a maior conversão de etanol, contudo a zeólita Z_P_SAR53 foi aquela que exibiu a maior gama de produtos gerados.

Os modelos estatísticos gerados mostraram um satisfatório poder de previsão, obtendo-se bons resultados na etapa de otimização.

5 – Agradecimentos

Capes, Labtech.

6 - Bibliografia

Sousa, Z.S.B; Veloso, C.O.; Henriques, C.A.; Silva, V.T. Ethanol Conversion into olefins and aromatics over HZSM-5 zeolite: Influence of reaction conditions and surface reactions studies, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, 422, 266-274.

Xin, H.; Li, X.; Fang, Y.; Yi, X.; Hu, W.; Chu, Y.; Zhang, F.; Zheng, A.; Zhang, H.; Li, X. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis* **2014**, 312, 204–215.

Estudo Termogravimétrico do Óleo e Biodiesel de Babaçu (*Orbygnia phalerata*) com Pd/C para Produção de Hidrocarbonetos Renováveis

Maria Fernanda Vicente dos Santos (UFRN, mfnanda_rn@hotmail.com), Mikele Cândida Sousa (UFMA, mikelecandida@gmailcom), Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Joadir Humberto da Silva Junior, (UFRN, joadir.hs@outlook.com), Djalma Ribeiro da Silva (UFRN, djalma@ccet.ufrn.br), Aruzza Mabel de Morais Araújo (UFRN, aruzzamabel@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Palavras Chave: *Babaçu, Biodiesel, Pd/C, TG/DTG.*

1 - Introdução

A alta demanda por novos processos e catalisadores de origem sustentável para produção de "biohidrocarbonetos" a partir de matéria-primas com altas concentrações de oxigênio, como no caso do biodiesel de babaçu, requer que o uso de catalisadores que possuam como característica fundamental a desoxigenação, peça fundamental no processo de obtenção dos hidrocarbonetos renováveis [ZHAO; BRÜCK & LERCHER, 2013].

Dentre as diversas técnicas para produção de hidrocarbonetos renováveis, destaca-se a desoxigenação catalítica de ácidos graxos, óleos e/ou gorduras [GROSSO-GIORDANO, et al., 2016]. Entre os vários tipos de catalisadores encontrados na literatura, materiais contendo em sua composição metais nobres, como Cu, Ni, Ru, Rh, Pd e Pt, são mais eficientes para reações de desoxigenação em temperaturas entre 250 e 450 °C [BJELIĆ et al., 2019; SCALDAFERRI & PASA, 2019]. Catalisadores de metais nobres, como Pd, Ru e Pt, apresentam uma maior capacidade de desoxigenação para compostos contendo grupos carbonil, carboxil e hidroxil do que os catalisadores compostos por zeólitas[LAZDOVICA; LIEPINA & KAMPARS, 2015].

Para a produção de bioquerosene, cuja cadeia compreende a faixa entre 8 e 16 carbonos, o óleo de babaçu pode ser considerado uma excelente matéria-prima devido a sua composição, contendo expressivas quantidades de ácidos saturados com cadeias moleculares mais curtas (ácido cáprico, caprílico e láurico) composto majoritariamente pelos ácidos láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), 44 % e 17 % respectivamente, mesma faixa do querosene fóssil [RANUCCI et al,. 2018].

Avaliar os efeitos do Pd/C no óleo e no biodiesel de babaçu por termogravimetria para posterior processo de pirólise.

2 - Material e Métodos

A obtenção do biodiesel foi realizada pela rota metílica através da reação de transesterificação, na qual foram utilizados 100 g de óleo de babaçu, razão molar 1:9 (óleo:álcool) e 1 g de KOH (1% m/m).

A avaliação da reação de transesterificação foi realizada por terrmogravimetria (TGA/DTG) de acordo com Silva e colaboradores (2015). As amostras da tabela 1, foram analisadas usando um analisador térmico simultâneo TA Instruments, modelo SDTQ600. As curvas TGA/DTG foram obtidas em cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 600 ºC, com razão de aquecimento de 10 ºC/min e sob atmosfera nitrogênio (50 mL/min).

Tabela 1. Amostras utilisadas no trabalho.

Amostras
Biodiesel de Babaçu + Pd/C
Biodiesel de Babaçu
Óleo de Babaçu + Pd/C
Óleo de Babaçu

O catalisador de Pd/C foi misturado na proporção de 5% para as análises termogravimétricas.

3 - Resultados e Discussão

O perfil termogravimétrico foi avaliado conforme Silva e colaboradores (2015).

As curvas TGA/DTG (Figuras 1.a) e b)) do óleo de babaçu mostraram uma única de massa de 97,8% , uma temperatura inicial de 249 °C, referentes à volatilização/evaporação dos ácidos graxos (triglicerídeos) que contituem a matéria-prima. Para as curvas TGA/DTG do biodiesel de babaçu observaram-se claramente duas etapas de decomposição, a primeira referente à volatilização/decomposição dos ésteres metílicos (94,47%) com início em 41 °C, que constituem o biodiesel, e a segunda a volatilização/decomposição dos triglicerídeos não convertidos (3,51%). Ao adcionar o catalisador de paládio suportado em carvão ao óleo de babaçu, houve um indicativo de redução de energia no processo, já que a perda de massa se deu início ao uma temperatura menor (182 °C) que a obtida apenas pelo óleo, em contrapartida, houve uma maior produção de coque e resíduo (7,86%) gerado pela adição do catalisador. No caso da adição do catalisador ao biodiesel de babaçu sua primeira perda de massa iniciou a 31 °C e a segunda iniciando em 227 °C, acelerando a primeira perda e reduzindo a temperatura que seria usada no processo.

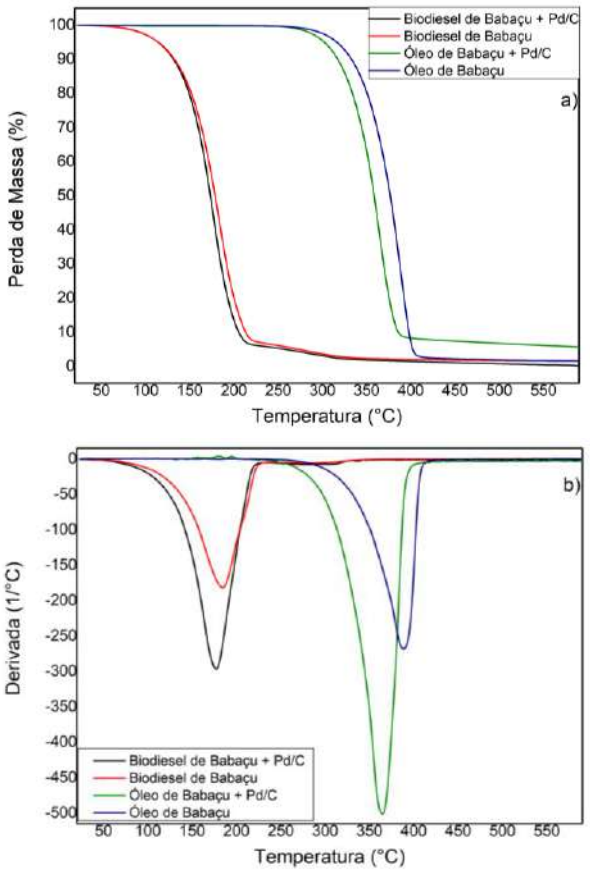


Figura 1. Análise termogravimétrica das amostras estudadas: a) TGA; b) DTG.

4 – Conclusões

O catalisador Pd/C é considerada uma ferramenta viável e efetiva para os processos de dexogenação. Sua aplicação na análise termogravimétrica foi considerada eficaz, já que houve redução de energia ao ser adicionado ao processo, ou seja, a velocidade máxima da reação ocorreu a uma temperaturamais baixa. Portanto, se considerarmos o pontencial do babaçu devido a sua composição química e a eficiente desoxigenação do catalisador relatada por diversos autores na literatura, teremos um produto com um elevado potencial na obtenção de biocombustíveis.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, RBQAV, PPGCEP.

6 - Bibliografia

BJELIĆ, A.; GRILC, M.; HUŠ, M.; LIKOZAR, B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships. Chemical Engineering Journal, **2019**, v. 359, p. 305-320.

GROSSO-GIORDANO, N. A.; EATON, T. R.; BO, Z.; YACOB, S.; YANG, C.; NOTESTEIN, J. M. Silica support modifications to enhance Pd-catalyzed deoxygenation of stearic acid. Applied Catalysis B: Environmental, **2016**, v. 192, p. 93-100.

LAZDOVICA, K.; LIEPINA, L.; KAMPARS, V. Comparative wheat straw catalytic pyrolysis in the presence of zeolites, Pt/C, and Pd/C by using TGA-FTIR method. Fuel Processing Technology, **2015**, v. 138, p. 645-653.

RANUCCI, C. R.; ALVES, H. J.; MONTEIRO, M. B.; KUGELMEIER, C. L.; BARICCATTI, R. A.; OLIVEIRA, C. R.; SILVA, E. A. Potencial alternative aviation fuel from jatropha (Jatropha curcas L.), babaçu (Orbignya phalerata) and palm kernel (Elaeis guineenses) as blends with Jet-A1 kerosene. Journal of Cleaner Production, **2018**, v. 185, p. 860-869.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2019**, v. 111, p. 303-313.

SILVA, J. C. T.; GONDIM, A. D.; GALVÃO, L. P. F. C.; EVANGELISTA, J. P. C.; ARAUJO, A. S.; JÚNIOR V. J. F. Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis ($KNO3/Al_2O_3$) by thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, **2015**, v. 119, p. 715–720.

ZHAO, C.; BRÜCK, T.; LERCHER, J. A. Catalytic deoxygenation of microalgae oil to green hydrocarbons. Green Chemistry, **2013**, v. 15, p. 1720-1739.

Hidrocarbonetos renováveis obtidos por meio da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba utilizando materiais mesoporosos

Gabriella Sousa de Melo Queiroz (UFRN, gabriella290593@hotmail.com), Aruzza Mabel de Morais Araújo (UFRN, aruzzamabel@gmail.com), Karoline de Sousa Castro (UFRN, karol-castro76@hotmail.com), Isabelle Mariane de Lima (UFRN, limaisabelle94@gmail.com), Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Valter José Fernandes Jr. (UFRN, valter.ufrn@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com).

Palavras Chave: *Hidrocarbonetos renováveis, AlSBA-15, Molibdênio, Macaúba, Desoxigenação.*

1 - Introdução

Na conjuntura atual, grandes investimentos estão sendo realizados na tentativa de obter biocombustíveis a partir de óleos vegetais. Nesse contexto, a palmeira macaúba se destaca, em função de não ser utilizada para fins alimentícios e apresentar alta produção total de óleo (Evaristo et al., 2016). No entanto, o óleo do mesocarpo da macaúba apresenta desvantagens como alta concentração de ácidos graxos insaturados e umidade que dificultam seu processamento. Sendo necessária realizar uma reação de esterificação para produção de ésteres de qualidade superior (Photaworn et al., 2017).

O processo de transformação do óleo de macaúba em biocombustíveis envolve o processo de pirólise. Esse processo leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. As presenças desses compostos oxigenados nesses combustíveis tornam o seu uso como produto impraticável.

Buscando a resolução dessa problemática, estudos têm investigado muitos catalisadores com o objetivo de se alcançarem altas conversões de monoésteres e / ou ácidos graxos livres para hidrocarbonetos. Desse modo, materiais mesoporosos do tipo SBA-15 oferecem várias propriedades que os tornam potenciais catalisadores ácidos, destacando suas elevadas áreas superficiais, bem como paredes de poros espessas, proporcionando uma maior estabilidade hidrotérmica (Zhao, et al., 1998). Entretanto, para torná-los cataliticamente ativos é necessário à introdução de metais, tais como molibdênio, níquel, dentre outros, em suas estruturas.

Diante dessa conjuntura, o objetivo do presente trabalho foi obter hidrocarbonetos renováveis a partir do óleo de macaúba esterificado por meio da desoxigenação catalítica do mesmo utilizando, para tanto, o material mesoporoso Mo/AlSBA-15.

2 - Material e Métodos

O óleo da polpa de macaúba foi fornecido pela empresa Entaban Ecoenergéticas do Brasil localizada em Lima Duarte, Minas Gerais, Brasil. A amostra foi seca por 24 h a 60 ° C. A fim de reduzir a concentração de ácidos graxos livres contidos no óleo de macaúba, a esterificação foi realizada conforme recomendado por Vieira et al. (2017).

A síntese dos materiais mesoporosos do tipo AlSBA-15 foi realizada a partir do método hidrotérmico e por meio de adaptações da metodologia proposta por Zhao et al. (1998), com objetivo de ajustar as propriedades do material e torná-lo adequado a aplicação em catálise. De forma a obter um hidrogel reativo com a seguinte composição molar: 1.0 TEOS: 0.017 P123: 0.01Al_2O_3: 5.7 HCl: 193 H_2O .

O catalisador impregnado com molibdênio foi preparado utilizando a técnica de impregnação por gotejamento. Utilizou-se uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$] de forma a obter uma concentração final de 10% do metal no suporte.

Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e Adsorção e Dessorção de N_2.

O óleo de macaúba esterificado com 10% do catalisador Mo/AlSBA-15 foi avaliado por Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) acoplada a termogravimetria (TGA-FTIR).

3 - Resultados e Discussão

Caracterização do Catalisador

Na Figura 1, tem-se os difratogramas a baixo ângulo (0,5 a 3°) das amostras AlSBA-15 e Mo/ Al-SBA-15 calcinadas, respectivamente. As amostras exibiram três reflexões no difratograma bem definidas, cujos índices de miller são (100), (110) e (200), respectivamente. Implicando, assim, que todos eles possuem simetria hexagonal (p6mm) altamente ordenada e estrutura mesoporosa bem organizada, correspondendo aos resultados encontrados por Zhao e colaboradores (1998).

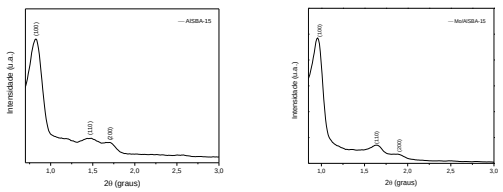


Figura 1. DRX em baixo ângulo das amostras AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15

A microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi utilizada a fim de obter informações morfológicas sobre os materiais mesoporosos em estudo. A Figura 2 apresenta as micrografias para as amostras AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15, respectivamente. É possível observar que as amostras apresentam uma morfologia tipo vermicular na forma de tubos cilíndricos com muitos domínios do tipo corda, característico de materiais do tipo SBA-15 (Fernandes et al., 2016).

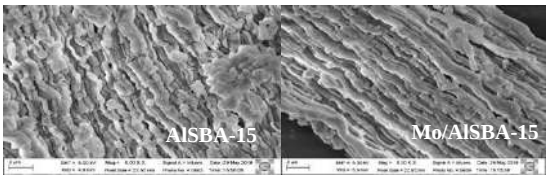


Figura 2. Micrografias dos suportes ampliado 5000x

A figura 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, bem como a distribuição de diâmetro de poro para as amostras de AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15, respectivamente. Os resultados de adsorção/dessorção indicaram que as amostras analisadas exibiram isotermas do tipo IV com loop de histerese H1 em uma pressão entre 0,6 – 0,76 característico de materiais mesoporosos do tipo SBA-15 que são altamente organizados e com tamanho de poro uniforme (Fernandes et al., 2016).

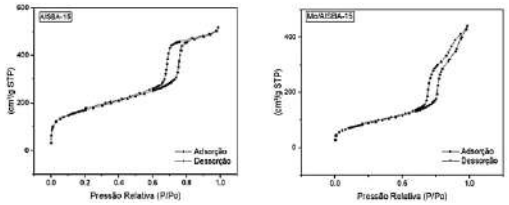


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15, respectivamente

Avaliação da desoxigenação do óleo de Macaúba por TGA-FTIR

A Figura 7 traz os gráficos de TGA-FTIR referentes às amostras de óleo de macaúba esterificado e óleo de macaúba esterificado com o catalisador Mo/AlSBA-15, respectivamente.

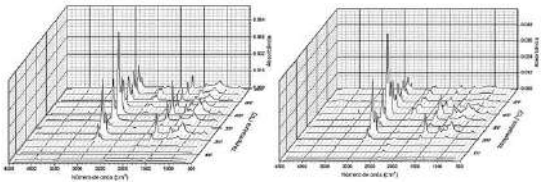


Figura 7. TGA-FTIR do óleo de macaúba esterificado puro e com o catalisador Mo/AlSBA-15

Analisando as Figuras das amostras de óleo esterificado puro e com o catalisador, é possível observar que as mesmas apresentam algumas bandas em comum. As bandas que aparecem na faixa 2923-2854 cm^{-1} e 1465-1378 estão relacionadas aos hidrocarbonetos alifáticos (Ribeiro et al., 2017). Uma segunda banda mais intensa aparece por volta de 1745 está relacionada ao grupo éster carbonilo presente em triglicerídeos (Rio et al., 2016).

As bandas que aparecem por volta de 1147 cm^{-1} são referentes aos grupos éter e aldeído que são formados sucessivamente a partir da desoxigenação do éster (Li, et al., 2015).

Para a amostra com catalisador é possível observar que as bandas referentes aos compostos oxigenados praticamente desaparecem acima da temperatura de pirólise (400 ºC), especialmente as referentes ao grupo éster. Observa-se ainda, para essa amostra, a presença de bandas referentes a ligação (C=O) do CO_2 nas faixas 2400-2250 sugerindo a ocorrência de reações de descarboxilação. O resultado da descarboxilação é a desoxigenação dos ácidos carboxílicos, formando hidrocarbonetos (Li, et al., 2015).

4 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que os materiais mesoporosos sintetizados pelo método hidrotérmico AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15 foram obtidos com êxito, conforme comprovado pelas técnicas de caracterizações realizadas.

Quanto ao comportamento do óleo de macaúba esterificado sobre o catalisador, é possível concluir que o Mo/AlSBA-15, apresentou atividade catalítica considerável. Observou-se para essa amostra uma diminuição dos produtos oxigenados, por meio de reações de desoxigenação, fato esse comprovado pela presença de bandas referentes ao CO_2.

5 – Agradecimentos

PPGQ/UFRN, Instituto de Química/UFRN e Capes.

6 - Bibliografia

EVARISTO, A.; GROSSO, A.; PIMENTEL, J.; GOULART, S. Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (Acrocomia aculeata) oil quality attributes**.** *Industrial Crops And Products*, **2016,** 85, 63-73.

PHOTAWORN, S.; TONGURAI, C.; KUNGSANUNT, S. Process development of two-step esterification plus catalyst solution recycling on waste vegetable oil possessing high free fatty acid. *Chemical Engineering And Processing**: Process Intensification*, **2017,** 118, 1-8.

ZHAO D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.; CHMELKA, B.; STUCKY, G. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* (New York, N.Y.), **1998**, 279, 548–552.

VIEIRA, J. et al. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. *Química Nova***, 2017,** 41, 10-16.

FERNANDES, F.; SANTOS, A.; SOUZA, L.; SANTOS, A. Santos. Synthesis and Characterization of Mesoporous Materials SBA-15 Obtained with Different Synthesis Conditions. *Revista Virtual de Química*, **2016,** 8, .1855-1864.

RIBEIRO, D.; CELANTE, S.; SIMÕES, M.; BASSACO, C.; SILVA, CASTILHOS, S. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (Acrocomia aculeata) and methyl acetate. *Fuel*, **2017,** 200, 499-505.

RIO, J.; EVARISTO, A.; MARQUES, G.; RAMOS, P.; GIL, J.; GUITIÉRREZ, A. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (Acrocomia aculeata) fruit. *Industrial Crops And Products*, **2016,** 84, .294-304.

LI, H.; NIU, S; WANG, Y. Comprehensive Investigation of the Thermal Degradation Characteristics of Biodiesel and Its Feedstock Oil through TGA–FTIR. *Energy & Fuels*, **2015,** 29, 5145-5153.

Identificação dos Impactos Ambientais de uma Planta Piloto Descentralizada de Combustíveis Sintéticos de Aviação

Heloísa Bredemann (UnB, heloisabredemann@gmail.com), Marcos Costa de Oliveira (GIZ, marcos.oliveira@giz.de)

Palavras Chave: *combustível sintético, impactos ambientais, aviação.*

1 - Introdução

Os combustíveis sintéticos são resultado de processos antropogênicos para a produção de hidrocarbonetos e podem ser categorizados como uma forma de armazenamento de energia. Pode utilizar diferentes matérias primas e processos, tais como, a gaseificação, a pirolise e a síntese *Fischer-Tropsch*. Durante períodos de escassez do petróleo passou a ser desenvolvido e utilizado como uma alternativa de substituição dos combustíveis de origem fóssil.

Em consonância com o progresso do setor energético em fontes renováveis, desenvolveram-se estudos aplicados à produção de combustíveis sintéticos renováveis que, pelo uso intenso de eletricidade, também são chamados de eletrocombustíveis. Estes utilizam apenas dois ingredientes para a síntese do hidrocarboneto: o CO_2 e a água, resultando no gás de síntese e, posteriormente, no petróleo limpo. A energia elétrica é usada no processo de eletrólise da água onde se obtém o hidrogênio, já o CO2 pode ser captado de processos industriais, ou mesmo, da atmosfera. Com esse petróleo é possível produzir combustíveis líquidos como gasolina, diesel e querosene de aviação (QAV).

Apesar da produção de eletrocombustíveis ainda não ser competitiva do ponto de vista econômico em grandes centros urbanos, pode ser uma excelente opção para a produção de combustíveis líquidos descentralizados.

Após os dados do IPCC (2014) mostrarem que, apenas a aviação é responsável pela emissão anual de aproximadamente 2% do total de emissão anual de Gases de Efeito Estufa (GEE) do setor de transporte, as empresas aéreas firmaram um acordo que definiu um crescimento neutro de carbono na indústria da aviação a partir de 2020, denominado CORSIA - Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation (ICAO, 2018).

Como o Brasil é um país com um grande potencial em energia renovável e possui dificuldades para o abastecimento do setor aéreo em regiões remotas como Amazônia, apresenta-se se como uma região oportuna para instalação de uma Planta Piloto para a fabricação de eletrocombustíveis renováveis de aviação.

As instalações, por sua vez, podem provocar impactos ao meio ambiente. Para avaliar esses impactos, a legislação brasileira exige a submissão do empreendimento ao Licenciamento Ambiental. Através desse processo os órgãos competentes decidem sobre a viabilidade ambiental do empreendimento e quais medidas deverão ser adotadas no sentido de mitigar e compensar eventuais impactos ambientais.

O objetivo deste trabalho foi avaliar alguns modelos de licenciamento ambiental existentes para mapear e identificar os impactos relacionados a instalação da planta piloto de modo a facilitar a elaboração de um termo de referência aplicado à produção de combustível sintético descentralizada no Brasil.

2 - Material e Métodos

Usualmente o combustível sintético deve apresentar as mesmas características funcionais dos combustíveis fósseis, deve ser *Drop-in*. Devido à similaridade da aplicabilidade de ambos e a escassez de informações referente ao eletrocombustível renovável de aviação, a análise foi baseada na revisão bibliográfica acerca de aspectos históricos e econômicos do petróleo e das características produtivas do biodiesel.

A partir da compreensão de todas as etapas físico-químicas desde a extração do petróleo ou produção do biocombustível até suas refinarias, vendas e transportes, foram avaliados quais os impactos positivos e negativos das atividades ao meio ambiente. Alguns Estudos de Impactos Ambientais e Relatórios de Impactos Ambientais (EIA/RIMA) foram utilizados como modelo de comparação.

O EIA/RIMA utilizado para o licenciamento ambiental de uma refinaria de petróleo foi da Refinaria Premium II e Dutovia, na localidade do Complexo Industrial e Portuário do Pecém, no Ceará. Para avaliação de impactos foram consideradas as áreas para cada instalação (refinaria e da dutovia) dois seguimentos distintos: Área de Influência Indireta e Área de Influência Direta. Também foi quantificado o nível de magnitude do impacto de 1 a 3, sendo o 1 com menor importância e 3 com maior. A natureza, a forma, o alcance, a temporalidade, a reversibilidade e a duração foram as características atribuídas para a verificação dos impactos de cada atividade.

Para o estudo do licenciamento ambiental da usina de biodiesel utilizou-se o EIA/RIMA da Usina de Biodiesel BBE Brasil Bioenergia AS do ano de 2018, localizado no município de Nova Andradina, Mato Grosso do Sul. As atividades desenvolvidas no empreendimento serão extração de óleo vegetal, fabricação e comercialização de combustível vegetal, biodíesel e co-produtos (glicerina e farelos de oleaginosas).

O mapeamento dos impactos foi apresentado em uma Matriz de Interação de Impactos Ambientais, inspirada no modelo clássico de Leopold, exibindo de forma interativa as características e consequências em categorias do meio ambiente delimitada como: Meio Físico, Meio Biótico e Meio Antrópico. Com essa matriz foi possível contabilizar as consequências positivas e negativas de cada atividade e selecionar em forma de tabelas, as atividades correspondentes ao processo de síntese do combustível sintético.

3 - Resultados e Discussão

Para cada categoria do meio ambiente foram determinadas as consequências das atividades desenvolvidas no processo de instalação e operação.

Para o meio físico foram determinadas: aumento do potencial de erosão do solo; transportes de sólidos e assoreamento; aumento do potencial de riscos geotécnicos; impactos sobre os recursos hídricos superficiais e subterrâneos; interferências nos usos de recursos hídricos e na drenagem; impacto na qualidade da água; geração de resíduos sólidos; geração de resíduos líquidos; emissões atmosféricas e de poeiras e emissões de ruídos e vibrações. O resultado apresentado foi de 100% de impactos negativos ao meio físico em ambas as construções. Cerca de 75% deles são locais, distribuídos entre médio e longo prazo, de característica irreversível e permanente. Tanto a refinaria de petróleo como a usina de biodiesel apresentam uma característica indireta aos impactos, porém, o biodiesel apresenta uma consequência direta nos recursos hídricos.

O meio biótico representou a menor porção de atividades impactantes. São elas: impactos na flora decorrentes da supressão vegetal; impactos na fauna terrestre; impactos na biota aquática; interferências em áreas especiais: unidades de conservação, apps e outras. Assim como no meio físico, 100% dos impactos relacionados à biota apresentaram-se negativos. Todos também foram em sua maioria impactos locais, irreversíveis e permanentes. Entretanto, 75% são diretos e de médio prazo.

Por fim, os impactos do meio antrópico foram representados por: geração de expectativa da população; interferência no cotidiano da população; geração de emprego e qualificação; dinamização da economia local e regional; impactos sobre o uso e ocupação do solo; pressões sobre a infraestrutura de serviços essenciais; impactos sobre a saúde da população local e impactos sobre o sistema viário e o tráfego terrestre. Diferentemente dos outros meios, as atividades citada apresentaram impactos positivos, principalmente relacionados à geração de empregos, desenvolvimento econômico e uso do solo, representando 50% dos impactos. Em geral, as características analisada ficaram bem divididas, porém ainda apresentando uma maior representatividade por serem de longo prazo, irreversíveis e permanentes.

A importância dos impactos ambientais variaram de 1 a 3. Em ambos empreendimentos, as atividades que obtiveram maior relevância de impactos ambientais (3) foram: aumento do potencial de erosão do solo; impacto na qualidade da água; geração de emprego e qualificação; dinamização da economia local e regional e impactos sobre o uso e ocupação do solo. Existiram ainda valores de maior relevância para a usina de biodiesel, atribuindo a importância de 3 para: impactos na flora decorrentes da supressão vegetal; impactos na fauna terrestre; impactos na biota aquática e pressões sobre a infraestrutura de serviços essenciais. Para essas atividades, a refinaria de petróleo determinou a importância 2.

Na Tabela 1 são apresentados todos os valores percentuais das atividades quanto sua natureza, forma, alcance, temporalidade, reversibilidade e duração. A Matriz de Interação atua como uma ferramenta para a apresentação de informações correlacionadas a outras, entretanto, o resultado é arbitrário e depende, muitas vezes da experiência de análise. Na Figura 1 é apresentado o exemplo da matriz de impactos utilizada para o presente trabalho.

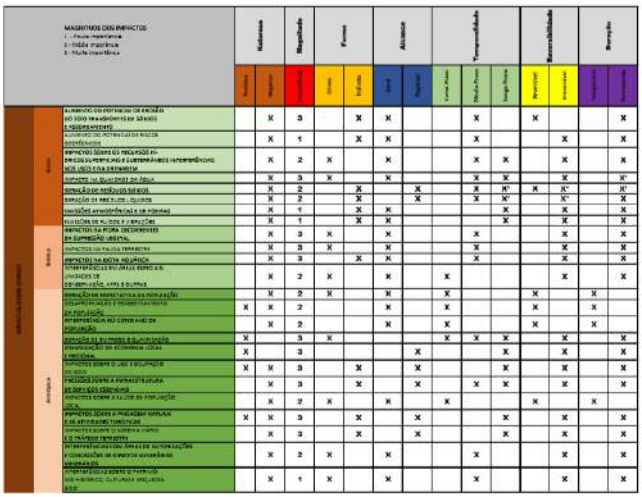


Figura 1. Matriz de Interação dos Impactos Ambientais da usina de biodiesel inspirada no modelo clássico de Leopold.

Tabela 1. Resultado dos impactos ambientais da Matriz Interativa de ambas indústrias a partir da classificação da natureza, forma, alcance, temporalidade, reversibilidade e duração.

	Meio Físico (%)	Meio Biótico (%)	Meio Antrópico (%)
Positivo	0	0	50
Negativo	100	100	75
Direta	25	75	38
Indireta	88	25	50
Local	75	100	38
Regional	25	0	50
Curto Prazo	0	25	50
Médio Prazo	75	75	38
Longo Prazo	75	0	63
Reversível	25	0	38
Irreversível	88	100	63
Temporário	0	0	38
Permanente	100	100	63

Como a AIA da produção de combustível sintético será baseada nos resultados dos empreendimentos analisados, observa-se que a grande maioria do impactos são negativos e locais, portanto, é necessário avaliar medida mitigatórias ou de compensação para reduzir tais efeitos ao meio ambiente local. Além disso, a maior parte dos impactos são indiretos, ou seja, são consequências distantes de uma ação. Esse tipo de impacto é mais difícil de quantificar, mas será necessário qualificá-los para medidas de precaução.

Os maiores resultados para a temporalidade de longo prazo, irreversível e duração permanente indica que a instalação e operação do empreendimento modificará o meio ambiente independente das medidas mitigadoras. Para esse caso cabe a avaliação das consequências positivas do empreendimento para a população e ao ambiente em geral. Como a instalação de combustíveis sintéticos resultará na neutralidade de carbono em balanço global, os impactos ambientais podem ser compensatórios com a finalidade da

planta piloto instalada de forma descentralizada nos locais remotos.

4 – Conclusões

Existem impactos negativos para serem avaliados na planta piloto de combustíveis sintéticos, porém, a fabricação do produto já resulta em uma mitigação ambiental de escala global com a neutralização do carbono no setor da aviação.

Quanto a AIA da planta piloto, é necessário precaver e prevenir e mitigar os impactos associados à instalação e produção do combustível sintético no local. Para isso deverão ser seguidas recomendações e condicionantes aplicadas pelo órgão ambiental para seu Licenciamento Ambiental.

5 – Agradecimentos

ProQR, GIZ.

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. *Acta Scientiarum Agronomy* **2013**, 35, 271-276.

CRUZ, C. D.; Ferreira, F. M.; Pessoni, L. A. Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética. Suprema: Visconde do Rio Branco (2011).

DIAS, L. A. S.; LEME, L. P.; LAVIOLA, B. G.; PALLINI FILHO, A.; PEREIRA, O. L.; CARVALHO, M.; MANFIO, C.E.; SANTOS, A. S.; SOUSA, L.C.A.; OLIVEIRA, T.S.; DIAS, D.C.F.S. *Cultivo de pinhão manso (Jatropha curcas).* Viçosa: UFV, **2007**. 40p.

Fibra – Consultoria, Pericias e Projetos Ambientais S/S Ltda; Relatório de Impacto Ambiental Usina de Biodiesel BBE Brasil Bioenergia S.A, 2018.

LAVIOLA, B. G.; SILVA, S. D. A.; JUHÁSZ, A. C. P.; ROCHA, R. B.; OLIVEIRA, R. J. B.; ALBRECHT, J. C.; ALVES, A. A.; ROSADO, T. B. Desempenho agronômico e ganho genético pela seleção de pinhão-manso em três regiões do Brasil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2014**, 49, 356-363.

MOTOLA, V.; DE BARI, I.; PIERRO, N.; GIOCOLI, A. (ENEA) *Bioeconomy and biorefining strategies in the EU Member States and beyond*, IEA 2018.

PINHEIRO, B. B.. Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural: evolução e perspectivas. Monografia de bacharelado, IE-UFRJ, 2002. ROSTRUP-NIELSEN, J. New aspects of syngas production and use. Catalysis today, 63, 2000.

ROSADO, T. B.; LAVIOLA, B. G.; FARIA, D. A.; PAPPAS, M. R.; BHERING, L. L.; QUIRINO, B.; GRATTAPAGLIA, D. Molecular Markers Reveal Limited Genetic Diversity in a Large Germplasm Collection of the Biofuel Crop Jatropha curcas L. in Brazil. *Crop Science* **2010**, 50, 2372-2382.

VIEIRA, E. F. L. Avaliação de projetos de investimento em plantas XTL utilizando a teoria de opções reais. Estudo de caso do projeto XTL – Cenpes/Petrobras – 2007.

SCHMIDT, P.; WEINDORF, W.; ARNE, R.; BATTEIGER, V.; RIEGEL, F.; *Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel,* 2016, On behalf of the German Environment Agency.

Avaliação do ponto de congelamento de misturas de ésteres leves de óleo de palmiste (*Elaeis guineensis*) com o querosene de aviação mineral através de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Luiz Vitor Leonardi Harter (Universidade Federal de Uberlândia, vitorharter@ufu.br), Douglas Queiroz Santos (Universidade Federal de Uberlândia, douglas.ufu@gmail.com), José Domingos Fabris (Universidade Federal de Uberlândia, jdfabris@gmail.com), Juliana Quierati da Silva (Universidade Federal de Uberlândia, juliana.quierati@gmail.com), Samuel Peres Chagas (Universidade Federal de Uberlândia, samuel.chagas@ufu.br)

Palavras Chave: *Elaeis guineensis, ponto de congelamento, DSC.*

1 - Introdução

O cultivo da palma é considerado um dos que apresenta maior potencial de crescimento no mundo entre as culturas de significado econômico. E representa a oleaginosa mais produtiva que existe, sendo superior a produção da mamona, do girassol e da soja. Um hectare com palma rende 5 toneladas de óleo por ano, enquanto a mamona rende 700 kg/ano e a soja 500 kg/ano (SOUZA, J. DE, 2016).

Os países que apresentam maiores produções são a Malásia e a Indonésia que contribuem com aproximadamente 90% do óleo comercializado no mercado internacional (CORLEY; TINKER, 2003).

De acordo com a FAO, em 2014, os países latinos que se destacaram na produção do óleo foram, a Colômbia com 5,5 milhões de toneladas, o Brasil com 1,4 milhões de toneladas e Costa Rica com 0,9 milhões de toneladas. O Brasil possui áreas produtoras de palma na região tropical do país. O estado do Pará é o maior produtor, possuindo 61 mil hectares, seguido pela Bahia com 41,5 mil hectares e Amazonas com 7 mil hectares plantados (GONTIJO; FERNANDES; SARAIVA, 2011).

O cultivo promissor da palma no Brasil abriu oportunidades para a utilização do seu óleo na produção de biodiesel, podendo substituir ou ser misturado ao óleo diesel fóssil (SOUZA, 2016).

O óleo de palma é um recurso natural utilizado na produção de biocombustível com potencial de se tornar 100% carbono neutro. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a queima de biocombustível produzido a partir do óleo de palma não eleva o nível de dióxido de carbono na atmosfera, pois existe um balanço positivo entre o que se emite através da utilização desse combustível em relação ao dióxido de carbono capturado no processo de fotossíntese da palma. Além da liberação de oxigênio na atmosfera ser maior do que em cultivos como a canola (CRN-Bio, 2017).

De acordo com o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas IPCC (sigla em inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) (1999), citada por Simões e Schaeffer (2002), no seu relatório especial sobre aviação, declara que existe uma tendência no aumento de consumo energético relacionado à expansão do transporte aéreo mundial.

Um dos principais desafios será conciliar o aumento da demanda de transporte aéreo com a redução das emissões de CO2 (SIMÕES; SCHAEFFER, 2002).

Assim a produção de ésteres metílicos leves através de reações de transesterificação de óleos vegetais de palmiste e através da técnica de destilação atmosférica do produto obtido (biodiesel) para obtenção de um destilado contendo maior concentração de ésteres metílicos leves (biodiesel leve), com composição de cadeia entre 8 a 14 átomos de carbonos e características físico-químicas semelhantes ao querosene de aviação fóssil para produção de misturas volumétricas entre estes é uma alternativa para minimizar os efeitos ambientais proporcionados pelo transporte aéreo.

O objetivo deste trabalho foi de produzir misturas do biodiesel leve de óleo de palmiste, com o querosene de aviação (QAV) na proporção volumétrica de 5%, 10% e 20% (v/v) e avaliar as propriedades físico-químicas das misturas obtidas através da realização de análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para avaliar o ponto de congelamento, de acordo com a resolução ANP nº37/2009, que determina as especificações para o querosene fóssil de aviação.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados no laboratório de Biocombustíveis e Análise Ambiental da Escola Técnica de Saúde e no Instituto de Química, ambos da Universidade Federal de Uberlândia.

Para obtenção dos ésteres leves (biodiesel leve) que foram utilizados para realização das misturas com o querosene fóssil (QAV-1), foram colocados no balão de destilação 800 mL de biodiesel de óleo de palmiste, realizando a separação de 480 mL de destilado, sendo denominado para efeito de identificação, como Biodiesel Leve, que foram recolhidos em béquer e armazenados. Correspondendo a 60% do volume disponibilizado para a destilação. Durante o processo a temperatura de destilação foi acompanhada e registrada.

Após a obtenção do destilado de biodiesel de óleo de palmiste, foram realizadas as misturas volumétricas entre os respectivos destilados e o querosene fóssil de aviação (QAV-1), na proporção de 5 %, 10 % e 20 %, sendo armazenadas em frascos âmbar e rotuladas segundo identificação descrita na Tabela 1:

Tabela 1. Identificação do querosene, destilados puros e das misturas produzidas

Nº	Destilado Palmiste	Composição
1	QAVB0P	QAV-1
2	QAVB5P	5% DTBio
3	QAVB10P	10% DTBio
4	QAVB20P	20% DTBio
5	QAVB100P	100% DTBio

Através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foi possível realizar a determinação do ponto de fusão da amostra. Para isso as amostras foram congeladas a -60 ºC na presença de nitrogênio líquido e após o congelamento iniciou-se aquecimento com uma taxa de 5 ºC por minuto até atingir a temperatura de 10 ºC. Assim com o auxílio do programa OriginPro 8.0 construiu-se os gráficos de fluxo de calor em função da temperatura.

3 - Resultados e Discussão

As curvas DSC permitem observar a entalpia de fusão dos materiais. A temperatura máxima de fusão das misturas pode ser considerada como a temperatura máxima do pico endotérmico. A temperatura final da fusão será considerada a menor temperatura após os picos endotérmicos.

A Figura 1 representa os resultados da análise de calorimetria exploratória diferencial.

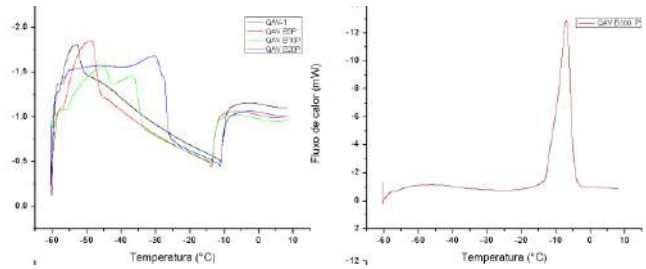


Figura 1. Resultados análise DSC para o QAV, QAVB100P e suas respectivas misturas

Utilizou-se para registro a temperatura final da fusão, que será considerada para efeito da análise das amostras como sendo o ponto de congelamento. Assim têm-se os valores para as amostras analisadas apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Ponto de congelamento do QAV, QAVB100P e suas misturas

Nº	Amostra	Temperatura Congelamento (ºC)	Padrão	Método
1	QAV	-50,59		
2	QAVB5P	-43,74	-47 ºC	NBR
3	QAVB10P	-33,43	(máx)	7975
4	QAVB20P	-25,93		
5	QAVB100P	-2,66		

Fonte: O autor (2016).

Observa-se que o QAV puro utilizado atendeu a especificação, a mistura a 5 % apresentou valores mais próximos a -47 ºC, as demais misturas de 10 % e 20 % apresentaram valores acima do permitido, bem como o destilado puro QAVB100P. Não foi utilizado o método oficial para essa análise indicado pela resolução ANP nº 37, que seria o ANP NBR 7975, que regulamenta os parâmetros de qualidade do combustível de aviação. Porém através da análise de DSC, foi possível fazer as observações desejadas.

4 – Conclusões

O ponto de congelamento, um dos parâmetros considerados críticos, não atendeu ao padrão exigido, porém ficando bem próximo para as misturas a 5 %.

Talvez através da utilização de anticongelantes possam auxiliar na adequação desse parâmetro.

As demais proporções apresentaram valores superiores ao estabelecido pela resolução.

5 – Agradecimentos

ESTES (EscolaTécnica de Saúde), IQ (Instituto de Química, UFU (Universidade Federal de Uberlândia).

6 - Bibliografia

CORLEY, R. H. V.; TINKER, P. B. H. The Oil Palm. 4. ed. Oxford, UK: *Blackwell Science*, **2003**.

CRNBIO. Óleo de palma no Brasil e suas potencialidades para as indústrias. 2017. *In: CRNBIO*. **2010**. Disponível em: http://crnbio.com.br/oleo-de-palma-no-brasil-e-suas-potencialidades-para-as-industrias/, Acesso em: 07 de mar. 2018.

GONTIJO, T. S.; FERNANDES, E. A.; SARAIVA, M. B. Análise da volatilidade do retorno da commodity dendê: 1980-2008. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, [*s.l.*], v. 49, n. 4, p. 857–874, dez. **2011**.

SIMÕES, A. F.; SCHAEFFER, R. Emissões de CO2 devido ao transporte aéreo no Brasil. *Revista Brasileira de Energia*, [*s.l.*], v. 9, n. 1, p. 9, **2002**.

SOUZA, J. DE. Dendê. **2016**. *In:* Toda fruta. Jaboticabal. Disponível em: https://www.todafruta.com.br/dende/. Acesso em: 7 mar. 2018.

SOUSA, L. P. R. *et al.* Combustíveis Alternativos para Aviação. *Cimcco*, [*s.l.*], v. 4, n. 1, p. 1–6, **2016**.

Uso dos coprodutos para produção de Bioquerosene de Aviação

Sérgio Peres (Universidade de Pernambuco, speres@poli.br), Ana Rita Drummond (Universidade de Pernambuco, anaritadrummond@gmail.com), Eduardo Miranda Loureiro (Universidade de Pernambuco, edultoureiro@gmail.com), Maria de Los Angeles Perez Palha (Universidade Federal de Pernambuco, angelesufpe@gmail.com)

Palavras Chave: *bioQAV, coprodutos, sustentabilidade.*

1 - Introdução

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental do Reino Unido (Environmental Protection UK, 2019) as turbinas aeronáuticas têm uma combustão eficiente com baixas emissões. Entretanto, as emissões de poluentes a nível de solo são aumentadas devido ao movimento das aeronaves. Além disso, uma grande quantidade de poluentes é gerada ao redor dos aeroportos devido ao tráfego aéreo. Dados do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) do Programa do Meio-Ambiente das Nações Unidas (UNEP) estabeleceram que o transporte aéreo contribui com 4,9% das mudanças climáticas incluindo emissões de gás carbônico e outros gases do Efeito Estufa (GEE). Por esses motivos, algumas empresas aéreas estão investindo em ações sustentáveis como o uso de biocombustíveis para aviação, como forma de reduzir as emissões de GEE em 50% até 2050 (Abdalla, 2018). Estas ações focam principalmente no desenvolvimento de alternativas para o fornecimento de similar ao JetA1 (combustível drop-in) baseado em matérias-primas biogênicas, ou seja, bioquerosene de aviação (NEULING E KALTSCHMITT, 2014).

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) apontou uma venda de 7.355.076 m^3 de querosene de aviação, com uma estimada produção de 19 milhões de tCO_2 (MCTIC,2017).

Cinco rotas para produção do bioquerosene de aviação (bioQAV) foram aprovadas pelo *American Society for Testing and Materials* (ASTM) até 2018, sendo a maior parte derivada de óleos vegetais, gorduras animais e óleo de cozinha residual (IRENA, 2017).

O objetivo desse trabalho foi informar as rotas tecnológicas para produção do BIOQAV, utilizando os coprodutos da produção do biodiesel no Brasil.

2 – Rotas Tecnológicas para o BioQAV

As rotas tecnológicas aprovadas pela ASTM até 2018 são cinco: - Querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT); - Querosene parafínico sintetizado por hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (SPK-HEFA); - Iso-parafinas sintetizadas por hidroprocessamento de açúcares fermentados (SIP); - Querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch com aromáticos (SPK/A); e, querosene parafínico sintetizado a partir de álcoois (SPK-ATJ).

A ASTM estabeleceu limites de misturas permissíveis, em volume/volume, dos biocombustíveis oriundos destas rotas em valores que variam de 10% (rota HFS-SIP), 30% (rota ATJ), e 50% para as rotas HEFA, FT e FT/A.

A ANP através da Resolução Nº778/2019 de 5.4.2019 estabeleceu as especificações do querosene de e do bioQAV, e os limites de mistura para produção do querosene de aviação C (QAV-C). Os bioQAV podem ser adicionados ao QAV-1 (JET A-1) nas seguintes proporções: - até 50% em volume, os bioQAV obtidos através da rota SPK-FT, SPK-HEFA, SPK/A e SPK-ATJ; e, em até 10% v/v, pela rota SIP. Também esta resolução regulamenta o uso voluntário de SPK-FT, SPK-HEFA e SIP.

A rota SPK-FT para produção de BioQAV, foi certificada em 2009, e utiliza gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), para conversão em parafinas de cadeia longa, através do processo FT. Estas parafinas então são craqueadas e isomerizadas para produção de parafinas idênticas as presentes no QAV (de origem fóssil), porém, o FT não produz compostos aromáticos que estão presentes no QAV. fóssil. Uma alternativa a esta rota é a SPK-FT/A, que além de utilizar o processo FT, utiliza também a alquilação de aromáticos leves (principalmente, o benzeno), para assegurar a presença de aromáticos., preservando assim as vedações elastoméricas presentes em diversos componentes do sistema de combustível da aeronave. As matérias-primas que podem ser utilizadas nestes processos são resíduos agrícolas, resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos da produção de biodiesel (agrícola e industrial), glicerina e resíduos lignocelulósicos.

A rota SPK-HEFA utiliza óleos vegetais e gorduras animais. Estes óleos e gorduras são convertidos em hidrocarbonetos por hidrogenação e então craqueados e isomerizados. Esta rota compete diretamente com a produção de biodiesel, e, não será considerada neste estudo por não utilizar os coprodutos na produção do biodiesel.

A rota SIP, utiliza açúcares como matéria-prima, e leveduras geneticamente modificadas para produção de hidrocarbonetos (farnaseno), e então hidroprocessada a farnesano (iso-parafina), e pode ser misturada até o limite de 10% ao QAV.

Finalmente, a rota SPK-ATJ, que foi certificada pela ASTM em 2016, pode utilizar matérias-primas que contém açúcares simples e complexos como o amido e a celulose para a produção de etanol. Pode ser utilizado o butanol e o isobutanol como matérias-primas. .O processo de produção é através da oligomerização do álcool (MAWHOOD *et al*, 2014; CARVALHO, 2017).

Desta forma, vários coprodutos oriundos da produção agrícola de oleaginosas e do processo industrial da produção do biodiesel podem ser utilizados para a produção do BioQAV, valorizando a cadeia produtiva do biodiesel.

3 – Coprodutos para a produção do BioQAV

De acordo com as rotas de produção de BioQAV, a única rota que não é passível de utilização dos coprodutos como matéria-prima é a rota SPK-HEFA que utiliza os óleos vegetais e gorduras animais para a sua produção. As demais rotas podem utilizar as seguintes matérias-primas. Material

lignocelúlosico oriundo das cascas, tortas de prensagem da extração dos óleos vegetais, e a glicerina podem ser utilizados para produção de bioQAV através das seguintes rotas SPK-FT, SPK-FT/A Para tal, estas matérias-primas devem apresentar um baixo de teor de água (inferior a 25% em massa), para serem utilizadas nos processos de pirólise e gaseificação. No processo de gaseificação é produzido um gás de baixo poder calorífico (Syngas), oriundo da combustão subestequiométrica; na pirólise, calor é fornecido ao reator de tal maneira que há uma degradação térmica da biomassa, podendo ser produzido um gás combustível (Syngas) de médio poder calorífico e/ou um bio-óleo (liquefação) a depender da quantidade de calor fornecida, temperatura do reator, e tempo de exposição ao calor, sendo as temperaturas para produção do bio-óleo variando de 300 a 500ºC, e para a produção do syngas, temperaturas acima de 700ºC (PERES e PALHA, 2016; BRIDGWATER,2012).

A glicerina pode ser utilizada como matéria-prima para produção do BioQAV através da rota SPK-FT, utilizando o syngas oriundo da glicerina gaseificada/pirolisada (PERES *et al.*, 2010) ou do metano gerado através da fermentação anaeróbia (AMORIM et al, 2009). Em ambos processos, os produtos finais deverão ser submetidos a reforma catalítica através do processo de FT (SPK-FT ou SPK-FT/A).

OS coprodutos lignocelulólicos podem também ser submetidos a uma hidrólise enzimática ou a uma hidrólise ácida para produção de açúcares para a produção de álcoois, através de fermentação alcóolica para posterior produção do bioQAV através da rotas SPK e SPK/A – ATJ ou de outros processos de conversão biológica para produção do BIOQAV, através da rota SIP (NEULING e KALTSCHMITT, 2014).

4 – Conclusões

Os coprodutos da produção do biodiesel, tanto na fase agrícola, ou industrial da produção do biodiesel) podem ser utilizadas como matérias-primas para produção de bioQAV, através das rotas SPK-FT, SPK-FT/A, SPK-ATJ, SIP.

Estes coprodutos consistem desde material lignocelulósico oriundo das cascas e resíduos da colheita das oleaginosas, como também, a glicerina.

Estas matérias-primas na sua maioria, podem ser utilizadas em mais de uma rota tecnológica na produção do bioQAV.

Estudo mais aprofundados e a implantação de plantas pilotos para desenvolvimento destas tecnologias representam um grande passo para a realização de estudos de viabilidade técnico, econômica e ambiental para que estas rotas tecnológicas se tornem realidade no Brasil e contribuam significativamente para a redução das emissões oriundas das aeronaves e valorizando os coprodutos da indústria do biodiesel.

5 – Agradecimentos

Agradecimentos a RBTB, MCTIC pelo incentivo nas pesquisas na área de biodiesel e biocombustíveis e na promoção dos eventos científicos.

6 - Bibliografia

ABDALLA, N. – What effect is global aviation having on the environment. Disponível em https://phys.org/news/2018-08-effect-global-aviation-environment.html. **2018.** Consulta em 15/09/2019.

AMORIM, V.P.P, GONDIM, G.B., LIMA, F.P., GONDIM, L. B., NASCIMENTO, T.A., SILVA, A. B., NASCIMENTO, M.S., PERES, S. e PALHA, M. L. P.F., Obtenção do biogás a partir da glicerina residual utilizando dejetos bovinos como inóculo. **2009.** Anais do III Congresso da RBTB. p. 333-334.

ANP- Resolução 778/2019 de 5.4.2019.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **2012**. Biomass and Bioenergy, 38, 68–94.

CARVALHO, F.M. evaluation of the Brazilian potential for producing aviation biofuels through consolidated routes. **2017.** Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético. UFRJ-COPPE.137 p.

EPUK – Environment Protection UK. Aviation Pollution. Disponível no https://www.environmental-protection.org.uk/policy-areas/air-quality/air-pollution-and-transport/aviation-pollution/. Consulta em 15/09/2019.

IRENA. (2017). Biofuels for Aviation: Technology Brief. Disponível em https://www.irena.org/publications/2017/Feb/Biofuels-for-aviation-Technology-brief. Acesso em 1509/2019.

MCTIC. Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) – Bioquerosene. **2017**. Disponível em http://www.mme.gov.br/documents/10584/7948694/AGENTES+DA+CADEIA+AERONAUTICA+NO+BRASIL+-+Consulta++P%C3%BAblica++Renovabio.pdf/46cc4348-ecec-4558-b8d0-1f19c9ede845;jsessionid=80DD49E2B66A6D0FC56ECF8C527F12AA.srv154. Consulte em 15/09/2019.

PERES, S. e PALHA, M. L.A., Energia dos coprodutos do biodiesel (10 anos de pesquisa e inovação tecnológica. **2016.** Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico. Vol.1. Cap. 10. 225-242.

PERES, S., AZEVEDO, B.C., FREIRE JR., A., ALMEIDA, C. Geração de biocombustíveis gasosos a partir da gaseificação da glicerina.**2010.** Anais do IV Congresso da RBTB. V.3. p. 1655-1656.

ROITMAN, T. Perspectivas e propostas para inserção de bioquerosene de aviação no transporte aéreo de passageiros no Brasil. Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético. UFRJ. COPPE. **2018.** 158 p.

Certificação de novos querosenes de aviação: regulação e desafios

Fábio da Silva Vinhado (Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, fvinhado@anp.gov.br)

Palavras Chave: *Especificações de QAVs, ASTM D7566, Certificação dos AAF, ANP*.

1 - Introdução

De acordo com a Associação Internacional de Transportes Aéreos (IATA), o segmento é responsável por cerca de 2 % das emissões de gás carbônico (CO_2), um dos principais gases causadores de efeito estufa (GEE), no mundo. Além disso, o setor teve um crescimento mundial de 67 % de passageiros transportados nos últimos dez anos (IATA, 2018). Diante deste quadro a Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO), uma agência da ONU para o segmento, desenvolveu o Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation (CORSIA) a fim de evitar aumento nas emissões de CO_2 a partir do ano de 2020 (ICAO). Em linha com tais objetivos, no âmbito do Acordo de Paris, o Brasil assumiu o compromisso de promover uma redução das suas emissões de GEE em 37% abaixo dos níveis de 2005, em 2025. Além disso, indicou um compromisso de redução de 43% abaixo dos níveis de emissão de 2005, em 2030 (NDC).

Dentro do contexto acima, o desenvolvimento de combustíveis produzidos de fontes renováveis é crucial para a redução da pegada de carbono e no alcance das metas citadas acima. Neste sentido, destacam-se os combustíveis para aviação, uma vez que no setor aéreo a eletrificação para aeronaves de passageiros, que usam querosene de aviação, ainda é inviável. Combustíveis de aviação alternativos (em inglês, AAF) são combustíveis produzidos a partir de diferentes fontes (alternativas ao petróleo), tais como carvão, gás natural, biomassa, óleos/gorduras, álcoois ou mesmo combustíveis obtidos a partir de energia solar (Schmidt *et al*). Por sua vez, os combustíveis de aviação sustentáveis (em inglês, SAF) são AAF que atendem a determinados critérios de sustentabilidade, ou seja, produzidos a partir de processos sustentáveis.

O desenvolvimento destes novos combustíveis traz diversos desafios, sendo que o critério de segurança é, sem dúvida, o mais importante. Por esta razão, a indústria de aviação exige que os novos combustíveis sejam também hidrocarbonetos de composição química muito similar ao querosene de aviação fóssil, isto é, hidrocarbonetos na faixa de 8 a 16 átomos de carbono e faixa de destilação entre 120 a 300 ^oC. Neste sentido, a fim de comprovar o adequado desempenho para uso em turbinas, mesmo que em misturas com o combustível fóssil, cada novo AAF deve ser previamente homologado pela ASTM após realização de um extenso conjunto de testes (ASTM D4054). A ASTM International é uma associação com sede nos EUA, composta por fabricantes de motores e de aeronaves, companhias aéreas, produtores de combustíveis e órgãos reguladores, responsável pelo desenvolvimento das especificações e pela aprovação de novos combustíveis, cujas normas são utilizadas em todo o mundo.

No Brasil, a regulação de tais atividades compete à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que determina as especificações e, além disso, fiscaliza a qualidade dos combustíveis.

2 - Discussão

2.1. Especificações de querosenes de aviação

A norma de referência internacional para especificação de querosene fóssil é a ASTM D1655. Por sua vez, a norma ASTM D7566 traz as especificações dos querosenes de aviação alternativos sintéticos, sendo que o primeiro a ser aprovado, no ano de 2009, foi o querosene parafínico sintético obtido pelo processo Fischer-Tropsch (FT SPK) a partir de carvão, ou seja, um AAF, mas não um SAF.

Outra norma aceita mundialmente como referência para especificação de querosenes de aviação é a Defence Standard 91-091, do Ministério da Defesa do Reino Unido, a qual traz também, em seu Anexo D, os requisitos técnicos de um AAF.

No Brasil, a ANP recentemente revisou as especificações de QAV fóssil e alternativos, juntando-os em uma única norma, a Resolução ANP nº 778/2019. A Tabela 1 traz algumas definições e resume as principais diferenças entre as normas internacionais e a norma brasileira.

Tabela 1: Comparação das principais especificações internacionais de QAV com a nacional

Combustível	Especific. internacionais	Especific. brasileira	Observ.
QAV-1[a]	ASTM D1655 Def Stan 91-091	RANP 778/2019	Jet A e Jet A-1 diferem no ponto de congelamento
QAV alt e blends[b]	ASTM D7566	RANP 778/2019	D7566: Tabela 1 para QAV-C e Anexos para AAF

[a]QAV-1 é o querosene de aviação fóssil, denominado internacionalmente de Jet A-1

[b] QAV-C é o querosene de aviação alternativo (AAF) misturado ao QAV-1 respeitando os limites estabelecidos nas normas ASTM D7566 e RANP 778.

Em função da complexidade na composição do QAV-1 (mistura de Iso-, N-, Ciclo-parafinas e Aromáticos), vários métodos de ensaio são exigidos na sua especificação, sendo a maioria métodos de desempenho e alguns poucos de avaliação de composição química. No caso dos AAF, há também requisitos por ensaios de composição, os quais visam comprovar que o combustível obtido é de fato uma mistura de hidrocarbonetos e com rígidos limites para contaminantes, tais como teor de água, metais, halogênios e nitrogênio. O esquema representado na Figura resume as principais propriedades exigidas na certificação de qualidade de QAV-1, QAV alternativo e QAV-C (mistura).

O desdobramento dos parâmetros representados na Figura em ensaios laboratoriais resulta em quase 30 ensaios

a serem realizados para a completa certificação da qualidade dos novos combustíveis de aviação, alguns dos quais requerendo instrumentação específica e cara, como é o caso do Jet Fuel Thermal Oxidation Testing (JFTOT), usado para a determinação da estabilidade térmica dos querosenes de aviação (ASTM D3241).

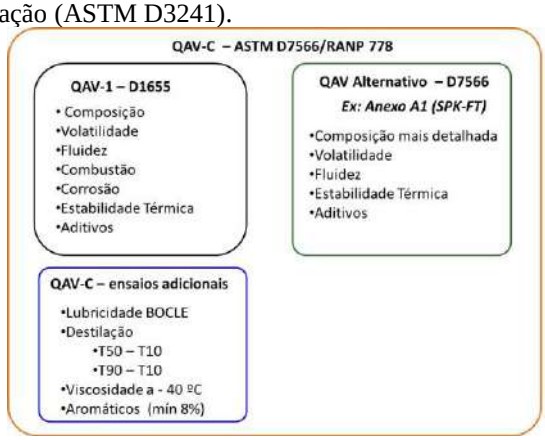


Figura. Propriedades físico-químicas das especificações.

2.2. Querosenes de aviação aprovados para uso em misturas com o QAV-1

A norma ASTM D7566 traz em seus anexos todas as rotas de produção de QAV alternativo já aprovados para uso em turbinas de aeronaves misturados ao QAV-1. A Tabela 2 resume todas os QAV alternativos já aprovados.

Tabela 2: Rotas de QAV alternativos já aprovadas

Id	Matéria-prima	Produtos	% máxima no QAV
SPK-FT	Carvão, Gás Natural, Biomassa	Iso- e N-par.	50
SPK-HEFA	Óleos e gorduras	Iso- e N-par.	50
SIP	Açúcar	Parafina	10
SPK/A	Carvão, Gás Natural, Biomassa	Iso- e N-par e aromáticos	50
SPK-ATJ	Etanol e butanol	Iso- e N-par.	50
Co-process.	Óleos e gorduras adic. ao petróleo (Anexo 1 da D1655)	QAV-1	-

A aprovação de um novo combustível deve atender às exigências do programa de testes descrito na norma ASTM D4054, um protocolo extremamente extenso e complexo, desenvolvido pelos OEMs (fabricantes de motores e de aeronaves), que, para aprovação de um novo combustível requer quatro etapas: i) cumprir os requisitos especificados na ASTM D1655 (QAV-1); ii) *fit for purpose* (testes mais detalhados de composição, variação de propriedades com temperatura etc; iii) testes com os componentes (bombas de combustível, partida a frio, controladores etc) e iv) testes em turbinas.

Atualmente, outras rotas estão em fase de aprovação na ASTM, a que se encontra em estágio mais avançado é a Catalytic Hydrotermolysis Jet (CHJ), que parte de óleos/gorduras e produz Iso, N- e Ciclo-parafinas e Aromáticos, ou seja, um combustível de composição quase idêntica ao QAV-1 (ARA), o que parece ser uma tendência para as novas rotas de produção a fim de se obter combustíveis que futuramente podem vir a ser utilizados sem a necessidade de mistura com o querosene fóssil, QAV-1.

3 – Conclusões

As metas nacionais e internacionais de descarbonização têm estimulado a busca por novos combustíveis de aviação para uso em turbinas de aeronaves, uma vez que o setor aéreo é responsável por 2 % das emissões de gases de efeito estufa.

Após extensivos testes realizados sob o guia ASTM D4054, atualmente cinco querosenes de aviação alternativos já são permitidos, em misturas com QAV derivado de petróleo, o QAV-1, para uso na aviação civil, além da possibilidade de co-processamento de até 5 % de óleos e gorduras com petróleo para a produção do QAV-1. Outras rotas estão em testes para aprovação, sobretudo aquelas que visam produzir um QAV sintético de composição mais próximo ao QAV de petróleo, o primeiro passo para aprovação do uso de querosenes sintéticos puros na aviação civil.

As normas ASTM D7566 e RANP 778/2019 trazem as exigências para certificação de qualidade de tais combustíveis, as quais são compostas por parâmetros que avaliam, principalmente, desempenho dos combustíveis nas turbinas.

4 – Agradecimentos

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

5 - Bibliografia

IATA. *Anual review*, 2018. Disponível em: <https://www.iata.org/publications/documents/iata-annual-review-2018.pdf >. Accessado em 26 de Junho de 2019.

ICAO. Disponível em https://www.icao.int/environmental-protection/Pages/A39_CORSIA_FAQ2.aspx. Accessado em 26 de Junho de 2019;

iNDC. Disponível em http://www.mma.gov.br/comunicacao/item/10570-indc-%20contribuição-nacionalmente-determinada. Accessado em 26 de Junho de 2019.

P. Schmidt, V. Batteiger, A. Roth, W. Weindorf, T. Raksha, Chem. Ing. Tech. (2018) 127 – 140

ASTM D4054: Standard Practice for Evaluation of New Aviation Turbine Fuels and Fuel Additives (2017);

ASTM D1655: Standard Specification for Aviation Turbine Fuels (2019)

ASTM D7566: Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons (2019)

Resolução ANP nº 778 de 05.04.2019, publicada no D.O.U em 08.04.2019

ASTM D3241: Standard Test Method for Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels (2019)

Tecnologia desenvolvida pela empresa Applied Research Associates (ARA), disponível em http://www.readifuels.com/next-generation-alternative-fuels.html

Crescimento do fungo *Hormoconis resinae* (F087) *(Jet fuel fungus): comportamento na presença de bioquerosene*

Mariane R. Lobato (LABBIO/UFRGS; marianelobato88@gmail.com); Marcia T. S. Lutterbach (LABIO-INT marcia.lutterbach@int.gov.br; Juciana C. Cazarolli (jucianacazarolli@gmail.com); Thais Livramento Silva (thais.livramento@gmail.com); Donato Aranda (GREENTEC/UFRJ donato.aranda@gmail.com), Pedro Rodrigo Scorza (prscorza@voegol.com.br); Emmanuel Bezerra D'Alessandro (emmanuel dalessandro@hotmail.com) ; Dayane C. da Costa (dayanecristina 3@gmail.com); Nelson R Antoniosi Filho (LAMES/UFG) nlliantoniosi@gmail.com); Fátima Menezes Bento (LABBIO/UFRGS, fatima.bento@ufrgs.br).

Palavras Chave: farnesano, fungo deteriogênico, biomassa, estocagem

1 - Introdução

Existe uma preocupação mundial com relação ao impacto ambiental causado pela aviação, devido ao aumento nas emissões derivadas da queima do combustível fóssil em altitudes elevadas. Com o intuito de minimizar as emissões poluentes, tem-se buscado novas tecnologias sustentáveis para a produção de biocombustíveis de queima mais limpa, como o bioquerosene (BioQAV) (Gutiérrez et al., 2018, Mendes de Souza et al, 2018).
O RENOVABIO, como um marco legal, estabelece e também incentiva o uso de biocombustíveis promovendo a redução gradual dos gases do efeito estufa. No Brasil, o bioquerosene de aviação é definido como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil (ANP, 2014). Em 2012, foi criada a Plataforma Brasileira do Bioquerosene (PBB) visando promover o uso crescente de combustíveis renováveis (biocombustíveis) na aviação, sendo que neste mesmo ano, aconteceu o primeiro vôo comercial brasileiro utilizando biocombustível. A aviação civil comercial utiliza o querosene de aviação (QAV-1), que historicamente recebe especial atenção durante a estocagem, devido a grande suscetibilidade à contaminação microbiana. Ainda não se conhece, o impacto da introdução do bioquerosene, no caso específico, do bioquerosene isoparafínico sintético conhecido como farnesano (2,6,10 trimetildodecano) ao querosene de aviação, em possíveis misturas, com relação a processos de biodeterioração e biocorrosão em tanques de armazenagem de combustível de aviação. Vários microrganismos já foram prospectados e identificados como deteriogênicos de combustíveis (querosene de aviação; óleo diesel e gasolina), principalmente na condição de estocagem (Bento et al., 2016). O fungo *Hormoconis resinae* é bastante conhecido pela capacidade de utilizar uma grande faixa de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos presente nos combustíveis, como fontes de carbono (Rosales & Ianuzzi, 2008, (Martin-Sanchez et al 2016; Rafin & Veign, 2018, Martin-Sanchez et al, 2018, Radwan et al, 2018).

O objetivo deste estudo foi avaliar o crescimento do fungo *Hormoconis resinae (FO87)* em condição simulada na presença de querosene, bioquerosene (2,6,10 trimetildodecano) e na mistura querosene com 10% de bioquerosene.

Materiais e Métodos

2.1 Combustíveis:
Querosene: Foram utilizadas amostras de querosene de aviação comercial (QAV) de uma empresa de aviação de Porto Alegre.
Bioquerosene: O bioquerosene utilizado foi produzido a partir da fermentação de açúcares da cana de açúcar da empresa Amyris localizada em São Paulo, Brasil. A mistura foi realizada no laboratório LAB-BIO na concentração de 10 % de bioquerosene em querosene, em condições assépticas. Para a esterilização dos combustíveis foi utilizada a técnica de filtração em membranas de 0,22 µm da marca Millipore. Após o procedimento os combustíveis e a mistura, foram acondicionados em frascos âmbar, estéreis e mantidos sob refrigeração (4ºC).
2.2 Inóculo: O fungo *Hormoconis resinae* (F087) cedido pelo Instituto Nacional de Tecnologia (LABIO-INT) e utilizado como inóculo, foi incubado em tubos de ágar Batata Dextrose inclinado por 5 dias; uma solução de 0,1% Tween 20 foi usada para realizar a suspensão de esporos e posterior contagem em câmara de Neubauer. A concentração final dos esporos nos microcosmos foi 10^6 esporos.mL^{-1}.
2.3 Curva de crescimento: Os microcosmos, para avaliação da curva de crescimento, foram preparados em frascos de vidro de 100 mL com volume final, de 22 mL (2 mL dos combustíveis querosene, bioquerosene e da blenda 10%) e 20 mL de fase aquosa, composta pelo meio mineral Bushnell & Haas estéril.
2.4 Condições avaliadas: Os microcosmos foram categorizados quanto a fase oleosa utilizada como: querosene puro, bioquerosene puro e a mistura com 10% de bioquerosene. O experimento foi realizado em quintuplicatas mantidas a temperatura ambiente, em torno de 22°C, com repetições destrutivas. As avaliações dos microcosmos foram feitas nos dias: 7, 14, 21 e 28 dias. Para comparação dos experimentos foram utilizados microcosmos controle (sem adição do inóculo fúngico) e microcosmos controle positivos, constituídos por 22 mL do meio Batata Dextrose + inóculo do fungo *Hormoconis resinae* (10^6 esporos.mL^{-1}). As quintuplicatas dos tratamentos (querosene, bioquerosene e mistura 10%) foram inoculadas em meio BDA (Batata Dextrose Agar) para evidenciar a viabilidade do fungo ao longo do tempo de avaliação.
2.5 Análises da fase aquosa e interface
2.5.1 Tensão superficial: Para as medidas de tensão superficial foi utilizado o medidor de tensão superficial digital (Marca Gibertini, Milão, Itália). Com esta finalidade utilizou-se o método da placa de Wilhelmy. As medidas foram realizadas com cerca de 10 mL de fase aquosa, após a filtração, na ausência de biomassa. As amostras permaneceram por 30 minutos a temperatura ambiente. Para a calibração do aparelho utilizou-se como padrões líquidos a água destilada (72,0 mN.m^{-1}) e etanol (24,0 mN.m^{-1}).
2.5.2 Quantificação de biomassa na interface: Para pesagem da biomassa, discos de papel filtro (Marca J Prolab, gramatura 80, espessura 205 µm, porosidade 14 µm), foram mantidos em

estufa a 30°C, por 48 horas. Após esse período, os discos foram diretamente para um dessecador (por 24 horas). A biomassa foi separada e retida por filtração nos discos pré-pesados. O peso seco da biomassa, expressa em miligramas, de cada quintuplicata foi obtido, a partir da diferença entre o peso final e o peso inicial das membranas.

2.5.3 Detecção da produção de metabólitos: Foram realizadas, medidas de pH da fase aquosa, após a separação da biomassa e da fase combustível. Pela comparação com a condição controle (sem o fungo), as medidas de pH podem indicar a natureza de possíveis metabólitos (origem ácida e ou básica), determinadas à temperatura ambiente com auxílio de um pHmetro digital (Digimed, modelo DM-22). As mesmas amostras, foram enviadas para a análise em SPME (Microextração em Fase Sólida), com o objetivo de conhecer os compostos produzidos pelo fungo durante seu crescimento nos diferentes combustíveis avaliados por 28 dias.

2.5.4 Fase combustível: Alíquotas de 1mL da fase combustível de cada condição avaliada, com e sem a presença do fungo *Hormoconis resinae* foram coletadas nos tempos inicial e após 28 dias de incubação. As amostras foram armazenadas á 4°C, para a avaliação por cromatografia gasosa e determinação de qual fração alifática e ou aromática foi preferencialmente degradada pelo fungo *(resultados não mostrados)*.

3- Resultados e Discussão

3.1 Biomassa: As diferenças entre os valores de biomassas para o fungo filamentoso *Hormoconis resinae* durante 28 dias, nas condições (querosene, bioquerosene e mistura 10%) é apresentada na Figura 1. Vários trabalhos já mostraram o crescimento e degradação de querosene pelo fungo *Hormoconis resinae*. Este fungo é também chamado como *Jet-fuel fungus*, sendo reconhecidamente um dos fungos mais deteriogênicos de combustíveis, especialmente querosene de aviação, devido a sua competência em metabolizar hidrocarbonetos alifáticos e produzir biomassa (Edmonds & Cooney, 1967, Raikos et al., 2011, Martin-Sanchez et al, 2018).

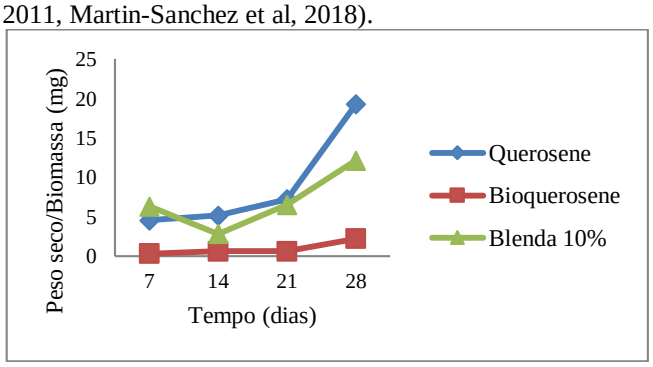


Figura 1. Valores de biomassa (mg) do fungo *H. resinae* nos tempos 7, 14, 21 e 28 dias durante estocagem simulada com querosene, bioquerosene e mistura 10% .

Não foi observado desenvolvimento deste fungo na condição bioquerosene puro, provavelmente pelo fato de se tratar de uma isoparafina (2,6,10 trimetildodecano). A presença de ramificações ou grupos funcionais no hidrocarboneto pode bloquear o sitio de reação de enzimas microbianas (Nakajima et al, 1984). No entanto, a presença de bioquerosene não inibiu a formação de biomassa na condição da mistura 10% (12,1mg).

3.2 Medidas de pH: Foi observado após 28 dias, redução das medidas de pH da fase aquosa na condição querosene puro e na condição blenda10% de bioquerosene, comparando–se com a condição sem a presença do fungo (Tabela 1). Valores baixos de pH, são indicativos da produção de ácidos orgânicos decorrentes da degradação dos combustíveis pelos fungos (Bento et al., 2005).

3.3 Medidas de tensão superficial: Os valores das medidas de tensão superficial, da fase aquosa, apresentaram, após 28 dias, redução de 57,4 mN.m^{-1} (Controle, Meio Bushnell-Haas) para 48,9 na condição querosene, 50,8 mN.m^{-1} na condição bioquerosene e 49,3 mN.m^{-1} na condição blenda 10% (Tabela 1). Os valores observados de tensão superficial entre as condições avaliadas, informam que o bioquerosene, não se comportou como um surfactante, como ocorre com biodiesel.

Tabela 1. Valores de pH e medidas de tensão superficial da fase aquosa em contato com querosene, bioquerosene e blenda 10% bioquerosene com o fungo *Hormoconis resinae*, após 28 dias.

Tratamentos	Querosene	Bioquerosene	Mistura 10%
pH **T0: 7,2**	**4,3**	**6,7**	**6,0**
Tensão superficial **T0: 57,4 mN/m²**	**48,9**	**50,8**	**49,3**

4- Conclusão

Foi observado que o bioquerosene não promoveu e nem inibiu o crescimento do fungo *Hormoconis resinae* em condição simulada de estocagem durante 28 dias. No entanto, o fungo cresceu na presença de querosene (19,6 mg) e com a mistura com 10% de bioquerosene (12,1 mg); na fase aquosa, observou-se redução do pH inicial de 7,2 para 4,3 e 6,0 respectivamente.

A presença de bioquerosene em futuras misturas na aviação, continuará exigindo da comunidade usuária, cuidados rígidos com as rotinas e Boas Práticas durante o armazenamento dos combustíveis.

5- Agradecimentos

LAB-BIO/UFRGS, CAPES, CNPQ, INT, AMYRIS

6-Bibliografia

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2014 “Resulução n° 63/2014” Disponível em: http://www.anp.gov.br

Bento, F. et al. Degradation and corrosive activities of fungi in a diesel-mild steel-aqueous system. World Journal of Microbiology and Biotechnology, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 135–142, 2005.

Bento, F. M et al. (2016). Diagnóstico, Monitoramento e controle da contaminação microbiana em biodiesel e misturas durante o armazenamento. In Pinho, D. M. M., & Suarez, P. A. Z. (Orgs.), *Armazenagem e Uso de Biodiesel: problemas associados e formas de controle*. (1a. ed.). Brasí

De Souza, Lorena Mendes; Mendes, Pietro; Aranda, Donato. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 98, n. September, p. 426–438, 2018.

Edmonds, Paul; Cooney, J. J. Identification of microorganisms isolated from jet fuel systems. **Applied microbiology**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 411–6, 1967.

Gutierrez, J. et al. Biofuels from cardoon pyrolysis: Extraction and application of biokerosene/kerosene mixtures in a self-

manufactured jet engine. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 157, n. September 2017, p. 246–256, 2018.

Martin-Sanchez, Pedro M. et al. A novel qPCR protocol for the specific detection and quantification of the fuel-deteriorating fungus Hormoconis resinae. **Biofouling**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 635–644, 2016.

Martin-Sanchez, Pedro M. et al. Monitoring microbial soiling in photovoltaic systems: A qPCR-based approach. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s. l.], v. 129, n. December 2017, p. 13–22, 2018

Nakajima, Kenji et al. Microbial oxidation of isoprenoid alkanes, phytane, norpristane and farnesanet. Agricultural and Biological Chemistry, [s. l.], v. 49, n. 7, p. 1993–2002, 1985.

Radwan, Osman; Gunasekera, Thusitha S.; Ruiz, Oscar N. Robust Multiplex Quantitative Polymerase Chain Reaction Assay for Universal Detection of Microorganisms in Fuel. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 32, n. 10, p. 10530–10539, 2018.

Raikos, Vassilios et al. Identification and characterization of microbial contaminants isolated from stored aviation fuels by DNA sequencing and restriction fragment length analysis of a PCR-amplified region of the 16S rRNA gene. **Fuel**, [s. l.], v. 90, n. 2, p. 695–700, 2011.

Rosales, Blanca M.; Ianuzzi, Mariano. Aluminium AA2024 T351 aeronautical alloy. Part 1. Microbial influenced corrosion analysis. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 472, n. 1–2, p. 15–25, 2008

Veigne, Catherine RafinEmail authorEtienne. Hormoconis resinae, The Kerosene Fungus.. 20, 2018.

Comparação composicional e físico-química de uma biogasolina oriunda do craqueamento térmico catalítico de óleo de fritura com uma gasolina tipo c (gasolina comum)

Valtiane de Jesus Pantoja da Gama (PPGQ-UNIFESSPA, valtianegama2@gmail.com), Ediane Patricia Pedrosa Braga (FAQUIM-UNIFESSPA, edianebraga1@hotmail.com), Daniel Sá Teixeira de Sousa (FEMAT-UNIFESSPA, danielsateixeira49@gmail.com), Jocélia Silva Machado Rodrigues (PPGQ-UNIFESSPA, jocysmr@gmail.com), Silvio Alex Pereira da Mota (PPGQ/FEMAT-UNIFESSPA, silviomota@unifesspa.edu.br)

Palavras Chave: Craqueamento catalítico, biocombustíveis, óleo de fritura.

1 - Introdução

Devido a busca pela diminuição no consumo de energia oriunda de material fóssil, seja por motivos econômicos ou por preocupação ambiental, o uso de energias renováveis tem sido bastante recorrido (MENEZES et al., 2018). Tornando, assim, o uso de biocombustíveis, produtos formados por diferentes tipos de biomassa, uma das alternativas de consumo de energia limpa e barata, uma vez que estes possuem como vantagem à redução significativa nas emissões de gases os quais podem, ocasionar o aquecimento global, o chamado efeito estufa (HUBER E CORMA, 2007; EL KHATIB et al., 2018). Dentre alguns dos diversos tipos de matérias primas que podem ser utilizados para a produção de biocombustíveis, tem-se, os triglicerídeos, como por exemplo o óleo de fritura, o qual é um resíduo considerado perigoso para o meio ambiente e para a saúde humana, quando descartado erroneamente, (BORUGADDA E GOUD, 2012; GOMES et al., 2013). Diversos autores (HERVY et al, 2018; WAKO et al, 2018; SHIMADA et al, 2018) citam, em seus artigos, o craqueamento como uma rota promissora para produção de biocombustíveis, e este pode ser de dois tipos o térmico e o catalítico (térmico catalítico), onde ambos baseiam-se do mesmo princípio de quebra de moléculas longas e pesadas dos hidrocarbonetos, transformando em moléculas menores e mais leves (GAUTO E ROSA, 2013). Porém o craqueamento catalítico faz uso de um agente facilitador, chamado de catalisador (ANTUNES, 2007). Este é responsável por alterar a velocidade de reações químicas, sem fazer parte da estequiometria da reação (CARREÑO et al, 2002). Esta rota é considerada viável, pois apresenta como vantagens o fato de a matéria prima empregada no processo não precisar passar por pré-tratamentos, além do processo não gerar resíduos, uma vez que os subprodutos gerados podem ter fins industriais, tais como os gases não condensáveis (GNC), que podem ser utilizados como combustíveis gasosos, bem como o coque formado que pode ser aplicado para pavimentação asfáltica (MACHADO, 2007; ATHAIDES et al., 2018).

Dessa forma o presente trabalho visa comparar, através de análises físico-químicas e composicionais, uma biogasolina, oriunda do craqueamento térmico catalítico, do óleo de fritura com o carbonato de sódio como catalisador, com uma gasolina comum, do tipo C.

2 - Material e Métodos

O experimento de craqueamento térmico catalítico, foi realizado de maneira similar ao realizado por Mota et al. (2014), onde craqueou-se o óleo de fritura residual, o qual foi coletado em uma lanchonete da cidade de Marabá - PA, em uma planta piloto, utilizando carbonato de sódio com 98,5% de pureza (marca SANDET QUÍMICA LTDA), como catalisador, a uma temperatura de 450ºC. Posteriormente destilou-se o produto líquido orgânico obtido, em um sistema destilador de bancada (Figura 1), composto por (1) Manta térmica da marca Quimis, modelo Q321A25, com potência de 570W, (2) balão volumétrico de fundo redondo com capacidade de 1L, (3) coluna de destilação do tipo Vigreux, com 12 reentrâncias, (4) um condensador de casco e tubo, (5) um funil de decantação, (6) um termopar, além de (7) mangueiras de silicone que auxiliam a entrada e saída de água do condensador e (8) uma junta de saída de gases não condensáveis – GNC.

A destilação ocorreu na faixa de temperatura de 60°C à 160°C para obter a fração biogasolina (BG). Após a obtenção da biogasolina, adquiriu-se também uma quantidade de gasolina comum, em um posto da cidade de Marabá -PA, e caracterizou-se as amostras através de análises físico-químicas, como índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS), índice de éster (IE), em mgKOH/g, teor de ácidos graxos livres (AGL), densidade (D), em g/mL, seguindo as normas da ASTM, AOCS, ABNT e conforme as especificações da ANP destinadas a biodiesel e diesel. Além disso foi realizada a caracterização composicional, através da técnica de espectroscopia de infravermelho, que foi realizada em um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo CARY 630 com reflectância atenuada (ART).

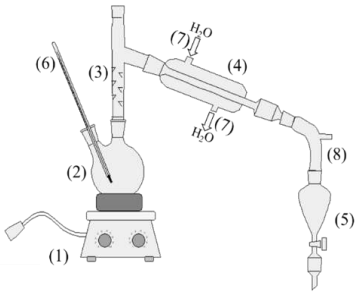


Figura 1. Ilustração do sistema destilador.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados das análises físico-químicas podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Análises físico-químicas da biogasolina (BG) e da gasolina comum.

Grupo	IA	IS	IE	AGL	D
BG	50,72	25,01	-25,70	25,51	0,75
Gasolina	9,45	5,55	-3,89	4,75	0,74

O índice de acidez diz respeito à quantidade de ácidos graxos livres e o índice de saponificação, diz respeito à quantidade de ácidos graxos ligados. Dessa forma Através das análises físico-químicas observa-se que a biogasolina apresenta uma maior concentração de ácidos graxos livres e ligados, em comparação a gasolina comercial. Isso porque, segundo Costa Neto et. al., (2000), a biogasolina foi produzida a partir de um material residual, que sofreu degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidaticas e não passou por nenhum processo de tratamento.

Porém ao compararmos a biogasolina com outras biogasolinas, como a obtidas por SANTANNA et al., 2017, com uma acidez de 80,2mgKOH/g, observa-se resultados similares, mesmo em condições desfavoráveis apresente processo. Ressalta-se que ambos materiais em estudo podem ter apresentado uma elevação na acidez devido a presença de compostos oxigenados.

No que tange aos resultados de densidade, todas as amostras apresentaram valores que são estão de acordo com os valores estabelecido pela ANP e demostram a obtenção de cadeias curtas, corroborado pelos resultados na Figura 3, o que facilita a queima do combustível além de evitar o entupimento nas tubulações.

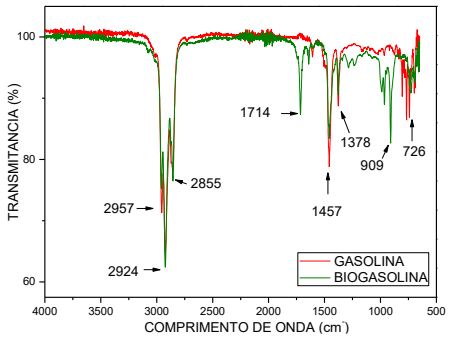


Figura 2. Espectros da biogasolina e da gasolina comum.

Os espectros na região do infravermelho, (Figura 2), são similares, sobretudo nas bandas de intensidade forte, localizadas em 2957, 2924 e 2855 cm^{-1}, que são referentes as absorções da ligação C-H, referente aos estiramentos simétricos e assimétricos de alcanos, dessa forma pode-se confirmar a presença de hidrocarbonetos nas amostras, uma vez que, estas bandas podem ser confirmadas devido o surgimento de duas outras bandas de intensidade média, localizadas em 1457, e 726 cm^{-1}, que são referentes as vibrações de dobramento no plano e fora do plano do CH_3 e CH_2 (PAVIA et al., 2018).

Outra banda importante para a qualidade da biogasolina é a banda em 1378 cm^{-1}, que indica a presença do t-butil, ou seja, essa banda indica a presença de ramificações na amostra, o que segundo Kettering (1944), auxiliam no retardo da queima da gasolina, possibilitando o aumento da potência do combustível e a diminuição no consumo, e observa-se que a biogasolina apresenta quase a mesma intensidade desta banda, o que representa uma boa qualidade da amostra.

Porém a biogasolina difere-se da gasolina comum, devido à presença de compostos oxigenados, representados no pico 1714 cm^{-1}, que indica a presença da carbonila (C=O), presente em ácidos carboxílicos, cetonas, e outras funções (PAVIA et al., 2018). Estes compostos são responsáveis por dar a característica ácida nos combustíveis, o que impede o uso imediato da biogasolina e sendo necessário a realização de tratamentos, como adsorção, ou extração líquido-líquido, por exemplo.

4 – Conclusões

É possível obter biogasolina a partir de resíduos triglicerídeos, como óleo de fritura residual, com qualidade similar a gasolina comercial. Porém deve-se realizar alguma espécie de tratamento, posterior a sua obtenção, a fim de reduzir a concentração de compostos oxigenados.

5 – Agradecimentos

Fundação Amazônia de Amparo à Estudos e Pesquisas – FAPESPA.

6 - Bibliografia

ANTUNES, A.M.S. **Setores da Indústria Química Orgânica.** Rio de Janeiro: e-papers, 2007.

ATHAIDES, L.; CARVALHO, T.U.S.; SANTOS, C.L.S.; CABRAL, M.E.F.; BONA, B.C.; PRAÇA, F.A.R.; SANTANNA, J.S.; MOTA, S.A.P. Caracterização do BIO-CAP produto oriundo do processo de destilação do produto líquido orgânico (PLO). In: VII Semana de Engenharia de Materiais, Marabá – PA, 2018.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4763-4784, 2012.

CARREÑO, N.L.V.; MACIEL, A.P.; LEITE, E.R.; LISBOA-FILHO, P.N.; LONGO, E.; VALENTINI, A.; PROBST, L.F.D.; PAIVA-SANTOS, C.O.; SCHREINER, W.H. The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO_2. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.86, p. 185-192, 2002.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em fritura. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

EL KHATIB, S. A.; HANAFI, S. A.; BARAKAT, Y.; AL-AMROUSI, E. F. Hydrotreating rice bran oil for biofuel production. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p 1325-1331, 2018.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial:** Série Tekne. Porto Alegre: Bookman, 2013.

GOMES, A. P.; CHAVES, T. F.; BARBOSA, J. N.; BARBOSA, E. A. A questão do descarte de óleos e gorduras vegetais Hidrogenadas residuais em Indústrias alimentícias. In: XXXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUCAO, Salvador - BA, 2013.

HERVY, M.; VILLOT, A.; GÉRENTE, C.; MINH, D. P.; WEISS-HORTALA, E.; NZIHOU, A.; LE COQ, L. Catalytic cracking of ethylbenzene as tar surrogate using pyrolysis chars from wastes. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 86-95, 2018.

HUBER, G. W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 38, p. 7184-7201, 2007.

KETTERING, C. F. The Effect of the Molecular Structure of Fuels on the Power and Efficiency of Internal Combustion **Engines. Industrial & Engineering Chemistry**, v. 36, n. 12, p. 1079-1085, 1944.

MENEZES, H. R.; SILVA, T. S.; CERQUEIRA, S. S.; GOMES, S. M. A.; ANCHIETA, J. T. G.; CAMPOS, A. Energia Solar: Avaliação do Nível de Informação sobre o Uso da Energia Solar e sua Utilização no Brasil. **Revista Cientefico**, v. 18, n. 38, 2018.

MOTA, S. A. P.; et al. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (Elaeis guineensis Jacq) in a pilot plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p.1-11, 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. M.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia.** 5ª edição. São Paulo: Cengage Learning, 2018.

SANTANNA, J. S.; et al. Estudo da Influência da Pureza do Catalisador na Obtenção De Biocombustíveis Via Rota de Craqueamento Térmico Catalítico In: III Encontro Regional da Sbq-Pa & I Escola de Verão Paraense em Química, Marabá - PA, 2017.

SHIMADA, I.; et al. Catalytic cracking of wax esters extracted from Euglena gracilis for hydrocarbon fuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 112, p. 138-143, 2018.

WAKO, F. M.; RESHAD, A. S.; BHALERAO, M. S.; GOUD, V. V. Catalytic cracking of waste cooking oil for biofuel production using zirconium oxide catalyst. **Industrial Crops and Products**, v. 118, p. 282-289, 2018.

Estudo da variação de matérias primas no processo de craqueamento térmico

Ediane Patrícia Pedrosa Braga (FAQUIM-UNIFESSPA, edianebraga1@hotmail.com), Daniel Sá Teixeira de Sousa (FEMAT-UNIFESSPA, danielsateixeira49@gmail.com), Jocélia Silva Machado Rodrigues (PPGQ-UNIFESSPA, jocysmr@gmail.com), Valtiane de Jesus Pantoja da Gama (PPGQ-UNIFESSPA, valtianegama2@gmail.com), Jhuliana da Silva Santanna (jhulianadasilvasantanna@gmail.com) Silvio Alex Pereira da Mota (PPGQ/FEMAT-UNIFESSPA, silviomota@unifesspa.edu.br)

Palavras Chave: *Resíduos agroindustriais, Craqueamento, Biocombustíveis.*

1 - Introdução

A demanda por energia, sobretudo a energia limpa e renovável, está aumentando a cada dia, e se tornou uma das coisas mais importantes sem as quais a vida seria muito difícil neste mundo moderno (RAMKUMAR E KIRUBAKARAN, 2016), isso porque o esgotamento dos combustíveis fósseis, segurança energética e sérios problemas ambientais, tornam a energia limpa e também renovável uma alternativa para diminuir toda essa problemática (ZHU et al, 2017).

Dessa forma, diversos autores, como por exemplo Ameen et al (2017); Mancio et al (2017); Asinkin-Mijan et al (2018), vem estudando a viabilidade de inserir os triglicerídeos, oriundos de oleaginosas ou resíduos, como matéria prima para a obtenção de biocombustíveis, a fim de obter uma energia mais barata e limpa.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo a investigação da influência da matéria prima nas propriedades físico-químicas e composicionais dos produtos líquidos orgânicos (PLOs), obtidos via rota tecnológica de craqueamento térmico.

2 - Material e Métodos

No procedimento experimental foram utilizados o óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis, Jacq*) com índice de acidez inicial de 4,8mg KOH/g, fornecido pela empresa ENGEFAR LTDA (Ananindeua-Pará), o óleo de fritura que foi coletado em lanchonetes da cidade de Marabá – PA e apresentava índice de acidez de 24,03mgKOH/g, e o sebo bovino adquirido em um abatedouro na cidade de Brejo Grande do Araguaia – PA, com o índice de acidez de 15,28mgKOH/g.

O processo de craqueamento ocorreu, em uma temperatura de 450ºC, e em um sistema craqueador de bancada (Figura 1), constituído por: (1) Manta térmica da marca Quimis, modelo Q321A25, com potência de 570W, (2) balão volumétrico de fundo redondo com capacidade de 1L, (3) junta para adaptar o balão ao condensador, (4) um condensador de casco e tubo, (5) um funil de decantação, (6) um termopar, além de (7) mangueiras de silicone que auxiliam a entrada e saída de água do condensador e (8) uma junta de saída de gases não condensáveis – GNC. As matérias primas e os PLOs, foram caracterizados através de analises físico-químicas, como índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS), índice de éster (IE), em mgKOH/g, teor de ácidos graxos livres (AGL), em porcentagem, e densidade (D), em g/mL, conforme as normas da ASTM, AOCS, ABNT e conforme as especificações da ANP para biodiesel e diesel.

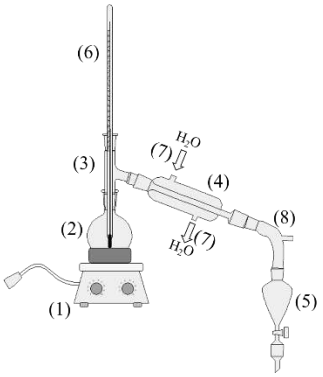


Figura 1. Sistema de craqueamento em escala de bancada.

Visando analisar a composição dos materiais em estudo, aplicou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho, que foi realizada em um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo CARY 630 com reflectância atenuada (ART).

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão dispostos os resultados dos testes das propriedades físico-químicas dos óleos: óleo de palma (OP), óleo de fritura (OF) e sebo bovino (SB), e dos PLOs (Produtos Líquido Orgânico) obtidos com cada matéria prima.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas.

Amostras	IA	IS	IE	AGL	D
OP	19,04	247,32	228,28	9,57	0,92
OF	24,03	325,42	301,45	12,08	0,86
SB	15,28	153,56	138,28	7,68	0,96
PLO_{OP}	100,32	202,21	101,89	50,46	0,85
PLO_{OF}	195,82	256,48	60,66	98,50	0,85
PLO_{SB}	117,54	205,45	87,91	59,12	0,93

Ao observar os dados podemos supor que o óleo de palma e o sebo bovino tem maior tendência à produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, pois apresentam valores de densidade acima de 0,90 cm^3/g. Portanto, espera-se que após os experimentos de craqueamento a porcentagem de diesel verde gerado pelos mesmos seja superior ao rendimento em diesel verde que será produzido a partir do óleo de soja residual de fritura.

O óleo de soja residual apresentou maiores valores de índice de acidez e saponificação, estes dados mostram que há na composição desta matéria prima maior quantidade de ácidos graxos livres. Pode-se pressupor que estes resultados sejam consequência dos processos aos quais cada matéria prima foi submetida até seu emprego nesta pesquisa, uma vez que o óleo de soja é proveniente de repetidos processos de fritura por imersão, sendo então exposto a umidade, elevada temperatura, luz, ar e componentes presentes nos

alimentos, o que pode ocasionar reações hidrofílicas e oxidativas que aceleram a degradação do mesmo (BOBBIO & BOBBIO, 2007). Enquanto o sebo, após sua obtenção foi diretamente acondicionado em sacos plásticos e armazenado em local seco e protegido, sendo apenas exposto a temperatura para sua liquefação e o óleo de palma foi unicamente exposto a temperatura para liquefazê-lo.

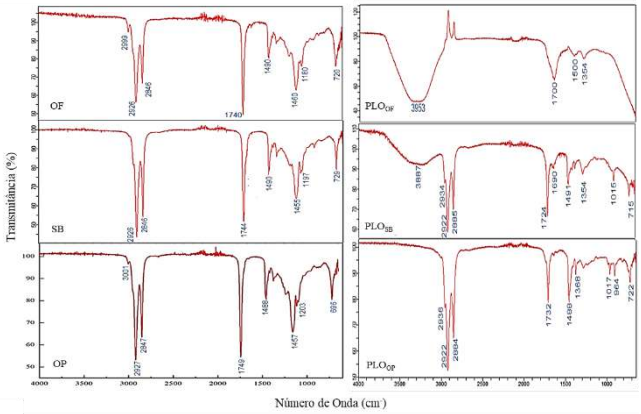


Figura 2. Espectros na região do infravermelho das matérias primas e dos PLOs.

Os espectros de todas as matérias primas apresentam posições da banda, intensidade e números de onda bastante semelhantes. Na região de 4000 a 1650 cm^{-1} poucas bandas foram observadas. Contudo, três principais bandas bem definidas foram identificadas entre 3001 e 2840 cm^{-1}. Esta região compreende os modos normais de vibração que são associados às vibrações do tipo stretching das unidades CH, CH_2 e CH_3.

As bandas contidas em torno de 2848 cm^{-1}, para ambas as amostras, dizem respeito às vibrações do tipo strething simétrico do CH_2, vs(CH_2), enquanto as bandas associadas a vibração do tipo strething assimético do CH_2, vas(CH_2) estão localizadas em 2920 cm^{-1}. As demais bandas presentes nesta região do espectro vibracional estão associadas à vibrações do tipo stretching dos grupos CH_2 e CH_3. Vlachos et al (2006) definem esta região como sendo a região do estiramento de hidrogênio e estão relacionadas a presença de hidrocarbonetos.

A banda observada na região de 1740 cm^{-1}, diz respeito a vibração do estiramento da ligação C=O que está associada aos compostos carbonílicos presentes em triglicerídeos (SOLOMONS, 2002). Foram observadas bandas na região entre 1490 e 1450 cm^{-1} características de deformações angulares de CH_2 e CH_3, além das bandas por volta de 720 cm^{-1}, referentes a torção da unidade CH_2 (ZAHIR et al., 2014). De acordo com Moros et al (2009), as diferenças entre as posições das bandas entre as amostras devem-se as diferenças do grau e tipo de insaturação dos grupos acila e seu comprimento.

Já os espectros dos PLOS, apresentam-se similares ao longo do comprimento de onda, porém com intensidades diferentes, a Tabela 2 mostra os principais valores de absorção encontrados, bem como os grupos funcionais e tipos de vibrações aos quais estão associados.

Tabela 2. Valores de absorção no infravermelho (cm^{-}) dos PLOs oriundos das reações de craqueamento térmico.

PLO_{OF}	PLO_{SB}	PLO_{OP}	Designação dos modos
3953	3887		O-H
-	2934	2934	$\nu(CH_3)$
-	2922	2922	$\nu_{as}(CH_2)$
-	2885	2884	$\nu_s(CH_2)$
1700	1724	1732	ν(C=O)
-	1690		ν(C=O)
1500	1577		$sc(CH_2)$
1354	1354	1368	$\delta(CH_2) + \tau$(HCCC)
-	1120	1017	ν(CC) + δ(CCC) + τ(HCCC)
-	1015	964	ν(CC)
-	715	722	δ(HCC) + $\delta(CH_2)$ + τ(HCCC)

Segundo McKendry (2002), o valor de aquecimento de uma biomassa é a medida da quantidade de energia térmica liberada de uma material quando queimado na presença de oxigênio e está diretamente relacionado com a presença de O-H, uma vez que as ligações O-H contêm menos energia química se comparadas com C=C e C-C (LESTANDER & RHEN, 2005). De acordo com Lewandowski e Kicherer (1997), quantidades elevadas de compostos oxigenados podem prejudicar a ignição, o que pode acarretar em problemas durante a combustão. Portanto é de suma importância que os combustíveis sejam isentos de compostos oxigenados, sendo necessário aplicar um catalisador para redução de compostos oxigenados.

4 – Conclusões

Observou-se que as matérias primas tem forte influência na qualidade dos PLOs, e consequentemente nos biocombustíveis. E que o catalisador é um fator fundamental para etapa de desoxigenação da reação de craqueamento.

6 - Bibliografia

AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; YUSUP, S.; RAMLI, A.; YASIR, M. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 1072-1088, 2017.

ASIKIN-MIJAN, N.; LEE, H. V.; MARLIZA, T. S.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Pyrolytic-deoxygenation of triglycerides model compound and non-edible oil to hydrocarbons over SiO_2-Al_2O_3 supported NiO-CaO catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 221-230,2018.

BOBBIO, P.A; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 3 ed. São Paulo:Varela, p. 33, 2007

MANCIO, A. A.; MOTA, S. A. P.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Obtenção de gasolina verde por destilação fracionada de produtos líquidos orgânicos oriundos do craqueamento térmico-catalítico usando diferentes porcentagens de catalisador. **Scientia Plena**, v. 13, n. 1, 2017.

MOROS, J.; ROTH, M.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Preliminary studies about termal degradation of edible oils through attenuated total reflectance mid-infrared spectrometry. **Food Chemistry**, v.114, p.1529-1536, 2009.

SOLOMONS, T.W. **Química Orgânica 2**, 7ª ed. LTC. RJ. 2002.

RAMKUMAR, S.; KIRUBAKARAN, V. Biodiesel from vegetable oil as alternate fuel for C.I engine and feasibility study of thermal cracking: A critical review. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 155-169, 2016.

VLACHOS, N.; SKOPELITIS, Y.; PSAROUDAKI, M.; KONSTANTINIDOU, V.; CHATZILAZAROU, A.; TEGOU, E. Aplications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v.573, p. 459-465, 2006.

ZAHIR, E.; SAEED, R.; HAMEED, M. A.; YOUSUF, A. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier TransformInfrared (FT-IR) Spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry**, In Press, 2014.

ZHU, L.; NUGROHO, Y.K.; SHAKEEL, S.R.; LI, Z.; MARTINKAUPPI, B.; HILTUNEN, E. Using microalgae to produce liquid transportation biodiesel: what is next?. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 78, p. 391-40, 2017.

Aspectos cinéticos e termodinâmicos da produção de levulinato de etila a partir da esterificação etílica supercrítica do ácido levulínico

Diego Trevisan Melfi (DEQ/UFPR, diegotrevisan@ufpr.br), Vinícius Kothe (DQ/UFPR, kothe.vinicius@gmail.com), Kallynca Carvalho dos Santos (DEQ/UFPR, kallyncaeq@gmail.com), Luiz Pereira Ramos (DQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (DEQ/UFPR, corazza@ufpr.br)

Palavras Chave: *Levulinato de etila., esterificação supercrítica, reator tubular.*

1 - Introdução

O levulinato de etila é um composto derivado da biomassa com vasta gama de usos, por exemplo, na indústria de alimentos, como solvente e plastificante (Climent et al., 2014). Sua aplicação mais promissora, contudo, é como aditivo oxigenado de combustíveis, em particular diesel e biodiesel. A baixa toxicidade, alta lubrificação e estabilidade do ponto de inflamação do éster não só melhoram a queima de combustível, mas também reduzem as emissões de enxofre (Leal Silva et al., 2018).

Diversos estudos têm sido feitos para propor e otimizar alternativas de síntese deste composto com base em processos catalíticos homogêneos e heterogêneos (Pileidis e Titirici, 2016). Embora sistemas catalíticos promovam altas conversões de ácido levulínico, essas rotas têm complicações subsequentes, como consumo, desativação e recuperação de catalisadores, além de baixa seletividade em alguns casos.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar aspectos cinéticos e termodinâmicos da esterificação não catalítica do ácido levulínico em condições supercríticas do etanol como rota alternativa para a produção de levulinato de etila.

2 - Material e Métodos

A esterificação do ácido levulínico com etanol foi realizada em um reator tubular contínuo, cuja descrição detalhada foi fornecida em trabalho anterior (Santos et al., 2018). O reator consiste em um tubo de aço inoxidável (316 1/8" OD x 0,91 cm, Swagelok) com capacidade de 22 mL que opera dentro de um forno com aquecimento elétrico (Sanchis Ltda).

Uma bomba de HPLC foi utilizada para alimentar a mistura reacional a uma taxa de fluxo constante ao reator. A pressão foi ajustada com um regulador de pressão (série KPB, Swagelok) e mantida em 100 bar para todos os experimentos. A quantificação dos produtos da reação foi feita por cromatografia gasosa.

Foram realizados estudos cinéticos em três diferentes temperaturas (280 ºC, 250 ºC e 220 ºC) e duas diferentes razões molares de etanol:ácido levulínico (2:1 e 9:1). Para cada estudo cinético foram tomadas amostras a cinco diferentes fluxos volumétricos de mistura reacional – a temperatura ambiente: 5 mL/min, 2 mL/min, 1 mL/min, 0,5 mL/min e 0,2 mL/min.

Uma análise termodinâmica do sistema foi feita utilizando-se a equação de estado PC-SAFT implementada no software Aspen Plus V8.4 (30.0.033), com parâmetros disponíveis na literatura (Gross e Sadowski, 2002; Altuntepe et al., 2017).

O tempo de residência reportado no eixo horizontal dos gráficos das cinéticas de reação (seção de resultados) foi calculado a partir de medidas da vazão mássica na saída do reator e da estimação da densidade da mistura reacional na condição de temperatura e pressão do reator com a mesma equação de estado e parâmetros.

3 - Resultados e Discussão

Para averiguar o comportamento de fases da mistura reacional no interior do reator, foram simulados diagramas P-T para a conversão nula e total de ácido levulínico nas razões molares avaliadas (Figura 1).

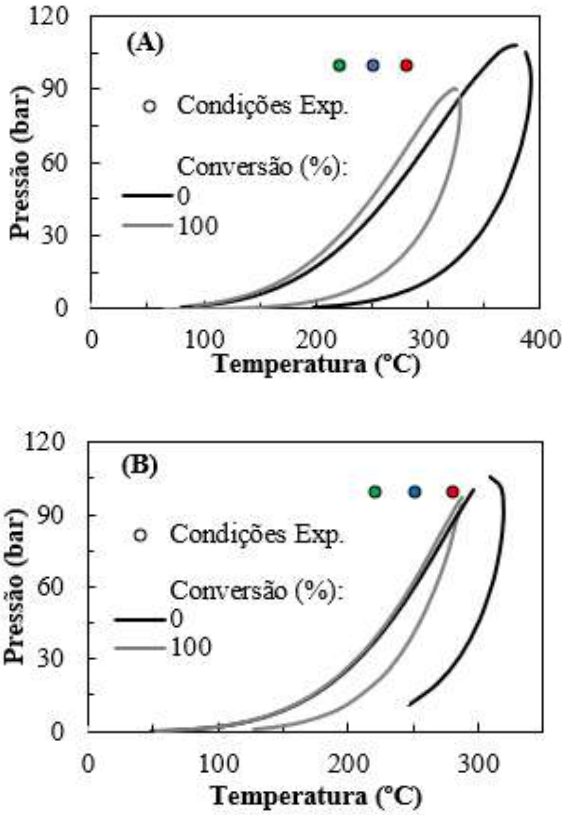


Figura 1. Diagramas de pressão-temperatura para a síntese de levulinato de etila usando razões molares de etanol:ácido levulínico de (A) (2:1) e (B) (9:1) para conversão nula e total do ácido levulínico.

As Figuras 1 demonstram que as condições experimentais definidas estão em uma região homogênea, o que é desejável visto que a ausência de limitações de transferência de massa entre fases tende a maximizar a taxa efetiva de reação.

Os diagramas simulados mostram também que o impacto da conversão no comportamento termodinâmico é mais pronunciado na razão molar mais baixa. Vê-se que com o aumento na razão molar, o sistema se torna menos sensível à conversão do ácido levulínico devido à presença de excesso de etanol.

Ainda, as Figuras 1 mostram que à medida que a esterificação ocorre, o ponto crítico diminui e o sistema se torna mais solúvel por conta das interações entre os produtos éster etílico e água com etanol.

Nas Figuras 2 (A) e (B) são apresentadas as curvas cinéticas obtidas experimentalmente utilizando razões molares de 2:1 e 9:1 de etanol:ácido levulínico respectivamente.

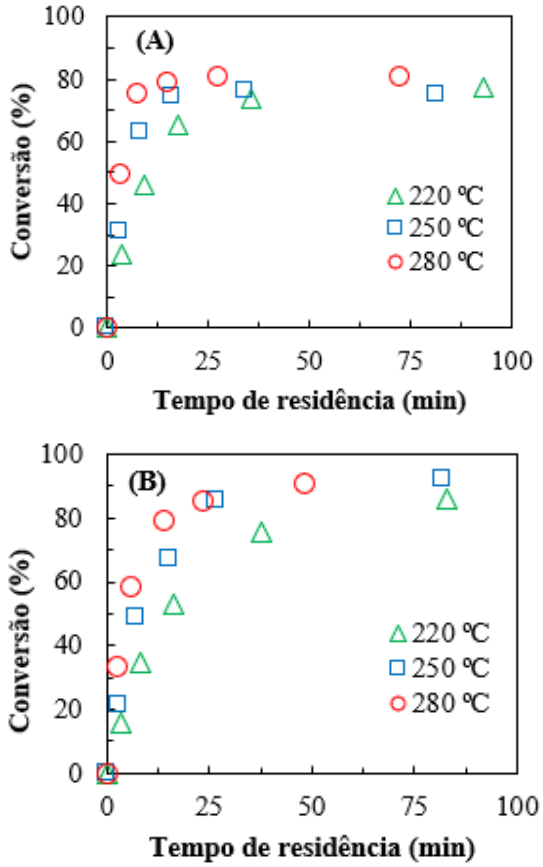


Figura 2. Perfis de conversão experimental da esterificação de ácido levulínico em condições sub (220 ºC) e supercríticas de etanol (250 ºC e 280 ºC), usando razões molares de etanol:ácido levulínico de **(A)** (2:1) e **(B)** (9:1).

As Figuras 2 revelam que aumentos na razão de alimentação (etanol:ácido levulínico) e na temperatura conduzem a conversões mais altas após elevados tempos de residência. A maior conversão de ácido levulínico (cerca de 93%), no entanto, foi obtida com uma razão molar de (9:1) a 250 ºC e não a 280 ºC. Este resultado pode ser atribuído à diferença no tempo de residência devido à maior densidade a 250 ºC.

Também fica claro que as velocidades iniciais de reação são mais elevadas para a razão molar de etanol:ácido levulínico de 2:1 do que de 9:1. Este resultado é particularmente interessante sob uma perspectiva de otimização do processo. É provável que com menos gasto de etanol seja possível atingir conversões altas em menor tempo de residência com um esquema de alimentação lateral de álcool etílico.

A 280 ºC com uma relação molar etanol:ácido levulínico de 9:1, mais de 80% de conversão de ácido levulínico foi atingida experimentalmente após um tempo de permanência relativamente curto de cerca de 15 min (Figura 2 (B)). Este resultado ilustra a viabilidade técnica da esterificação supercrítica do ácido levulínico e uma das principais vantagens dessa rota (menor tempo de residência necessário).

4 – Conclusões

A análise termodinâmica do sistema mostrou que todo o estudo cinético reportado foi conduzido em uma região homogênea. Conversões de ácido levulínico de até 90% foram alcançadas após tempos de residência relativamente baixos (cerca de 20 min a 280 ºC usando uma razão molar etanol para ácido levulínico de 9:1), mostrando que a esterificação supercrítica do ácido levulínico pode ser uma rota química promissora para produção de levulinato de etila. Estudos futuros devem se preocupar com a otimização destes sistemas de reação e com a integração de operações unitárias de separação para fazer bom uso do alto conteúdo energético dos produtos da esterificação supercrítica.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento (CNPq - 406737 / 2013-4, 305393 / 2016-2 e 309506 / 2017-4, COPEL, e Fundação Araucária - 004/2019) pelo apoio financeiro e bolsas de estudo. Este trabalho também foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001.

6 - Bibliografia

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, **2013**, 16, 516–547.

LEAL SILVA, J. F.; GREKIN, R.; MARIANO, A. P.; MACIEL FILHO, R. Making Levulinic Acid and Ethyl Levulinate Economically Viable: A Worldwide Technoeconomic and Environmental Assessment of Possible Routes. *Energy Technology*, **2018**, 6, 613–639.

PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem*, **2016**, 9, 562–582.

SANTOS, K. C.; HAMERSKI, F.; PEDERSEN VOLL, F. A.; CORAZZA, M. L. Experimental and kinetic modeling of acid oil (trans)esterification in supercritical ethanol. *Fuel*, **2018**, 224, 489–498.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, 5510–5515.

ALTUNTEPE, E.; EMEL'YANENKO, V. N.; FORSTER-ROTGERS, M.; et al. Thermodynamics of enzyme-catalyzed esterifications: II. Levulinic acid esterification with short-chain alcohols. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2017**, 101, 7509–7521.

Produção de biodiesel por pirólise catalítica de óleo de mamona usando aluminas e sílicas

Eric B. Ribeiro[1], Leila O. Daher[1], Elaine A. Faria[1], Fernando C. Garcia[1], Mírian da S. C. Pereira[1], Joel C. Rubim[1], Alexandre G. S. Prado[1], Paulo A. Z. Suarez[1,*]

[1]Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Instituto de Química (IQ), Universidade de Brasília (UnB), Campus Universitário Darcy Ribeiro, CP 4478, CEP 70904-970, Brasília - DF, Brasil psuarez@unb.br*

Palavras Chave: *Mamona, craqueamento, biodiesel.*

1 - Introdução

A produção de energia e a escassez de fontes não renováveis para esse fim resumem um dos principais desafios estabelecidos pela ciência. Segundo Shay (1993) e Holanda (2004), trabalhos dedicados ao uso da riqueza vegetal são de grande importância econômica e ambiental, como ao processamento de biomassa (Encinar et al., 2002) que, em menor escala, remonta ao século IX (Sharma, 1991). Dentre esses recursos, encontra-se a mamona (*Ricinus communis*), com teor de óleo de 60% de sua composição e facilidade de cultivo, muito interessante para a conversão em biocombustível.

O uso direto de óleos vegetais em motores é limitado pelas propriedades físico-químicas dos mesmos (Encinar, 1999). Para mitigar esse problema, eles podem ser submetidos ao craqueamento térmico ou pirólise (Suarez, 2004), que consiste na quebra das moléculas constituintes do óleo, convertendo-as em uma mistura combustível similar a encontrada no petróleo. Na presença de catalisador, há menor formação de ácidos livres indesejáveis, menor viscosidade e assim a obtenção de características do produto que sejam aceitáveis no mercado.

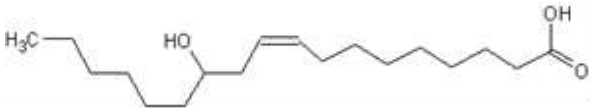


Figura 1. Estrutura química do ácido ricinoléico.

A proposta deste trabalho é mostrar a ação catalítica de óxidos metálicos co-precipitados com sílica e alumina no processo de craqueamento de óleo de mamona, buscando reduzir a presença de compostos oxigenados na mistura combustível final, principalmente os hidroxilados. Também relacionar o efeito da acidez e a área superficial desses catalisadores com o desempenho na reação de craqueamento, ou que facilite a descoberta de futuros catalisadores mais eficientes. Foram utilizados os óxidos de silício e alumínio puro e dopados com óxidos de Ti(IV), Zr(IV), Zn(II) e Sn(II).

2 - Material e Métodos

Os produtos foram analisados por cromatografia, FTIR, índice de acidez, viscosidade, índice de cetano, densidade e curva de destilação. O craqueamento foi realizado em temperaturas que variaram entre 350 e 400 ºC, no aparato descrito na Figura 2, onde o óleo e o catalisador foram adicionados ao balão e os vapores gerados pela reação foram condensados e coletados. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e analisada de acordo com parâmetros ASTM, mencionados anteriormente.

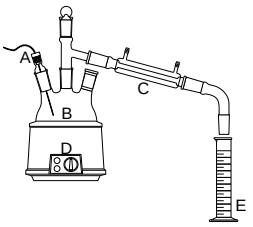


Figura 2. Aparato experimental para reação de craqueamento. Termopar (A), balão reacional (B), consensador (C), aquecimento (D), coletor (E).

A área superficial, distribuição média dos poros (calculadas por isotermas do método BET) e as propriedades ácidas dos catalisadores mencionados (método de dessorção térmica de amônia), também foram determinadas, boa parte deles sintetizados pelo grupo de pesquisa.

3 - Resultados e Discussão

As reações produziram a mistura combustível, água e resíduos sólidos, onde os produtos de sílica e alumina pura renderam as maiores frações de mistura de craqueados (67 e 65 %, respectivamente). Mesmo os resultados com sílica dopada com TiO_2, que rendeu cerca de 40 % de craqueado, apresentaram boa reprodutibilidade. Dentre os parâmetros analisados, o nível de acidez de cada produto é muito importante, uma vez que baixos índices traduzem uma melhor especificação geral do material como combustível. As propriedades físico-químicas revelaram que os produtos obtidos por aluminas dopadas com óxidos de Sn(II) e Zn(II) tiveram um melhor parâmetro geral, considerando seus baixos índices de acidez relativos e baixas viscosidades, todos com características melhores que o produto de craqueamento puramente térmico.

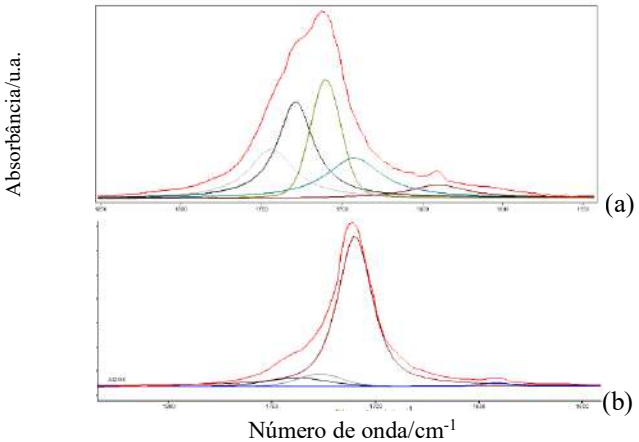


Figura 3. FTIR da amostra de (a) craqueamento térmico e (b) craqueamento com alumina, na região de 1711 cm^{-1}. A linha vermelha é o pico original e as outras são curvas geradas por deconvolução.

O espectro FTIR do produto apresentou bandas características de hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos. Na região espectral em torno de 1711 cm^{-1} (Fig. 3a e 3b) percebe-se sinais característicos de deformação axial C=O (Brunauer et al., 1938) de diversos grupos carbonilados, revelando que no craqueamento puramente térmico há maior presença de espécies oxigenadas, quando comparada à deconvolução do sinal formado na Figura 3b, onde a banda é formada por menos grupos oxigenados, ou seja, a presença de ácidos é menor. Essa evidência corrobora com outros testes físico-químicos mencionados anteriormente.

Os resultados obtidos por cromatografia indicam na Figura 4 um elevado número de produtos formados na reação, mas que reproduz o padrão de compostos presentes na literatura de craqueamento de outras oleaginosas.

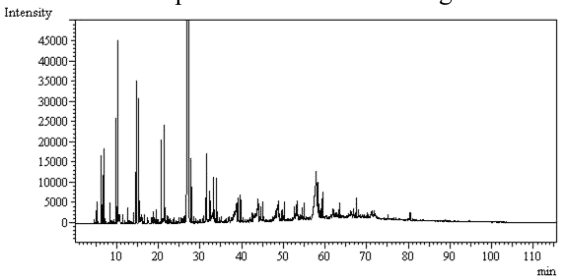
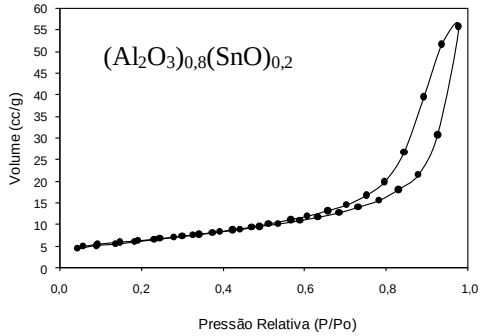


Figura 4. GC-MS mostrando elevado número de compostos presentes no produto do craqueamento.



Sobre as caracterizações dos catalisadores, destaca-se a estrutura mesoporosa das aluminas suportadas evidenciada na histerese da isoterma na Figura 5, associada a maior acidez e, por consequência, maior atividade nas reações.

4 – Conclusões

Após as análises e tratamentos, observou-se que todos os materiais utilizados como catalisadores estavam ativos no processo de desoxigenação. Todos apresentaram resultados que, quando comparados ao produto do craqueamento térmico, mostraram semelhanças ainda maiores ao diesel de petróleo.

Observou-se que houve maior atividade de alguns catalisadores em relação a outros. Comparando os resultados das análises para ordená-los de forma decrescente quanto a essa atividade, a alumina pura e dopada com óxidos metálicos apresentou melhor atividade. Tal fato pode ser explicado pela maior acidez e característica mesoporosa das aluminas, capaz de promover a ruptura da ligação carbono-carbono na formação de carbocátions.

Também se pode concluir que as propriedades dos melhores produtos obtidos neste trabalho se aproximaram bastante das especificações solicitadas para o uso desse material como combustível no motor diesel. Isso sugere que, se o produto for submetido à destilação para separar a melhor fração, os resultados ainda serão mais satisfatórios.

Os estudos deste trabalho também podem auxiliar o uso desses catalisadores em sistemas contínuos e em larga escala para trazer novas informações interessantes.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa.

6 - Bibliografia

ABREU, F. R., Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, **2004**.

AGARWAL, A.K.; L.M. DAS. J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME **2001**, *123*, 440.

BARRETT, E.P.; L.S. JOYNER; P.P. HALENDA. J. Am. Chem. Soc. **1951**, *73*, 373.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Brasília: MCT, 2004. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115041209>. Acesso em: 22 maio 2007.

BRUNAUER, S.; P.H. EMMETT; E. TELLER. J. Amer. Chem. Soc. **1938**, *60*, 309.

DANDIK, L.; H.A. AKSOY; A. ERDEM-SENATALAR. Energy & Fuels **1998**, *12*, 1148.

DORADO, M.P.; E. BALLESTEROS; F.J. LÓPEZ; M. MITTELBACH. Energy Fuels **2004**, *18*, 77.

ENCINAR, J.M.; J.F. GONZÁLEZ; E. SABIO; M.J. RAMIRO. Ind. Eng. Chem. Res. **1999**, *38*, 2927.

ENCINAR, J.M.; J.F. GONZÁLEZ; J.J. RODRÍGUEZ; A. TEJEDOR Energy Fuels **2002**, *16*, 443.

GONZALEZ, W.A.; P.P. NUNES; M.S. FERREIRA; E.P. MARTINS; F.M. REGUERA; N.M.R. Pastura in Anais do 3° Encontro de En. no Meio Rural, Campinas, **2000**, Vol. 2.

GRUPO DE COORDENAÇÃO DE ESTATÍSTICAS AGROPECUÁRIAS. **2006** (www.ibge.gov.br).

HOLANDA, H. O Biodiesel e a Inclusão Social, Coordenação de Publicações: Brasília - DF, 2004.

IDEM, R.O.; S.P.R. KATIKANENI; N.N. BAKHSHI. Fuel Proc. Tech. **1997**, *51*, 101.

NASCIMENTO, M.G.; P.R.C. NETO; L.M. MAZZUCO. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento **2001**, *19*, 28.

PRADO, A.G.S.; C. AIROLDI. J. Mat. Chem. **2002**, *12*, 3823.

R.B. OTTO. BOL. Divulgação Inst. Óleos **1945**, *3*, 91.

SANTOS, F.R.; J.C.N. FERREIRA; S.R.R. DA COSTA. Quím. Nova **1998**, *21*, 560.

SCHWAB, A.W.; G.J. DYKSTRA; E. SELKE; S.C. SORENSON; E.H. PRYDE. J. Am. Oil Chem. Soc. **1988**, *65*, 1781.

SHARMA, R.K.; N.N. BAKHASHI. Can. J. Chem. Eng. **1991**, *69*, 1071.

SHAY, E.G. Biomass and Bioenergy. **1993**, *4*, 227.

SUAREZ, P.A.Z.;V.C.D. SOARES; D.G. LIMA; E.B. RIBEIRO; D.A. CARVALHO; É.C.V. CARDOSO; F.C. RASSI; K.C. MUNDIM; J.C. RUBIM. J. Anal. Appl. Pyrolysis **2004**, *71*, 987.

SUAREZ, P.A.Z. Anais do VII World Soybean Research Conference, IV International Soybean Processing and Utilization Conference, III Congresso Brasileiro de Soja, Foz do Iguaçu, **2004**, Vol. 1, 1022.

WEBB, P. A.; C. ORR. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instruments Corp., Norcross, **1997**.

Produção de biocombustível a partir de macrófita aquática

Hélio Merá de Assis (ISI Biomassa, hassis@ms.senai.br), Danielle Evangelista Vitalino Cardoso (ISI Biomassa, dcardoso.isi@ms.senai.br), Júnior da Silva Camargo (ISI Biomassa, jcamargo.isi@ms.senai.br), Sonia Tomie Tanimoto (ISI Biomassa, stanimoto.isi@ms.senai.br), Fernando Alves Ferreira (ISI Biomassa, fferreira.isi@ms.senai.br), Willian Pereira Gomes (ISI Biomassa, willian.gomes@ms.senai.br), Layssa Aline Okamura (ISI Biomassa, l.okamura@ms.senai.br), Ricardo Barros (CTG, ricardo.barros@ctgbr.com.br).

Palavras Chave: *Pirólise Rápida, biocombustível renovável, Egeria najas* .

1 - Introdução

O aumento da demanda por fontes de energia, o aquecimento global e o findar das reservas petrolíferas de fácil extração são incentivos para a utilização de matérias-primas renováveis que substituam, mesmo que de forma parcial, a utilização dos matérias-primas (Ferreira *et. al.*, 2018).

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir os combustíveis de origem petroquímica e gás natural para geração de energia. A busca por novas matérias-primas e novos processos, são desafios para diversos grupos de pesquisas, órgãos governamentais e iniciativa privada.

Uma biomassa abundante nos cursos de água, são as macrófitas aquáticas. Essas plantas colonizam praticamente todos os ecossistemas aquáticos continentais, sendo dominantes naqueles mais rasos, e quando encontram condições apropriadas, as macrófitas podem desenvolver-se de forma descontrolada e excessiva, causando vários danos ecológicos e econômicos. A Usina Hidroelétrica Jupiá (CTG – Brasil), a macrófita submersa-fixa *Egeria najas* (Hydrocharitaceae) vulgarmente conhecida como (rabo-de-gato), têm sido o foco principal do monitoramento no reservatório por estar entre as mais frequentes e por representar prejuízos ao uso múltiplo do reservatório bem como, impactos no fornecimento de energia, decorrentes do entupimento de unidades de geração.

Diante dos diversos processos de obtenção de energia a partir da biomassa, destaca-se a pirólise, processo termoquímico de decomposição na ausência de oxigênio. Tal processo, quando alimentado com biomassa oriunda de fontes que não utilizam áreas agricultáveis, minimizam os impactos ambientais negativos, e não comprometem a segurança alimentar (Duarte, 2018). O Bio-óleo pirolítico é uma mistura complexa, sendo esta constituída por hidroxialdeídos, hidroxicetonas, ácidos carboxílicos, ácidos fenólicos e outras classes de compostos químicos (CZERNIK; *et al.,* 2004).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a produção de bio-óleo pirolítico a partir de *Egeria najas* em três diferentes temperaturas, avaliando rendimentos, balanço de massa e propriedades físico-químicas compatível para obtenção de biocombustível líquido na faixa do diesel.

2 - Material e Métodos

Na análise comparava dos balanços de massas entre os ensaios de pirólise rápida, é possível identifica que a rotina (EP01) a temperatura de 350°C (Tabela 01) é a mais eficiente, tendo uma taxa de conversão para bio-óleo de 27,67%, sendo o bio-óleo gerado com poder calorífico de 27,53 MJ/KG (Tabela 02).

A biomassa de macrófita aquática, *Egeria najas*, foi coletada na barragem da UHE de Jupiá, no Rio Paraná. A identificação taxonômica foi realizada de acordo com os dados de literatura (Aona & Amaral, 2002). A biomassa foi triturada em moinho de facas e teve sua umidade e granulométrica padronizadas, respectivamente, na faixa de 5-7% e 20 mesh. Realizou-se a caracterização elementar de CNHOS, bem como a determinação de Poder Calorífico Superior e Inferior (PCS/PCI) de acordo com a Norma ASTM D5865.

Com intuito de se identificar os eventos de termodegradação, determinou-se o perfil termogravimétrico da biomassa de *Egeria najas* foi determinada por análise STA (TGA/DSC), em atmosfera de N_2, a 30°C/min como taxa de aquecimento e rampa de 30 a 900°C. Para os ensaios pirolíticos, 150g de *Egeria najas* foi pirolisada em rotina de batelada isotérmica, num reator de leito fixo, em atmosfera não oxidante nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.

3 - Resultados e Discussão

A avaliação do perfil termogravimétrico de decomposição (Figura 01) da *Egeria najas*, evidência a maior porcentagem de perda (49%) da massa na faixa de temperatura de 150 a 550°C, sendo observado o evento térmico majoritário na temperatura de 299°C. Ao final do ensaio de STA, 45,82% da massa foi caracterizada como resíduo não degradado.

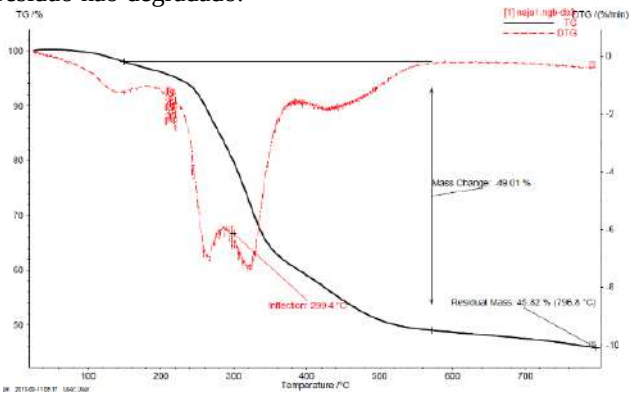


Figura 01. Perfil de termodegradação da biomassa de *Egeria najas*, intervalos de perda de massa. (Fonte: Própria, 2019)

Determinou-se os teores de umidade (6,62%), matéria volátil (51,4%), carbono fixo (11,68) e cinzas (30,30%) de *Egeria najas* (ASTM E871).

Tabela 01. Balanço de massa do processo de pirólise rápida de *Egeria najas*

Ensaios	Temp. (°C)	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	GNC* (%)
EP01	350	27,67	55,14	15,19
EP02	400	21,59	56,84	21,57
EP03	450	20,38	47,39	32,23

* Gases não condensáveis.

O subproduto do processo de produção de bio-óleo pirolítico é o biocarvão (biochar), este possui diversas aplicações industriais, tais como meios adsorventes, base para catalizadores, sistemas filtrantes, termo redutor e a utilização como fonte energética (Laplane, *et. al.*,2015).

Tabela 02. Porcentagem de CHNOS e Poder Calorífico e da biomassa de *Egeria najas* (*in natura)* e dos biocarvões pirolíticos.

Amostra	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	PC (MJ/KG)
in natura	2,44	34,73	4,88	0,00	11,85
Bio-óleo 01	5,42	69,82	9,91	0,00	27,53
Bio-óleo 02	7,45	68,90	9,09	0,00	22,19
Bio-óleo 03	5,97	75,32	10,02	0,00	24,54
Carvão 01	2,12	28,77	1,74	0,00	12,04
Carvão 02	1,67	21,68	2,12	0,00	10,57
Carvão 03	1,84	26,25	2.00	0,00	9,51

Fonte: Própria, 2019.

4 – Conclusões

O processo de pirólise rápida de *Egeria najas* em reator de leito fixo é uma alternativa para aplicação tecnológica de uma biomassa abundante no curso de água e que, na maioria dos casos, representação problemas ambientais, sociais e econômicos em diversas barragens (Gastal, *et. al*., 2003). Os produtos obtidos, bio-óleo e biocarvão, têm possibilidades de implementação em diversas área. Dentre os ensaios realizados, o processo de pirólise em 350°C foi o mais eficiente para produção de bio-óleo, com um rendimento mássico de 27,27%.

O aproveitamento energético do bio-óleo pirolítico está diretamente relacionado a desoxigenação do mesmo por rotas catalíticas, proporcionando um acréscimo da densidade energética e a estabilização. Como próximos passos, este projeto tem como desafio a identificação e quantificação dos compostos químicos da fração pesada do bio-óleo e posterior estabilização do bio-óleo pela rota Hydrogenated Pyrolysis Oil (HPO), e o *downstream* do produto para obtenção de um hidrocarboneto com características físico-química semelhantes ao diesel.

5 – Agradecimentos

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa, CTG Brasil, INCT MIDAS e EMBRAPII.

6 - Bibliografia

AONA, L.Y.S.; AMARAL, M.C.E. Hydrocharitaceae. In: WANDERLEY, M.G.L.; SHEPHERD, G.J.; GIULLIETTI, A.M. Flora fanerogâmica do Estado de São Paulo, **2002**. p. 123-127.

CZERNIK, S; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. Energy and Fuels, v. 18, n. 2, **2004**, p. 590-598.

DUARTE, L. F. C. Pirólise de Macrófitas Lemnáceas para a obtenção de bio-óleo. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Curso de Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, **2018**.

FERREIRA, P. H.; SILVA, G. A. A.; ERVITE, L.; CASTRO, D. P. O cenário da produção de biocombustível no Brasil. Revista Agroveterinária, Negócios e Tecnologias, Coromandel, v. 3, n. 1. **2018**. p. 89-102.

GASTAL, C. V. S., IRGANG, B. E., MOREIRA, C. Problemas com infestação de macrófitas aquáticas na área de influência da usina hidrelétrica de itá. ACTA SCIENTIAE – v.5/n.1, **2003.**

LAPLANE, M. F.; MEDEIROS, E. F.; RAAD, T. J. Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil: subsídios para revisão do Plano Siderurgia – Brasília: CGEE, **2015**.

Avaliação do processo de pirólise para obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir dos resíduos do açaí (*Euterpe oleracea* M.).

Daniel Arnóbio Dantas da Silva (UFPB, daniel.arnobio1@gmail.com), Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com), Giovanilton Ferreira da Silva (UFPB, giovanilton@ct.ufpb.br), Andrea Lopes de Oliveira Ferreira (UFPB, andreaferreira@ct.ufpb.br)

Palavras Chave: *Euterpe oleracea M., hidrocarbonetos renováveis, pirólise.*

1 - Introdução

A disponibilidade limitada de combustíveis fósseis, tensões geopolíticas e instabilidades econômicas concentradas em países com as maiores reservas de petróleo do mundo, em conjunto com os esforços internacionais para a mitigação das mudanças climáticas, mobilizaram lideranças a elaborarem medidas para ampliação do uso de combustíveis renováveis na matriz energética mundial. Atualmente, a aviação comercial é responsável por 2,6% das emissões de CO_2, e estima-se que até a métade do século, a quantidade de emissões aumente em 20,2%. (Melikoglu, 2017; Staples et al., 2018).

O Brasil possui uma produção agroindustrial considerável, tendo como consequência disso uma imensa quantidade de resíduos lignocelulósicos provenientes de diferentes regiões do país, que na maioria das vezes, não possuem um destino apropriado. No caso do norte, destaca-se o açaí, um dos produtos mais consumidos e produzidos na região, que após o processamento para obtenção da polpa, têm-se o caroço e as fibras como principais resíduos. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção nacional de açaí em 2017 foi de aproximadamente 217 mil toneladas, onde cerca de 80% desse montante são resíduos gerados após o beneficiamento da fruta. No presente, os caroços e fibras do açaí caracterizam-se como resíduos urbanos, e constituem-se como um dos principais inconvenientes ao bem-estar e higiene de cidades do norte do Brasil. (Martins, Mattoso e Pessoa, 2009; Oliveira, 2014; Baroni, 2015; Sato et al., 2019). Atualmente no Brasil, não existe nenhum empreendimento em larga escala que explore o potencial energético dos resíduos do açaí, ou estudos que investiguem a viabilidade desses resíduos como matéria-prima para obtenção de combustíveis renováveis de aviação a partir de rotas termoquímicas, como por exemplo, a pirólise rápida. (Maciel-Silva, Mussato e Foster-Carneiro, 2019).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de querosene de aviação no Brasil em 2018 foi aproximadamente 6 bilhões de litros.. Sendo assim, na tentativa de suprir essa demanda de consumo, e devido a grande experiência do país com a exploração de resíduos agroindustriais, pode-se destacar o potencial da conversão via pirólise rápida para a obtenção, e possível implementação de uma cadeia de produção de um biocombustível de aviação no país (ANP, 2018). Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial dos resíduos do açaí como insumo energético para produção de um combustível renovável de aviação via pirólise rápida.

2 - Material e Métodos

Levantamento bibliográfico, mediante busca por palavras-chaves relacionadas ao tema nas bases de dados *Science Direct*, *Web of Science* e *Scolar Google*.

3 - Resultados e Discussão

Atualmente, a agroindústria do açaí é uma das cadeias produtivas mais importantes para a região norte do país. Segundo Sato et al. (2019), a cada 100 toneladas de frutos beneficiados para obtenção de polpa, 80 toneladas de resíduos são gerados. Estima-se que só em Belém, os pontos de venda de açaí gerem aproximadamente 24 toneladas de caroços e fibras diariamente, onde o descarte desses resíduos é, normalmente, realizado de forma irregular, em canais e vias públicas, o que contribui para alagamentos, assoreamento dos canais, além de modificar negativamente a paisagem da cidade, e causar riscos à saúde da população local pela contaminação do meio-ambiente. O caroço do açaí possuí alto poder calorifico (19,88 MJ/kg), e sua composição elemetar apresenta teor abundante em carbono (46,04%) e oxigênio (38,3%), além de um baixo teor de nitrogênio (7,99%), o que torna essa biomassa uma fonte renovável promissora para obtenção de combustíveis renováveis utilzando processos de termoconversão (Araújo, 2018,).

A indústria de aviação requer combustíveis que possuam alta densidade energética, e atualmente depende estritamente de hidrocarbonetos líquidos que atendam as rigosas exigências de qualidade, segurança, e que garantam o bom desempenho e performance das aeronaves. O querosene de aviação fóssil está compreendido na faixa de 150 a 300 ºC, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos entre 8 a 16 carbonos. As principais categorias são as n-parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, aromáticos, e alefinas, como mostrado na Figura 1. Entre 75% e 85% do volume é composto por parafinas (normal-, iso-, e ciclo-parafinas) e o restante por aromáticos (menos de 25%) e alefinas (1%) (Brooks et al., 2016).



Figura 1: Classes de hidrocarbonetos no querosene de aviação fóssil. Adaptado de Brooks et al., 2016.

Diversas metodologias já estão certificadas, ou em fase de certificação, para a conversão de biomassa em bioquerosene de aviação, como a gaseificação seguida de Fischer-Trospch (FT); mediante o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA); através do tratamento de álcoois para obtenção de hidrocarbonetos parafínicos (ATJ); e por meio do hidrotratamento de açúcares fermentados para obtenção de iso-parafinas (SIP). Outras rotas ainda estão em fase de testes e certificação, como a conversão via pirólise rápida. O processo convencional para obtenção de bioquerosene via pirólise rápida é mostrado na Figura 2. (Roitman, 2018).

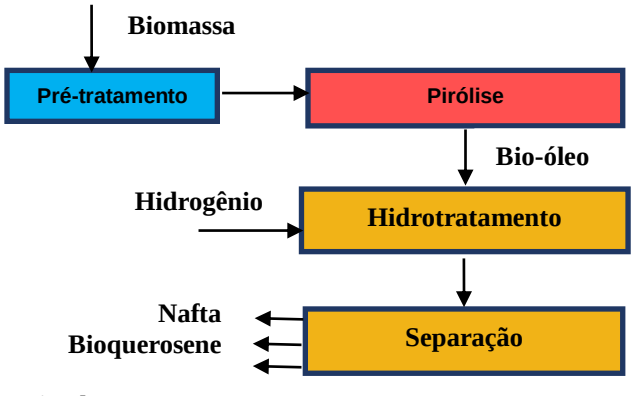


Figura 2: Processo de obtenção de bioquerosene via pirólise. Adaptado de Neuling e Kaltschmitt, 2014.

A pirólise de biomassa pode ser definida como sendo a decomposição térmica dos materiais orgânicos (celulose, hemicelulose e lignina) na ausência parcial ou total de agentes oxidantes, para produzir uma série de produtos de interesse, como carvão vegetal, bio-óleo e gases As diferentes condições de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, e cinética de decomposição afetam diretamente tanto a composição dos produtos finais, como suas propriedades físico-químicas. Dessa maneira, com as devidas alterações dessa condições pode-se privilegiar, por exemplo, a formação específica do bio-óleo (Baroni, 2015).

O bio-óleo é um combustível renovável, e pode ser empregado como uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo. Estudos mostram que o bio-óleo pode ser usado como matéria-prima para uma gama de insumos químicos de interesse, e apresenta vantagens promissoras caso seja direcionado para a obtenção de bioquerosene. Entretanto, devido a alta acidez, presença de compostos oxigenados e reatividade, o bio-óleo pode ser corrosivo e ter difícil ignição, gerando vários poluentes em sua queima e danificando os motores das aeronaves. Essas inconveniências podem ser contornadas com o uso de técnicas de refino químico (*upgrading*), como o hidrotratamento, destilações secundárias e desoxigenação (Neuling e Kaltschmitt, 2015; Baroni, 2015).

4 – Conclusões

Diante do exposto, conclui-se que a reação de pirólise rápida destaca-se como uma alternativa promissora para a destinação sustentável dos resíduos do açaí e obtenção de um combustível renovável para a aviação.

5 – Agradecimentos

UFPB, CAPES.

6 - Bibliografia

ANP. Anuario Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018. Disponível em: http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuarioestatistico/anuario-estatistico-2018. Acesso em 04/09/2019.

ARAÚJO, R. O. Catalisador sólido ácido obtido a partir do resíduo do caroço do açaí: estudo de sua atividade na reaçao de esterificação, Manaus, 30p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, **2018**.

BARONI, E. G. Estudo cinético da pirólise do endocarpo do tucumã (*Astrocaryum aculeaum* G. MEYER) para obtenção de biocombustíveis, Campinas, 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2015**.

BROOKS, K. P.; SNOWDEN-SWAN, L. J.; JONES, S.B.; BUTCHER, M. G.; LEE, G. S. J.; ANDERSON, D. M.; FRYE, J. G.; HOLLADARY, J. E.; OWEN, J.; HARMON, L.; BURTON, F.; PALOU-RIERA, I.; PLAZA, J.; HANDLER, R.; SHONNARD, D. Low-carbon aviation fuel through the alchol to jet pathaway. *Biofuels for aviation: Feedstocks, Technology and Implementation*, **2016**, 109-150.

IBGE. Produção da extração vegetal e da silvicultura, **2017**, 32, 1-8. Disponível em: https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/media/com_mediaibge/arquivos/15f538e9095614fc3204f828b22fa714.pdf. Acesso em 27/08/2019.

MACIEL-SILVA, F. W.; MUSSATO, S. I.; FOSTER-CARNEIRO, T. Integration of subcritical water pretreatment and anaerobic digestion technologies for valorization of açaí processing industries residues. *Journal of Cleaner Production*, **2019**, 228, 1131-1142.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe Oleracea* Mart.). *Revista Brasileira de Fruticultura*, **2009**, 31, 4, 1150-1157.

MELIKOGLU, M. Modeling and forecasting the demand for jet fuel and bio-based jet fuel in Turkey till 2023. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **2017**, 19, 17-23.

NEULING, U.; KATSCHMITT, M. Conversion routes for production of biokerosene – status and assessment. *Biomass conversion and Biorefinery*, **2015**, 5, 4, 367-365.

OLIVEIRA, J. A. R. Investigação das etapas para o processo de produção de etanol de segunda geração a partir da biomassa do caroço de açaí (*Euterpe Oleracea)*, Campinas, 200p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campina, **2014**.

ROITMAN, T. Perspectivas e propostas de inserção de bioquerosene de aviação no transporte aéreo de passageiros no Brasil, Rio de Janeiro, 146p, Dissertação (Mestrado em Planejamento Estratégico) – Programa de Pós-Graduação

em Planejamento Estratéigico), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2018.**

SATO, M. K.; LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, J. S.; MAIA, C. M. B. F. Biochair from acao agroindustry: study of pyrolysis conditions. *Waste Management*, **2019**, 96, 158-167.

STAPLES, M. D.; MALINA, R.; SURESH, P.; HILEMAN, J.; BARRET, S. R. H. Aviation CO_2 emissions reductions from the use of alternative jer fuels. *Energy Policy*, **2018**, 114, 342-354.

Síntese de hidrocarbonetos renováveis a partir da polpa da Macaúba

Larissa Noemí Silva Freitas (ANP, lnoemi@anp.gov.br), Fabiana P. de Sousa (UFMG, fabisousa2009@gmail.com), Alessandra Rodrigues de Carvalho (UFMG, alessandrarc@hotmail.com), Vânya M. D. Pasa (UFMG, vanya@ufmg.br)

Palavras Chave: Macaúba, zeólitas, desoxigenação, hidrocarbonetos renováveis, aromáticos.

1 - Introdução

O desenvolvimento de processos que viabilizem técnica e economicamente a obtenção de hidrocarbonetos a partir de fontes alternativas e renováveis tem ganhado cada vez mais espaço em todo o mundo, especialmente por sua potencial substituição aos combustíveis derivados de petróleo.

Nesse contexto, a macaúba, palmácea de nome científico *Acrocomia aculeata*, destaca-se por poder produzir mais de 6 ton de óleo/ha (Pires et al., 2013), com composições distintas em função de sua origem: polpa ou amêndoa do coco. A polpa apresenta maior teor de óleo e tem menor valor agregado que a amêndoa, tornando-se mais atrativa para o mercado.

Para obtenção de hidrocarbonetos a partir das moléculas graxas dessa matriz, é necessário seu processamento para remoção de oxigênio, o que pode ser feito por rotas termoquímicas, como a hidrodesoxigenação, em geral com catálise heterogênea. Em alguns casos, etapas adicionais de síntese podem ser necessárias para ajuste de propriedades, o que demanda maior tempo e custo para o processo.

Uma importante classe de catalisadores ácidos são as zeólitas. Trata-se de aluminossilicatos cristalinos de fórmula geral $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$, em que M é um cátion de compensação, x e y são o número de tetraedros do tipo TO_4 por cela unitária, tal que T= Si ou Al (mais comuns) e w é o número de moléculas de água. Essas espécies podem ter diferentes características quanto a reatividade e seletividade de tamanho e forma a depender de sua composição química e organização. Exemplos de zeólitas são as do tipo beta (anéis de 12 membros) e as ZSM-5 (anéis de 10 membros), ambas bastante usadas em processos de hidrotratamento e hidroisomerização na forma de catalisadores bifuncionais.

Neste trabalho, investigaram-se três catalisadores zeolíticos, um do tipo beta e dois do tipo ZSM-5, sem metais e com variadas proporções sílica:alumina para obtenção de diferentes classes de hidrocarbonetos a partir do óleo hidrolisado da polpa da macaúba.

2 - Material e Métodos

Foram utilizadas três variedades de zeólitas concedidas pela empresa Zeolyst International, das quais duas eram do tipo ZSM-5 (Z50: razão molar SiO_2/Al_2O_3=50 e Z30: razão molar SiO_2/Al_2O_3=30) e uma do tipo beta (B25: razão molar SiO_2/Al_2O_3=25), com amônio como cátion de compensação.

O óleo da polpa da macaúba de acidez (38 ± 1) % m/m em ácido oleico foi obtido de uma cooperativa de extrativismo vegetal brasileira e foi submetido a hidrólise alcalina sendo, então, denominado de HP.

As reações de desoxigenação foram conduzidas em reator Parr, modelo 4348, com 10% m/m de cada zeólita, previamente calcinada (15 h, 550 °C), em relação a HP nas seguintes condições: 350 °C, 10 bar de H_2 e 700 rpm. Os produtos obtidos foram designados com o 'código do catalisador/ material graxo e tempo de reação (h)'.

Realizaram-se análises de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro com célula de diamante, resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans. Para quantificação de hidrocarbonetos nos produtos, construiu-se uma curva analítica considerando a intensidade da banda C=O de HP, baseado na EN 14078.

A composição dos produtos de desoxigenação foi determinada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) utilizando coluna Pona 100, com prévia sililação das amostras.

3 - Resultados e Discussão

Curva analítica

A equação da curva analítica obtida para quantificação do grau de desoxigenação foi: $A = 0{,}39187\ (\pm\ 0{,}00836) - 0{,}00367\ (\pm\ 1{,}13387 \times 10^{-4})\ HC$, $R^2 = 0{,}9924$, em que A = Intensidade da absorbância em unidades arbitrárias e HC = percentual de hidrocarbonetos.

Avaliação inicial da atividade dos catalisadores

Os produtos de 1 h de reação com o óleo hidrolisado da polpa da macaúba catalisada por B25, Z50 e Z30 foram analisados por FTIR. Os espectros e identificação de regiões de interesse são mostrados na Figura 1, junto ao espectro do material de partida, HP.

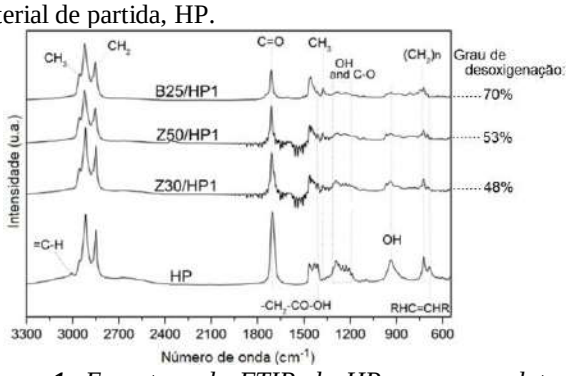


Figura 1. *Espectros de FTIR de HP e seus produtos de síntese catalisada por diferentes zeólitas.*

Pôde-se observar pronunciada diminuição no teor de oxigenados, evidenciados pelas bandas em 1712 cm^{-1}, 1300-1200 cm^{-1} e 930 cm^{-1}.

Estudo da cinética de desoxigenação catalítica

Realizou-se um estudo preliminar da cinética de desoxigenação de HP com B25, Z50 e Z30. O gráfico com os resultados é mostrado na Figura 2 e indica redução na taxa de desoxigenação com Z50 após a primeira hora de síntese, a qual permaneceu constante até 5 h. Já com Z30 a diminuição da taxa foi menos pronunciada, mas não houve desoxigenação adicional até 5 h. A menor atividade de Z30 após 3 h quando comparada à Z50 pode estar relacionada à maior acidez da primeira, o que, segundo Liang et al. (2014), favorece deposição de carbono na superfície. Com B25 a conversão inicial a hidrocarbonetos foi maior e sofreu posterior redução, similar ao observado no mesmo intervalo

com Z30. Com apenas 3 h de reação a desoxigenação com B25 já havia se completado.

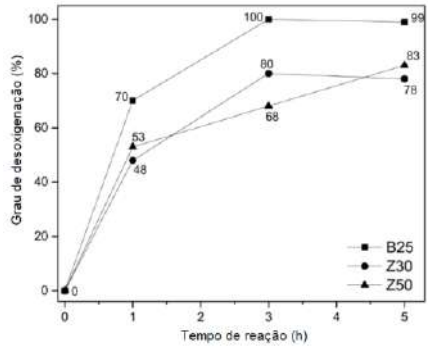


Figura 2. *Estudo preliminar da cinética de desoxigenação de HP catalisada pelas zeólitas B25, Z30 e Z50.*

Estudos de composição por GC-MS

Compararam-se as composições de produtos de reações de HP com os catalisadores B25, Z30 e Z50, sem catalisador (Aus/HP3) e com tempos diferentes de síntese, utilizando GC-MS. Os resultados são mostrados na Figura 3 com percentuais de cada classe de hidrocarbonetos em relação aos hidrocarbonetos totais do produto.

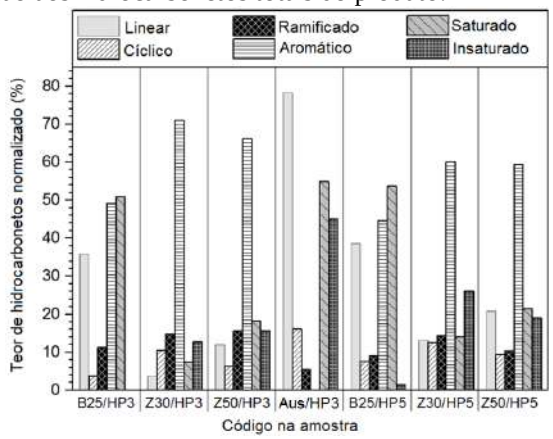


Figura 3*. Percentuais relativos de diferentes classes de hidrocarbonetos em produtos de reações com HP catalisadas por zeólitas e na ausência de catalisador.*

Houve um aumento no teor de hidrocarbonetos lineares, cíclicos e saturados em todos os produtos catalisados analisados, e uma redução de aromáticos à medida que aumentou o tempo de reação de 3 para 5 h. É possível que parte dos hidrocarbonetos lineares presentes nas reações de 3 h tenha sofrido ciclização quando a síntese ocorreu por maior tempo. Segundo a proposta de Kim et al. (2014), o processo de formação de moléculas cíclicas ocorre mediante prévia desidrogenação de cadeia carbônica linear. O H_2 liberado nesta etapa pode ter sido incorporado em insaturações, justificando a redução de hidrocarbonetos insaturados. Outra possibilidade é que tenha ocorrido cisão nas posições de dupla ligação, gerando moléculas saturadas de menor massa molar que a precursora.

O Abs/HP3 foi o produto que apresentou maior teor relativo de hidrocarbonetos lineares e de insaturados dentre todos os analisados, e maior percentual de cíclicos em relação aos demais produtos de 3 h de reação. No entanto, ressalta-se que os percentuais expressos nessa figura são normalizados, ou seja, expressam a quantidade de cada grupo em relação ao total de hidrocarbonetos detectados. No caso de Abs/HP3, ocorreu apenas 28% de desoxigenação. A normalização visa condicionar uma comparação mais eficiente dos componentes de interesse dos produtos, simulando sua purificação para separação de oxigenados remanescentes, como seria o interesse da indústria de combustíveis drop-in.

Nesse mercado, compostos insaturados são indesejáveis porque acarretam maior instabilidade oxidativa. Teor mínimo de hidrocarbonetos insaturados em relação aos hidrocarbonetos totais foi detectado com o uso de B25, independentemente do tempo de reação. Com esse mesmo catalisador obteve-se máximo percentual relativo de hidrocarbonetos lineares em relação aos demais produtos de reação catalisada.

Hidrocarbonetos aromáticos só não foram detectados em Abs/HP3 e foram bastante expressivos principalmente nos produtos de 3 h. Comparando a composição das amostras obtidas com Z30 e Z50, verificou-se que a maior acidez favoreceu a formação de hidrocarbonetos cíclicos com 3 ou 5 h de reação e aromáticos com 3 h. No último caso, após 5 h os teores se igualaram com Z30 e Z50.

Compostos ramificados são também interessantes para o mercado de combustíveis considerando sua menor temperatura de solidificação que os análogos lineares. Eles foram detectados em teores significativos em apenas uma etapa de reação usando zeólitas, principalmente a ZSM-5.

4 – Conclusões

Foi possível obter produtos de desoxigenação, isomerização e craqueamento com apenas um catalisador, sem a necessidade de dopagens e em apenas uma etapa de reação. Além disso, evidenciou-se o potencial de uso do óleo da polpa da macaúba, ainda pouco explorado, mesmo em estágio avançado de degradação (alta acidez).

A β-zeólita mostrou-se mais eficiente que as ZSM-5 para desoxigenação de HP, chegando à remoção completa de oxigênio em apenas 3 h de reação. No entanto, boas conversões também foram obtidas com Z30 e Z50.

Variadas classes de hidrocarboentos foram formadas, de modo que a composição desejada pode direcionar a escolha do catalisador. Predominaram de hidrocarbonetos lineares usando a β-zeólita e maior teor de aromáticos nas reações com ZSM-5. Percentuais significativos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos também estavam presentes nos produtos.

5 – Agradecimentos

LEC, UFMG, Zeolyst International e ANP.

6 - Bibliografia

PIRES, T.P.; SOUZA, E. S.; KUKI, K.N.; MOTOIKE, S. Y. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Ind Crops Prod* **2013**; 44, 200-10.

LIANG, K-C.; YE, F-M., LEE, H-M., TZENG, C-C. Zeolite catalyst for converting oxigen-containing compound into hydrocarbon. *United States Patent Application Publication*. Pub. N°.: US 2014/0120034 A1. **2013, 2014**.

KIM, S.K.; HAN, J.Y.; LEE, H-S.; YUM, T.; KIM, Y.; KIM, J. Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. *Appl Energ* **2014**; 116, 199-205.

Microalgas como matéria prima para a produção de compostos lipídicos precursores de combustíveis verdes

Mailena Silva Dourado (UFBA, mailenadsilva@gmail.com), Camila Andrade (UFBA, andrade.eng.amb@gmail.com), Caroline Calado (UFBA, carolinescalado@gmail.com), Roger Fréty (UFBA, rfrety@ufba.br), Emerson Andrade Sales (UFBA, andradesales.emerson@gmail.com)

Palavras Chave: *Microalgas, matéria prima, caracterização, diesel verde.*

1 - Introdução

As microalgas compreendem um grupo abrangente de organismos fotossintetizantes pertencentes ao reino protista. São seres uni ou pluricelulares, capazes de habitar meios aquáticos, dulcícolas ou marinhos, ou meios terrestres (bentônicas) (Mercer e Armenta, 2011). Fisiologicamente elas podem ser procarióticas ou eucarióticas, variando em tamanho e morfologia e são compostas basicamente por proteínas, carboidratos, vitaminas e lipídios (Yen *et al.*, 2013). Esses microrganismos necessitam de um local adequado, nutrientes inorgânicos, e uma fonte de carbono para um crescimento adequado, conforme expõem Safi *et al.* (2014).

As aplicações biotecnológicas e industriais das microalgas são variadas, podendo ser utilizadas na alimentação animal, na indústria farmacêutica e cosmética, no tratamento de águas residuais, na fixação de CO_2 e na produção de biocombustíveis. (Mubarak, Shaija e Suchithra, 2015). As microalgas podem prover diferentes tipos de biocombustíveis, dentre eles estão o biodiesel e os hidrocarbonetos verdes, derivados dos óleos extraídos da biomassa (Chisti, 2008).

O objetivo desse estudo foi caracterizar a biomassa de três espécies de microalgas, *Nannochloropsis occulata (Nc)*, *Halamphora coffeaeformis (Hc)* e *Chlorella vulgaris (Cv)* em termos de sua composição elementar e análise termogravimétrica, bem como avaliar e comparar suas produtividades em biomassa e lipídeos, de modo a identificar o potencial para a produção de diesel verde.

2 - Material e Métodos

As espécies foram cultivadas no Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia – EPUFBA. Para as espécies *(Nc)* e *(Hc)* foi utilizado o Meio de cultivo Conway, e para a cepa de *(Cv)*, foi utilizado o meio Bold Basal Medium – BBM. Os cultivos foram feitos em recipientes com capacidade de 10L.

Produtividade em Biomassa

Uma alíquota de 10 mL foi colhida no primeiro e no último dia de cultivo. A produtividade foi mensurada mediante filtração e posterior pesagem do filtro seco em estufa (60°C por 24 horas), aplicando a Equação1, recomendada por Griffiths e Harrison (2009):

$$Px = \frac{X_f - X_i}{t_f - t_i}$$

Equação 1

Onde: Px = produtividade da biomassa (mg L.dia); X_f = massa da biomassa seca final (mg L); X_i = massa da biomassa seca inicial (mg L); t_f = primeiro dia de cultivo; t_i = último dia de cultivo.

Colheita da Biomassa de Microalgas

Após o cultivo, foi realizada a colheita da biomassa das três espécies, por centrifugação durante 10 minutos a 3200 rotações por minuto (RPM).

Extração de Lipídeos

Inicialmente a biomassa colhida foi seca em placas de Petri e 200 mg dessa biomassa foi macerada. Foram adicionados 300 µL de n-Hexano à biomassa, e essa foi novamente macerada, junto com o solvente. Logo após, 700 µL desse solvente foram acrescentados e essa mistura foi agitada em vórtex por dois minutos e centrifugada a 4400 RPM por três minutos. 90% do sobrenadante, contendo solvente e óleo, formado mediante a separação da biomassa, foram retirados e dispostos em tubos de reação para a evaporação do solvente. Esse procedimento é uma adaptação da metodologia de Bligh e Dyer (1959).

Análise Imediata

Foi empregado o método E1131-08 (ASTM, 2008).

Análise Elementar

O método utilizado para essa análise foi o ASTM D 5291 -11 (ASTM, 2011), o qual possibilita a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio em produtos de petróleo e lubrificantes. O ensaio usou 1,1 ± 0,1 mg de biomassa seca, pesada em microbalança acoplada ao aparelho, foi aplicado o método de Pregl-Dumas. A quantidade de oxigênio foi estimada por diferença, uma vez conhecidos os teores de C, H, N e cinzas.

3 - Resultados e Discussão

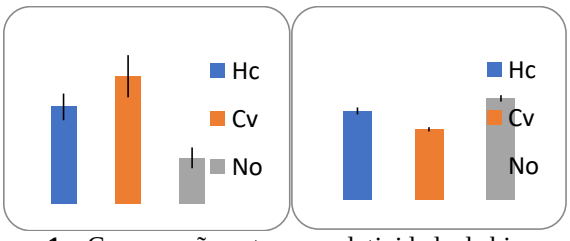


Figura 1 – Comparação entre a produtividade de biomassa e o teor de lipídeos das três espécies estudadas

A Figura 1 mostra que as espécies *Hc* e *Cv*, estatisticamente, obtiveram a mesma produtividade de biomassa levando em consideração os 30 dias de cultivo. A *Nc* exibiu um rendimento menos expressivo, provavelmente por conta do seu menor tamanho quando comparado com as demais espécies, o que interfere no peso seco.

Com relação ao teor de lipídeos, as espécies *Nc e Hc* foram as que manifestaram o maior conteúdo, com destaque para a *Nc*, a qual apresentou um percentual de 6,2±0,2% de conteúdo lipídico em sua biomassa seca,

enquanto que a *Cv* apresentou o teor de lipídeos menos relevante.

Liau *et al*. (2010) utilizaram a espécie *Nannochloropsis occulata* e obtiveram 5,79% e 9% de rendimento lipídico empregando o n-Hexano e diclorometano, respectivamente, como solventes na extração.

Os resultados das análises imediata e elementar das três espécies estão apresentados na Figura 2.

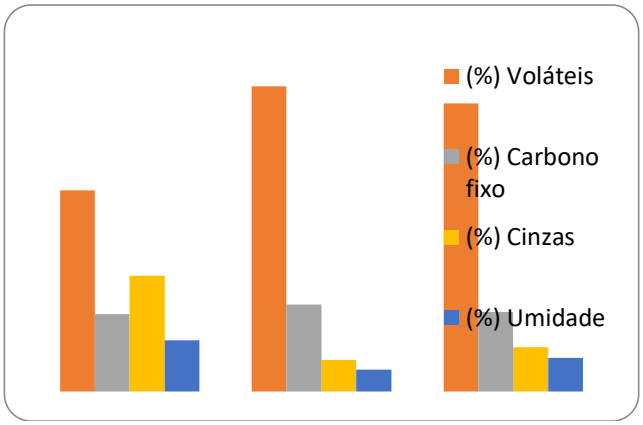


Figura 2 - Análises Imediatas das três espécies de microalgas.

Na Figura 2, observa-se que a amostra com maior percentual de umidade e cinzas foi a *Hc*, sendo que o último pode ser justificado devido a adição de metassilicato nonaidratado de sódio no processo de cultivo.

As espécies *Cv* e *Nc* tiveram resultados semelhantes aos apresentados por Chagas *et al*. (2016).

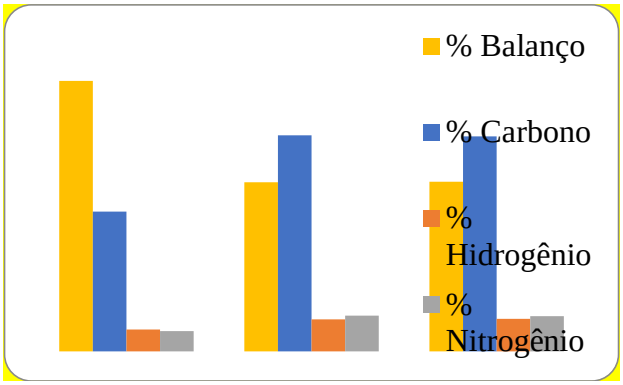


Figura 3 – Caracterização elementar das três espécies de microalgas

Os resultados do teor de carbono fixo, hidrogênio e volateis de *Cv e Nc* são comparaveis e sugerem que cada uma dessas microalgas tem um potencial para produzir uma quantidade semelhante de energia.

Os resultados deste estudo mostram que as microalgas *Cv* e *Nc* contêm maior teor de carbono comparadas com a *Hc*. Assim, essas espécies, possivelmente, são mais eficientes para a produção de biocombustíveis, em termos de conteúdo energético, visto que é de conhecimento difundido que o carbono é o elemento desejável na biomassa quando o objetivo é a produção de biocombustíveis. Contudo, o baixo teor de nitrogênio encontrado na espécie *Hc* é altamente desejável para a produção de biocombustíveis limpos.

Foi realizado o balanço da diferença dos três elementos (CHN), e esse representa o teor de cinzas, outros elementos e o teor de oxigênio.

Chagas *et al.* (2016) e Zainan *et al.* (2018) descreveram resultados correlatos aos apresentados com as microalgas *Nc* e *Cv*, respectivamente, nesse estudo. A *Hc* é pouco reportada na literatura, sendo visto apenas seu potencial para a produção de biodiesel, conforme expõem Lira *et al.* (2012).

4 – Conclusões

Comparando-se as três espécies de microalgas desse estudo, foi verificado que a *Cv* e a *Hc* foram as que apresentaram maior produtividade em biomassa seca, contudo, com relação ao conteúdo lipídico, a *Nc* foi a espécie que mostrou maior relevância. Tendo em vista o percentual em lipídeos e a análise elementar, é possível afirmar que dentre as três espécies estudadas, a que possui maior potencial para a produção de diesel verde é a *Nc*, uma vez que essa exibiu elevado percentual de carbono em sua biomassa.

5 – Agradecimentos

Agradecemos a Capes e ao MCTI pelo apoio financeiro ao grupo de pesquisa do LABEC, EPUFBA, Salvador, Bahia.

6 - Bibliografia

ASTM. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry ASTM International, **2008**.

ASTM. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry ASTM International, **2011**.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. v. 37, n. 8, p. 911–917, **1959**.

CHAGAS, B. M. E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; MELO, M. A.F.; ATAÍDE, C.H. Catalytic pyrolysis-GC/MS of Spirulina: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. Fuel, v. 179, p. 124–134, **2016**.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. Trends in Biotechnology, v. 26, n. 3, p. 126–131, **2008**.

CONVERTI, A.; CASAZZ,A.A.; ORTIZ, E.Y.; PEREGO, P.; BORGHI, M.D. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of Nannochloropsis oculata and Chlorella vulgaris for biodiesel production. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 48, n. 6, p. 1146–1151, **2009**.

GRIFFITHS, M. J.; HARRISON, S. T. L. Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production. Journal of Applied Phycology, v. 21, n. 5, p. 493–507, **2009**.

LIAU, B-C.; SHEN, C-T.; LIANG, F-P.; HONG, S-E.; HSU, S-L.; JONG,T-T.; CHANG, C-M. J. Supercritical fluids extraction and anti-solvent purification of carotenoids from microalgae and associated bioactivity. Journal of Supercritical Fluids, v. 55, n. 1, p. 169–175, **2010**.

LIRA, R. DE A.; MARTINS, M. A.; MACHADO, M. FONSECA; CORRÊDO, L. DE P.; MATOS, A. DE M. As

microalgas como alternativa à produção de biocombustíveis. Reveng, v. 50, n. 2, p. 171–173, **2012**.

MERCER, P.; ARMENTA, R. E. Developments in oil extraction from microalgae. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 113, n. 5, p. 539–547, **2011**.

MUBARAK, M.; SHAIJA, A.; SUCHITHRA, T. V. A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production. Algal Research, v. 7, p. 117–123, **2015**.

SAFI, C.; ZEBIB, B.; MERAH, O; PONTALIER, P-Y.; GARCIA, C-V. Morphology, composition, production, processing and applications of Chlorella vulgaris: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 35, p. 265–278, **2014**.

YEN, H-W.;HU, C.; CHEN, C-Y.; HO, S-H.; LEE, D-J.; CHANG, J-S. Microalgae-based biorefinery - From biofuels to natural products. Bioresource Technology, v. 135, p. 166–174, **2013**.

ZAINAN, N. H.; SRIVATSA, S.C.; LI, F.; BHATTACHARYA, S. Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae Chlorella vulgaris. Fuel, v. 223, n. March 2017, p. 12–19, **2018**.

Pirólise da microalga *Nannochloropsis oculata* para a produção de diesel verde

Mailena Silva Dourado (UFBA, mailenadsilva@gmail.com), Noyala Souza Cerqueira Fonseca (noyala_nscf@hotmail.com Beatrice Mascarenhas (UFBA, beatricemascarenhas@gmail.com), Roger Fréty (UFBA, ro_fre@hotmail.fr) Emerson Andrade Sales (UFBA, andradesales.emerson@gmail.com)

Palavras Chave: *Microalga., Nannochloropsis oculata, Pirólise, diesel verde*

1 - Introdução

A pirólise das microalgas podem ser consideradas como método alternativo de produção de combustíveis renováveis. Segundo Du e colaboradores (2011) os compostos oleosos sintetizados pelas microalgas podem ser decompostos e gerar hidrocarbonetos altamente desoxigenados semelhantes aos presentes nos combustíveis de origem fósseis. A pirólise pode, entretanto ser conduzida na ausência ou em presença de catalisadores, capazes de alterar os mecanismos reacionais e assim a qualidade dos produtos finais.

Zainan e colaboradores (2018), investigaram a produção e a qualidade do bio-óleo produzido a partir de pirólise catalítica e não catalítica da microalga *Chlorella vulgaris* usando níquel suportado em HZSM-5 e alumina. Os resultados mostraram que a pirólise catalítica usando HZSM-5 como suporte de Ni produziu compostos com alto teor de hidrocarbonetos incluindo aromáticos. O biocombustível gerado foi menos oxigenado e menos ácido comparado com a pirólise não catalítica.

Chagas e colaboradores (2016) estudaram a pirólise catalítica e não catalítica da espécie spirulina usando HZSM-5 numa temperatura de 450ºC para a produção de biocombustíveis e mostraram que essa biomassa tem um grande potencial para a produção de hidrocarbonetos. Mostraram ainda que melhorando as propriedades do catalisador, a conversão pode ser otimizada. O estudo demostrou também que é possível obter maiores rendimentos de determinadas categorias de produtos químicos (por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, nitrogenados e aromáticos) através da manipulação das propriedades e cargas dos catalisadores.

Desta forma, o objetivo desse estudo foi pirolisar a fração lipídica da microalga *Nannochloropsis occulata*, representada como *No* neste trabalho, na ausência ou na presença de catalisador, usando neste último caso um óxido de nióbio (Nb_2O_5-700°C). A pirólise foi realizada na temperatura de 600ºC e foram avaliados os compostos gerados de modo a verificar o potencial da *No* para a produção de diesel verde.

2 - Material e Métodos

Cultivo da espécie

A *No* foi cultivada no Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia – EPUFBA. Foi utilizado o meio Bold Basal Medium – BBM, em recipiente com capacidade de 10L.

Preparação dos extratos

Após colheita e secagem, a *No* foi macerada em presença de n-hexano e o extrato foi isolado, conforme descrito por Fonseca (2019). O extrato, essencialmente composto de ácidos graxos, foi colocado numa panela de aço passivado (Frontier), e eventualmente recoberto por uma camada de catalisador.

Preparo e Caracterização do Catalisador

O Nb_2O_5 foi obtido por calcinação a 700°C, ao ar, por 2 h, do ácido nióbico (HY-340) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Ele foi caracterizado por DRX, TPD de NH_3, e por adsorção de nitrogênio (método BET).

Pirólise Rápida

As reações de pirólise ocorreram no micropirolisador Multi-Shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030D, da Frontier Laboratories LTDA, conectado ao cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas GC-MS 5799A, da marca Agilent. O método analítico usado foi descrito por Fonseca *et al*, 2018.

Nos experimentos 3 µL do extrato foram pirolisados. As pirólises foram realizadas na temperatura de 600ºC, por 30s. No experimento utilizando catalisador, foi pesado uma quantidade de 3 mg do Nb_2O_5-700°C e adicionado em camada sobre o extrato. Para a análise dos produtos obtidos, apenas os picos com área maior que 0,5% da área total foram considerados. Os mesmos foram identificados com o auxílio do Banco de Dados NIST, e somente foram reportados os produtos cuja probabilidade da identificação foi igual ou superior a 80%. A Figura 1 mostra o esquema do micropirolisador usado.

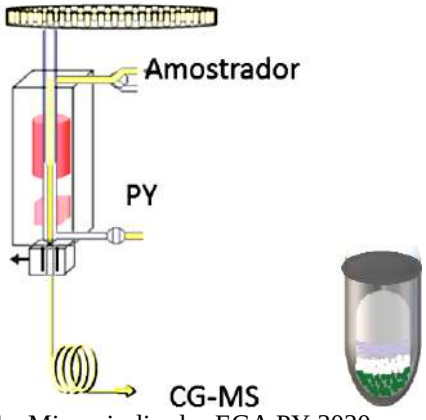


Figura 1 - Micropirolisador EGA PY 3030 e panelinha porte-amostra

3 - Resultados e Discussão

O Nb_2O_5 obtido está predominantemente na fase T (PDF 01-071-0336), possui baixa área específica 4,4 m^2/g e acidez insignificante,de acordo Raba *et al* (2016).

A Figura 2 mostra a titulo de exemplo o pirograma obtido na pirólise catalítica, assim como a faixa dos compostos C13-C20, geralmente incluida no Diesel de petróleo.

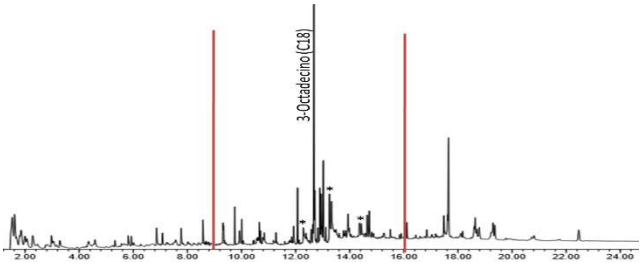


Figura 2: Pirólise catalítica da *No* com Nb_2O_5-700°C na temperatura de 600°C. *: ácidos C14, C16 e C18

A Figura 3 resume os resultados obtidos para as pirólises em termos de produtos desoxigenados (hidrocarbonetos), oxigenados, nitrogenados, não identificados e ácidos graxos, considerando que o teor de ácidos graxos permite ter uma ideia do grau de conversão global dos extratos. Lembra-se que os oxigenados totais incluem os ácidos. A conversão do extrato foi multiplicada por um fator 4, quando o catalisador foi usado. Neste caso a produção de hidrocarbonetos na faixa C13 – C20 foi multiplicada por um fator próximo de 3. Entretanto, a presença do catalisador aumentou a produção de compostos nitrogenados e não identificados, sugerindo que o catalisador usado ainda precisa de melhorias para ser usado em escala maior.

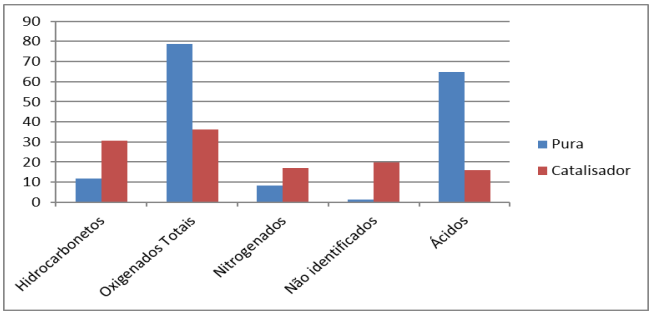


Figura 3: Comparação das famílias de produtos obtidos nas pirólises não catalítica e catalítica.

Os dados da Figura 4 mostram que hidrocarbonetos C18 são majoritários nos produtos tanto da pirólise não catalítica como o da pirolise catalítica, a repartição global sendo diferente do perfil conhecido para o Diesel de petróleo. O resultado sugere, entretanto, que as frações C13-C20 obtidas neste trabalho podem ser consideradas como uma fração de "drop in" bio-combustível.

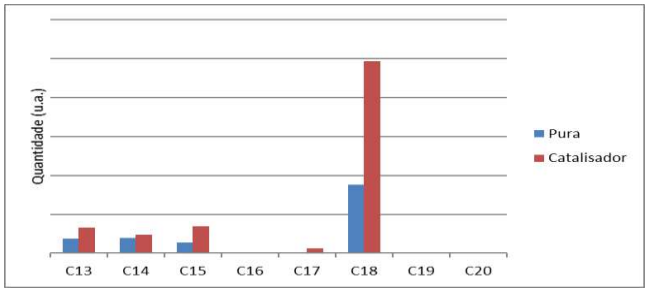


Figura 4: Repartição das moléculas de hidrocarbonetos em termos de comprimento de cadeia.

4 – Conclusões

Observou–se na pirólise utilizando o Nb_2O_5-700°C a desoxigenção dos ácidos trasformando-os em hidrocarbonetos verdes na faixa do diesel. Essa transformação, entretanto não foi totalmente eficiente, devido à baixa área do catalisador e a sua acidez limitada. A modificação do catalisador está sendo estudada no intuito de melhorar suas propriedades podendo assim promover uma maior conversão e seletividade.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes, CNPQ e ao MCTI pelo apoio financeiro ao grupo de pesquisa do Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), assim como à Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, e à empresa CBMM.

6 - Bibliografia

CHAGAS, B. M. E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; MELO, M. A.F.; ATAÍDE, C.H. Catalytic pyrolysis-GC/MS of Spirulina: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. Fuel, v. 179, p. 124–134, **2016**.

DU, Z.; Li, YECONG.; WANG, X.;WAN, Y.;CHEN, Q.; LIN, X.; LIU, Y.; CHEN, P.; RUAN, R. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. Bioresource Technology, v. 102, n. 7, p. 4890–4896, **2011**.

FONSECA, N. C.S.; DOURADO, M.S SALES, E.A., FRÉTY, R. Catalytic pyrolysis of myristic acid: impact of catalyst nature on ketones formation. Biomass and Bioenergy Conference - BBC Brazil **2018.**

FONSECA, N.S.C. Obtenção de bioquerosene por pirólise rápida catalítica de biomassa de microalga. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, **2019**.

RABA, A.M.; RUÍZ, J-B.; JOIA, M.R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. Materials Research, vol. 19, no. 6, pp. 1381–1387, **2016**.

ZAINAN, N. H.; SRIVATSA, S.C.; LI, F.; BHATTACHARYA, S. Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae Chlorella vulgaris. Fuel, v. 223, n. March 2017, p. 12–19, **2018**.

Variações das propriedades físico-químicas de amostras B5, B10, B15 e B20 (diesel S10 e biodiesel de soja) em função da temperatura, umidade e tempo de estocagem

Bruna Elói do Amaral (bruna-ea@hotmail.com), Daniel Bastos Rezende (LEC, bastos_rezende@hotmail.com), Vânya Márcia Duarte Pasa (UFMG, vmdpasa@terra.com.br)

Palavras Chave: *Degradação do biodiesel, armazenamento, envelhecimento natural.*

1 - Introdução

O biodiesel tem se destacado no mercado como uma fonte alternativa de energia, sendo utilizado como substituto parcial do óleo diesel. Contudo, sua estabilidade é um aspecto desafiador ao se tratar da manutenção da qualidade do produto comercializado.

Em decorrência de sua estrutura molecular, o biodiesel é mais suscetível à degradação por oxidação, térmica e microbiológica quando comparado ao óleo diesel. Além disso, possui um caráter mais higroscópico, o que promove a retenção de água na solução, acentuando a degradação do produto por diferentes mecanismos.

No Brasil, após a obrigatoriedade da adição do biodiesel ao diesel, problemas como a formação de borras e acúmulo de água nos tanques, causando entupimento de bicos injetores, demandando trocas precoces de filtros de motores têm sido intensificados a medida que os teores de biodiesel crescem. Além disso, observa-se a necessidade de manutenções em períodos mais curtos, quando comparadas às manutenções nos motores antes da adição do biocombustível, aumentando custos no setor de transportes (PINHO, et al., 2016). Tais fatores ainda são acentuados dependendo da presença de intermediários como os glicerídeos, do tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel e das condições de armazenamento e transporte, que são variáveis ao longo do território brasileiro, dificultando a padronização do produto.

Este trabalho objetiva avaliar a estabilidade de blendas produzidas em laboratório com amostras de diesel S10 e biodiesel de soja, provenientes do mercado brasileiro, em diferentes proporções (B5, B10, B15 e B20) e em diferentes condições de umidade e temperatura de armazenamento.

2 - Material e Métodos

Amostras de diesel do tipo B foram produzidas em laboratório nas proporções de 5, 10, 15 e 20% v/v de biodiesel em diesel S10 (B5, B10, B15 e B20), a partir de combustíveis provenientes de uma usina de processamento e de uma distribuidora atuantes no mercado brasileiro.

O óleo diesel A S10 estava de acordo com os padrões de conformidade estabelecidos pela ANP. Em contrapartida, o biodiesel B100, produzido com material graxo 100% de óleo de soja via rota metílica, não continha aditivos e apresentava teor de água de 232 mg kg^{-1}, superior determinado na legislação (200 mg kg^{-1}), de acordo com o certificado de ensaios disponibilizado pelo produtor.

As soluções obtidas foram colocadas em frascos âmbar de polietileno, os quais tiveram sua estrutura adaptada por meio de orifícios que permitissem o contato das amostras com o ambiente ao qual elas foram inseridas.

Os frascos foram colocados em sistemas de armazenamento fechados, constituídos de dois reservatórios poliméricas (1 m^3) que simulavam, respectivamente, o armazenamento dos combustíveis na região de Belo Horizonte – MG (sistema 1) e na região amazônica (sistema 2), onde a umidade relativa do ar é mais elevada. O aumento da umidade no segundo sistema se deu pela manutenção de uma lâmina de água no fundo sobre a qual as amostras estavam colocadas. Ambos os recipientes tiveram sua temperatura e umidade monitorados diariamente por meio de termohigrômetros.

Os sistemas com os combustíveis ficaram expostos a condições ambientais naturais por um período de seis meses, no telhado do laboratório. No tempo inicial (t_0) e, posteriormente, a cada 30 dias (t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6), foram realizadas análises para verificação de parâmetros de qualidade, tendo como base as metodologias e os índices de conformidade determinados pela legislação, conforme resoluções ANP nº 50/2013 para diesel A, ANP nº 45/ 2014 para biodiesel puro e ANP nº 30 de 2016 para misturas BX até B30 (ANP, 2013, 2014a, 2016).

Os parâmetros analisados foram: estabilidade oxidativa, aspecto e cor, teor de água, índice de acidez e contaminação total. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais.

3 - Resultados e Discussão

Na avaliação inicial dos combustíveis puros, feita em nosso laboratório, o biodiesel apresentou fora da especificação em todos os parâmetros escolhidos para estudo, indicando degradação no processo de envio e estocagem inicial do biocombustível. O diesel se manteve nos padrões de conformidade, como declarado no seu certificado de ensaios emitido pelo fabricante.

Logo após a produção das blendas (t_0), foi observada não conformidade apenas no parâmetro relacionado à estabilidade oxidativa, com período de indução para todas as amostras bem abaixo das 20 h, estabelecidas pela legislação à época da realização do estudo. Contudo, na atual definição (Resolução ANP nº 739/2018), não há um limite especificado para estabilidade à oxidação, então todos os BX estariam conformes.

Ao longo dos seis meses de observação, houve uma tendência de diminuição do período de indução do BX, chegando a valores próximos à 0 h para B15 e B20, a partir do quinto mês de envelhecimento.

Na análise visual de aspecto e cor, foi observada presença de material particulado a partir do segundo mês de envelhecimento nas amostras B15 e B20 do sistema 2. Água livre também foi constatada nas amostras com 20% de biodiesel a partir do tempo t_5. Destaca-se também que houve um clareamento no tom amarelado durante o envelhecimento natural, sendo bastante evidente na blenda B20. Essa alteração está diretamente associada à diminuição da quantidade de carotenoides, devido à oxidação. Estes são

responsáveis pela coloração no óleo de soja e atuam como antioxidantes (SILVA et al., 2010).

Além disso, observou-se a formação de um filme de viscosidade elevada no fundo dos recipientes contendo a blenda B20 para ambos os sistemas com baixa (S1) e alta (S2) umidade. Esses podem ser decorrentes da formação de compostos de alta massa molar via polimerização nas duplas ligações (ØSTERSTRØM et al., 2016) ou de polimerização do glicerol livre ou devido à degradação microbiológica (SCHLEICHER et al., 2009).

Em relação ao teor de água, notou-se uma correlação direta entre a umidade do ambiente de exposição e o teor de água das blendas. Isso demonstra que há uma dependência entre a qualidade do combustível e a umidade do ambiente, o que pode ser crítico em locais como a região amazônica. Os resultados ainda demonstram que a tendência de elevação do teor de água aumenta à medida em que se aumenta o teor de biodiesel, durante todo período experimental. Nesse sentido, observou-se que a blenda B20 do sistema 2 ultrapassou o limite estabelecido pela legislação, que é de 200 mg kg^{-1} nos meses onde houve um aumento da umidade relativa do ar (meses 2 e 5).

Houve um comportamento atípico, para amostra de B20 do sistema 1 a partir do quinto mês, no qual observou-se um aumento significativo no teor de água na amostra. Esse comportamento demonstra que o combustível, provavelmente, atingiu fase de propagação da oxidação, na qual observa-se a formação de moléculas de água. A reação ocorre pela degradação das moléculas de hidroperóxido (ROOH) com liberação dos radicais OH, os quais reagem com a cadeia de éster (RH), liberando a molécula de água (CZARNOCKA; ODZIEMKOWSKA; INDUSTRY, 2015). Além disso, o aumento no teor de água pode ser gerado pelo desenvolvimento de microrganismos (PINHO et al., 2016; YEMASHOVA et al., 2007).

O índice de acidez também apresentou um aumento proporcional à quantidade de biodiesel presente nas blendas. Durante o envelhecimento, as amostras alocadas no sistema 2, apresentaram maiores valores que aquelas armazenadas no sistema 1, na maior parte do tempo. Tais fatos demonstram que há uma correlação direta entre a umidade do ambiente e acidez das amostras, o que é esperado uma vez que a presença de água desencadeia reações de hidrólise, com consequente liberação de ácidos graxos livres (KNOTHE; RAZON, 2017). Para as amostras de B20, os combustíveis tiveram um aumento considerável de acidez no quinto e no sexto mês, superando o limite de 0,3 mg KOH g^{-1}. Esse comportamento coincide com o tempo no qual o período de indução das amostras atingiu valores bem próximos a zero. Isso confirma o início do processo de propagação da degradação por oxidação, no qual há uma elevação da acidez devido à liberação de radicais livres (LEUNG; KOO; GUO, 2006). Além disso, no mesmo período foi observado o aumento no teor de água da amostra de B20 do sistema 1, acentuando a elevação da acidez pelo processo de hidrólise. Também foram essas amostras que apresentaram a formação do filme viscoso, o que precisa ser melhor estudado.

O ensaio de contaminação total foi realizado em todas as amostras reprovadas na análise visual do aspecto e estas apresentaram valores acima do limite estabelecido na legislação (24 mg kg^{-1}). Todas as blendas reprovadas no aspecto eram do sistema 2 e, portanto, a presença de água teve interferência crucial na contaminação total e aspecto.

4 – Conclusões

A mistura do biodiesel ao diesel S10 pode mascarar as não conformidades do B100, tornando a blenda conforme à comercialização nos meses iniciais, mas podem gerar problemas ao consumidor final.

Blendas com maiores teores de biodiesel (15 e 20%) apresentaram mais não conformidades, e seu uso requer uma avaliação criteriosa em relação à qualidade.

As características climáticas, principalmente a umidade relativa do ar, atuam efetivamente na qualidade do combustível, com destaque para estabilidade à oxidação, índice de acidez e teor de água. Portanto, as condições de transporte e armazenamento são cruciais para garantia da qualidade de um BX de acordo com os padrões exigidos.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao LEC/UFMG, CAPES e Minaspetro pelo financiamento deste estudo.

6 - Bibliografia

ANP. Resolução nº 30, de 23 de junho de 2016. Disponível em:<http://www.lex.com.br/legis_27160107_RESOLUCAO_N_30_DE_23_DE_JUNHO_DE_2016>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014. Disponível em:<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução ANP no 50 de 23 de dezembro de 2013. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>. Acesso em: 11 set. 2019.

ANP. Resolução nº 739, de 02 de agosto de 2018. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path= legislacao-anp/resol-anp/2018/agosto&item=ranp-739-2018>. Acesso em: 11 set. 2019.

CZARNOCKA, J.; ODZIEMKOWSKA, M.; INDUSTRY, A. Diesel fuel degradation during storage process. *Chemik*, **2015**, 69, 11, 771–776.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2017**, 58, 36–59.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, **2006**, 97, 2, 250–256.

ØSTERSTRØM, F. F. et al. Oxidation stability of rapeseed biodiesel/petroleum diesel blends. *Energy and Fuels*, **2016**, 30, 1, 344–351.

PINHO, D. M. M. et al. Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. In: SUAREZ, P. A. Z.; PINHO, D. M. M. (Org.) Armazenagem e Uso de Biodiesel: Problemas Associados e Formas de Controle. Brasília: CDT, **2016**. 11–26.

SCHLEICHER, T. et al. Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures. *Bioresource Technology*, **2009**, 100, 2, 724–730.

SILVA, M. L. C. et al. Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products. *Semina: Ciências Agrárias*, **2010**, 31, 3, 669–681.

YEMASHOVA, N. A. et al. Biodeterioration of crude oil and oil derived products: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **2007**, 6, 4, 315–337.

Matérias-primas



Crescimento e desenvolvimento de genótipos de macaúba cultivados nos tabuleiros Litorâneos do Piauí

Humberto Umbelino de Sousa (Embrapa Meio-Norte, humberto.sousa@embrapa.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, *bruno.laviola@embrapa.br*), Francisco José de Seixas Santos (Embrapa Meio-Norte, francisco.seixas@embrapa.br), Alexandre Nunes Cardoso (Embrapa Agroenergia, a*lexandre.cardoso@embrapa.br*), Simone Palma Favaro (Embrapa Agroenergia, simone.favaro*@embrapa.br*)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata; avaliação de germoplasmas; macaubeira. Biodiesel.*

1 - Introdução

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart.) se destaca dentre as palmeiras pela sua alta capacidade produtiva em óleo, sendo superada apenas pelo dendezeiro (Manfio et al., 2011). No Brasil, a macaúba ocorre espontaneamente e possui ampla variabilidade genética pelas variedades sclerocarpa, intumescens e totai, as quais ocorrem em ambientes diversos dentro do território Nacional. Segundo Manfio et al. (2011) a variedade sclerocarpa tem ocorrência mais expressiva nos estados de Minas Gerais, enquanto a variedade totai tem ocorrência prevalecente nos estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul, ao passo que a variedade intumescens ocorre predominantemente nos estados das regiões Norte e Nordeste do Brasil. As finalidades destas variedades variam de acordo com sua características predominantes de utilização. A variedade sclerocarpa é a que possui maior teor de óleo na polpa, e assim, vem sendo preferida para uso como fonte de matéria-prima para os programas de biocombustíveis. As variedades totai e intumescens apresentam menor teor de óleo na polpa e são mais empregadas na alimentação humana, seja na para uso na forma de farinhas e/ou até mesmo seu consumo in natura e/ou sucos, sorvetes e polpas, dentre outras. Esta espécie ocorre espontaneamente tanto nas savanas quanto nas regiões semiáridas, cujos frutos podem ser utilizados tanto para produção de óleo quanto na alimentação humana e animal. Considerando que esta espécie tem um grande potencial para a produção de óleo e que pode se manter produtiva por dezenas de anos, a macaúba vem se destacando como espécie potencial para produção de óleo para uso como biocombustível, por não possuir outros fins comerciais que possam concorrer com a produção do biocombustível (Manfio et al. (2011). Entretanto, ainda pouco se conhece sobre o comportamento produtivo da macaúba em escala comercial, que necessita ser estudado com vistas ao estabelecimento de um sistema de produção viável ao seu cultivo. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar deferentes genótipos de macaúba sob condições de cultivo nos Tabuleiros Litorâneos do Piauí com vistas a seleção de genótipos mais produtivos que permitam assim o seu cultivo em escala comercial.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no Campo Experimental da Embrapa Meio-Norte, em Parnaíba-PI, cujas coordenadas geográficas são 03°05'14" S e 41°47'09" W, a 15 m altitude. Utilizou-se o delineamento de blocos ao acaso, com quatro repetições e 20 tratamentos (genótipos), todos pertencentes a espécie *Acrocomia aculeata* var. *Sclerocarpa*, os quais foram provenientes de maciços naturais que ocorrem nos municípios de Coração de Jesus: T1 a T4; Montes Claros: T5 a T8; Taquaruçu: T9 a T12; Dores do Indaiá: T13 a T16; e Arapuá: T17 a T20, municípios estes da região Norte de Minas Gerais.

A unidade experimental foi composta por cinco plantas no espaçamento 5 x 5 m, sendo utilizada bordadura nas extremidades do experimento. As mudas foram plantadas no período de 02 a 06/05/2016, em covas medindo 0,45m de diâmetro e 0,50 m de profundidade, previamente preparadas, contendo 150g.cova^{-1} de calcário dolomítico (PNRT 95); 20 L de esterco de curral; 834 g de superfosfato simples e 10g de FTE-BR12. A adubação de fundação e a de cobertura foram realizadas com base na recomendação preconizada por Pimentel et al. (2011), para o estado de Minas Gerais. A ureia, o superfosfato simples e o cloreto de potássio foram utilizados como fontes de nitrogênio, fósforo e de potássio respectivamente. Os demais tratos culturais foram realizados normalmente, sempre que necessário, por meio de capinas e roçagens, ao passo que a adubação de manutenção foi feita anualmente, aplicada em três parcelas. As plantas foram mantidas sob irrigação localizada, um microaspersor por planta, no período de estiagem, do plantio até o presente momento. Aos 36 meses após o plantio, as plantas foram avaliadas por meio do número de folhas vivas; número de folhas emitidas e medida da circunferência da base da planta, medida à cinco centímetros do solo.

Os dados experimentais foram submetidos a análise de variância por meio do software Sisvar, tendo os dados relativos ao número de folhas vivas e emitidas, sido transformadas pela equação $Y = (X+1)^{1/2}$, cujos genótipos foram comparados pelo teste de Scott-Knott, conforme preconizado por Ferreira (2008).

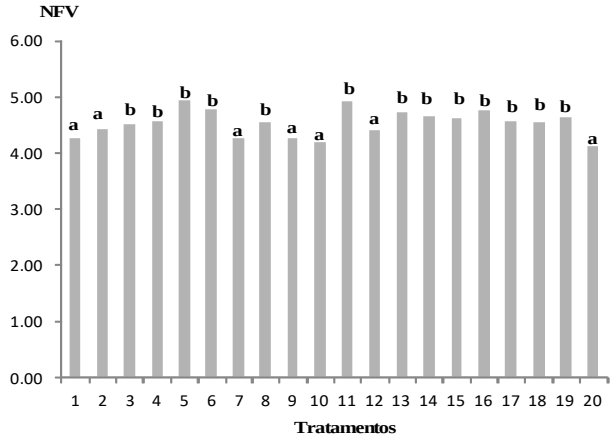
3 - Resultados e Discussão

Foram constatadas diferença significativa ($p<0,05$) entre os genótipos em todas as características analisadas(Tabela 1). Ao se aplicar o teste estatístico Scott-Knott, verificou-se que os genótipos diferiram entre si em todas as características avaliadas, os quais se agruparam em dois grupos distintos, conforme apresentado nas Figuras 1, 2 e 3 respectivamente.

Tabela 1. Resumo da análise de variância do crescimento de ferentes genótipos de macaubeira, 36 meses após o plantio.

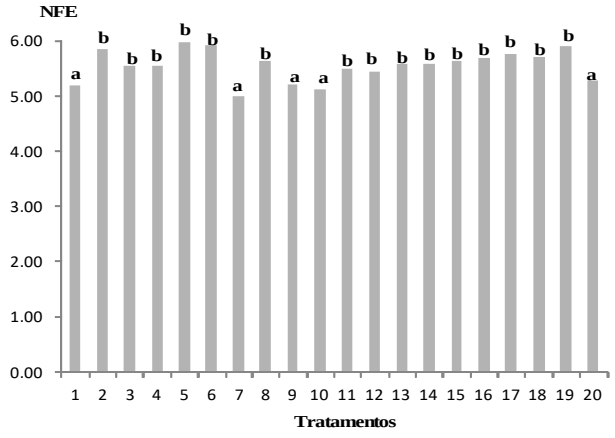
Fonte variação	G.L.	QM		
		NFV	NFE	Circ.Base
genótipos	19	0,1874*	0,031*	591,92*
bloco	3	0,998	1,269	2632,748
resíduo	57	0,053	0,123	172,918
total	79			
C.V.(%)		5,09	6,39	11,07

**.Significativo pelo test F à 5% de probabilidade; NFV-Número de Folhas Vivas; NFE-Número de Folhas Emitidas; Circ.Base-Circunferência da Base da planta.*



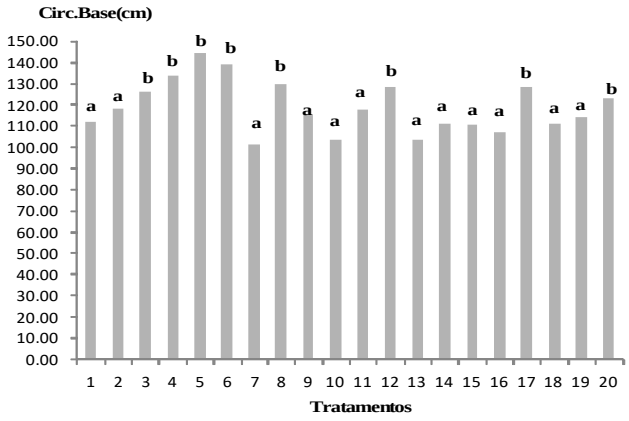
a e b= médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott à 5% de probabilidade.

Figura 1. Número de folhas vivas de diferentes genótipos de macaúba, cultivadas nos Tabuleiros Litorâneos do Piauí, aos 36 meses após o plantio.



a e b-médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott à 5% de probabilidade.

Figura 2. Número de folhas emitidas por diferentes genótipos de macaúba, cultivadas nos Tabuleiros Litorâneos do Piauí, aos 36 meses após o plantio.



a e b-médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott à 5% de probabilidade.

Figura 3. Circunferência da base de diferentes genótipos de macaúba, cultivadas nos Tabuleiros Litorâneos do Piauí, aos 36 meses após o plantio.

Ao se analisar as figuras acima, percebe-se que os tratamentos com maiores médias tanto de NFV quanto NFE foram aqueles oriundos dos municípios de Dores do Indáiá e Arapuá, tratamentos T13 a T19, respectivamente (Figuras 1 e 2), ao passo que os tratamentos provenientes de Coração de Jesus e Montes Claros, mais precisamente os tratamentos T3, T4, T5, T6 e T7 respectivamente, foram os que apresentaram plantas com maior valor do crescimento na circunferência da base (Figura 3), caracterizando-se como as mais vigorosas.

4 – Conclusões

Com base nestes resultados iniciais, vislumbra-se boas possibilidades de seleção de genótipos que possam ser cultivados nas condições edafoclimáticas dos Tabuleiros Litorâneos do Piauí.

5 – Agradecimentos

Embrapa, ICRAF/FIDA e Finep pelo apoio financeiro ao longo do período de avaliação do projeto.

6 - Bibliografia

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Científica Symposium**, Lavras, v. 6, n. 2, p. 36-41, jul./dez. 2008.

MANFIO, C.E.; RESENDE, M.D.V.de; SANTOS, C.E.M. dos; MOTIKE, S.Y.; LANZA, M.A.; PAES, J.M.V. Melhoramento genético da macaúba. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.32, n.265, p.32-40, nov./dez. 2011.

PIMENTEL, L. D.; BRUCKNER, C. H.; MARTINEZ, H. E. P.; TEIXEIRA, C. M.; MOTOIKE, S. Y.; PEDROSO NETO, J. C. Recomendação de adubação e calagem para o cultivo da macaúba: 1ª aproximação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.32, n.265, p.20-30, nov./dez. 2011.

Crescimento e desenvolvimento de genótipos de macaúba no Cariri Cearense

Humberto Umbelino de Sousa (Embrapa Meio-Norte, humberto.sousa@embrapa.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Alexandre Nunes Cardoso (Embrapa Agroenergia, alexandre.cardoso@embrapa.br), Simone Palma Favaro(Embrapa Agroenergia, simone.favaro@embrapa.br), Luiz Gonzaga de Castro Veras (Embrapa Algodão, luiz.veras@embrapa.br)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata; Acrocomia intumescens; biodiesel; avaliação de germoplasmas.*

1 - Introdução

A macaúba *(Acromia aculeata* Jacq*)* Lodd Ex Mart.) se destaca dentre as palmeiras pela sua alta capacidade produtiva em óleo, sendo superada apenas pelo dendezeiro (Manfio et al., 2011). No Brasil, a macaúba ocorre espontaneamente e possui ampla variabilidade genética pelas variedades sclerocarpa, intumescens e totai, as quais ocorrem em ambientes diversos dentro do território Nacional. Segundo Manfio et al. (2011) a variedade sclerocarpa tem ocorrência mais expressiva nos estados de Minas Gerais, enquanto a variedade totai tem ocorrência prevalecente nos estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul, ao passo que a variedade intumescens ocorre predominantemente nos estados das regiões Norte e Nordeste do Brasil. As finalidades destas variedades variam de acordo com sua características predominantes de utilização. A variedade sclerocarpa é a que possui maior teor de óleo na polpa, e assim, vem sendo preferida para uso como fonte de matéria-prima para os programas de biocombustíveis. As variedades totai e intumescens apresentam menor teor de óleo na polpa e são mais empregadas na alimentação humana, seja na para uso na forma de farinhas e/ou até mesmo seu consumo in natura e/ou sucos, sorvetes e polpas, dentre outras. Esta espécie ocorre espontaneamente tanto nas savanas quanto nas regiões semiáridas, cujos frutos podem ser utilizados tanto para produção de óleo quanto na alimentação humana e animal. Considerando que esta espécie tem um grande potencial para a produção de óleo e que pode se manter produtiva por dezenas de anos, a macaúba vem se destacando como espécie potencial para produção de óleo para uso como biocombustível, por não possuir outros fins comerciais que possam concorrer com a produção do biocombustível (manfio et al. (2011). Entretanto, ainda pouco se conhece sobre o comportamento produtivo da macaúba em escala comercial, o que necessita ser estudado para o estabelecimento de um sistema de produção viável ao seu cultivo.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar deferentes genótipos de macaúba sob condições de cultivo no Cariri Cearense com vistas a subsidiar o desenvolvimento de genótipos mais produtivos.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na área experimental da Embrapa Algodão, em Barbalha-CE, situada a 7º 18' 10" S e 39º 16' 22" W, a 409,3 m de altitude. Utilizou-se o delineamento de blocos ao acaso, com quatro repetições e 21 tratamentos (genótipos), dos quais, 20 pertencentes a espécie A*crocomia aculeata* var. *Sclerocarpa,* oriundos de maciços naturais dos municípios de Coração de Jesus: T1 a T4; Montes Claros: T5 a T8; Taquaruçu: T9 a T12; Dores do Indaiá: T13 a T16; e Arapuá: T17 a T20, municípios estes da região Norte de Minas Gerais, e um genótipo local, T21, pertencente a *Acrocomia aculeata* var. i*ntumescens*, cujas mudas foram colhidas na população espontânea que ocorre no próprio município de Barbalha – CE.

A unidade experimental foi composta por cinco plantas no espaçamento 5 x 5 m, sendo utilizada as bordaduras nas extremidades do experimento. As mudas foram plantadas no período de 16 a 20/05/2016 em covas medindo 0,45m de diâmetro e 0,50 m de profundidade, previamente preparadas, contendo 150g.cova^{-1} de calcário dolomítico (PNRT 95); 20 L de esterco de curral; 834 g de superfosfato simples e 10g de FTE-BR12. A adubação de fundação e a de cobertura foram realizadas com base na recomendação preconizada por Pimentel et al. (2011) para o estado de Minas Gerais. A ureia, o superfosfato simples e o cloreto de potássio foram utilizados como fontes de nitrogênio, fósforo e de potássio respectivamente. Os demais tratos culturais foram realizados normalmente, sempre que necessário, por meio de capinas e roçagens, ao passo que a adubação de manutenção foi realizada em três parcelas anuais, cujo intervalo de aplicação em cada ano foi de 30 dias. As plantas foram mantidas sob irrigação localizada, um microaspersor por planta, no período de estiagem. Aos 24 meses após o plantio, as plantas foram avaliadas por meio de sua altura, medida desde o nível do solo até a extremidade distal da folha flecha; número de folhas vivas e circunferência da base da planta, medida à cinco centímetros do solo. Os dados experimentais foram submetidos a análise de variância por meio do software Sisvar, tendo os dados relativos ao número de folhas vivas, sido transformados pela equação $Y = (X+1)^{1/2}$, cujos genótipos foram comparados pelo teste estatística de Scott-Knott, conforme preconizado por (Ferreira, 2008).

3 - Resultados e Discussão

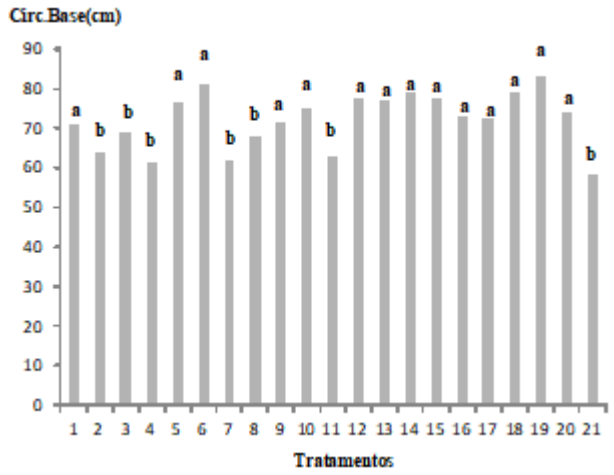
Houve efeito significativo ($p<0,05$) entre os genótipos apenas para as características número de folhas vivas e circunferência da base das plantas (Tabela 1). Analisando a Tabela 1, percebe-se que os genótipos não apresentaram diferença estatística significativa na altura nos dois primeiros anos de seu cultivo, cuja altura média foi estimada em 1,75m, embora este indicador tenha variado de 1,50 a 2,07m, cujos valores extremos tenham sido verificado nos tratamentos 11 e 19 respectivamente. Quanto ao NFV, embora tenha sido detectado diferenças significativas entre os tratamentos na análise de variância, ao se aplicar o teste de Scott-Knott para comparar estes genótipos, verificou-se que o NFV não variou significativamente em função do genótipo avaliado, provavelmente, cujo número médio de folhas vivas foi estimado em 9,28 folhas, apresentando uma

variação de 7,35 a 10,4 folhas, cujos valores extremos foram observados nos tratamentos 11 e 19, respectivamente. Entretanto, quando se avaliou a circunferência da base da planta os genótipos se diferenciaram estatisticamente em dois grupos

Tabela 1. Resumo da análise de variância do crescimento de diferentes genótipos de macaubeira cultivadas no Cariri Cearense, aos 24 meses após o plantio.

Fonte variação	G.L.	QM		
		altura	NFV	Circ.Base
genótipos	20	1092,68^{ns}	0,038*	211,65*
bloco	3	6164,67	314	1693,1
resíduo	60	749,44	0,02	68,83
total	83			
C.V.(%)		15.57	4,21	11,5

*ns. não significativo pelo test F à 5% de probabilidade; * . Significativo pelo test F à 5% de probabilidade; NFV-Número de Folhas Vivas; Circ.Base-Circunferência da Base da planta.*



a e b - médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott à 5% de probabilidade.

Figura 1. Circunferência da base de diferentes genótipos de macaúba cultivados no Cariri Cearense, aos 24 meses após o plantio.

Analisando-se a Figura 1, percebe-se que os menores valores de circunferência na base das plantas foram observados nos tratamentos 2, 3, 4, 7, 8, 11 e 21, os quais representam os genótipos provenientes de Coração de Jesus (T2, T3 e T4), Montes Claros (T7 e T8) e Taquaruçu (T11), municípios da região Norte de Minas Gerais, assim como o genótipo local, T21. Os maiores valores para esta característica foram observados nos tratamentos que representam os genótipos provenientes de Dores do Indaía e de Arapuá (tratamentos 13 a 20), também na região Norte de Minas Gerais, embora não tenham apresentado valores significativamente superiores aos dos tratamentos 1, 5, 6, 9, 10 e 12, os quais também são provenientes dos municípios que apresentaram os genótipos com menor crescimento na circunferência da base das plantas (Figura 1).

4 – Conclusões

Dentre os genótipos avaliados, os provenientes dos municípios de Dores do Indaía e Arapuá demonstram maior capacidade de adaptação do que o genótipo local e até mesmo do que a grande maioria dos demais genótipos provenientes de Minas Gerais.

5 – Agradecimentos

Ao professor Francisco Gauberto Barros Santos e seus alunos do IFCE/Campus Crato-CE pelo apoio prestado durante a realização da avaliação das plantas e a Embrapa, ICRAF/FIDA e Finep pelo apoio financeiro ao longo do período de avaliação do projeto.

6 - Bibliografia

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Científica Symposium**, Lavras, v. 6, n. 2, p. 36-41, jul./dez. 2008.

MANFIO, , C.E.; RESENDE, M.D.V.de; SANTOS, C.E.M. dos; MOTIKE, S.Y.; LANZA, M.A.; PAES, J.M.V. Melhoramento genético da macaúba. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.32, n.265, p.32-40, nov./dez. 2011.

PIMENTEL, L. D.; BRUCKNER, C. H.; MARTINEZ, H. E. P.; TEIXEIRA, C. M.; MOTOIKE, S. Y.; PEDROSO NETO, J. C. Recomendação de adubação e calagem para o cultivo da macaúba: 1ª aproximação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.32, n.265, p.20-30, nov./dez. 2011.

Avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 na esterificação de ácidos graxos de óleos residuais para a produção de biodiesel.

Renato Basilio do Santos (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, renato.basilio@gmail.com), Carla Yuri Kisen (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, ckisen@gmail.com).

Palavras Chave: *biodiesel, esterificação, óleos residuais.*

1 - Introdução

O uso de biocombustíveis como alternativa de substituição aos combustíveis de origem fóssil tem sido alvo de inúmeras pesquisas por ser renovável, menos poluente, e contribui com a agricultura familiar por abranger pequenos produtores. O biodiesel se enquadra nesse escopo por ser proveniente de óleos e gorduras, de origem vegetal e/ou animal. Obtido através de uma reação química denominada transesterificação, onde os glicerídeos presentes na matéria-prima reagem com um álcool na presença de um catalisador, resultando em biodiesel (ésteres alquílicos) e glicerol. Para que a reação ocorra com alto rendimento, a matéria-prima não deve estar em sua forma residual, uma vez que nessa condição, há uma grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL) provocando reação de saponificação, diminuindo a conversão em biodiesel. (DA SILVA, 2011)

Cabe ressaltar que é possível obter biodiesel através do óleo residual, é necessária uma pré etapa, denominada esterificação. Essa reação tem como objetivo transformar os AGL presentes nos óleos residuais em ésteres, fazendo-se viável a reação de transesterificação. Dentre as formas de esterificação, destaca-se a utilização de semicondutores reacionais à luz UV através do procedimento denominado fotocatálise, com o dióxido de titânio (TiO_2). Este possui vantagens por sua baixa toxicidade, alto rendimento, sua capacidade de reutilização e o fato de não gerar resíduos em comparação a rota convencional que ocorre com catalisadores ácidos. (DIB, 2010; MANIQUE et al, 2015)

O TiO_2 possui três fases cristalinas, rutilo, brookita e anatase, sendo a anatase a mais viável para esse processo. A reação ocorre quando o catalisador (TiO_2) é fotoativado pela incidência da radiação UV-C, ocorrendo a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução, produzindo lacunas. O álcool que está adsorvido no meio reacional, sofre reação de oxidação por conta da lacuna, formando metóxido ($CH_3O\bullet$) que por vez é bastante reativo e, dessa forma, faz com que ocorra a reação de interesse, tendo como produtos finais a formação de ésteres e H_2O. (MANIQUE et al, 2015)

Portanto, o objetivo desse trabalho foi realizar a reação de esterificação dos óleos residuais pelo processo de fotocatálise. O semicondutor utilizado para a reação foi o TiO_2 em sua forma anatase. Os fatores analisados nas reações foram: tempo de reação, concentração do catalisador e razão molar álcool:óleo.

2 - Material e Métodos

O óleo utilizado nesse experimento foi coletado pelo autor desse projeto, sendo uma mistura de diferentes tipos de óleos residuais. As amostras foram submetidas a filtração a vácuo a fim de remover substâncias suspensas que haviam no meio. Para a determinação do índice de acidez (IA) e teor de ácidos graxos livres, utilizou-se o procedimento descrito conforme o Instituto Adolf Lutz (2008), onde as amostras foram tituladas com NaOH 0,1M para obter esses parâmetros.

A reação de esterificação ocorreu em batelada, em um fotoreator com capacidade de 1L construído no laboratório e Luz UV-C (lâmpada germicida Philips 11W) conforme figura 1. Durante o processo, ocorre no semicondutor uma recombinação do elétron (e^-) com a lacuna (h^+), o que vem a ser o principal problema da fotocatalise. Com a intenção de solucionar esse fato, durante a reação o meio foi oxigenado com compressor para que o oxigênio capturasse esse elétron, fazendo com que a esterificação acontecesse com maior eficiência. O meio se manteve homogêneo por agitação magnética.

Figura 1. Fotoreator



Fonte: Elaborado pelo autor.

As varáveis da reação foram: razão molar metanol:óleo, concentração de catalisador e o tempo de reação, conforme tabela 1.

TABELA 1. Variáveis experimento de esterificação.

	Variáveis		
Experimento	**Tempo**	**Concentração de catalisador (m/m óleo)**	**Razão molecular (metanol:óleo)**
1	3h	10%	6:1
2	3h	5%	6:1
3	3h	8%	6:1
4	6h	10%	6:1

Ao final da reação, o meio foi transferido para um funil de separação onde permaneceu por 24h decantando para a separação de fases. Posteriormente, para retirar algum excesso de catalisador ou álcool que não foi separado pelo funil, o sobrenadante foi submetido a dois procedimentos:

centrifuga durante 30 minutos a 7000 rpm e posteriormente, com água destilada e aquecida a 65°C, realizaram-se 3 lavagens para retirar possíveis resquícios de catalisador. Após esse procedimento, as amostras foram tituladas novamente para verificar o índice de acidez.

As análises finais para quantificar o teor de ésteres foram realizadas no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – campus Matão de acordo com a norma ABNT NBR 15764:2015 por cromatografia gasosa (modelo Trace GC, marca Thermo Scientific) acoplado com um detector de ionização por chamas (modelo Triplus AS3000). As condições de trabalho foram: gás de arraste hélio, com fluxo de 1mL/min, pressão de 70 kPA, volume de injeção 1µL, temperatura do injetor e detector 250°C, coluna 60°C por 2 minutos e aquecendo até 200°C em uma escala de 10°C/min e aquecendo até 240°C a 5°C/min. A temperatura final é mantida durante 7 min.

As amostras para a cromatografia gasosa foram preparadas utilizando 250 mg ± 0,1mg de amostra homogeneizada, adicionando 100mg do éster metilico do ácido nonadecanoico (C:19) e diluido em 10mL do solvente hexano. Em seguida, essa amostra foram filtradas e adicionadas em *vails* por injeção imediata.

3 - Resultados e Discussão

As titulações realizadas no óleo ocorreram em triplicata, mostrando que o mesmo possuía um índice de acidez igual a 20, o que é esperado por ser uma matéria prima residual. O índice de AGL foram: AGL em ácido oleico (%) = 10,14; AGL em ácido palmítico (%) = 9,21; AGL em ácido láurico (%) = 7,19.

Após 24 horas que o meio ficou decantando, observa-se duas fases, onde a inferior são misturas de catalisador, água e metanol e a fase superior com a possível presença de ésteres (Figura 2). As amostras para a cromatografia foram preparadas conforme a metodologia descrita.

Figura 2. Decantação do meio reacional.



Fonte: elaborado pelo autor.

Com a titulação realizada na parte superior, foi obtido um índice de acidez equivalente a 5,5 no experimento 4. Quanto ao teor de AGLs (%) em ácido oleico, ácido palmítico e ácido láurico foram, respectivamente: 2,89; 2,056; 2,63. Os resultados obtidos demonstram uma efetividade na reação em relação a diminuição dos ácidos graxos livres.

As reações que ocorrem pelo titânio, são reações radicalares promovidas pelo catalisador. De acordo com as reações propostas por MANIQUE et al (2015), explica os valores obtidos nesse experimento. O metanol adsorvido ao catalisador formando o metóxido, reage com o radical RCOOH•, que por sua vez é o radical formado após o ácido graxo reagir com o elétron da banda de valência fotoativado no catalisador, justificando a diminuição do índice de acidez.

Até a presente data para a submissão desse trabalho, os resultados da cromatografia ainda não haviam sido quantificados para os ésteres presentes nas amostras. Caso o trabalho seja aceito, as correções necessárias, discussões e a conclusão do mesmo serão adicionadas.

4 – Conclusão

Com os resultados obtidos até a data para submissão, não é possível afirmar com precisão a quantidade de AGL que foram convertidos em ésteres e a eficiência do processo realizado. Contudo, podemos concluir com a diminuição do índice de acidez e do teor de AGL que que está ocorrendo a reação de diminuição do teor de acidez, um dos objetivos desse trabalho.

Caso o trabalho seja aceito, as correções necessárias, discussões e a conclusão do mesmo serão adicionadas.

6 - Bibliografia

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 15764: Biodisel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, p. 13. 2015.

DA SILVA, TATIANA APARECIDA ROSA. BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL: PRODUÇÃO ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO POR METANÓLISE E ETANÓLISE BASICA, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUIMICA E OTIMZAÇÃO DE CONDIÇÕES REACIONAIS. 2011. 133 p. Tese (Doutorado em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLANDIA, Uberlandia, MG, 2011.

DIB, Fernando Henrique. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL RECICLADO E REALIZAÇÃO DE TESTES COMPARATIVOS COM OUTROS TIPOS DE BIODIESEL E PROPORÇÕES DE MISTURA EM UM MOTO-GERADOR. 2010. 114 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica.) - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO", Ilha Solteira, SP, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.:*Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, 3. ed. Sao Paulo: IMESP, 1985. p.245-246.

MANIQUE, M. C.; SILVA, A. P.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P.; "UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE NA ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL", p. 13816-13823 . In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-1040-21416-173372

Avaliação da tolerância de dois acessos de *Jatropha curcas* L. ao estresse térmico

Thaís Araujo dos Santos (Doutoranda/PPGBV/UFES, thaisarsant@gmail.com), Leonardo Faria Silva (Doutorando/PPGBV/UFES, fariasilva.leonardo@gmail.com), Romário Oliveira Silva Jr. (Mestrando/PPGBV/UFES, romario.bio@live.com), Geovane Souza Gudin (Mestrando/PPGBV/UFES, geovanes805@gmail.com), Diolina Moura Silva (Profa. Titular UFES, diolina.silva@ufes.br).

Palavras Chave: *Pinhão manso, estresse térmico, acessos, fluorescência da clorofila a*

1 - Introdução

As plantas de *Jatropha curcas* L., espécie oleaginosa popularmente conhecida como pinhão-manso, produzem em suas sementes alto teor de óleo, de simples conversão a biodiesel, sendo por isso alvo de diversas pesquisas que visam selecionar genótipos e possibilitar seu cultivo. Tais plantas também são conhecidas pela sua rusticidade, sendo capazes de suportar temperaturas elevadas, pouca umidade e solos com pouca disponibilidade de minerais. Porém, sua produtividade em patamares econômicos depende do nível de tolerância às alterações climáticas.

Sabe-se que a tolerância de plantas de uma mesma espécie pode diferir dependendo do fenótipo exibido de acordo com o clima em diferentes regiões, o que faz com que alguns acessos sejam mais tolerantes do que outros diante de um determinado estresse ambiental, como por exemplo, o calor. O estresse térmico é um dos mais importantes estresses abióticos que limitam a produtividade das plantas, pois altera de forma negativa os processos de fotossíntese e a assimilação de carbono, interferindo no desenvolvimento das sementes, levando à redução do rendimento

Este trabalho teve como objetivo avaliar o nível de tolerância às altas temperaturas de dois acessos de pinhão manso, proveniente do banco de germoplasma do Núcleo de Estudos da Fotossíntese da Universidade Federal do Espírito Santo, visando obter resultados que subsidiem indicações de acessos com melhor capacidade de captura e utilização da energia luminosa e, consequentemente maior produtividade.

2 - Material e Métodos

Estacas de dois acessos de *Jatropha curcas* L. (NEF05, NEF12) foram plantadas em vasos plásticos de 12 L contendo uma mistura de solo e areia (2:1) com 1 planta por vaso em 10 repetições, totalizando 20 plantas por acesso. Todas as plantas foram regadas duas vezes ao dia (às 07h00min e às 18h00min), com 400 mL de água, a fim de manter a capacidade de campo. O solo foi fertilizado com solução nutritiva (Hoagland e Arnon, 1950), ½ força, 50mL/planta a cada 15 dias, durante os primeiros dois meses de plantio. As plantas foram cultivadas na área experimental da Universidade do Espírito Santo (UFES, Vitória, ES / Brasil) a pleno sol.

Após cinco meses do plantio, as plantas foram submetidas a diferentes temperaturas durante 60 minutos. Os tratamentos foram realizados colocando os vasos em uma estufa de secagem com circulação forçada sob as temperaturas de 28°C (controle), 36°C, 45°C e 56°C. Para cada temperatura foi designado um grupo de 5 plantas de cada acesso. Passados os 60min, as plantas foram retiradas da estufa e 10 min depois foram realizadas as medições com um fluorômetro portátil, modelo HandyPea (Hansatech Instruments, King's Lynn, Norfolk, UK). Os parâmetros de fluorescência da clorofila *a* foram obtidos em folhas jovens completamente expandidas que permaneceram no escuro durante e após o tempo em estufa. Essas análises permitiram a coleta de dados importantes sobre a fisiologia das plantas de forma rápida, não invasiva e, relativamente, com baixo custo. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância ($p \leq 0,05$), e as diferenças significativas entre as médias dos tratamentos foram determinadas por meio do teste Scott-Knott, com uso do software Infostat.

3 - Resultados e Discussão

Tanto as plantas do acesso NEF05, quanto as plantas do acesso NEF 12, apresentaram curvas positivas na etapa O-J da diferença cinética da fluorescência da clorofila *a* (ΔVT), o que indica que em ambos houve baixo rendimento nas reações de oxi-redução do fotossistema II (FSII), FIGURA 1.

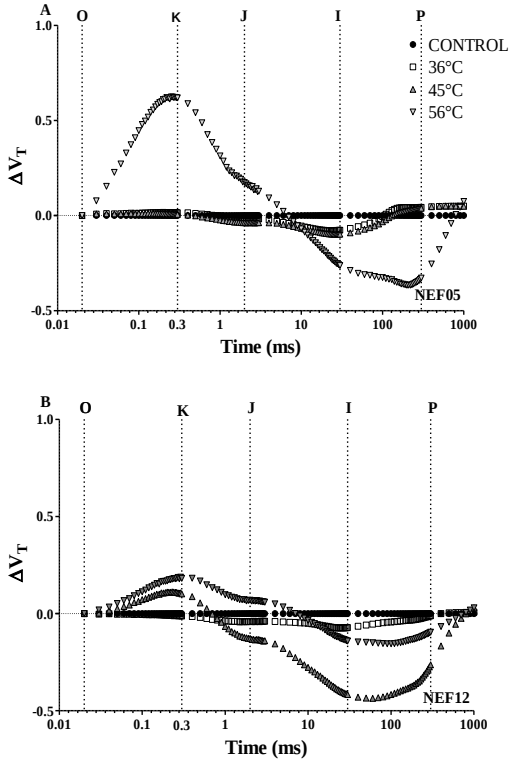


Figura 1. Diferença cinética da fluorescência da clorofila *a* (ΔVT) de plantas de *Jatropha curcas* L., acessos NEF 05 e NEF12, submetidos a temperaturas de 28, 36, 45 e 56°C.

Na temperatura de 36°C ambos os acessos se comportaram de forma semelhante ao controle. As plantas do acesso NEF 05 apresentaram curvas positivas apenas na

temperatura de 56°C (FIGURA 1A), com picos máximos de 0,6238 em média, enquanto nas plantas do acesso NEF 12 as curvas apareceram nas temperaturas de 45°C e 56°C (FIGURA 2B), com picos máximos de 0,1108 e 0,1878 em média, respectivamente.

As curvas presentes na cinética de ambos os acessos denotam uma desestabilização das estruturas do FSII, verificada pela aparição de uma curva positiva específica no ponto K, denominada banda-K, FIGURAS 1A e 1B. A aparição desta banda está fortemente ligada a inativação dos centros de evolução de oxigênio (CHEN et al, 2016), local onde ocorre a quebra da molécula de água no FSII. Assim, pode-se afirmar que os danos causados pelo estresse térmico nas plantas NEF 12 foram iniciados aos 45°C, temperatura facilmente atingida em regiões áridas e semiáridas.

Esses dados puderam ser melhor detalhados usando-se o teste JIP (Strasser et al., 2004). No parâmetro PI_{ABS}, que corresponde ao índice de desempenho do FSII, as plantas do acesso NEF12 demonstram menor desempenho do FSII do que as plantas NEF 05, a partir dos 45°C (FIGURA 2A), ou seja, infere-se que tais plantas mostraram menor eficiência quântica máxima do FSII, menor probabilidade de um elétron se mover para as reações do intersistema e menor densidade de centros de reação ativos, parâmetros dos quais o PI_{ABS} é derivado.

Resultados semelhantes foram encontrados por Chen et al. (2016) que ao estudar plantas daninhas verificou que plantas de uma mesma espécie, mas encontradas em regiões diferentes, possuíam tolerância diferente ao estresse térmico aplicado. Santos (2016) ao analisar nove acessos de *Jatropha curcas L.* a pleno sol no verão da região Sudeste do Brasil, verificou que o acesso NEF05 e NEF16 mostraram os maiores valores do índice de desempenho do FSII, indicando menor sensibilidade ao calor o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

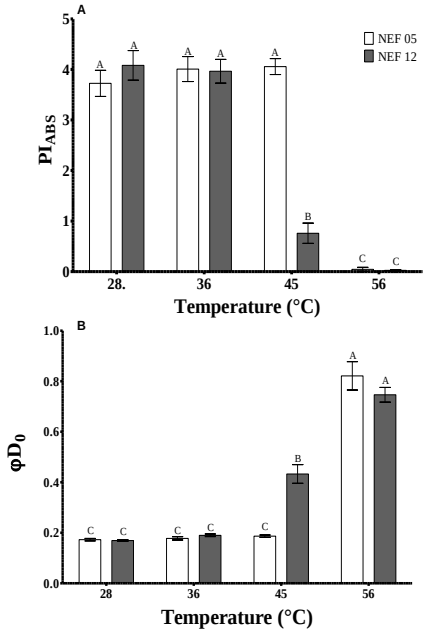


Figura 2. Parâmetros da fluorescência da clorofila *a* de plantas de *Jatropha curcas* L., acessos NEF 05 e NEF12, submetidos a temperaturas de 28, 36, 45 e 56°C. Diferenças significativas entre as médias foram determinadas por meio do teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$). Letras iguais significam que não houve diferença significante entre os tratamentos.

Como modo de proteção do sistema fotossintético, as plantas desenvolveram formas de dissipar a energia contida no sistema. De forma indireta, pode-se verificar o parâmetro φD_0 (FIGURA 2B), que descreve o rendimento quântico de dissipação de energia não fotoquímica, ou seja, dissipação de energia sob a forma de calor, por exemplo.

A partir desse parâmetro foi observado que a dissipação de energia pelas plantas NEF 12 aos 45°C foi maior do que as plantas NEF 05. Unindo esses dados aos anteriores aqui relatados, verifica-se que houve uma tentativa de manutenção do funcionamento da cadeia de transporte de elétrons em níveis viáveis, porém com o aumento da temperatura a 56°C, o sistema de dissipação de energia acabou por não suportar o estresse, o que levou as a abscisão das folhas das plantas do acesso NEF 12 após serem submetidas por 60 min à temperatura mais alta. As folhas do acesso NEF 05 submetidas a 56°C também sofreram abscisão, aproximadamente 10 dias após o tratamento, o que mostrou que essa temperatura foi muito estressante para essas plantas e, mesmo após o término do estresse, os danos em suas folhas não puderam ser reversíveis.

Apesar de ser um mecanismo especializado e bastante importante para as plantas como um escape em ambiente não favorável, a queda das folhas apresentada pelos acessos aqui estudados em situações de estresse diminui a produtividade e demandam mais energia, água e insumos na produção de novas folhas quando o ambiente volta a ser favorável.

4 – Conclusões

As plantas NEF 05 são mais tolerantes ao estresse térmico até 45°C, uma vez que o desempenho do FSII foi mantido em níveis iguais aos do controle, com maior aproveitamento da energia (baixa dissipação).

Os acessos NEF 05 e NEF 12 foram suscetíveis ao estresse causado a 56°C, ambos apresentaram baixo desempenho do FSII, alta dissipação de energia, queda de folhas.

A tolerância dos acessos de pinhão-manso ao calor mostrou-se uma característica importante a ser observada para uma possível implantação de cultivo em áreas com temperaturas mais elevadas.

5 – Agradecimentos

Fapes e IFES/Itapina.

6 - Bibliografia

CHEN, S.; YANG, J.; ZHANG, M.; STRASSER, R. J.; QIANG, S. Classification and characteristics of heat tolerance in Ageratina adenophora populations using fast chlorophyll a fluorescence rise OJIP. **Environmental and Experimental Botany**, v. 122, p. 126-140, 2016.

SANTOS, T.A. Avaliação da tolerância de diferentes acessos de pinhão manso cultivados sob alta temperatura ambiental. 2016. 40 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2016. http://repositorio.ufes.br/handle/10/10030

STRASSER, A.; TSIMILLI-MICHAEL, M.; SRIVASTAVA, A. Analysis of the fluorescence transient **In:** Papageorgiou, G. C.; Govindjee (eds.), **Chlorophyll fluorescence**: A signature of photosynthesis. Advances in Photosynthesis and Respiration Series. Springer: Dordrecht, p. 321-362, 2004.

Analise da fluorescência da clorofila *a* (OJIP) como ferramenta de seleção fisiológica de plantas de pinhão manso tolerantes a seca

Romário Oliveira Silva Jr. (Mestrando/PPGBV/UFES, romario.bio@live.com), Thaís Araujo dos Santos (Doutoranda/PPGBV/UFES, thaisarsant@gmail.com), Leonardo Faria Silva (Doutorando/PPGBV/UFES, fariasilva.leonardo@gmail.com), Geovane Souza Gudin (Mestrando/PPGBV/UFES, geovanes805@gmail.com), Diolina Moura Silva (Profa. Titular UFES, diolina.silva@ufes.br).

Palavras Chave: *Fotossíntese, Tolerância a seca, Fluorescência transiente polifásica.*

1 - Introdução

Nos últimos anos o mundo passou a se preocupar muito com as questões ambientais e os debates sobre o uso de recursos renováveis como fonte da matriz energética induziu a procura de novas fontes de combustível.

O pinhão manso é uma das plantas que a comunidade científica tem estudado desde o início do século XXI, devido ao seu grande potencial de produção de biocombustível. As primeiras pesquisas indicavam sua alta produtividade, tolerância a estresses de calor e seca além do uso para a recuperação de áreas degradadas e fitorremediação (CHAVES et a., 2010, SILVA et al., 2019, WU et al., 2011).

As previsões climatológicas indicam uma frequência crescente de precipitação insuficiente e consequente aridez em muitas partes do mundo como consequência das mudanças climáticas. Se o estresse hídrico é um dos fatores abióticos que mais prejudicam o rendimento de sementes e biomassa na agricultura global, plantas de pinhão manso tolerantes à seca poderiam ser consideradas uma oleaginosa muito promissora para a produção de biodiesel em um futuro não muito distante. Ao longo das pesquisas com o pinhão manso realizadas até agora foram identificadas algumas características de tolerância à deficiência hídrica, embora alguns estudos tenham relatado respostas negativas ao déficit hídrico, apesar de sua sobrevivência e boa capacidade de recuperação (Fini et al., 2013).

Sabendo que a produtividade da planta está diretamente relacionada à capacidade de fixação de carbono, o que torna o estudo das causas das alterações fotossintéticas um elemento significativo na busca de maior produtividade para as espécies e possuindo um pequeno banco de germoplasma de *Jatropha curcas* L. disponível para estudos, este grupo de trabalho se propôs a avaliar diferentes acessos de plantas de pinhão manso submetidas ao déficit hídrico, com intuito de identificar acessos com maior tolerância à seca, usando a fluorescência da clorofila *a* como método por ser uma técnica rápida, não invasiva e que possui uma longa e confiável história experimental.

2 - Material e Métodos

Estacas de seis acessos distintos de *Jatropha curcas* L. (NEF10, NEF14, NEF15, NEF16, NEF19, NEF21) plantadas em vasos plásticos de 12 L contendo uma mistura de solo e areia (2:1) com 1 planta por vaso em 10 repetições (cada planta considerada uma unidade experimental), totalizando 60 plantas. Sendo cultivadas na área experimental da Universidade do Espírito Santo (UFES, Vitória, ES / Brasil) (20 ° 16 'S, 40 ° 18' W) em pleno sol. Aos 5 meses as plantas foram divididas em diferentes blocos experimentais $PLANTAS_{CONTROLE}$ ($P\text{-}_C$ n=5) e $PLANTAS_{TRATAMENTO}$ ($P\text{-}_T$ n=5), onde $P\text{-}_C$ era irrigada diariamente e PT passou por sete dias de suspensão hídrica.

Para o monitoramento do aparato fotossintético foram realizadas medidas da fluorescência transiente da clorofila *a*sendo quantificada o auxílio de um fluorômetro portátil, modelo Handy-PEA (Photosythetic Efficiency Analyser, Hansatech Instruments). As medições ocorreram entre 07h00min e 08h00min horas da manhã em folhas jovens completamente expandidas. Os resultados obtidos foram tabulados em planilhas utilizando-se o software PEA Plus v1.11.

A intensidade de fluorescência foi medida entre 10µs e 1s, sendo a fluorescência inicial ($F1=F_0$) obtida em 20µs, ($F2=F_L$) em 150µs, ($F3=F_K$) em 300 µs, ($F4=F_J$) em 2.0ms , ($F5=F_I$) em 30 ms e ($FM=F_P$) em 300 ms.

Os parâmetros de fluorescência da clorofila obtidos foram submetidos à análise de variância ($p \leq 0,05$), e as diferenças significativas entre as médias dos tratamentos foram determinadas por meio do teste Tukey, utilizando o software SIGMASAT, versão 2015.

3 - Resultados e Discussão

A figura 1 mostra típica curva polifásica O-J-I-P da cinética da fluorescência da clorofila *a* dos diferentes acessos, evidenciando que as plantas estavam fotossinteticamente ativas.

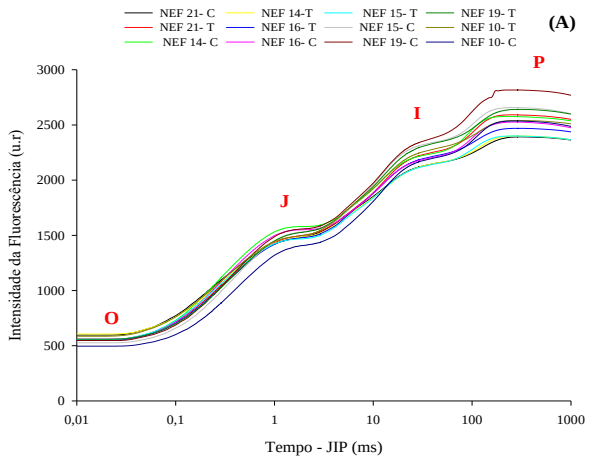


Figura 1: Curvas de indução transiente da intensidade da fluorescência dos diferentes acessos de *Jatrophas curcas* L.submetidas à seca e diariamente irrigadas. O tempo está representado em escala logarítmica (ms) (n=5)

Stibert e Goovidjee (2011) citam em seu trabalho que o Fotossistema II é responsável por grande parte da fluorescência variável da clorofila *a*, sendo que um aumento expressivo da emissão de fluorescência pode ser relacionado com danos estruturais em diferentes pontos do processo fotoquímico, comprometendo todo o processo fotossintético.

Diversos autores atestam o uso da análise da fluorescência da clorofila *a*(OJIP), como uma ferramenta para detecção de estresse de altíssima confiabilidade, nos mais variados estresses (BABA, et al, 2019).

A curva OJIP proporciona a visão de diferentes etapas do processo fotoquímico, na figura 2 os dados da curva foram plotados em diferentes tempos (JIP) avaliando a intensidade da fluorescência, que refletem determinados locais específicos da cadeia de transporte de elétrons

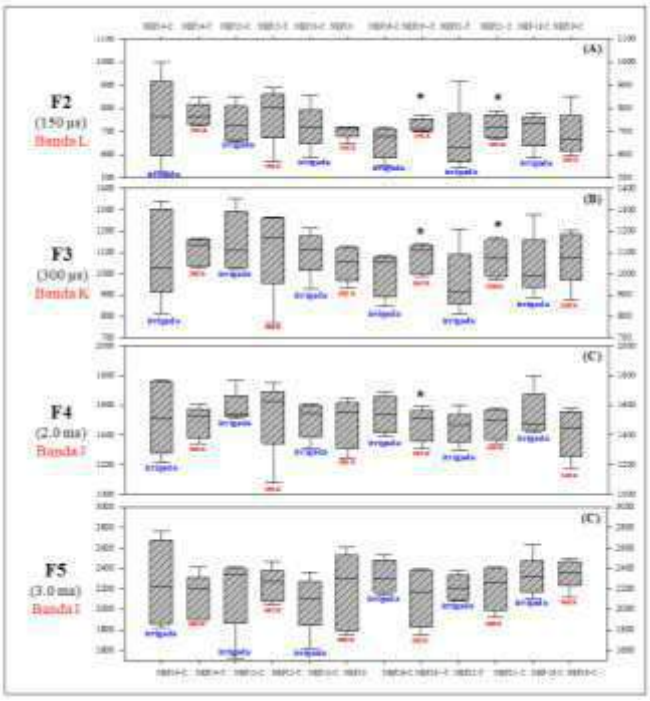


Figura 2: Intensidade da fluorescência nos diferentes passos da curva – O-J-I-P. F2=F_L, F3=F_K, F4=F_J e F5=F_I. * Difere estatisticamente entre os regimes hídricos, no mesmo período, pelo teste Tukey (α=0.05).

Dentre os Acessos de pinhão manso, NEF-16 e NEF 21 foram os que evidenciaram diferenças significativas quando comparadas com as plantas controle.

Em F2, que representa a banda L e indica uma desconectividadedas sub-unidadesprotéicasdo FSII, os acessosNEF-16 e NEF-21 apresentaram aumentossignificativos em seus valores de emissão da fluorescência, quando submetidas ao déficit hídrico.

Os mesmos acessos também mostraram alteraçõesnas etapas seguintes do fluxo de elétrons. EmF3, que representa a banda K e está relacionada com a inativação do complexo de evolução do oxigênio, os acessos apresentaram diferenças significativas. Danos nessa etapa, ligada ao início da cadeia de transporte de elétrons, podem acarretar prejuízos energéticos e comprometem todo o processo fotossintético.

Em F4, que na curva OJIP representa do passoJ, apenas o acesso NEF 16 foi afetado, o que sugere uma menor eficiência de reoxidação da Quinona A (Q_A).

Não foram detectadas diferenças significativas em F5 em nenhum dos acessos o que significa afirmar que o fotossistema I (FSI), não foi afetado pelo estresse hídrico.

4 –Conclusões

Análise da fluorescência da clorofila *a* permitiu identificar acessos menos tolerantes à seca, indicando esse método preciso e não destrutivo como uma ferramenta de análise fisiológica extremamente útil na seleção de acessos com maior tolerância fisiológica.

Alguns acessos se apresentaram menos tolerante (NEF-16 e NEF-21). Nestes, o estresse hídrico compromete diferentes etapas do transporte de elétrons, prejudicando a formação de ATP e NADP, substâncias utilizadas nas reações de redução do gás carbônico para a formação de produtos orgânicos, retardando o crescimento e o desenvolvimento das plantas.

Os acessos NEF-10, NEF-14, NEF-15 NEF-19 mostraram tolerância, pois o estresse hídrico não evidenciou efeitos fotoquímicos prejudiciais, sendo, portanto, acessos promissores para realização de triagens de fenotipagem e seleção com base nos atributos fisiológicos para o cultivo em larga escala.

5 - Bibliografia

CHAVES, L. H. G.; MESQUITA, E. F.; ARAUJO, D. L.; FRANÇA, C. P. Crescimento, distribuição e acúmulo de cobre e zinco em plantas de pinhão-manso. RevistaCiênciaAgronômica. v. 41, n. 2, p. 167-176, abr-jun, 2010.

FINI, A., BELLASIO, C., POLLASTRI, S., TATTINI, M., FERRINI, F. Water relations growth,and leaf gas exchange as affected by water stress in Jatropha curcas. J. Arid Environ.89, 21–29, 2013

N., BAHADUR B. (eds) Jatropha, Challenges for a New Energy Crop. Springer, Singapore,2019.

SILVA D.M., SANTOS R.N., DAMASCENO P.C. Can One Use Chlorophyll A Fluorescence as a Physiological Marker of *Jatropha curcas* L.? In: MULPURI S., CARELS N., BAHADUR B. (eds) Jatropha, Challenges for a New Energy Crop. Springer, Singapore,2019.

STIRBET, A.; GOVINDJEE. On the relation between the Kautsky effect (Chlorophyll a fluorescence induction) and Photosystem II: Basics and applications of the OJIP fluorescence transient. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. v. XXX, p. XXX-XXX, 2011.

W. BABA, A. KOMPALA-BABA, M. ZABOCHNICKA, J. LUZINIAK, R. HANCZARUK, A A. ADMSSI, H. M. KALAJI. Discovering trends in photosynthesis using modern analytical tools: More than 100 reasons to use chlorophyll fluorescence. Photosythetica. v.57 n.2 668-679. 2019

WU, Q.; WANG, S.; THANGAVEL, P.; LI, Q.; ZHENG, H.; BAI, J.; QIU, R. Phytostabilization potential of *Jatropha curcas* L. in polymetallic acid mine tailings. International Journal of Phytoremediation. v. 13, n. 8, p. 788-804, set. 2011.

Obtenção de lipídeos por meio de Microalgas

Nadine Paiva Nogueira de Oliveira (IFSP, Tecnologia em Biocombustíveis, nadinepaiva26@gmail.com), Cláudia Regina Cançado Sgorlon Tininis (sgorloni@ifsp.edu.br), Aristeu Gomes Tininis (aristeu@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: *biodiesel , óleo , variedades.*

1 - Introdução

As microalgas são um grupo polifilético, formado por organismos autótrofos, unicelulares e microscópicos, que crescem por fotossíntese, dióxido de carbono e são majoritariamente eucarióticos. Trata-se de diverso tipo de microrganismos, adaptados a uma grande diversidade de habitats. As microalgas têm grandes vantagens sobre plantas de terra para utilização e manutenção, entre eles: ciclo de vida de horas ou dias ao invés de ciclos sazonais, uma vasta natureza unicelular, fazendo com que prontamente caibam em sistemas de manutenção miniaturizados, reduzindo custos, entre outros. Além disso, as microalgas apresentam custos relativamente baixos de coleta e transporte, o cultivo tem menor gasto de água e a área necessária é menor se comparado aos cultivos de plantas e pode ser realizado em condições não adequadas aos cultivos tradicionais e podem ser utilizadas em vários tipos de águas, como residuais, salobras e salgadas .Para a produção de biodiesel, o teor de lipídios é o fator mais importante e as microalgas apresentam uma concentração que pode variar de 15 à 77 % em relação ao peso seco (FRANCO et al, ZAVITOSK, 2013). Para que o crescimento das microalgas seja realizado com sucesso o ambiente requer um número maior de exigências para o fornecimento de nutrientes necessários para o crescimento, ou seja, interações entre intensidade luminosa, temperatura, entre outras. Nesse projeto sucederam as espécies Clorela sp. e Snenedesmus obliques, pois elas tem grande potencial lipídico.

O objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial das microalgas Clorela sp. E Snenedesmus obliques para teor lipídico visando a produção de biodiesel em nossa Região.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados no Instituto Federal de São Paulo campus Matão - IFSP. Foram feitas as soluções estoque do meio cultura e diluídas em água destilada sendo armazenadas em frascos âmbar refrigerados a 4ºC. O Meio Bold foi preparado a partir das seguintes soluções estoque: 10 mL de $NaNO_3$; 10 mL de $CaCl_2.2H_2O$; 10 mL de $MgCl_2.7H_2O$; 10 mL de K_2HPO_4; 10 mL de KH_2PO_4; 10 mL de NaCl, 10 mL de Solução alcalina de EDTA;1 mL de Solução acidificada de Ferro; 1 mL de solução de Boro e 1 mL de solução de traços de metais, avolumado para 1L com água destilada estéril, após o preparo a mistura foi autoclavada novamente a 120 Graus..

Após o preparo das soluções foram adicionados 4µL da amostra de microalgas em 500 mL de meio Bold líquido. As microalgas foram cultivadas nas condições de: fotoperíodo 16/8 h; aeração por meio de bomba de aquário; temperatura de 24°C e 18ºC. Esse sistema foi mantido por uma semana nas condições citadas sendo realizada a adição de meio após esse período. (WOJCIECHOWSKI et al., 2013).

Após o cultivo, as microalgas foram centrifugas a 9000 rpm durante 5 minutos e secas na estufa a 110ºC para obtenção da biomassa e após armazenadas em um dessecador em temperatura ambiente.

Para a extração de lipídeos foi utilizado o método de extração por solventes via soxhlet, para determinar qual o teor lipídico das espécies isoladas das microalgas. Para tal foi pesado 1,3 g de biomassa e 100ml de solvente (Acetato de Etila), os sistemas permaneceram em refluxo de 3 a 5 horas.

3 - Resultados e Discussão

Houve várias tentativas para o cultivo das microalgas, sob rotação, temperaturas, fotoperíodo. Para chegar nas temperaturas de 18º e 24º C, fotoperíodo de 18/8,e bomba de aquário.

Com os resultados positivos do cultivo das espécies em meio BOLD, foi realizado a secagem e o pré-tratamento da biomassa para a extração de lipídeos.

Com as espécies foi possível realizar a secagem da biomassa e o pré-tratamento por técnica Bead Mill. A utilização de solvente com polaridade média melhora a eficiente da extração, ele também estuda os parâmetros que podem limitar o desenvolvimento das microalgas em grande escala, como um tempo máximo para a extração (3 h) (Ramluck, 2014).

O teor de lipídeos presentes nas espécies isoladas em diferentes solventes é apresentado na **Tabela 01**. Na **Figura 01** é possível observar o cultivo em pequena escala das microalgas estudadas.

Tabela 01. Os dados obtidos para teores de lipídeos das amostras estudadas.

Acetato de Etila (Solvente)	**Clorela sp.**	**Snenedesmus obliques**
Biomassa da microalga(g)	1,3	1,3
Peso inicial do balão (g)	118,2	127,4
Peso Final (g)	118,3	127,6
Massa de lipídeos (g)	0,06	0,14
Teor de lipídeos (%)	6	14

Figura 1. Imagens do cultivo em pequena escala das microalgas, Scnenedesmus obliques e Clorela sp.



4 – Conclusões

Existe diferença no desenvolvimento de cada espécie de microalgas, portanto todos os fatores influenciam no crescimento.

A espécie Scnenedesmus obliques tem maior potencial para a produção de biodiesel que a espécie Clorela sp, assim para produção de biodiesel é mais correto utilizar que contêm mais lipídeos, cerca de 8% superior. Consideramos esta etapa do projeto concluída, que era averiguar a utilização de microalgas na produção lipídica visando a produção de biodiesel.

Para perspectivas futuras estamos implementando duas miniusinas de microalgas e faremos a replicação dos resultados deste importante experimento.

5 – Agradecimentos

Instituto Federal de São Paulo, Campus Matão, ao MEC e MCTIC pela possibilidade de bolsa de IC e de Fomento a Pesquisa Desenvolvimento e Inovação. Para oportunizar esse projeto. E o professor Roberto Derner pela doação das cepas das microlagas.

6 - Bibliografia

BONINI, M. A. Cultivo heterotrófico de Aphanotece microscópica Nageli r Chorella vulgaris em difrentes fontes de carbono e em vinhaça.2012. p.112. Acesso em: 23/09/2019.

DEMIRBAS, A.; DEMRIBAS, M. F. Importance of algae oil as a source of Biotechnology, 2008. p. 163. Acesso em: 23/09/2019.

(Jiang et al. 2011, Chen et al. 2012, Georgianna e Mayfield 2012). FRANCO, A. L. C. et al. Biodisel de microalgas: Avanço e Desafios. Química Nova,2013. p. 437. Acesso em: 23/09/2019.

JOHN, R. P. Al. Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol. Bioresoure Techology.2011. p.186. Acesso em : 23/09/2019.

LAMPREIA, J. et al. Analyses and perspectives for Brasilian low carbon teconological development in the energy sector. Renewable and Sustainable Energy Reviews.2011. p. 3432. Acesso em: 23/09/2019.

WOJCIECHOWSKI, Juliana et al. Manutenção das culturas: Condições gerais para a manutenção de microalgas em laboratório. In: WOLCIECHOWSKI, Juliana et al. ISOLAMENTO E CULTIVO DE MICROALGAS. [S.I : s.n], 2013. Acesso em: 23/09/2019

Avaliação de genótipos de canola na região do Cerrado.

Lucas Nobre de Araújo (Universidade de Brasília - UNB, lucasnobb@hotmail.com), Allan Kelvin Lopes da Silva (Universidade de Brasília – UNB, allankelvin13@gmail.com), Tatiana Barbosa Rosado (Universidade de Brasília – UNB, tatianarosado@unb.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br).

Palavras Chave: *Brassica napus L., teste de comparação de médias Tukey, genótipos.*

1 - Introdução

A canola apresenta-se como matéria-prima potencial para produção de biodiesel, devido aos seus altos níveis de rendimento energético, podendo atingir 9.360.000 kcal/ha a partir da produtividade de 1.500 Kg/ha de grãos dependendo da cultivar (MICUANSKI et al., 2014). O cultivo da canola se concentra no sul do país devido a sua adaptação à zonas temperadas (Kruger et al., 2011). No entanto, vários estudos têm relatado seu potencial de crescimento em climas mais quentes (Tomm et al., 2008). Isso abre a possibilidade de implementar a cultura da canola no cerrado brasileiro o que seria interessante em vários aspectos já que a canola apresenta ciclo curto e pode ser uma opção para o programa de rotação de culturas como uma cultura de segunda safra (safrinha) o que aumentaria a renda ao empreendimento rural devido a presença de uma nova cultura e, por conseguinte geraria mais empregos. Ademais, a participação da canola no sistema de rotação de culturas evitaria a exploração de novas terras para plantio e ainda favoreceria o controle de pragas, doenças e ervas daninhas. Assim a inserção dessa cultura no Cerrado causaria menos impactos ambientais e ainda permitiria a expansão de sua produção.

Nesse contexto é de suma importância avaliar o desenvolvimento de diferentes genótipos de canola no Cerrado do país, observando os diferentes aspectos da cultivar, assim podendo auxiliar nas tomadas de decisões, no desenvolvimento de tecnologias e formas adequadas de manejo. Desse modo, o presente estudo teve como objetivo avaliar genótipos de canola nas condições do Cerrado.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na área experimental da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF situada a 15°35'30" S e 47°42'30" W, a 1.007 m altitude. O clima é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw) segundo a classificação de *Köppen*, com temperatura média anual de 22 °C, umidade relativa de 73% e precipitação pluvial média de 1.100 mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho com alto teor de argila. Foram avaliados oito genótipos de canola de HYOLA 50 (H50), HYOLA 61 (H61), HYOLA 76 (H76), HYOLA 433 (H433), HYOLA 571 (H571), HYOLA 575 (H575), ALHT B4 (B4) e DIAMOND (DIA) obtidos da Embrapa Trigo, Passo Fundo - RS.

Utilizou-se o delineamento em blocos ao acaso com quatro repetições sendo cada parcela constituída de 16 linhas de 5 m espaçadas em 0,17 m sendo a área útil da parcela 12,75m². Já a área total do experimento foi de 656 m².

Foram avaliadas dez características agronômicas: número de dias para emergência de plantas (NDEP, dias) número de dias para início da floração (NDIF, dias), tempo de floração (TF, dias, ciclo total (CI, dias), comprimento de síliqua (COMPS, cm), massa de síliqua (MS, g), número de grãos por síliqua (NGS), massa de 1.000 (mil) sementes (M1000S,Kg), produtividade de grãos (PROD, Kg/ha) e rendimento de óleo (RO, Kg/ha).

Os dados obtidos para cada variável, foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Tukey a 5% de significicância. Todas as análises foram feitas utilizando o *Software* Genes e o programa Rstudio.

3 - Resultados e Discussão

Constatou-se diferença significativa a 1% de probabilidade para quatro das dez características avaliadas NDIF, CI, COMPS e NGS o que significa que há variabilidade entre os genótipos para essas características (tabela 1). As características TF, NDEP, PROD e RO não apresentaram diferença estatística no teste de comparação de médias Tukey e foram apresentadas na figura 1 para melhor observação de sua distribuição.

Os genótipos de maiores NGS (acima de 19) foram ALHT B4, DIAMOND, HYOLA 50, HYOLA 76 e HYOLA 433. Um resultado importante observado na característica NDIF foi que o hibrido HYOLA 76 apresentou maior quantidade de dias para o começo de sua floração (63,5 dias) já o genótipo DIAMOND foi o que levou menos tempo (49 dias) se diferenciando estatisticamente da maioria dos genótipos avaliados. Um menor tempo de floração tem reflexo direto no ciclo do genótipo, o que realmente pode ser comprovado pela diferença estatística significativa detectada no genótipo DIAMOND (ciclo de 114 dias) em relação aos demais (117 dias de ciclo). Essa precocidade pode estar associada com o alto vigor das sementes e à condição climática regional que pode ter favorecido o encurtamento no período juvenil da planta. Os demais genótipos também foram considerados precoces já que o ciclo da canola varia entre 107 a 166 dias dependendo de suas características. Assim a precocidade desses híbridos torna favorável a incorporação da cultura no sistema de produção de grãos no Centro-Oeste do Brasil. Ter genótipos de canola com ciclo mais curto como o DIAMOND é importante para região do Cerrado pois ao incorporá-la no sistema de rotação de culturas ela poderá se beneficiar dos períodos finais das chuvas, diminuindo sua necessidade por irrigações mecanizadas e ainda se tornar uma excelente alternativa econômica.

Outras observações importantes a serem consideradas sobre o genótipo DIAMOND são que ele apresentou o maior valor para rendimento de óleo (1.053 kg/ha) e o segundo maior em produção de grãos (2.816,58 kg/ha) (Fig. 1). Assim esse genótipo pode ser considerado

promissor para exploração dentro de um programa de melhoramento para região do Cerrado.

Tabela 1. Teste de Comparação de médias Tukey para as características: NDIF; CI; COMPS e NGS em oito genótipos de canola.

Genótipos	NDIF		CI		COMPS		NGS	
HYOLA 50	62	ab	117	a	5,59	ab	21,45	a
HYOLA 61	59	ab	117	a	5,38	ab	17,88	abc
HYOLA 76	63	a	117	a	5,51	ab	19,80	ab
HYOLA 433	55	bc	117	a	5,51	ab	19,50	ab
HYOLA 571	57	ab	117	a	5,19	b	16,25	bc
HYOLA 575	55	bc	117	a	5,20	b	15,35	c
ALHT B4	58	ab	117	a	5,92	a	20,98	a
DIAMOND	49	c	114	b	5,75	ab	21,6	a

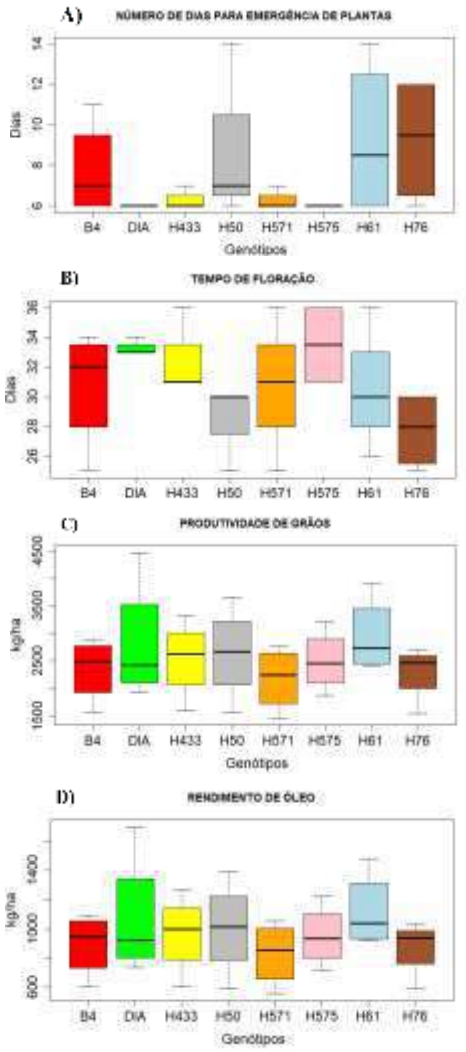


Figura 1. *Boxplot* para as características: A) NDEP, B) TF, C) PROD e D) RO nos oito genótipos de canola.

A característica PROD não se diferenciou estatisticamente entre os genótipos avaliados (Fig. 1), porém seus resultados são promissores já que apresentaram valores superiores (acima de 2.000 kg/ha) em relação à média nacional de produção de grãos (1.394 kg/ha) (CONAB, 2018). O genótipo HYOLA 61 foi o que apresentou maior PROD (2.638,50 kg/ha). Os genótipos que se destacaram foram HYOLA 61 com maior produção e DIAMOND com menor ciclo e maior RO e, portanto, são genótipos que possuem potencial para ser explorados no programa de melhoramento de canola para o Cerrado.

Em relação a característica NDEP os genótipos HYOLA 61 e HYOLA 76 levaram maior tempo (em torno de 9 dias) em relação aos demais, já os genótipos DIAMOND e HYOLA 575 apresentaram menor tempo (seis dias) (Fig.1). Para se ter uma influência positiva em relação a essa característica é necessário minimizar os fatores ambientais que atrapalham a emergência da planta como a profundidade em que está sendo semeada e sua disposição na área experimental observando o espaçamento entre linhas.

4 – Conclusões

A produtividade de grãos foi considerada uma característica promissora por apresentar alto valor (2.179 kg/ha a 2.947 kg/ha) em relação à média nacional (1.390 kg/ha).

O genótipo DIAMOND por ter apresentado o menor ciclo pode ser considerado a opção mais promissora para se inserir no sistema de rotação de culturas no cerrado.

Os resultados evidenciam que a canola possui potencial para cultivo na região do Cerrado, porém, ainda são necessários mais estudos para implementar de fato de forma sustentável e economicamente rentável.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, CNPq e Finep.

6 - Bibliografia

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. v. 6 Safra 2018/19 - Quarto levantamento. Monitoramento agrícola **2019**, v. 6, n. 2318–6852**,** p. 126.

MICUANSKI, V. C. et al. A cultura energética - Canola (Brassica napus L.). Acta Iguazu **2014**, v.3, n. 2, p. 141-149.

KRÜGER, C. A. M. B. et al. Herdabilidade e correlação fenotípica de caracteres relacionados à produtividade de grãos e à morfologia da canola. Pesquisa Agropecuaria Brasileira **2011**, v. 46, n. 12, p. 1625–1632.

TOMM, G. O. et al. Desempenho de genótipos de canola (Brassica napus L.) no Nordeste do estado da Paraíba, Nordeste do Brasil. Embrapa trigo **2008**, v. 65, n. 1677–8901, p. 11.

Biofertilizantes de microalgas:

Desafios para uma produção competitiva e sustentável

Ana Clara Mendes da Silva (Universidade de Brasília - clara.mendes@colaborador.embrapa.br), Ana Cristina dos Santos (Embrapa Agroenergia - anacristina.santos@embrapa.br), Sergio Saraiva Nazareno dos Anjos (Embrapa Agroenergia - sergio.saraiva@embrapa.br), Tatiana Barbosa Rosado (Universidade de Brasília - tatianarosado@unb.br) e Letícia Jungmann Cançado (Embrapa Agroenergia - leticia.jungmann@embrapa.br).

Palavras Chave: *Bioproduto, biofertilizante, microalga.*

1 - Introdução

Biofertilizantes são substâncias que contêm microrganismos vivos que, quando aplicados a sementes, plantas ou solo, colonizam a rizosfera ou o interior das plantas e promovem o crescimento, aumentando o fornecimento de nutrientes para a planta hospedeira. Por esse motivo, é plausível esperar que o uso dos biofertilizantes ofereça boas práticas para o incremento sustentável da atividade agrícola (MALUSA e VASSILEV, 2014).

Observando-se o grande interesse do mercado por produtos menos poluentes, aliado a evolução científica sobre os verdadeiros efeitos de substâncias à base de microrganismos, muitas empresas no Brasil e no mundo têm se interessado em pesquisas que trabalham com essas fontes. Como exemplos , encontram-se as microalgas, dentre as quais destaca-se a microalga verde *Chlorella sp.*

As microalgas são organismos unicelulares ou coloniais fotossintéticos que estão naturalmente presentes em diferentes ambientes aquáticos/úmidos. Elas podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de uma infinidade de bioprodutos, como produtos químicos, materiais, ração animal e suplementos alimentares. biocombustíveis, óleos, pigmentos e polímeros (Perez-Garcia et al., 2011; TRICHEZ et al, 2019). Segundo (BRASIL, 2016), a biomassa de algas possui vantagens consideráveis sobre matérias-primas tradicionais, como: I alta produtividade - geralmente de 10 a 100 vezes maior do que as culturas agrícolas tradicionais; II captura de carbono altamente eficiente; III elevado teor de lipídeos ou amido, que podem ser utilizados para produção de biodiesel ou etanol, respectivamente; IV cultivo em água do mar, água salobra ou mesmo em águas residuais e V produção sobre terras não agricultáveis. Assim, as microalgas, cujas produtividades não dependem da fertilidade do solo e são menos dependentes da pureza da água, são passíveis de cultivo bem sucedido em águas não potáveis, servindo para remediar efluentes urbanos, agropecuários e industriais. O cultivo comercial de microalgas desponta, desta maneira, como uma alternativa sustentável para a integração de diferentes cadeias produtivas.

Com o intuito de identificar cepas isoladas da biodiversidade brasileira com capacidade para crescimento em efluentes de indústrias ligadas à produção de biocombustíveis, um grupo de pesquisa da Embrapa Agroenergia prospectou cepas preservadas na "Coleção de Microrganismos e Microalgas Aplicadas a Agroenergia e Biorrefinarias". As cepas foram avaliadas em relação ao crescimento, produção de biomassa e redução na carga orgânica de vinhaça, efluente da indústria de processamento de cana-de-açúcar, (SANTANA et al. 2017) e POME, do inglês *Palm Oil Mill Effluent*, efluente da indústria de extração de óleo de palma, (CEREIJO et al, 2015; NASCIMENTO et al. 2016; RIBEIRO et al. 2017).

O uso de microalgas para a produção de biofertilizantes aumentou nos últimos anos, sendo intensificada pela academia e a indústria nos Estados Unidos e na Europa. Muitos destes estudos demonstram a utilização da microalga *Chlorella sp* como modelo (TRISHNA MAHANTY, 2017).

O objetivo do presente trabalho consiste na aplicação da matéria-prima de microalga *Chlorella sp* para produção de bioprodutos, principalmente biofertilizantes, através de pesquisa em andamento na Embrapa Agroenergia, e no entendimento de como essa pesquisa pode contribuir para uma produção agrícola mais eficiente e sustentável.

A pesquisa para a produção de bioprodutos a partir de microalgas realizada pela Embrapa compõe-se de duas frentes de trabalho. A primeira delas envolve o desenvolvimento de sistemas de produção, colheita e beneficiamento da biomassa de *Chlorella* sp, bem como a utilização da biomassa para a produção de ração animal, biogás e biofertilizantes. Além disso, estão sendo desenvolvidas ferramentas moleculares que permitam a realização do melhoramento genético por biotecnologia de cepas desta espécie, a partir do sequenciamento do genoma de uma cepa modelo. A segunda frente de ação, aqui apresentada, envolve o trabalho de prospecção tecnológica e de levantamento de mercado potencial para adoção de biofertilizantes desenvolvidos a partir da microalga *Chlorella* spp.

2 - Materiais e Métodos

Um levantamento bibliométrico usando a base "Web of Science" e um levantamento patentométrico usando a base de dados "Derwent Innovation Index", ambos do banco de dados *Clarivate Analytics*; pretende verificar a utilização de microalga como matéria-prima de biofertilizante no Brasil e no mundo.

Os dados obtidos são analisados considerando os seguintes indicadores: o país de origem da patente e área de aplicação, o ano de depósito, os inventores, os códigos de classificação internacional, as empresas e instituições de ensino com maior número de depósitos realizados.

Através dos resultados encontrados pode-se prospectar o nível de inovação do tema, a aplicação e o mercado alvo para biofertilizantes produzidos a partir de microalgas, bem como inovar o setor de produtos que oferecem um ou mais nutrientes essenciais ao crescimento das plantas.

3 – Resultados e Discussão

Na verificação de dados bibliométricos e patentométricos, no intervalo entre os anos de 2007 e 2018 observou-se um grande número de pesquisas bibliográficas, em especial entre o período de 2013 e 2017, associadas as palavras-chave: microalgae, biofertili*er e agriculture. Em contrapartida, o depósito de patentes no mesmo período e com as mesmas palavras associadas foi baixo. O que possibilita concluir que, embora haja muita pesquisa acadêmica, há poucos produtos disponíveis no mercado.

Na pesquisa realizada junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, num total de 2.496 ocorrências de produtos de fertilização agrícola, apenas 02 são biofertilizantes, o que mostra que há grande espaço no mercado brasileiro para este bioproduto desenvolvido a partir de microalgas.

4 – Conclusões

As microalgas são um importante recurso inexplorado com grande potencial no setor agrícola, e pesquisas devem ser conduzidas para potencializar sua utilização. Segundo os estudos bibliográficos realizados, biofertilizantes à base de algas mostraram benefícios significativos no desenvolvimento da agricultura hortícola (FAHEED, 2008).

O fato dos biofertilizantes de algas poderem ser produzidos como subprodutos metabólicos durante os processos de tratamento de águas residuais, torna-os fontes renováveis para a agricultura sustentável.

A pesquisa abre a possibilidade de utilizar células vivas de *Chlorella* sp como fonte potencial de biofertilizante sem causar poluição ambiental. Mais estudos e pesquisas sobre a avaliação do rendimento, produção e sabor das hortaliças são imperativos para concluir a pesquisa, patentear o biofertilizante e recomendar a aplicação às culturas frutíferas.

O desenvolvimento da agricultura biológica sem exigir uma grande exploração dos recursos minerais não renováveis, outra vantagem dos biofertilizantes de algas.

Em resumo, a criação e aplicação de bioprodutos de microalgas têm grande possibilidade de atender às necessidades da agricultura sustentável e atingir o tripé da sustentabilidade: um ambiente saudável, a rentabilidade econômica e uma equidade socioeconômica.

5 – Agradecimentos

UnB, Embrapa, CNPq, Capes e FAP-DF.

6 - Bibliografia

BRASIL, B. S. A. F., e COSTA, L., 2016. Microalgas. *Agroenergia em revista*. Embrapa Agroenergia, Brasil. Ano IV, dez. **2016**, nº 10, p. 04-54.

CEREIJO, C. R. ; SANTANA, H. ; BRUNALE, P. P. M. ; SIQUEIRA, F. G. ; BRASIL, BRUNO S. A. F. . Seleção de microalgas com capacidade de crescimento no efluente da lagoa de estabilização de POME. In: III Simposio Brasileiro de Potencial Energetico das Microalgas, 2015, Brasília, DF. II Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroenergia - EnPI2015, 2015

FAHEED F. A. and FATTAH, A. Z. Effect of *Chlorella vulgaris* as biofertilizer on growth parameters and metabolic aspects of lettuce plant. *Journal of Agriculture & Social Sciences*. Sohag, Egypt. **2008**, Vol. 4, Nº. 4. 165–169.

MAHANTY, T. et al. Biofertilizer: a potential approach for sustainable agriculture development. *Environmental Science and Pollution Research*, **2017**, 24, 3315-335.

MALUSA, E. and VASSILEV, N. A contribution to set a legal framework for biofertilizers. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Skierniewice, Poland. **2014**, V. 98, p.6599–6607.

MAPA, 2004. **Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004**, disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm (Acesso em: 22 de março de 2019).

NASCIMENTO, R. C.; CEREIJO, C. R.; SANTANA, H.; FERNANDES, M. S; HADI, S. I. I. A.; SIQUEIRA, F. G.; GARCIA, L. C. e BRASIL, B. S. A. F. Avaliação do cultivo de microalgas em fotobiorreatores de placas planas para a produção de biomassa e biorremediação de efluente da agroindústria de óleo de palma. In: *III Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroenergia*, 2016, Brasília/DF, **2016**.

RIBEIRO, D. M.; NASCIMENTO, R. C.; CEREIJO, C. R.; GARCIA, L. C.; SANTANA, H. e BRASIL, B. S. A. F. Caracterização da composição química da biomassa da microalga Chlamydomonas biconvexa cultivada em efluente da indústria de óleo de palma. In: *IV Encontro de Pesquisa e Inovação Da Embrapa Agroenergia, 2017, Brasília/DF*, **2017**.

SANTANA, H.; CEREIJO, C. R; TELES, V. C.; NASCIMENTO, R. C.; FERNANDES, M. S.; BRUNALE, P.; CAMPANHA, R. C.; SOARES, I. P.; SILVA, F. C.P.; SABAINI, P. S.; SIQUEIRA, F. G. and BRASIL, B. S. A. F. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. *Bioresource Technology*, v. 228, p. 133-140, **2017**.

TRICHEZ, D.; BERGMANN, J. C.; GARCIA, L. C. and JUNGMANN, L. *How many bioethanol generations can we have?* In: TREICHEL, H.; ALVES JÚNIOR, S. L.; FONGARO, G.; MÜLLER, C. Ethanol as a green alternative fuel: insight and perspectives. Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, cap. 2. p. 21-25, **2019**.

Estimativa de parâmetros genéticos de pinhão-manso para produção de biodiesel via REML/BLUP

Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Leonardo de Souza Rocha (Universidade de Brasília, Brleonardos322@gmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Júlio César Marana (Embrapa Agroenergia julio.marana@embrapa.br), Laíse Teixeira da Costa (Embrapa Agroenergia, laise.costa@embrapa.br), Jhone Isidio Makyama (UnB, jhone.mky@hotmail.com), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Jatropha curcas* L., *valor genotípico, biocombustíveis.*

1 - Introdução

A matriz energética mundial se destaca por maior participação de fontes não renováveis, como combustíveis fósseis, o que favorece aumento de gases de efeito estufa. Desta forma, a busca por combustíveis renováveis e sustentáveis tornou-se uma alternativa, como por exemplo uso de oleaginosas, sendo a soja a principal cultura. Há necessidade, portanto, de diversificar fontes de matérias-primas promissoras, como o pinhão-manso (*Jatropha curcas* L) (TEODORO et al., 2016)

O pinhão-manso é uma espécie perene pertencente à família Euphororbiaceae, espécie com alto potencial para produção de biodiesel (LAVIOLA et al., 2012). No entanto, apesar do potencial reportado, a espécie ainda se encontra em domesticação no Brasil. Isso posto ressalta-se a importância de estudos que investiguem a estrutura genética de populações que vêm sendo estudadas no país.

A inferência sobre a variabilidade genética e a predição dos ganhos de seleção são relevantes para estabelecimento de programas de melhoramento. O procedimento de máxima verossimilhança restrita (REML) e o melhor preditor linear não viesado (BLUP) é o mais indicado, pois maximiza a diferença entre os valores preditos e os valores reais, aumenta a probabilidade de selecionar indivíduos superiores e maximiza o ganho genético esperado por ciclo de seleção (RESENDE, 2007).

O objetivo desse trabalho foi estimar os parâmetros genéticos em pinhão-manso via REML/BLUP.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na área experimental da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF situada a 15°35'30" S e 47°42'30" W, a 1.007 m altitude. O clima é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw) segundo a classificação de Köppen, com temperatura média anual de 22 °C, umidade relativa de 73% e precipitação pluvial média de 1.100 mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho com alto teor de argila.

Realizaram-se cruzamentos controlados entre genótipos de pinhão-manso em esquema fatorial desconexo (3 x 3), totalizando 70 famílias, as quais foram avaliadas em delineamento de blocos ao acaso, com seis repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 4x2 m. O caráter avaliado foi a produção de grãos (PG, g planta^{-1}) em 2016 que representa o segundo ano de colheita.

As estimativas de variâncias e os valores genéticos foram obtidas utilizando o REML/BLUP, considerando-se o seguinte modelo misto (RESENDE, 2007): $y = Xr + Za + Wp + Tf + e$, em que, y é o vetor de dados, r é o vetor dos efeitos de repetição (fixos) somados à média geral, a é o vetor dos efeitos genéticos aditivos individuais (aleatórios), p é o vetor dos efeitos de parcela (aleatórios), f é o vetor dos efeitos de dominância de família de irmãos germanos (aleatórios), e é o vetor de erros ou resíduos (aleatórios). As letras maiúsculas X, Z, W e T representam as matrizes de incidência para os referidos efeitos. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do *software* Selegen-REML/BLUP (RESENDE, 2007).

3 - Resultados e Discussão

Observou-se que a variância genética para o caráter produção de grãos foi condicionada por efeitos genéticos aditivos bem como pelos efeitos de dominância (tabela 1). No entanto, houve maior predominância de variância genética aditiva o que possibilita a obtenção de ganhos com a estratégia de seleção intrapopulacional, visando alteração no sentido amplo apresentou média magnitude (0,41), conforme a classificação de Rezende (2002), indicando que 41% da variância é de natureza genética, o que pode ser comprovado pela acurácia seletiva de alta magnitude $\hat{r}_{\hat{g}g}$= 0,64.

O coeficiente de determinação dos efeitos de parcela quantifica os efeitos ambientais entre parcelas dentro dos blocos. Baixos valores deste parâmetro, indicam reduzida variabilidade ambiental entre as parcelas. A seleção de famílias com base no valor genotípico do cruzamento (Vgc) possibilita selecionar maior número de indivíduos promissores para os caracteres de interesse.

A seleção de famílias com base no valor genotípico do cruzamento (Vgc) possibilita selecionar maior número de indivíduos promissores para os caracteres de interesse. A eficiência dessa seleção baseia-se no fato de que os desvios dos efeitos ambientais dos indivíduos tendem a se anular (RESENDE, 2002).

Tabela 1. Estimativas dos componentes de variância e parâmetros genéticos para produção de grãos (g planta^{-1}) de genótipos de pinhão-manso.

Parâmetros genéticos	Produção de grãos (g)
$\hat{\sigma}_a^2$	47759,49
$\hat{\sigma}_{parc}^2$	9912,14
$\hat{\sigma}_{fam}^2$	7232,26
$\hat{\sigma}_e^2$	122856,29
$\hat{\sigma}_f^2$	187760,18
$\hat{h}_a^2$	0,25
$\hat{h}_g^2$	0,41
$\hat{r}_{\hat{g}g}$	0,64
$\hat{c}_{parc}^2$	0,05
μ	807,40

Observou-se superioridade das famílias oriundas dos seguintes cruzamentos: BAG 283-I-1 x BAG 283-I-1, BAG 270-II-2 x BAG 147-I-2, BAG 283-I-1 x BAG 167-I-5, BAG 283-I-1 x BAG 167-II-5.

Tabela 2. Estimativa dos valores genotípicos do cruzamento (Vgc) para o caráter produção de grãos (g planta-1) das 70 famílias de pinhão-manso.

N°	Genitor masculino	Genitor feminino	Produção
66	BAG 283-I-1	BAG 283-I-1	1156,56
2	BAG 270-II-2	BAG 147-I-2	1154,20
31	BAG 283-I-1	BAG 167-I-5	1074,37
30	BAG 283-I-1	BAG 167-II-5	1065,23
8	TP 811-I-5	BAG 167-I-2	1037,57
61	BAG 167-I-5	BAG 167-I-5	1031,28
29	TP 811-I-5	DIAL 10	1020,58
3	BAG 300-I-1	BAG 167-I-2	1004,10
7	BAG 167-I-5	BAG 263-I-1	1000,44
12	BAG 270-II-2	BAG 133-I-1	981,87

A seleção de famílias aumenta probabilidade de identificar indivíduos superiores, pois seleciona-se tanto as melhores famílias quanto os indivíduos superiores dentro de cada família, Assim, apresentaram-se valores fenotípicos individuais (f), valor genético aditivo (μ+d) e media genotípica predita (μ+g) das progênies para produtividade de grãos, O *ranking* dos indivíduos foi realizado com base na média genotípica predita (μ+g), que é o valor mais importante na obtenção de ganho na cultura do pinhão-manso, por se tratar de uma espécie de propagação vegetativa,

Observou-se que os indivíduos de maiores medias genotípicas compõem as famílias selecionadas na tabela 2, O que ratifica a importância de seleção de famílias, A identificação de famílias superiores, ou seja, cujos valores genotípicos são superiores as medias gerai, são importantes para a identificação e seleção de indivíduos promissores (Rezende e Barbosa, 2006),

Tabela 3, Seleção dos indivíduos superiores de genótipos de pinhão-manso para o caráter produção de grãos no ano 2016,

Família	Planta	Ganho	Nova Média	u+d	u+a	u+g
31	1	465,9	1273,3	1006,3	1254,8	1453,71
2	2	410,19	1217,6	1035,06	1173,25	1400,92
66	2	484,4	1291,8	895,76	1291,79	1380,16
30	2	373,7	1181,1	1048,75	1138,17	1379,53
3	2	390,23	1197,6	986,2	1160,55	1339,36
29	3	328,42	1135,8	1061,89	1079,53	1334,03
52	2	266,29	1073,7	1131,27	1002,17	1326,04
7	2	348,23	1155,6	1017,38	1111,48	1321,47
61	1	396,91	1204,3	955,47	1163,78	1311,86
8	2	362,56	1170	987,51	1123,31	1303,42

4 – Conclusões

Foi utilizado os efeitos genéticos aditivos e efeitos de dominância para explicar a variância genética para o caráter produção de grãos,

A família superior para produção de grãos e pinhão-manso foi oriunda do cruzamento entre os genitores Gen, BAG 283-I-1 BAG 283-I-1,

Visando o aumento na produção de grãos em pinhão-manso, os genitores BAG 283-I-1e BAG 283-I-1, BAG 270-II-2 e BAG 147-I-2, são os mais propícios para serem usados em programas de seleção,

5 – Agradecimentos

Embrapa, CNPq, UnB, FAP-DF,

6 - Bibliografia

BORGES, C, V, et al, Capacidade produtiva e progresso genético de pinhão-manso, *Ciência Rural*, v, 44, n, 1, p, 64–70, **2014**,

LAVIOLA, B, G, et al, Estimates of genetic parameters for physic nut traits based in the germplasm two years evaluation, *Ciência Rural*, v, 42, n, 3, p, 429–435, **2012**,

RESENDE, M, D, V, de, Selegen-Reml/Blup: sistema estatístico e seleção genética computadorizada via modelos lineares mistos, Colombo: Embrapa Florestas, **2007**,

RESENDE, M, D, V, *Genética biométrica e estatística no melhoramento de plantas*, Brasília: Embrapa, 975p, **2002**

TEODORO, P, E, et al, Mixed models for selection of Jatropha progenies with high adaptability and yield stability in Brazilian regions, *Genetics and Molecular Research*, v, 15, n, 3, **2016**.

Diversidade genética entre genótipos de cártamo com base em análise multivariada

Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com); Ismael Fernando Schegoscheski Gerhardt (University of Guelph, ismael-fernando@hotmail.com), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@hotmail.com), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Marina Guimarães Brasileiro (UnB, marina.gbrasileiro@hotmail.com), Tayne Valadares da Silva (UnB, taynevaladaress@gmail.com), João Victor Jorge dos Santos (UnB, joaovictor_jorge@outlook.com), Wanessa Barros Colli (UnB, wanessabarros@outlook.com), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com).

Palavras Chave: *Carthamus tinctorius L., variabilidade genética, distância de Mahalanobis.*

1 - Introdução

O setor do biodiesel tem crescido no Brasil, incentivado pelas normativas da obrigatoriedade de adição do biodiesel ao diesel. O setor iniciou com a adição de 2% (B2), em 2008, e chega, atualmente ajustou para 11%. Estimativas de crescimento do setor brasileiro de biodiesel projetam o B20 até 2030.

Diante disso, diversos pesquisadores tem estudados espécies potenciais para atender essa demanda de fontes alternativas de matérias-primas, já que a soja lidera o *ranking* detendo a supremacia. Porém, o cenário ideal é que haja uma diversificação dessas fontes. Isso posto, dentre as fontes promissoras cita-se o cártamo (*Carthamus tinctorius* L.). Essa espécie é adaptada em regiões de clima semiárido, com alta capacidade de se desenvolver e produzir sob baixa disponibilidade hídrica (GERHARDT, 2014).

O cártamo pode apresentar até 50% de óleo que nos grãos (ÇAMAŞ et al., 2007), e apresentam altos teores de ácidos linoléicos e oléicos, sendo considerados de ótima qualidade tanto para consumo humano como para produção de biodiesel. Apesar de ser uma cultura com grande potencial produtivo e adaptabilidade, o cártamo até então tem pouca expressão econômica no Brasil. Assim sendo, ressalta a importância de implementação de programas de melhoramento genético a fim de explorar o potencial genética dessa cultura.

Estudos sobre divergência genética são de grande importância, pois fornecem estimativas para a identificação de genitores que, quando cruzados, aumentam as chances de seleção de genótipos superiores nas gerações segregantes (CRUZ et al., 2012). O presente trabalho teve como objetivo estimar a divergência genética de 16 acessos de cártamo oriundos do Instituto matogrossense do Algodão - IMA-MT por meio de análise multivariada.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na Fazenda Experimental Lageado pertencente à Faculdade de Ciências Agronômicas (UNESP), Botucatu, São Paulo - SP (latitude 22º50’ 29” S, e longitude 48º 25’ 29” O, com altitude aproximada de 785 m), em Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef) e o clima é classificado como Tropical de Altitude (Cwa), segundo a classificação climática de Köppen.

Foram avaliados 16 acessos de cártamo em delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, com 3 repetições. A área do experimento foi dividida em três blocos, e em cada bloco foi implantado os 16 acessos de cártamo, totalizando 48 parcelas. Cada parcela teve uma área de 3 m² (2 m de comprimento por 1,5 m de largura), sendo a área total do experimento 144 m².

Avaliaram-se os seguintes caracteres: dias para início do florescimento; número de ramos por planta; altura de plantas (cm); diâmetro de caule (mm); número de capítulos por planta; peso de 1000 grãos (g); produtividade (kg ha^{-1}); teor de óleo (%), produtividade de óleo

Realizou-se análise de variância individual para verificar a existência de variabilidade entre os genótipos. Posteriormente, foi estimada a distância generalizada de Mahalanobis (D^2), como medida de dissimilaridade, Tocher e ligação média entre grupos (UPGMA) para expressar graficamente a distância entre os genótipos. Para determinação do número ótimo de grupos foi utilizado o pacote NbCluster, implementado no software R. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio dos softwares GENES (Cruz, 2013) e R (R Core Team, 2018).

3 – Resultados e Discussão

Houve formação de três grupos distintos (Figura 1). A menor dissimilaridade foi entre os genótipos 1 e 11. Este resultado é um indicativo de que hibridações entre esses genótipos podem acarretar em geração de progênies muito similares, com base genética muito estreita; por outro lado, dependendo da estratégia do programa de melhoramento esse tipo cruzamento, considerado convergente, pode facilitar o trabalho dos melhoristas na seleção de linhagens superiores em menor tempo, quando ambos genótipos possuem desempenho superior em importantes características agronômicas, tais como produção de grãos e teor de óleo.

O coeficiente de correlação cofenética (CCC) obtido foi de 0,754, o que representa um bom ajuste entre a matriz cofenética e a matriz de dissimilaridade construída

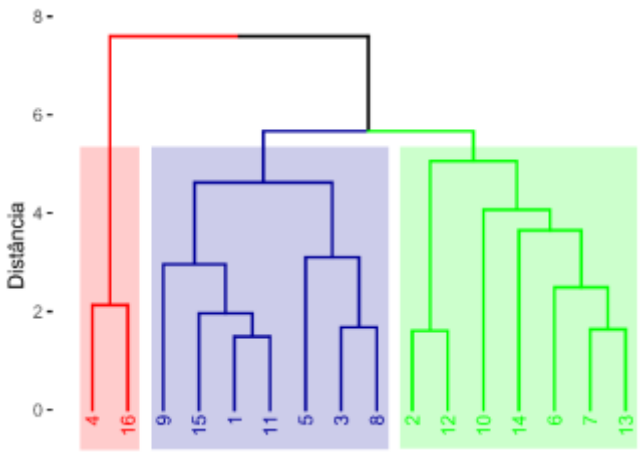


Figura 1. Dendrograma representativo da dissimilaridade genética entre os 16 genótipos de cartamo, obtido pelo método 'Average linkage", utilizando a distância de Euclidiana média como medida de dissimilaridade. Correlação cofenética (0,754).

com base na distância Euclidiana média. Esse coeficiente, indica confiabilidade dos agrupamentos estabelecidos.

A utilização do método de otimização de Tocher, fundamentado na dissimilaridade, expressa pela distância Euclidiana média, possibilitou a formação de cinco grupos distintos, sendo que somente o grupo V foi formado por apenas um genótipo. Os demais grupos foram formados por quatro e três genótipos, indicando a presença de variabilidade genética entre os indivíduos avaliados (Tabela 1).

Tabela 1. Agrupamento de 16 genótipos de cartamo, pelo método de Tocher.

Grupos	Genótipos			
I	1	3	2	13
II	5	16	4	14
III	6	12	9	
IV	10	11	8	15
V	7			

Quanto a distância entre e dentro de grupos (Figura 2) obtidas pelo método Tocher, as melhores estratégias de cruzamentos são entre os grupos "II e III", 'II e V", "I e II" e "III e IV", pois estes apresentaram as maiores distâncias entre grupos. Os genótipos contidos nestes grupos são, portanto, os mais indicados na formação dos blocos de cruzamentos, nas etapas iniciais de um programa de melhoramento, esperando-se que, devido à divergência genética, haja obtenção de híbridos de maior efeito heterótico, elevando as chances de combinações gênicas favoráveis, permitindo assim a seleção de genótipos superiores.

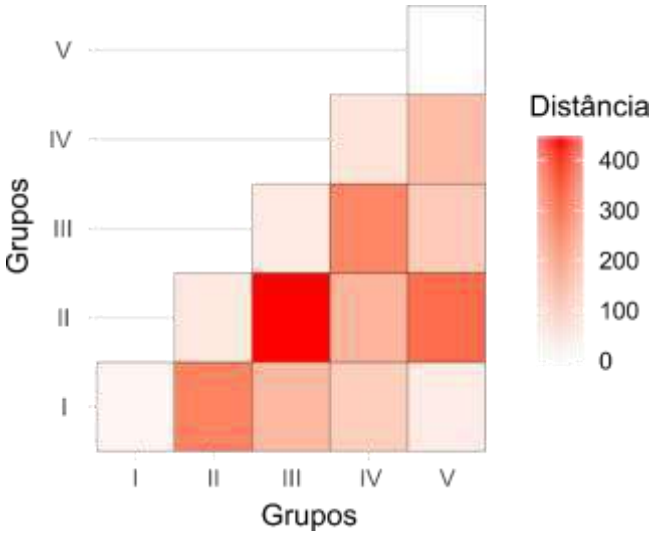


Figura 2. Distâncias médias dentro dos grupos na diagonal principal e entre grupos fora da diagonal principal correspondentes aos cinco grupos formados pelos 20 genótipos de cartamo utilizando o método de Tocher.

A grande amplitude das distâncias genéticas e os altos valores estimados entre os grupos, assim como a existência de distâncias dentro dos grupos, como pode ser observado nos grupos II, III e IV, revelam a enorme variabilidade genética existente neste grupo de genótipos, o que torna possível a identificação de genitores para a formação de uma população com uma ampla base genética.

4 – Conclusão

O cruzamento dirigido entre os genótipos pertencentes ao grupo I com o grupo III e V e entre os grupos I e II" e "III e IV", poderá propiciar a formação de famílias segregantes com elevado potencial produtivo e aumento na probabilidade de recuperar genótipos superiores nas gerações segregantes.

5 – Agradecimento

Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, Instituto Matogrossense do Algodão, Capes, CNPq.

6 - Bibliografia

ÇAMAŞ, Necdet; ÇIRAK, Cüneyt; ESENDAL, Enver. Seed yield, oil content and fatty acids composition of safflower (Carthamus tinctorius L.) grown in Northern Turkey conditions. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi,* **2007** 22, 1, 98-104.

CRUZ, C. D.; REGAZZI, A. J.; CARNEIRO, P. C. S. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa: UFV, 2012, 514p.

GERHARDT, Ismael Fernando Schegoscheski. Divergência genética entre acessos de cártamo (Carthamus tinctorius L.). 2014. vi, 35 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, 2014.

Análise de trilha para produtividade de óleo em genótipos de cártamo

Ismael Fernando Schegoscheski Gerhardt (University of Guelph, ismael-fernando@hotmail.com), Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com); Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@hotmail.com), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), João Victor Jorge dos Santos (UnB, joaovictor_jorge@outlook.com), Wanessa Barros Colli (UnB, wanessabarros@outlook.com), Marina Guimarães Brasileiro (UnB, marina.gbrasileiro@hotmail.com), Tayne Valadares da Silva (UnB, taynevaladaress@gmail.com), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com).

Palavras Chave: *Carthamus tinctorius L., coeficiente de correlação, seleção indireta*.

1 - Introdução

Frente às questões relacionadas ao aquecimento global e poluição, têm-se buscado uma nova maneira de obter suas principais demandas energéticas e/ou de recursos naturais. No setor de biocombustíveis, é necessário evoluir, buscar novas fontes, cultivos que tenham maior eficiência, menor ciclo, maior rendimento de óleo. Assim, uma das fontes promissoras é o cártamo (Carthamus tinctorius L).

No entanto, o cártamo recebeu pouca atenção em termos de melhoramento genético comparado a outras culturas e somente nos últimos anos que a cultura vem ganhando espaço em vários países do mundo (SABZALIAN et al., 2009). Uma das principais características de interesse é a produtividade de óleo, vale avaliar a associação dos demais componentes de produção a fim de investigar a possibilidade de praticar a seleção indireta. Nesse contexto, ressalta-se a importância de estimar o coeficiente de correlação que mede o grau de associação entre dois caracteres (RAMALHO et al., 2012).

Embora os coeficientes de correlação apresentem grande utilidade na quantificação da magnitude e direção das influências dos fatores na determinação de fatores complexos não expressam a importância relativa dos efeitos diretos e indiretos desses fatores. Assim, estudos sobre o desdobramento do coeficiente de correlação são feitos pela análise de trilha, que consiste nos estudos dos efeitos diretos e indiretos de caracteres sobre uma variável básica (CRUZ et al., 2012). Diante do exposto o objetivo do trabalho é foi estimar, por meio de análise de trilha, os efeitos diretos e indiretos de caracteres agronômicos sobre a produtividade de óleo em genótipos de cártamo.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na Fazenda Experimental Lageado pertencente à Faculdade de Ciências Agronômicas (UNESP), Botucatu, São Paulo - SP (latitude 22º50’ 29” S, e longitude 48º 25’ 29” O, com altitude aproximada de 785 m), em Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef) e o clima é classificado como Tropical de Altitude (Cwa), segundo a classificação climática de Köppen.

Foram avaliados 16 acessos de cártamo em delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, com 3 repetições. A área do experimento foi dividida em três blocos, e em cada bloco foi implantado os 16 acessos de cártamo, totalizando 48 parcelas. Cada parcela teve uma área de 3 m² (2 m de comprimento por 1,5 m de largura), sendo a área total do experimento 144 m².

Avaliaram-se os seguintes caracteres: dias para início do florescimento; número de ramos por planta; altura de plantas (cm); diâmetro de caule (mm); número de capítulos por planta; peso de 1000 grãos (g); produtividade (kg ha^{-1}); teor de óleo (%), produtividade de óleo

Realizou-se análise de variância individual para verificar a existência de variabilidade entre os genótipos. Posteriormente, após verificar efeito significativo entre genótipos para todos os caracteres avaliados, foram estimadas as correlações fenotípicas entre os caracteres. Posteriormente foi realizado o diagnóstico de multicolinearidade da matriz de correlações X’X, que revelou multicolinearidade fraca. Estas correlações foram desdobradas, por meio da análise de trilha, em efeitos diretos e indiretos, considerando o seguinte modelo: Y = p1X1 + p2X2 + ... + pnXn + pɛu, em que Y é a variável dependente principal produtividade de óleo (PO); X1, X2, ..., xn: são as variáveis independentes explicativas; p1, p2, ..., pn: são os coeficientes da análise de trilha. O coeficiente de determinação foi calculado pela expressão R2 = p1y2 + p2y2 + ... 2p2yp2nr2n (Wright, 1921). As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio dos softwares GENES (Cruz, 2013) e R (R Core Team, 2018).

3 – Resultados e Discussão

As altas correlações fenotípicas positivas e significativas foram observadas entre Altura de planta (AP) e diâmetro do caule (DC), produção de óleo (PO) e produção de grãos (PROD), número de ramos (NRP) e número de capítulos por planta (NCP), assim como para o diâmetro do caule com o NCP (Figura 1).

As altas correlações positivas observadas entre DC com a AP, possibilita a seleção de plantas mais altas e com maior espessura do caule. Esse resultado permite a obtenção de genótipos com altura adequada ao sistema produtivo e sem problemas com acamamento, uma vez que plantas com maior altura terão maior diâmetro do caule.

As altas correlações positivas observadas entre DC com a AP, possibilita a seleção de plantas mais altas e com maior espessura do caule. Esse resultado permite a obtenção de genótipos com altura adequada ao sistema produtivo e sem problemas com acamamento, uma vez que plantas com maior altura terão maior diâmetro do colmo.

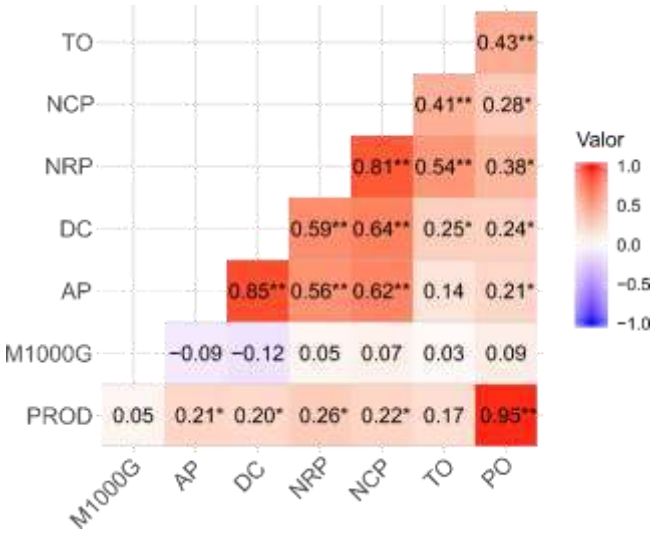


Figura 1. Estimativa do coeficiente de correlação fenotípica entre os caracteres NCP, NRP, DC, AP, M1000G e PROD avaliados em 16 genótipos de cártamo. ** e *: significativo a (p<0,01) e significativo a (p<0,05) pelo teste t, respectivamente.

Correlações de baixa magnitude e não significativas foram observadas entre a massa de 1000 grãos com as demais variáveis. Porém, coeficiente de correlação igual a zero não implica em falta de relação entre as duas variáveis, reflete apenas a ausência de relação linear entre os caracteres avaliados (COIMBRA et al., 2006).

Correlação de alta magnitude entre a produção de grãos e produção de óleo são esperadas, uma vez que a variável produtividade de óleo é obtida por meio da multiplicação entre a PROD e TO, entretanto, pode-se observar que existe maior importância para PROD em detrimento do TO, ou seja, genótipos mais produtivos apresenta maior contribuição na produtividade de óleo em detrimento aos genótipos com maior teor de óleo.

As variáveis AP, DC, NRP e NCP apresentaram correlações positivas e significativas com a produtividade de grãos embora de baixa magnitude, indica que a maioria dos genes que atua sobre a primeira característica também tem efeito, sobre a segunda, sugerindo que o ganho para estes caracteres resultara em ganhos para a produtividade de grãos de forma indireta.

Quanto aos efeitos diretos, avaliados no diagrama de causa e efeito, considerando o modelo de análise de trilha sequencial (Figura 2), podemos observar que o NRP é que exerce maior efeito direto sobre a produção de grãos. Já o NCP apresentou efeito direto negativo, embora de baixa magnitude, com a produção de grãos, demonstrando uma relação inversa entre essas variáveis.

No que tange a produtiviade de óleo, pode-se observar efeito direto de 0,94 da produção de grãos e 0,28 do teor de óleo, ratificando o resultado observado na correlações fenotípicas, no qual a produção de grãos exerce maior efeito sobre a produção de óleo, deste modo, na dificuldade de obtenção de genótipos com alto potencial produtivo e elevado teor de óleo, pode-se optar pela seleção de genótipos com maior potencial produtivo e com teor de óleo médio, maximizando assim a produção de óleo.

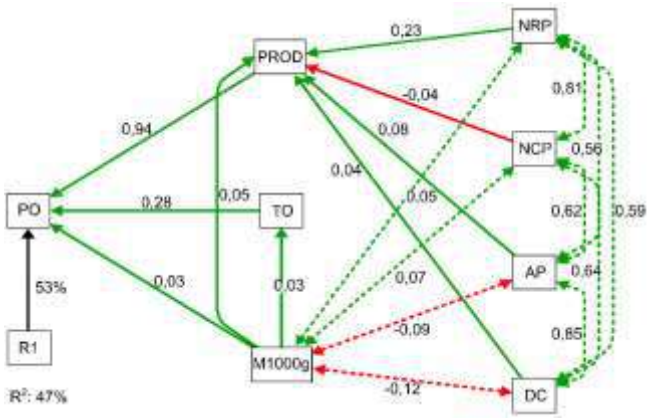


Figura 1. Diagrama da análise de trilha demostrando as relações causais de variáveis avaliadas em 16 genótipos de cártamo. Setas pontilhadas representam as correlações entre as variáveis; setas não pontilhadas são os efeitos diretos; R1: efeito residual.

O efeito residual foi de 53%, ou seja, a produção de óleo não possui uma relação de causa e efeito apenas com as variáveis estudadas e, deste modo, novas variáveis devem ser inseridas no modelo, pois apenas 47% da variação da PO foi explicada pelo modelo.

4 – Conclusão

Existe a possibilidade de seleção de plantas com maior altura e resistentes ao acamamento.

A variável número de ramos por planta é a principal variável a ser trabalhada em programa de melhoramento com o intuito de aumento na produtividade de grãos.

O aumento da produção de grãos e óleo não implica uma relação de causa e efeito com apenas essas variáveis.

5 – Agradecimento

Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, Instituto Matogrossense do Algodão, Capes, CNPq.

6 - Bibliografia

CRUZ, C..; REGAZZI, A. J.; CARNEIRO, P. C. S. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Editora UFV: Viçosa, **2012**.

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. *Acta Scientiarum Agronomy* **2013**, 35, 271-276.

RAMALHO, M. A. P., A. DE FB ABREU, JB DOS SANTOS, AND J. A. R. NUNES. *Aplicações da genética quantitativa no melhoramento de plantas autógamas.* Lavras*:* UFLA **2012**.

SABZALIAN, M. R., MIRLOHI, A., SAEIDI, G., & RABBANI, M. T. Genetic variation among populations of wild safflower, Carthamus oxyacanthus analyzed by agro-morphological traits and ISSR markers. *Genetic resources and crop evolution*, **2009,** 56,8, 1057-1064.

WRIGHT, S. Correlation and causation. *Journal of Agricultural Research* **1921**, 20, 557-585.

Biodiesel de óleo vegetal de mamona: uma revisão

Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com)

Palavras Chave: *biodiesel, mamona, viscosidade.*

1 - Introdução

A busca por fontes alternativas de energia é de grande importância visto que a energia consumida no mundo é proveniente, principalmente, de combustíveis fósseis (limitados e esgotáveis), como: petróleo, carvão e gás natural (Lofrano, 2008). Neste contexto, o uso do biodiesel como combustível tem aumentado mundialmente e seu mercado se expande rapidamente devido à sua elevada contribuição ao meio ambiente, sendo uma fonte energética alternativa, renovável e limpa (Lofrano, 2008). Dessa maneira o biocombustível acaba contribuindo para a redução dos níveis de poluição ambiental e tornando-se uma fonte alternativa de energia renovável em substituição ao óleo diesel e a outros derivados do petróleo (Lofrano, 2008).

A mamona, eleita a principal oleaginosa do Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB), se destaca por ser uma planta que se desenvolve em regiões tropicais e semi-áridas, abrangendo áreas como as do Nordeste brasileiro (Ventura et al., 2010). O principal produto da mamona é o óleo de rícino, que é de relevante importância econômica e social, com inúmeras aplicações industriais. Nos últimos anos, portanto, com a busca por energias renováveis, como o biodiesel, o óleo de mamona começou a ser observado como meio produtivo para obtenção de combustível renovável (Ventura et al., 2010).

O biodiesel pode ser produido com qualquer óleo vegetal ou animal, porém o óleo de mamona é um dos melhores devido apresentar algumas propriedades anômalas com relação aos demais (Beltrão, 2003). O biocombustível oriundo de mamona é o mais denso e viscoso de todos os óleos, sendo aproximadamente 11 vezes mais viscoso quando comparado ao óleo de soja (Beltrão, 2003).

Dessa forma, este estudo objetivou realizar um levantamento bibliográfico das pesquisas que abordam a produção de biodiesel oriundo do óleo vegetal de mamona em termos de rendimento oleico da semente e de características físico-químicas do biodiesel.

2 - Material e Métodos

Neste trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica sobre as metodologias e resultados da utilização de óleo vegetal de mamona para a produção de biodiesel. A revisão foi elaborada reunindo e comparando os diferentes dados encontrados nas fontes de consulta e listando os principais resultados. A abordagem científica formou-se a partir de estudos laboratoriais testados e consolidados por grupos de pesquisa no meio.

3 - Resultados e Discussão

A viscosidade do biodiesel de mamona torna-se a sua maior problemática devido à elevada concentração de ácido ricinoléico em sua composição (Beltão e Oliveira, 2008). A alta viscosidade resulta em uma queima incompleta do biodiesel, o que provoca a formação dos acúmulos de carbono nos bicos injetores e nos anéis de pistões (Beltão e Oliveira, 2008). O biodiesel oriundo do óleo de mamona encontra-se, portanto, fora dos limites permitidos pela portaria da Agência Nacional do Petróleo (ANP) (Beltão e Oliveira, 2008).

Corroborando com os autores, o estudo de Melo et al. (2016) mostrou a análise da viscosidade do biodiesel oriundo do óleo de mamona, soja e blendas de soja/mamona com as relações de 20, 30, 40 e 50% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja. A viscosidade do biodiesel de mamona foi aproximadamente dez vezes maior que o valor obtido do biodiesel de soja e as amostras das blendas que possuíam 40, 50 e 100% apresentaram valores acima do valor estabelecido pela resolução da ANP (3-6 mm²/s).

Beltrão e Oliveira (2008), porém, afirmam que embora o biodiesel de mamona possua densidade e viscosidade acima do limite estabelecido para o óleo diesel, uma proporção deste biocombustível pode ser adicionada ao diesel de petróleo, mantendo o baixo ponto de inflamabilidade ou fulgor (>208º C). Nota-se, portanto, que isto é um bom indicativo para decidir quais procedimentos de segurança utilizar durante o transporte e o armazenamento do biocombustível, visto que o ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o biodiesel, sendo aquecido na presença de uma pequena chama, gera uma quantidade de vapores que em contato com o ar geram uma mistura potencialmente inflamável.

Além disso, no estudo de Melo et al. (2016) as blendas de biodiesel de soja/mamona com as relações de 0, 20, 30 e 40% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja não se enquadraram nos padrões exigidos pela ANP para estabilidade oxidativa. Sendo assim, somente as amostras com maior proporção de mamona se mostraram resistentes ao processo de oxidação e, nestas concentrações, o biodiesel de mamona atuou como um aditivo natural ao biodiesel de soja.

Uma outra vantagem do óleo da mamona para a produção do biodiesel deve-se ao fato de que a reação ocorre, aproximadamente, à temperatura ambiente, enquanto que

nos demais óleos isto não é possível e a reação se dá em temperaturas superiores à 75º C (Beltrão, 2003).

Berman et al. (2011) estudaram algumas características físico-químicas como: viscosidade cinemática, ponto de nuvem, estabilidade oxidativa, número de cetano, lubricidade e teor de água e sedimentos; referentes à biodiesel metílico de óleo de mamona puro e sua mistura com diesel mineral. A viscosidade cinemática e temperatura de destilação do óleo de mamona puro foram as duas únicas propriedades que não atenderam às especificações exigidas, enquanto a mistura de 10% de mamona no diesel mineral cumpriu todas as especificações.

Considera-se que o rendimento do biocombustível é bastante elevado, visto que um litro de óleo de mamona fornece um litro de biodiesel. No processo, uma parte do álcool é recuperada, sobrando a glicerina que tem diversas aplicações industriais (Beltrão, 2003).

No estudo de Barbosa et al. (2010), para análise de rendimento foi realizada a blenda de óleo de mamona e de soja em proporções 15/85, 25/75, 50/50 e 75/25% (m/m), com tempo de reação de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 h, utilizando etanol como solvente e KOH como catalisador. Obtiveram como melhor proporção a blenda de 25/75 mamona/soja, que apresentou rendimento relativamente elevado (82%).

Entre as várias espécies de oleaginosas disponíveis para a produção de biodiesel, a mamona foi eleita como prioritária pelo governo brasileiro. Contudo, segundo o estudo realizado por César e Batalha (2011), apesar do baixo custo de implantação e produção dessa oleaginosa, bem como sua relativa resistência ao estresse hídrico, permitindo que a mamoneira se desenvolva em condições adversas de solo e clima, a produção dessa matéria-prima se mostra não competitiva para a produção de biodiesel.

O estudo demonstrou que são inúmeras as dificuldades enfrentadas pelas empresas de produção de biodiesel a partir da mamona no Brasil. Os fatores econômicos, gestão e estrutura de mercado são as questões que mais contribuem para um cenário desfavorável nessa cadeia. O estudo conclui, ainda, que a utilização da mamona para a produção de biodiesel é impraticável no Brasil a curto prazo, parecendo ser uma proposta futura de difícil implementação.

4 – Conclusões

O estudo levou em consideração algumas características físico-químicas do biodiesel oriundo do óleo de mamona, como: densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor e estabilidade oxidativa.

Dessa maneira pode-se observar que o óleo de mamona é muito denso e viscoso, devido à presença do ricinoleato, porém, apresenta elevada estabilidade oxidativa, se mostrando um ótimo aditivo antioxidante. Além disso, é capaz de manter o baixo ponto de fulgor e apresenta um rendimento relativamente elevado.

Contudo, apesar do óleo de mamona apresentar vantagens significativas, essa fonte ainda se mostra não competitiva para a produção de biodiesel, precisando assim de incentivos e melhores estudos para torná-lo tanto economicamente viável como um óleo com qualidade que atenda os parâmetros exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

5 – Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Federal de Pelotas.

6 - Bibliografia

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014.

BELTRÃO, N. E. M. Informações sobre o biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona. Embrapa Algodão, 2003.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel. Embrapa Algodão, 2008.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. Biomass and Bioenergy, v. 35, n. 7, p. 2861-2866, 2011.

BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. Fuel, v. 89, n. 12, p. 3791-3794, 2010.

CÉSAR, A. S; BATALHA, M. O. Análise dos direcionadores de competitividade sobre a cadeia produtiva de biodiesel: o caso da mamona. Production, v. 21, n. 3, p. 484-497, 2011.

LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. Revista Científica do UNIFAE, v. 2, n. 2, 2008.

MELO, M. A. R.; SILVA, E. V.; VASCONCELOS, G. C.; VASCONCELOS, E. H. S.; SOUZA, A. G. Qualidade de biodiesel de soja, mamona e blendas durante armazenamento. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 11, n.5, p.143-148, 2016.

VENTURA, D. A. M. F.; ALVES, K. B.; DOS SANTOS, M. K. V. A. Análise comparativa entre o biodiesel de girassol e o biodiesel de mamona. **Embrapa Algodão**, João Pessoa, 2010.

Análise do perfil químico de óleos vegetais em processos de fritura por imersão

Roger Pereira Alves (LAMES/UFG, rogerokuringa@hotmail.com), Julião Pereira (LAMES/UFG, racalelerahi@hotmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nlliantoniosi@gmail.com).

Palavras Chave: *óleos vegetais, RMN, fritura por imersão, glicerídeos.*

1 - Introdução

Os óleos vegetais submetidos a altas temperaturas e longos períodos de tempo podem gerar diversos produtos de degradação, chegando a 50% de compostos polares. Entre eles estão os polímeros, dímeros e ácidos graxos oxidados. Quando os óleos de fritura degradados são usados para fins alimentícios tornam-se extremamente maléficos à saúde[1].

A fritura por imersão tem grande aplicação para a produção de alimentos e, devido a sua ampla utilização, é difícil mensurar a quantidade de resíduo descartado em grandes centros urbanos. Com isso, torna-se uma fonte disponível para várias aplicações, dentre elas, a produção de biodiesel[2].

A principal rota reacional para produção de biodiesel é a catálise alcalina utilizando metanol e óleos vegetais diversos bem como gordura animal. Conhecer as propriedades de cada matéria-prima faz-se essencial para controle de processo de produção. As metodologias mais difundias para análise de biodiesel e suas matérias-primas são baseadas em técnicas de cromatografia, espectroscopia de massa e titrimetria. Estas demandam maior quantitativo instrumental bem como grande tempo analítico e manipulação de amostras podendo inserir erros sistemáticos ao sistema.

Neste contexto a utilização de Ressonância Magnética Nuclear quantitativa (RMNq) apresenta-se como uma alternativa viável para análise das diversas matérias-primas para o processo de biodiesel, visto a possibilidade de avaliação de diversos parâmetros de qualidade em poucos minutos. Com isso, o objetivo deste trabalho foi monitorar as transformações no perfil químico de óleos vegetais de elevada demanda conforme processo de fritura por imersão através da técnica de RMN.

2 - Material e Métodos

Foram avaliados quatro tipos de óleos vegetais durante um processo de fritura de 15 horas em 3 dias. Os óleos de canola, girassol, milho e soja foram escolhidos devido à grande demanda dos mesmos para este fim. As denominações T0 (óleo inicial), T1 (5 horas – 1º dia), T2 (10 horas – 2º dia) e T3 (15 horas – 3º dia). O procedimento de fritura aconteceu simulando condições reais com cinco horas diárias ininterruptas e fritura de pastéis durante as mesmas.

Foram analisados 200 µL de cada uma das dezesseis amostras solubilizadas individualmente em 400 µL de $CDCl_3$, com 0,03% v/v de TMS. Foi usado a sonda de detecção inversa TBI e controlado a temperatura das análises em 28 ºC. A aquisição de imagens ocorreu em um espectrômetro Bruker Avance III de 11,75 Tesla (500 MHz para o isótopo de ^1H).

A quantificação foi realizada por integração relativa dos sinais de interesse obedecendo o tempo de relaxação longitudinal de cada grupo químico dos compostos avaliados. Foram-se realizadas as ponderações referentes aos hidrogênios presentes nos grupos para efeito de normalização. Além disso, obteve-se uma largura de sinal à meia altura média de 1,0 Hz utilizando a multiplicação exponencial *line-broadening* de 0,3 Hz.

3 - Resultados e Discussão

Foram identificados os diferentes acilglicerídeos presentes nos óleos, principalmente naqueles submetidos a uma maior exposição ao aquecimento. A grande vantagem desta identificação foi devido a capacidade de diferenciar os monoglicerídeos e diglicerídeos. A Figura 1 relaciona as estruturas dos compostos identificados.

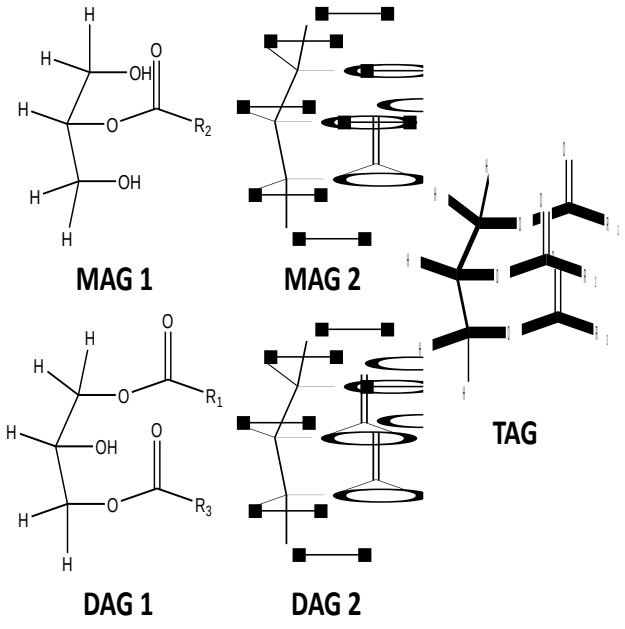


Figura 1. Estrutura química de mono, di e triacilglicerídeos.

A presença destes compostos na matéria-prima interfere na produção de biodiesel, apenas se o óleo de fritura não for esterificado previamente com o glicerol. A diminuição na produção será pelo menos igual a acidez do óleo de fritura.

A tabela 1 apresentam as concentrações dos acilglicerídeos conforme o tipo de óleo e tempos de fritura. Nota-se que no óleo de soja, ocorre os menores valores de uma forma geral, o que sugere maior estabilidade deste óleo

frente ao aquecimento. Os óleos de girassol e canola apresentaram maior teor de MAG2 e DAG2 que os demais. Por outro lado, os resultados mostram que a formação de MAG1 e DAG1, em nenhum caso, ultrapassa um por cento.

A concentração de triacilglicerídeos chegou a um mínimo de 93,6 % nos óleos de soja (Sj) e canola (Cn), e 94,5 % nos óleos de girassol (Gr) e milho (Ml). Sendo que a sua concentração inicial variou em torno de 97 %.

Tabela 1. Concentração percentual de acilglicerídeos nos óleos de fritura.

	T	DAG2	DAG1	TAG	MAG2	MAG1
Sj	0	1,6	0,0	97,8	0,8	0,2
	1	2,0	0,4	96,9	1,2	0,4
	2	2,4	0,4	95,7	1,6	0,4
	3	2,8	0,4	93,6	2,0	0,6
Gr	0	1,6	0,0	97,5	1,0	0,2
	1	2,4	0,4	96,3	1,6	0,4
	2	3,2	0,4	94,5	2,2	0,6
	3	3,6	0,8	94,2	2,4	0,6
Ml	0	2,4	0,0	97,2	1,2	0,2
	1	2,8	0,4	95,7	1,8	0,2
	2	3,2	0,4	95,4	1,8	0,4
	3	3,6	0,4	94,8	2,0	0,4
Cn	0	2,0	0,0	96,6	1,2	0,2
	1	2,8	0,4	96,0	1,6	0,4
	2	3,6	0,4	93,9	2,4	0,6
	3	3,2	0,4	93,6	2,6	0,6

A Tabela 2 possibilita visualizar o decréscimo no teor de ácidos graxos insaturados gerando produtos de degradação (Figura 2). O maior decréscimo ocorre com os óleos de Soja – Sj e Girassol – Gr com aproximadamente 12%. Nota-se na figura 2 que ambos apresentam sinais mais intensos próximos a 6 ppm e acima de 9 ppm também.

Tabela 2. Concentração percentual de ácidos graxos nos óleos de frituras.

	T	ω-3	ω-6	ω-9	TAGI
Sj	0	6,2	55,8	21,6	83,6
	1	5,7	50,0	22,6	78,3
	2	5,2	44,2	24,8	74,2
	3	4,7	39,2	27,3	71,2
Gr	0	0,9	49,9	39,2	90,0
	1	1,0	44,8	40,3	86,1
	2	1,3	38,1	41,2	80,6
	3	1,2	36,0	41,2	78,4
Ml	0	1,8	46,8	36,5	85,1
	1	2,1	44,8	37,0	83,9
	2	1,9	41,4	37,1	80,4
	3	2,0	38,3	37,6	77,9
Cn	0	9,0	27,6	55,3	91,9
	1	7,3	21,8	57,5	86,6
	2	6,0	17,6	57,3	80,9
	3	6,1	17,8	57,6	81,5

Há um acréscimo no teor de ômega 9 devido ao cálculo deste se basear na integração do sinal de hidrogênios alílicos. Isto ocorre porque a quebra da dupla ligação nos carbonos 12 e 13 do ômega 3, dobram a quantidade de hidrogênios alílicos, o que distorce os valores atribuídos a este ácido. Isto inviabiliza o seu cálculo nessas condições. Por outro lado, fornece uma estimativa de quanto houve de cisões nesta dupla ligação, especificamente.

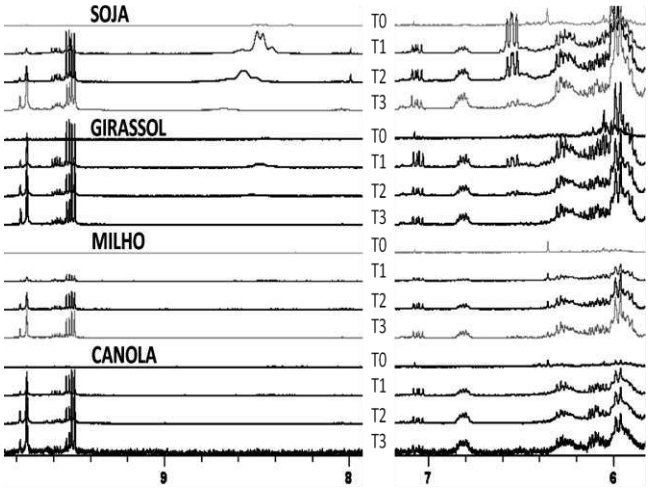


Figura 2. Sinais de produtos de degradação gerados durante a exposição ao aquecimento.

4 - Conclusões

Os resultados viabilizam uma visão ampla das transformações ocorridas em procedimentos de fritura por imersão em óleos vegetais com alta demanda. Com isso, fornece meios de avaliar variáveis como o tempo ideal de uso e quais fontes oleaginosas são mais susceptíveis à degradação, para fins alimentícios. Por outro lado, permite inferir na qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel, sendo esta uma excelente matriz graxa com alto poder contaminante em aquíferos, se tratando de um resíduo muito pouco utilizado.

5 - Agradecimentos

Ao MCTI, FINEP, FUNAPE, CAPES, LAMES e ao grupo de pesquisa em RMN do IQ-UFG.

6 - Bibliografia

[1] BILLEK.G. Heated fats in the diet. In: PADLEY, F. B.; PODMORE. J (Eds). The role of fats in human nutrition. Chichester: Ellis Horwood, **1985**. cap. 12, p. 163-172

[2] NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Quím. Nova. **2000**. 23(4), p. 531-537

[3] DWIVEDI, G.; SIDDHARTH, J.; SHARMA, M.P. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, pages 4633-4641, December, **2011**.

Tropicalização da canola no Sul de Minas

Inara Alves Martins (Universidade Federal de Lavras, inaraalves2010@hotmail.com), Guilherme Vieira Pimentel (Universidade Federal de Lavras, guilhermepimentel91@gmail.com), Silvino Guimarães Moreira (Universidade Federal de Lavras, silvino.moreiraufla@gmail.com), Viviane Pinheiro Pereira (Universidade Federal de Lavras, vippereira.98@hotmail.com), André Arantes Junqueira Maciel (andrejunqueiramaciel@gmail.com), Junior Cézar Resende Silva (Universidade Federal de Lavras, resendejunior62@gmail.com), Ana Lívia Dias Meireles (Universidade Federal de Lavras, analiviameireles1@hotmail.com) , Otávio Lopes Vieira Campos (Universidade Federal de Lavras, vieiraotavio98@gmail.com), Julia Rodrigues Macedo (Universidade Federal de Lavras, juliarodriguesmacedo@gmail.com), Carine Gregório Machado Silva (carine.greg@gmail.com) , Davi Rezende Ferreira (Universidade Federal de Lavras, davirezende.drf@gmail.com)

Palavras Chave: *Brassica napus L. var. oleífera, épocas de semeadura, produtividade.*

1 - Introdução

Introduzida no Rio Grande do Sul, na década de 1970, e no Paraná, em 1980, a canola (*Brassica napus* L. var. *oleífera*) vem sendo considerada uma boa opção para rotação de culturas na entre safra, possui elevado potencial produtivo e vem se destacando na produção de biodiesel e óleo comestível de alto valor nutricional.

Com cultivo predominante nas regiões de clima temperado, a maior produção de grãos desta oleaginosa está na região Sul do país, sendo 95% das áreas produtoras concentradas nos estados do Rio Grande do Sul e o Paraná. Na safra 2018, foram produzidas pouco mais de 49 mil toneladas de grão numa área de 35,5 mil hectares, com produtividade média próxima de 1.400 kg ha^{-1} (CONAB, 2019).

De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2018), atualmente a canola se consolida como a terceira oleaginosa de maior importância, com aproximadamente 14% da produção mundial de óleos comestíveis, ficando atrás apenas da palma com 36% e da soja com 28%. O alto valor socioeconômico desta oleaginosa surge como opção de cultivo ao produtor, além de poder ser utilizada em sistemas de rotação de culturas, proteção e recuperação de solos compactados, quebra do ciclo de doenças em culturas como soja e milho, além da produção de biodiesel e óleo comestível de alto valor nutricional (Krüger et al., 2011).

Embora o melhoramento genético seja uma importante ferramenta na disponibilização de cultivares com elevadas produtividades, muitas barreiras ainda precisam ser superadas, como a necessidade de identificar os genótipos mais adaptados nas diferentes regiões do país, bem como as melhores épocas de semeadura, especialmente em latitudes menores que 35° e altitudes superiores 600 metros (Estevez et al., 2014).

Visando aumentar a produção de grãos e com o intuito de disseminar o cultivo da canola para o Cerrado brasileiro, objetivou-se com esse trabalho avaliar o desempenho agronômico de híbridos de canola nas condições de cultivo na mesorregião do Campo das Vertentes, MG.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Centro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Agricultura da UFLA - Fazenda Muquém, situada em 21° 14 43” S e 44° 59’ 59’’ W, com altitude de 951 metros.durante a safra de inverno 2019. A classificação climática da região segundo Köppen é tipo Cwa, clima temperado com inverno seco e verão chuvoso, com temperatura média anual de 20 °C e precipitação média anual de 1529,7mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo com textura argilosa.

Foi utilizado o delineamento de blocos casualizados com seis híbridos e quatro repetições, totalizando 24 parcelas. Foram utilizados os híbridos: Hyola 433, Hyola 575 CL, Nuola, Hyola 571 CL, Diamond e ALHT B4. A área experimental foi preparada no sistema de cultivo mínimo, sendo as parcelas de cinco linhas (espaçamento de 0,20 m) com cinco metros de comprimento. A semeadura foi realizada no dia 15/02/2019.

Os caracteres avaliados foram: ciclo; número de ramificações; número de sílicas e produtividade. Após a colheita foi analisada a produção de grãos, corrigindo os valores para 10% de umidade.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e quando pertinente foi realizado o teste de agrupamento de médias Scott-Knot a 10% de significância por meio do programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2011).

3 - Resultados e Discussão

Para as variáveis estudadas, ciclo e número de ramos, não houve efeito significativo. Contudo, número de síliquas e produtividade houve efeito significativo, como pode-se observar na Tabela 1, que o valor médio da produtividade está acima da média nacional de 1.400 kg ha^{-1} (CONAB, 2019). Entre os materiais estudados, os híbridos ALHT B4 e Nuola apresentaram os maiores números de síliquas e maiores produtividade, com 2461,67 e 2322,5 kg ha^{-1}, respectivamente.

As diferenças de produção podem ter sido influenciadas pela diferença de ciclo entre os híbridos, sendo que de forma geral o híbrido ALHT B4 apresentou maior ciclo, próximo a 105 dias para ter 100% das síliquas maduras. Já o híbrido Hyola 433 teve seu ciclo variando por volta de 93 dias, com produtividade média de 1634,0 kg ha^{-1}. Além da genética existente em cada híbrido, os fatores ambientais, como precipitação e temperatura também podem ter influenciado na diferença produtiva entre os materiais (Tabela 1).

De acordo com Turhan et al. (2011) temperaturas superiores a 27ºC causam um expressivo abortamento de flores e redução da produtividade de canola. O florescimento

dos híbridos ocorreu por volta do mês de abril, onde as temperaturas variaram entre 18 e 28ºC, o que explica a boa produtividade alcançada nesta época de semeadura, já que as condições climáticas foram favoráveis (INMET,2019).

Tabela 1. Ciclo, número de ramos, síliquas e produtividade (PROD) em kg ha^{-1}, em função dos diferentes híbridos.

Híbridos	Ciclo (dias)	Ramos	Síliquas	PROD (kg ha^{-1})
		Por planta		
Hyola 433	93,8 a[1]	17,7 a	850,5 b	1634,0 b
Hyola 575CL	101,3 a	16,3 a	862,0 b	1856,2 b
Hyola 571CL	100,0 a	17,3 a	851,0 b	2036,3 b
Diamond	93,8 a	19,0 a	1041,2 a	1980,7 b
Nuola	100,0 a	20,5 a	1146,7 a	2322,5 a
ALHT B4	105,0 a	20,3 a	1313,1 a	2461,7 a
C.V. (%)	6,8	12,9	22,2	16,9
Média Geral	99,0	18,5	1010,7	2048,6

[1] Letras minúscula (coluna) comparam os híbridos entre si pelo teste de Scott-Knott a 10% de probabilidade.

4 – Conclusões

Os híbridos ALTH B4 e Nuola obtiveram as maiores produtividades, onde permite concluir que nas condições edafoclimáticas da mesorregião do campo das vertentes, MG, é possível o cultivo da canola.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal de Lavras, Capes, Gmap

6 - Bibliografia

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento. Canola - Conjuntura mensal**. Período: setembro 2019, disponivel em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=10

Estevez, R. L.; Duarte Júnior, J. B.; Chambo, A. P. S.; Cruz, M. I. F. A cultura da canola (Brassica napus var. oleífera). **Scientia Agraria Paranaensis**, Marechal Cândido Rondon, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2014.

Ferreira, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

INMET-, Instituto Nacional de Meteorologia. **Dados Históricos**. 2019. Disponível em: http://www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/gera_serie_txt_mensal.php?&mRelEstacao=83687&btnProcesso=serie&mRelDtInicio=10/02/2019&mRelDtFim=31/08/2019&mAtributos=,,,,,,,1,,1,,1,,

Krüger, C. A. M. B.; Silva, J. A. G.; Medeiros, S. L. P.; Dalmago, G. A.; Sartori, C. O.; Schiavo, J. Arranjo de plantas na expressão dos componentes da produtividade de grãos de canola. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 46, n. 2, p. 1448-1453, 2011.

Turhan, H.; Kemal Gül, M.; Ömer Egesel, C.; Kahriman, F. Effect of sowing time on grain yield, oil content, and fatty acids in rapeseed (Brassica napus subsp. oleifera). Turkish Journal of Agriculture and Forestry, v. 35, n. 1, p. 225-234. 2011

USDA. Oilseeds: **world markets and trade. Washington**, 2018. 21 p. (Circular series. FOP dez-15).

Desempenho agronômico de híbridos de canola cultivados em Minas Gerais

Inara Alves Martins (Universidade Federal de Lavras, inaraalves2010@hotmail.com), Guilherme Vieira Pimentel (Universidade Federal de Lavras, guilhermepimentel91@gmail.com), Silvino Guimarães Moreira (Universidade Federal de Lavras, silvino.moreiraufla@gmail.com), André Arantes Junqueira Maciel (andrejunqueiramaciel@gmail.com), Viviane Pinheiro Pereira (Universidade Federal de Lavras, vippereira.98@hotmail.com), Eduardo Pugina Guilherme (Universidade Federal de Lavras, eduardopguilherme@gmail.com) Clelder Francisco do Nascimento (Universidade Federal de Lavras, clelder_tkd@hotmail.com) , Tulio Vecchi Sousa de Oliveira (Universidade Federal de Lavras, tuliovecchi7@gmail.com), Vitor Hugo Silva Oliveira (Universidade Federal de Lavras, vhagronomia@gmail.com), Flávio Araújo de Moraes (Universidade Federal de Lavras, flavioaraujodemoraes@gmail.com)

Palavras Chave: *Brassica napus L. var. oleífera , tropicalização, cerrado.*

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus* L. var. *oleífera*) é uma oleaginosa pertencente à família das brassicas com alto potencial em produzir óleo vegetal e biodiesel, além de ser uma opção para compor sistemas de rotação de culturas no período da entre safra, principalmente devido à sua característica de tolerância à seca (TOMM et al., 2009).

A cultura se destaca por suas qualidades nutricionais, possuindo elevado teor de óleo podendo variar entre 35 a 48%. Devido à crescente demanda pela matéria prima obtida, a produção de canola tem crescido no Brasil, principalmente na região sul, sendo o Rio Grande do Sul o estado onde a produção de grãos se concentra no Brasil. Segundo a CONAB (2019), a previsão para a safra brasileira de canola de 2019 é de 35,5 mil hectares, acompanhado de uma produtividade de 1389 kg ha^{-1}.

Por ser típica de regiões temperadas, seu cultivo é indicado para regiões de latitudes superiores à 35 °S. No entanto, estudos prévios realizados por Tomm et al. (2008) indicaram que existe potencial para cultivo em latitudes mais baixas, desde que sejam considerados acima de 600 m de altitude. Tendo em vista a tropicalização da canola, a fim de expandir seu cultivo para o cerrado do país, se faz necessário buscar híbridos de melhor adaptação para as condições dessas regiões com latitudes menores que 35° e altitudes superiores 600 metros (ESTEVEZ et al., 2014).

Nesse sentido, objetivou-se no presente trabalho analisar o desempenho agronômico de híbridos comerciais de canola no município de Lavras, MG, na segunda safra 2018/19.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Centro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Agricultura da UFLA - Fazenda Muquém, situada em 21° 14 43" S e 44° 59' 59'' W, com altitude de 951 metros. durante a safra de inverno 2019. A classificação climática da região segundo Köppen é tipo Cwa, clima temperado com inverno seco e verão chuvoso, com temperatura média anual de 20 °C e precipitação média anual de 1529,7 mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo com textura argilosa.

Foi utilizado o delineamento de blocos casualizados, sendo seis híbridos de canola com quatro repetições, totalizando 24 parcelas. Foram utilizados os híbridos: Hyola 433, Hyola 575 CL, Nuola, Hyola 571 CL, Diamond e ALHT B4. A área experimental foi preparada no sistema de cultivo mínimo, sendo as parcelas de cinco linhas (espaçamento de 0,20 m) com cinco metros de comprimento. A semeadura foi realizada no dia 28/02/2019.

Os caracteres avaliados foram: ciclo; número de ramificações; número de sílicas e produtividade. Após a colheita foi analisada a produção de grãos, corrigindo os valores para 10% de umidade.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e quando pertinente foi realizado o teste de agrupamento de médias Scott-Knot a 10% de significância, por meio do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011).

3 - Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 1 pode-se observar efeito significativo para as variáveis produtividade e número de ramos por planta, onde os híbridos Hyola 575 CL, Nuola e Hyola 433 foram os mais produtivos, com aproximadamente 1551, 1431 e 1196 kg ha^{-1}, respectivamente.

Tabela 1. Ciclo, número de ramos, síliquas e produtividade (PROD) em kg ha^{-1}, em função dos diferentes híbridos.

Híbridos	Ciclo (dias)	Ramos (Por planta)	Síliquas (Por planta)	PROD (kg ha^{-1})
Hyola 433	112,5 a	22,0 a	665,8 a	1195,8 a
Hyola 575CL	100,0 a	14,0 b	944,5 a	1551,0 a
Hyola 571CL	131,8 a	18,8 a	480,0 a	583,5 b
Diamond	109,5 a	13,8 b	492,0 a	665,9 b
Nuola	122,5 a	18,8 a	661,3 a	1430,9 a
ALHT B4	122,5 a	18,5 a	652,0 a	861,8 b
C.V. (%)	14,9	21,5	36,9	37,5
Média Geral	118,0	17,6	649,3	1048,1

[1] Letras minúscula (coluna) comparam os híbridos entre si pelo teste de Scott-Knott a 10% de probabilidade.

A produtividade brasileira de canola em 2018 foi de 1394,0 kg ha^{-1} (CONAB, 2019). Pode-se observar que os híbridos Hyola 575 CL e Nuola apresentaram produtividades acima da média nacional (Tabela 1) e da média do estado do RS que no ultimo ano produziu 1381 kg ha^{-1} do grão. Desse

modo, tais resultados justificam o potencial produtivo que a região em estudo apresenta para o cultivo da canola.

Por se tratar de uma cultura sensível a elevadas temperaturas e à falta de água na germinação e florescimento, as condições de cultivo presentes na região de Lavras, MG são favoráveis ao cultivo da canola, com temperatura média variando entre 20º C o abortamento de flores é reduzido, tornando possível explorar o potencial produtivo que a cultura apresenta (Tabela 2). De acordo com o trabalho desenvolvido por Turhan et al. (2011) em temperaturas acima de 27ºC ocorre um abortamento expressivo de flores e consequentemente uma redução da produtividade.

Tabela 2. Precipitação e temperaturas máximas e mínima entre os meses de fevereiro a maio de Lavras, MG. Estação 83687.

Data	Precipitação Total	Máxima	Mínima
	mm	--------- °C ---------	
28/02/2019	195,7	29,52	19,11
31/03/2019	221,6	28,89	18,63
30/04/2019	77,3	28,29	18,00
31/05/2019	24,3	26,53	15,56
30/06/2019	2,6	25,13	13,10

Fonte: INMET, 2019.

De acordo com os dados da Tabela 2, pode-se observar que as temperaturas presentes na época de florescimento das cultivares de canola (abril de 2019) estavam acima de 27°C, corroborando com os dados obtidos no trabalho de Turhan et al. (2011), na qual, ocorreu o abortamento das síliquas, resultando em baixas produtividades dos híbridos de canola.

4 – Conclusões

Os híbridos Hyola 433, Hyola 575 CL e Nuola se destacaram em produtividade com semeadura no final de mês de fevereiro, o que confirma o grande potencial para produção de canola na região de Lavras, MG. Contudo, existe a necessidade de maiores resultados das interações entre híbridos e épocas de semeadura, em diferentes anos, afim de aferir a estabilidade e adaptabilidade dos híbridos de canola na região.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal de Lavras, EPAMIG, Capes e Gmap.

6 - Bibliografia

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento. Canola - Conjuntura mensal**. Período: Setembro de 2019.Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=10

ESTEVEZ, R. L.; DUARTE JÚNIOR, J. B.; CHAMBO, A. P. S.; CRUZ, M. I. F. A cultura da canola (Brassica napus var. oleífera). **Scientia Agraria Paranaensis**, Marechal Cândido Rondon, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2014.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

TOMM, G. O.; WIETHOLTER, S.; DALMAGO, G. A.; DOS SANTO, H. P. **Tecnologia para produção de canola no Rio Grande do Sul**. Embrapa, Passo Fundo, Documento online, dezembro de 2009. Disponivel em: https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/852550/tecnologia-para-producao-de-canola-no-rio-grande-do-sul

TOMM, G. O. et al. **Desempenho de genótipos de canola (Brassica napus L.) no Nordeste do estado da Paraíba, Nordeste do Brasil**. Passo Fundo: Embrapa Trigo. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. 2008, p.15.

TURHAN, H.; KEMAL GÜL, M.; ÖMER EGESEL, C.; KAHRIMAN, F. Effect of sowing time on grain yield, oil content, and fatty acids in rapeseed (*Brassica napus* subsp. oleifera). **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 35, n. 1, p. 225-234. 2011.

Extração mecânica de óleo de chia (*Salvia hispanica* L.), desacidificação por extração líquido-líquido e produção de biodiesel

Maria Gabriela Tiritan (UTFPR-FB, gabitiritan@gmail.com), Alessandra Machado-Lunkes (UTFPR-FB, amachado@utfpr.edu.br)

Palavras Chave: *Salvia hispanica L., esterificação, produção biodiesel.*

1 - Introdução

A produção de biocombustíveis é permeada pelo dilema entre segurança alimentar e energética, e é provável que em muitos países ocorra o deslocamento de áreas destinadas à produção de alimentos para produção de biocombustíveis. Entretanto, no Brasil há opções viáveis para que isto não aconteça (SUAREZ et al, 2009).

O país apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para produção de biodiesel, dentre elas, gorduras de origem animal e óleos residuais que geralmente são descartados, mas podem fomentar a produção de biodiesel no país (BORTOLETO, et al., 2017).

Sementes de chia (*Salvia hispânica* L.) contêm uma grande quantidade de óleo (de 25 a 35%), são ricas em ácidos graxos polinsaturados, principalmente ácidos α-linolênico e linoleico (DĄBROWSKI et al., 2019; FERNANDES, et al., 2019). O óleo de chia tem recebido atenção, devido a seu alto conteúdo em ácidos graxos ômega-3, com vistas a aplicações alimentares e nutricionais (ROJAS et al., 2019). No entanto, apesar do alto grau de instauração de óleos ricos em ômega-3 lhes confira alto valor nutricional, também os tornam suscetíveis à oxidação lipídica (COPADO et al., 2019; DĄBROWSKI et al., 2019).

Considerando essas características, torna-se imprescindível cuidado com as sementes desde a lavoura até o processamento. Culturas de sementes oleaginosas são cultivadas em todo o mundo, e espécies que apresentam boa agronomia podem não produzir resultados similares quando cultivadas em diferentes localidades (GUPTA, 2007). Do mesmo modo, frequentemente unidades de armazenagem de grãos sofrem com problemas que levam ao desenvolvimento de grãos ardidos, e até mesmo sua queima em silos.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir biodiesel a partir de grãos ardidos de chia, em função de problemas durante a colheita e armazenagem, de modo a incluir matérias primas disponíveis para produção deste biocombustível.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no departamento de pesquisa da SILOFÉRTIL - Dério Rost & Cia. Ltda., em Pato Branco, PR. A chia em grãos foi recebida em cortesia de produtores rurais do Paraguai, país que tem recebido incentivos políticos para agregação de valor as *commodities*. Amostras de óleo foram obtidas por extração mecânica no equipamento *CompctPress CP50* (Silofértil), com capacidade para processar aproximadamente 100 kg/h de grãos.

A matéria prima foi avaliada quanto ao teor de umidade e extrato etéreo. Para verificar as melhores condições de extração do óleo, foram estabelecidas três faixas de temperatura para extração. Após obtenção do óleo, este foi avaliado quanto ao índice de acidez e uma parte submetida ao processo de desacidificação.

A extração líquido-líquido foi realizada com etanol 85°INPM (1:1 v/v) a 40°C por 15 minutos, em vidraria adequada e agitador mecânico para promoção eficiente do contato entre as fases. Após a etapa de agitação, a mistura foi transferida para funil de separação de 500 ml, permanecendo por 30 minutos em repouso. Em seguida, as fases foram separadas e nova extração com etanol 85°INPM (1:1 v/v) foi realizada. Estas operações se repetiram até que a fase oleosa atingisse índice de acidez inferior a 1,0 mg KOH/g.

A conversão em biodiesel foi realizada em outra fração do óleo ácido de chia, mediante esterificação prévia dos ácidos graxos livres com álcool metílico e ácido sulfúrico como catalisador. A reação ocorreu a 65°C por 60 minutos, seguida de decante em funil de separação de 500 ml por 30 minutos e separação da água formada. Em seguida, a transesterificação do óleo remanescente foi conduzida por adição de metanol e metilato de sódio, com agitação a 90°C por 60 minutos.

Ao término da transesterificação, o fluido de processo foi transferido para proveta de 500 ml, e aguardado a separação de fases. Determinou-se o rendimento da reação, com base na quantidade de éster/glicerina que decantou na proveta. A conversão da matéria prima em monoésteres graxos (biodiesel) foi avaliada por teste qualitativo de solubilidade em metanol. Para o teste de conversão, adicionou-se em tubo de ensaio com tampa 9 ml de metanol anidro (grau analítico) e 1 ml do biodiesel produzido. Após agitação, sem inverter o tubo, foi observado se a solubilidade do biodiesel em metanol foi completa.

3 - Resultados e Discussão

A matéria-prima apresentou teor de umidade de 9,77 ±0,08 g/100g e extrato etéreo 23,96 ±0,29 g/100g. Apesar da quantidade de água nas sementes estar dentro dos limites indicados para armazenagem, o teor de óleo apresentou resultado inferior ao esperado.

Na etapa de extração, as diferentes faixas de temperatura empregadas não apresentaram diferença expressiva nos teores de umidade e óleo remanescente (Tabela 1). A torta apresentou baixa quantidade de água, o que favorece a preservação do produto durante a estocagem.

O óleo de chia obtido por extração mecânica apresentou índice de acidez de 18,98 mg KOH/g, mas este

resultado elevado já era previsto, em função dos problemas na armazenagem relatados antecipadamente.

Tabela 1. Teor de umidade e extrato etéreo nas tortas de chia obtidas por prensagem em diferentes temperaturas

Amostra	Temperatura (°C)	Umidade (g/100g)	Extrato etéreo (g/100g)
Torta 1	70 - 80	6,39 ± 0,34	8,99 ± 0,10
Torta 2	80 - 90	5,02 ± 0,09	8,85 ± 0,27
Torta 3	90 - 100	5,41 ± 0,00	9,32 ± 0,00

Dentre as possibilidades para aproveitamento de óleo ácido para produção de biodiesel, foi realizada a desacidificação por extração líquido-líquido com etanol. A tabela 2 apresenta o número de contatos necessários para tornar o óleo com acidez adequada à transesterificação.

Tabela 2. Desacidificação óleo de chia com etanol

Número de Extrações	Acidez Inicial (mg KOH/g)	Acidez Final (mg KOH/g)	Redução Acidez (%)
1	18,98	9,81	48,3
3	~	7,34	61,3
6	~	1,47	92,2

O processo demonstrou rendimento satisfatório de 92,2%, mas para unidades de processamento descontínuo o número de contatos necessários é bastante elevado, inviabilizando a extração de ácidos graxos livres para produção de biodiesel a partir de óleo neutro.

Desta forma, foi realizada esterificação em parte do óleo obtido, e posterior transesterificação. O resultado da primeira etapa é descrito na tabela 3, e a reação com álcool metílico catalisada por ácido sulfúrico se mostrou eficiente.

Tabela 3. Esterificação de óleo ácido de chia

Número de etapas	Acidez Inicial (mg KOH/g)	Acidez Final (mg KOH/g)	Rendimento (%)
1	18,983	9,540	49,7
2	9,540	2,012	89,4

Conforme apresentado, a reação de esterificação apresentou rendimento de 89,4%, e foi seguida de transesterificação para conversão do óleo remanescente. O rendimento global da conversão de óleo ácido de chia em biodiesel foi de 84,0%, resultado semelhante à transesterificação de óleos vegetais com baixo índice de acidez.

4 – Conclusões

Os resultados mostraram que a desacidificação do óleo de chia em processo descontínuo necessita alto número de contatos, indicando que para óleos com alto índice de acidez, em escala industrial, será mais adequado o emprego de colunas.

A conversão de óleo ácido em biodiesel por esterificação com metanol e ácido sulfúrico, seguida por transesterificação alcalina apresentou resultado satisfatório, indicando que esta aplicação é mais vantajosa para aproveitamento de óleo ácido de chia na produção de biodiesel.

Os resultados indicam que a aplicação de grãos ardidos para produção de biodiesel é uma alternativa para solução de problemas na armazenagem, e também aumento de matérias primas para produção de biocombustível a partir de material graxo com elevado índice de acidez.

5 – Agradecimentos

À SILOFÉRTIL - Dério Rost & Cia. Ltda. por incentivar a divulgação científica e condução da pesquisa.

6 - Bibliografia

BORTOLETO, G. G.; SILVA, C. P. da; ALVES, L. A.; YOSHINAGA, F. Produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos de frango. Bioenergia em revista: diálogos, N. 2, **2017**, p. 77-97.

COPADO, C. N.; DIEHL, B. W. K.; IXTAINA, V. Y.; TOMÁS, M. C. Improvement of the Oxidative Stability of Spray-Dried Microencapsulated Chia Seed Oil Using Maillard Reaction Products (MRPs). *European Journal Lipid Science and Technology*, **2019**, 121, 1800516.

DĄBROWSKI, G.; KONOPKA, I.; CZAPLICKI, S.; TAŃSKA, M. Composition and oxidative stability of oil from Salvia hispanica L. seeds in relation to extraction method: Chia oil quality and oxidative stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2017**, 119(5), 1600209.

FERNANDES, S. S.; TONATOB, D.; MAZUTTIB, M. A.; ABREUC, B. R.; CABRERAC, D. C.; D'OCAC, C. D. R. M; PRENTICE-HERNÁNDEZA, C.; SALAS-MELLADOA, M. L. M. Yield and quality of chia oil extracted via different methods. *Journal of Food Engineering*, **2019**, 262, 200–208.

GUPTA, M. K. Practical guide for vegetable oil processing. AOCS PRESS, Illinois: Urbana, **2007**. 490p.

ROJAS, V. M.; MARCONI, L. F. C. B.; GUIMARÃES-INÁCIO, A.; LEIMANNA, F. V.; TANAMATI, A.; GOZZO, A. M.; FUCHS, R. H. B.; BARREIRO, M. F.; BARROS, L.; FERREIRA, I.C.F.R.; TANAMATI, A. A. C.; GONÇALVES, O. H. Formulation of mayonnaises containing PUFAs by the addition of microencapsulated chia seeds, pumpkin seeds and baru oils. *Food Chemistry*, **2019**, 274, 220–227.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. Química Nova, V. 32, N. 3, **2009**, p. 768-775.

Separação da gordura do efluente de um laticínio e produção de biodiesel

Maria Gabriela Tiritan (UTFPR-FB, gabitiritan@gmail.com), Guilherme Bolico Pletsch (UTFPR-PB, pletsch.bolico.guilherme@gmail.com)

Palavras Chave: *resíduo do flotador, gordura do leite, produção de biodiesel.*

1 - Introdução

Há algumas décadas o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável (GOMES, 2009). Assim, empresas vêm adotando práticas de produção mais limpa, focada no desenvolvimento sustentável (WANG et al., 2018).

Indústrias de produtos lácteos processam o leite fresco para produção de inúmeros derivados, dentre eles o leite em pó, manteiga e queijos, gerando resíduos sólidos e líquidos que causam impactos no ambiente (JAGANMAI; JINKA, 2017).

Todos os anos, em escala mundial, são dispostos no ambiente cerca de 4-11 milhões de toneladas de resíduos lácteos (AHMAD et al., 2019). Águas residuais de laticínios contêm alta carga de sólidos suspensos e dissolvidos, componentes orgânicos e traços de solúveis, lactose, nutrientes, gorduras, sulfatos e cloretos. Com estas características, estes efluentes costumam apresentar altos índices de demanda biologica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), carecendo de tratamento adequado para disposição no corpo receptor (YONAR; SIVRIOĞLU; ÖZENGIN, 2018).

Apesar disto, estes resíduos também podem ser utilizados efetivamente como matéria-prima para a fabricação de outros produtos industriais ou na geração de energia (CHANDRA et al., 2018; WONG et al., 2019). Atualmente a gestão de custos ambientais também se apresenta como um diferencial empreendedor às empresas, tornando relevante a evidenciação contábil desses custos (KUZMA et al., 2017).

Empresários e gestores industriais têm buscado soluções para atender necessidades emergentes com relação ao meio ambiente, disposição adequada dos resíduos gerados em suas atividades e concomitante agregação de valor aos produtos fabricados. Aliado a esta demanda, a produção de biocombustíveis e energia a partir de resíduos também têm despertado interesse desse público.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a utilização dos resíduos de uma indústria láctea para produção de biodiesel, tendo em vista a viabilidade técnica para disposição adequada de resíduos com alta carga gordurosa.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no departamento de pesquisa da empresa Silofértil – Dério Rost & Cia. Ltda., em Pato Branco-PR. O resíduo foi obtido em um laticínio da região, oriundo do efluente gerado na fábrica de queijos e derivados.

O volume de efluente gerado na ETE da fábrica de queijos é coletado num tanque de equalização, ao longo do dia, e posteriormente passa por um flotador para separação da gordura por injeção de ar comprimido, sem adição de polímeros.

Após a coleta de aproximadamente 100 kg de resíduo do flotador, foi realizada homogeneização e quarteamento da amostra. Para os ensaios em laboratório, foram utilizados 30 kg deste resíduo (Figura 1).



Figura 1. Resíduo do flotador de uma fábrica de queijos

Três amostras de 1500 gramas foram adicionadas em funil de separação de 2000 ml, e permaneceu em banho-maria a 45ºC por 24 horas para separação do material graxo presente.

Após separação de outros componentes (Figura 2), a gordura obtida apresentou elevado índice de acidez.



Figura 2. Material graxo separado em banho-maria

Em função desta característica na mostra, foi realizada esterificação prévia para conversão dos ácidos graxos livres em éster metílico (biodiesel), e posterior

transesterificação. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico.

A reação de esterificação foi realizada com 300 gramas de material graxo, mais álcool metílico e ácido sulfúrico a 65°C por 60 minutos, seguido de decante em funil de separação de 500 ml para remoção da água formada. Posteriormente, foi conduzida transesterificação do óleo remanescente por adição de álcool metílico e metilato de sódio, com agitação a 90°C por 60 minutos.

Após separação da glicerina, foi realizado teste de solubilidade do biodiesel em metanol (1:9 v/v), para verificar se a conversão em ésteres metílicos foi satisfatória. Resultados e rendimentos são apresentados a seguir.

3 - Resultados e Discussão

A cisão do material graxo no resíduo do flotador ocorreu em frações de 1500 gramas, em funil de separação, impedindo a remoção e quantificação o material orgânico residual. Isto impossibilitou também, a medição concisa do teor de gordura presente na amostra.

O índice de acidez da gordura obtida na etapa de separação foi de 51,4% em ácido oleico, alcançando índice de acidez de 0,89% em ácido oleico após a reação de esterificação, com rendimento de 98,3%.

A reação de transesterificação realizada no óleo remanescente apresentou rendimento de 80%. Como o volume de material graxo utilizado no experimento foi pequeno, a seguir é apresentado o rendimento global das reações (Figura 3) na forma de exemplo, para um volume significativo.

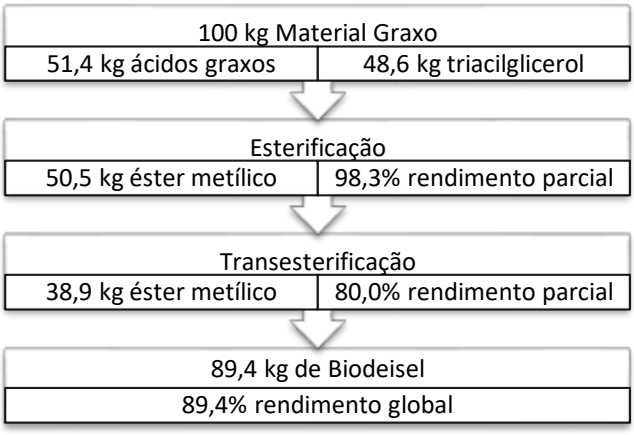


Figura 3. Rendimento global da conversão de 100 kg do material graxo em biodiesel

Com rendimento global de 89,4% para conversão do material graxo oriundo do efluente de um laticínio em biodiesel, as técnicas empregadas se mostraram apropriadas.

4 – Conclusões

Esta pesquisa evidenciou a viabilidade técnica para conversão de material graxo presente no resíduo do flotador de uma indústria de queijo em biodiesel.

O rendimento foi semelhante à conversão de óleos vegetais com baixo índice de acidez, indicando que as técnicas empregadas são apropriadas para esta atividade.

Diante dos resultados obtidos, sugere-se estudo em escala piloto para identificação do teor de material graxo presente neste tipo de resíduo, bem como avaliação da viabilidade econômico-financeira desta aplicação.

5 – Agradecimentos

À SILOFÉRTIL - Dério Rost & Cia. Ltda. por incentivar a divulgação científica e condução da pesquisa.

6 - Bibliografia

AHMAD, T. AADIL, R. M.; AHMED, H.; RAHMAN, U. U.; SOARES, B. C. V.; SOUZA, S. L. Q.; PIMENTEL, T. C.; SCUDINO, H.; GUIMARÃES, J. T.; ESMERINO, E. A.; FREITAS, M. Q.; ALMADA, R. B.; VENDRAMEL, S. M. R.; SILVA, M. C.; CRUZ, A. G. Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review. *Trends in Food Science and Technology*, v. 88, p. 361–372, **2019**.

CHANDRA, R.; CASTILLO-ZACARIAS, C.; DELGADO, P.; PARRA-SALDÍVAR, R. A biorefinery approach for dairy wastewater treatment and product recovery towards establishing a biorefinery complexity index. *Journal of Cleaner Production*, v. 183, p. 1184–1196, **2018**.

GOMES, M. M. R. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, **2009**.

JAGANMAI, G.; JINKA, R. Production of Lipases from Dairy Industry Wastes and its Applications. v. 5, n. 5, p. 67–73, **2017**.

KUZMA, E. L.; LUZ, T. E.; NOVAK, M. A. L.; NAVARRO, R. M. Tratamento de resíduos sólidos e efluentes: uma análise de custos em empresas de revenda de combustível. *Revista Metropolitana de Sustentabilidade*, v. 7, n. 3, p. 25-46, **2017**.

WANG, H.; WU. Y.; FENG. M.; TU. W.; XIAO T.; XIONG. T.; ANG. H.; YUAN. X.; MASTIGAR. J.W. Visible-light-driven removal of tetracycline antibiotics and reclamation of hydrogen energy from natural water matrices and wastewater by polymeric carbon nitride foam. *Water Research*, v. 144, p. 215–225, **2018**.

WONG, Y. M.; SHOW, P. L.; WU, T. Y.; LEONG, H. Y.; IBRAHIM, S.; JUAN, J. C. Production of bio-hydrogen from dairy wastewater using pretreated landfill leachate sludge as an inoculum. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 127, n. 2, p. 150–159, **2019**.

YONAR, T.; SIVRIOĞLU, Ö.; ÖZENGIN, N. Physico-Chemical Treatment of Dairy Industry Wastewaters: A Review. Technological Approaches for Novel Applications in Dairy Processing, **2018**.

Quantificação do teor de lipídeos em diferentes lotes de microalgas através de dois métodos de extração

Vivian Vicentini Kuss (GreenTec/UFRJ, vivian.ufsm@gmail.com), Gilvana Oliveira (GreenTec/UFRJ, gilvanaa.oliveira28@gmail.com), Larissa Ferreirinha Azeredo Coutinho Freire (Greentec/UFRJ, freirelarissa@poli.ufrj.br), Yordanka Reyes Cruz (Greentec/UFRJ, yordanka@eq.ufrj.br), Donato Alexandre Gomes Aranda (GreenTec/UFRJ, donato@eq.ufrj.br)

Palavras Chave: *microalgas, lipídeos, extração, Bligh & Dyer,* .

1 - Introdução

O consumo de energia no mundo tem crescido rapidamente nos últimos anos e as estimativas são de que a demanda irá aumentar em mais de 85% até 2040. Essa demanda por energia associada aos impactos ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis, assim como a limitação de reservas e aumento do preço do petróleo, incentiva a pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes de energia. O biodiesel, assim como o bioetanol, têm se destacado como alternativas para a substituição, mesmo que parcial, dos combustíveis derivados de petróleo, já que são renováveis, não tóxicos e biodegradáveis. (BESSA et al., 2016).

O processo comumente utilizado para produção do biodiesel compreende as etapas de extração do óleo com solventes, evaporação do solvente, refino do óleo bruto e transesterificação (RODRIGUES et al., 2014).

O objetivo deste trabalho foi comparar dois métodos de extração de lipídeos de microalgas: Bligh & Dyer e o Método J: Schmid-Bondzynski-Ratzlaff. Bligh e Dyer (1959) propuseram um método de extração a partir da mistura clorofórmio:metanol (1:2 v/v), sendo que a água presente nas células das microalgas age como um terceiro componente do sistema de extração clorofórmio:metanol, resultando na separação de lipídios neutros e polares, em sua forma íntegra, sem a necessidade da secagem completa da biomassa. (HALIM, DANQUAH e WEBLEY, 2012). Os extratos obtidos foram saponificados/acidificados para determinação do teor de ácidos graxos convertíveis a biodiesel. Já o método Schmid-Bondzynski-Ratzlaff foi adaptado por este grupo de pesquisa, conforme descrito neste trabalho, e é baseado na digestão da amostra com ácido clorídrico, adição de álcool etílico e subsequente extração da solução ácido-etanólica com éter etílico e éter de petróleo, quantificando o teor de ácidos graxos.

2 - Material e Métodos

As microalgas das espécies *Scenedesmus* sp. e *Desmodesmus* sp. utilizadas como matéria-prima neste estudo foram cultivadas na planta piloto da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, utilizando cultivadores a céu aberto do tipo raceway. Foram avaliados 4 lotes, sendo (1) e (2) *Scenedesmus* sp., de 5 e 4 dias de cultivo, respectivamente*;* e (3) e (4) *Desmodesmus* sp., ambas com 5 dias de cultivo.

A extração pelo método de Bligh & Dyer foi realizada em triplicatas e os rendimentos das extrações foram determinados em percentagem, em relação à massa seca inicial. A biomassa foi seca em estufa a 102º C, e o teor de umidade determinado em Analisador de umidade Shimatdzu MOC63u. À duas gramas de biomassa seca foram adicionados 8 mL de clorofórmio e 4 mL de metanol, mantidos sob agitação, sem aquecimento, durante 2h. Após esse período, foi realizada filtragem com auxílio de papel filtro para separação da biomassa. O solvente foi vertido em balão volumétrico de 25 ml, previamente seco, resfriado em dessecador e pesado, e o solvente evaporado em rotaevaporador a 75 °C sob vácuo. Após a evaporação do solvente, os balões foram secos em estufa a 102 °C, até peso constante, e o teor de lipídeos extraídos foi determinado por gravimetria.

A saponificação foi conduzida misturando aproximadamente 1 g de extrato, obtido a partir do método de Bligh & Dyer, com 6 mL de solução hidroalcoólica (20 % de KOH em 95 % álcool m/v) em banho de óleo sob agitação magnética de 200 rpm, por 1 hora a 70°C. O produto da saponificação foi transferido para um funil de separação, adicionaram-se 10 mL da solução hexano:água (70:30) e agitou-se energicamente o funil, repetindo esse processo 2 vezes. A mistura homogeneizada foi mantida em repouso até separação efetiva das fases. A fase inferior foi removida, obtendo-se então a fase superior contendo o material insaponificável. Em seguida, esta fase foi lavada 2 vezes com 30 mL de água, até atingir o pH neutro, com o objetivo de remover o sabão residual. Posteriormente, foi transferida para um balão tarado e seco acoplado a um rotoevaporador para remoção do solvente. Finalmente, após a evaporação do solvente, foi seco em estufa a 60 ºC até peso constante. A quantidade de material insaponificável obtida dos diferentes lotes foi determinada por gravimetria.

À fração saponificável (fase inferior), oriunda da saponificação dos extratos obtidos pelo método de Bligh & Dyer, adicionou-se uma quantidade molar estequiométrica de H_3PO_4 obtendo-se, desta forma, os ácidos graxos. A reação inversa (sabão - ácido graxo) foi conduzida sob agitação magnética de 200 rpm a 70 ºC. Após o tempo reacional, de 1 hora, a amostra foi transferida para um funil de decantação, separando-se os ácidos graxos com adição de 2 x 50 mL de hexano. Esta fração hexânica, contendo os ácidos graxos, foi lavada com 2 x 15 mL de água para retirada do sal remanescente. Os experimentos foram conduzidos em triplicatas e os rendimentos das extrações foram determinados em percentagem, em relação à massa seca de biomassa inicial.

Para o método Schmid-Bondzynski-Ratzlaff, foi pesada 1g de biomassa seca e adicionado 10 mL de ácido clorídrico 8M, agitando-se manual e levemente para promover a dispersão do material. Cada amostra foi mantida em banho-maria a 70 ºC por 10 minutos, para completa digestão das células. Em seguida, os frascos foram resfriados até temperatura ambiente. A cada amostra foram adicionados 10 mL de álcool etílico, 25 mL de éter de etílico e 25 mL de éter de petróleo, agitando-se manualmente por 1 minuto, e a fase superior vertida em funil de separação, repetindo-se este

processo duas vezes. A fase solvente no funil de separação foi lavada de duas a 3 vezes com água destilada para retirar o excesso de HCl, medindo-se o pH com fita de pH (pH desejável 6-7). A fase lavada foi vertida em frasco previamente seco e pesado, solvente evaporado em chapa aquecedora a 80 ºC para a completa evaporação do solvente. Finalmente, após a evaporação do solvente, foi seco em estufa a 80 ºC até peso constante. A quantidade de lipídeos extraída foi determinada por gravimetria, e os experimentos realizados em triplicata.

3 - Resultados e Discussão

O percentual de lipídeos obtidos por Bligh & Dyer nos diferentes lotes estão referenciados na Tabela 1. Os valores variaram entre 3,60 - 6,44 %, sendo o lote (1) que apresentou maior quantidade de extrato lipídico (6,44 ± 0,01 %).

Tabela 1. Percentuais em base seca de lipídeos extraídos por diferentes métodos para diferentes lotes de microalgas.

Microalga	Bligh & Dyer	Ratzlaff	Saponificação/ Acidificação	Insaponificáveis
(1)Scen4	6,44 (±0,01)	0,97 (±0,01)	3.44 (±0,21)	0,66 (±0,02)
(2) Scen5	6,01 (±0,01)	1,64 (±0,01)	3,29 (± 0,17)	0,79 (±0,08)
(3)Desm5	5,88 (±0,03)	0,42 (±0,01)	3,96 (±0,11)	0,87 (±0,02)
(4)Desm5	6,15 (±0,03)	1,42 (±0,01)	4,35 (±0,11)	1,45 (±0,09)

Os teores de lipídeos alcançados pelo método de Ratzlaff em termos quantitativos foram inferiores aos alcançados com Bligh & Dyer (0,42 – 1,64 %). Esses valores podem estar relacionados por exemplo, com a baixa eficiência da hidrólise ácida e com a polaridade dos solventes utilizados para extração (mistura de etanol, éter etílico e éter de petróleo). Como nessa metologia ocorre um pré-tratamento, conversão química dos componentes da biomassa, o teor de lipídeos deveria ser similar ao alcançado pelo método de saponificação / acidificação.

Moléculas saponificáveis são as que incluem pelo menos uma cadeia graxa em sua estrutura, que podem ser convertidas em sabão a partir do processo de saponificação e posteriormente em ácidos graxos. Lipídeos insaponificáveis são todos os remanescentes que não contêm uma cadeia de acila e, portanto, não podem ser convertidos em sabão. Alguns exemplos de lipídeos insaponificáveis são ésteres de cera, pigmentos (clorofilas, carotenos, etc.), esteróis e hidrocarbonetos.

Por isso, a fração extraída pelo método de Bligh & Dyer foi saponificada e acidificada com o objetivo de quantificar o teor de lipídeos de interesse presentes nessa fração, e identificou-se que em média 80 % dos componentes desta fração são saponificáveis, ou seja, podem ser convertidos em biodiesel.

Dentre os solventes usados nos diferentes métodos, a mistura (clorofórmio - metanol 2:1) usada no Bligh & Dyer apresentou a maior quantidade de extrato lipídico quando comparado aos outros solventes de menor polaridade. Esse comportamento pode ser parcialmente explicado devido à presença de lipídeos neutros no interior da célula, que se ligam fortemente via pontes de hidrogênio às proteínas localizadas na membrana celular, formando um complexo com lipídeos polares. As interações de Van der Waals entre o solvente apolar e os lipídeos não são capazes de romper esta membrana baseada nas associações lipídeo-proteínas. Os solventes polares, tais como metanol ou etanol, rompem essas associações, formando ligações de hidrogênio com os lipídeos polares no complexo. Portanto, a adição de um solvente polar a um solvente apolar facilita a extração do complexo de lipídeos neutros associados à membrana, mas os lipídeos polares e apolares também podem ser extraídos. Assim, o emprego de uma mistura de solventes apolar e polar conduz a rendimentos muito mais elevados de extração de lipídeos, que quando se utilizam somente solventes de baixa polaridade.

Os solventes usados na extração como Bligh & Dyer, por exemplo, não contempla apenas lipídeos neutros, mas também, lipídeos polares e pigmentos, o que conduz a resultados superestimados.

4 – Conclusões

Na quantificação do teor de lipídeos extraídos das biomassas identificou-se que com o uso de solventes polares na extração, tais como etanol ou metanol (método de Bligh & Dyer), conseguiram-se os maiores rendimentos de fração lipídica bruta, contendo elevadas concentrações de lipídeos polares, não convertíveis em biodiesel.

Os teores de lipídeos extraídos pelo método de Ratzlaff foram inferiores aos alcançados com Bligh & Dyer. No entanto, o extrato de Ratzlaff apresentou baixo teor de ácidos graxos. Como nessa metodologia ocorre um pré-tratamento, conversão química dos componentes da biomassa, esperava-se que o teor de lipídeos de interesse fosse similar ao alcançado pelo método de saponificação/acidificação.

De acordo com os resultados experimentais, o método de saponificação/acidificação mostrou-se o mais seletivo na extração dos compostos de interesse para produção de biodiesel.

5 - Agradecimentos

À Petrobras/ANP pelo apoio financeiro, à Universidade Federal de Viçosa pelo fornecimento da biomassa de microalgas.

6 - Bibliografia

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; ABREU, C. R. A.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES. A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. *Fluid Phase Equilibria*, **2016,** 425, 98-107.

HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: a review. *Biotechnology Advances*, **2012,** 30, 709-732.

RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B.; MARCON, E. C; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of rice bran oil by liquid–liquid extraction using a renewable solvent. *Separation and Purification Technology*, **2014**, 132, 84-92.

Avaliação do rendimento de lipídeos extraídos de microalgas em diferentes tempos de homogeneização da biomassa e sob ação de alterações físico-químicas.

Vivian Vicentini Kuss (GreenTec/UFRJ, vivian.ufsm@gmail.com), Gilvana Oliveira (GreenTec/UFRJ, gilvanaa.oliveira28@gmail.com), Mairely Alfonso Almaguer (Greentec/UFRJ, mairelyaa@gmail.com), Rene Gonzalez Carliz (GreenTec/UFRJ, reneglez73@yahoo.com.br), Yordanka Reyes Cruz (Greentec/UFRJ, yordanka@eq.ufrj.br), Donato Alexandre Gomes Aranda (GreenTec/UFRJ, donato@eq.ufrj.br), Fabiana Valéria da Fonseca (EQ/UFRJ, fabiana@eq.ufrj.br).

Palavras Chave: *microalgas, lipídeos, homogeneização, biomassa, emulsão.*

1 - Introdução

Devido à crescente demanda por combustíveis e a consequente preocupação com os problemas relacionados à queima desses produtos, surge o interesse em desenvolver novas tecnologias vinculadas ao aproveitamento de recursos naturais para gerar energias renováveis, em substituição às fontes convencionais. Partindo desse pressuposto, a biomassa se enquadra como uma excelente alternativa de insumo para a produção de bicombustíveis (KUBIKA et al., 2009).

As microalgas têm apresentado grandes vantagens quando comparadas às culturas agrícolas tradicionais. As microalgas têm elevada capacidade de produção de óleo por unidade de área (SHOW et al., 2015); são culturas adaptáveis, utilizando inclusive águas salobras ou residuárias no seu cultivo e que seriam impróprias para culturas agrícolas tradicionais, desde que tenham condições satisfatórias de calor e radiação (HALIM, DANQUAH e WEBLEY, 2012). Além disso, as microalgas têm elevada capacidade de fixação do CO2 atmosférico (DELRUE et al., 2012).

O objetivo deste experimento foi avaliar as alterações na extração de lipídeos frente a variações físico-químicas do meio como: temperatura e/ou pH (ácido ou base), a fim de diminuir a estabilidade da emulsão.

2 - Material e Métodos

As microalgas *Scenedesmus* sp. utilizadas como matéria-prima neste estudo foram cultivadas na planta piloto da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, utilizando cultivadores a céu aberto do tipo raceway. A biomassa foi descongelada e peneirada três vezes, Posteriormente, adicionou-se água destilada até obter consistência suficiente para ser processada no homogeneizador (93% de umidade).

As biomassas foram processadas em homogeneizador a 100 bar, por 5 e 10 minutos, aproximadamente 5 a 10 passes, respectivamente. Para esta sequência de experimentos foram previstos dois tempos de homogeneização (5 e 10 min), usando pressão de 100 bar. Uma amostra controle não passou por homogeneização.

As biomassas homogeneizadas foram submetidas a variações no pH, entre ácido e básico (pH 2 e pH 10), e na temperatura (25 e 70 ºC). O teor de lipídeos extraídos das biomassas submetidas às diferentes condições de tratamento foi comparado com o rendimento do extrato das amostras controle.

Para todos os ensaios, foram pesados em tubos falcon 10 g de biomassa. Para o tratamento pH 2, foram adicionados 500 µl de H_3PO_4, agitadas em vortex para mistura completa e conferiu-se o pH com fita de pH. No caso da alteração de pH 10, adicionou-se 50 mg de KOH, as amostras foram agitadas em vortex para mistura completa e conferiu-se o pH com fita de pH. Para o tratamento com temperatura, as amostras pesadas foram colocadas em banho de aquecimento sob uma temperatura próxima de 70 °C, durante 1 hora.

Após cada um destes tratamentos foram adicionados 10 ml de acetato de etila e 10 ml de hexano, e agitados vigorosamente em vortex durante 3 minutos para mistura completa e efetiva da biomassa com os solventes. Tempos de agitação inferiores a esse não se mostraram efetivos, já que a fase do solvente não se misturava à biomassa. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 1500 rpm (F=314 G) por 4 min. A fase superior foi vertida em frascos de 100 ml, previamente secos e pesados, e evaporados em placa de aquecimento a 120 °C, até a evaporação completa do solvente. Em seguida, os frascos foram mantidos em estufa a 102 °C até peso constante. A quantidade de lipídeos extraída em cada um dos tratamentos foi determinada por gravimetria, em relação à massa seca de microalgas inicial.

3 - Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta os resultados do percentual de lipídeos extraídos , em base seca, em cada grupo de tratamento referente à homogeneização: sem homogeneização, 5 min e 10 min de processamento.

Tabela 1. Médias e desvio padrão do percentual de lipídeos extraídos (base seca) em cada tratamento para biomassa em diferentes tempos de homogeneização.

Tempo	Tratamentos	Lipídeos extraídos base seca (%)
0 min	Controle	1,65±0,002 a
	pH10	1,64±0,006 a
	pH2	1,77±0,017 a
	Temperatura	2,45±0,006 b
5 min	Controle	1,53±0,007 a
	pH10	0,71±0,003 a
	pH2	0,59±0,002 a
	Temperatura	3,18±0,006 b
10 min	Controle	1,02±0,003 a
	pH10	0,85±0,003 a
	pH2	1,43±0,003 a
	Temperatura	3,50±0,002 b

Não foram encontradas diferenças significativas ($p<0,05$) entre os diferentes tempos de homogeneização, bem como entre os tratamentos controle, pH 2 e pH 10.

A homogeneização tem sido eficiente para o incremento na extração de lipídeos. No entanto, as alterações de pH, seja ácido ou básico na biomassa antes da extração com solventes, não foi muito eficiente. Já o tratamento da biomassa com temperatura, mesmo antes da adição dos solventes extratores, mostrou-se mais eficiente do que os demais casos.

A temperatura influencia diretamente sobre as propriedades funcionais das proteínas, que são os principais agentes emulsificantes, facilitando assim o acesso do solvente aos lipídeos de interesse (Figura 20), mesmo antes da biomassa ser processada no homogeneizador.

Em termos de rompimento celular, sabe-se que quanto mais tempo as amostras passaram pelo homogeneizador, maior foi a desintegração das células. No entanto, em termos de extração de lipídeos, à medida que se aumenta o tempo no homogeneizador, a quantidade da fração de interesse extraída diminui, o que confirma o que tem sido encontrado na literatura sobre a estabilidade da emulsão.

Por se tratar de um equipamento que tem como objetivo formar emulsões, o homogeneizador pode ser eficiente para o rompimento celular, mas há de se considerar que surge uma nova questão: desestabilizar a emulsão formada por proteínas e carboidratos que estão em grandes quantidades na microalga e que são emulsificantes naturais, bem como extrair este óleo que agora está na forma de nanopartículas, devido ao processo de homogeneização.

Os tratamentos com pH 10 mostrarem-se menos eficientes até mesmo que o tratamento controle, enquanto a diminuição do pH, com exceção do tempo 5 min, foi mais significativa do que o tratamento controle. Isto deve-se, provavelmente, a modificações funcionais de solubilidade das proteínas devido à alteração de pH do meio.

A necessidade de agitação vigorosa para promover o contato entre as fases de solvente e biomassa, e, por consequência, a formação de emulsão, especialmente nos casos em que houve modificação físico-química da biomassa, assim como houve maior formação de emulsão a medida que aumentava o tempo da biomassa no homogeneizador, explicam os menores rendimentos nestes casos. Há uma discrepância no tratamento com pH 2 em relação ao tempo 5 minutos, quando o rendimento da extração foi inferior ao tratamento controle.

Proteínas, assim como os aminoácidos, são compostos passíveis de sofrer protonação e desprotonação, ou seja, adição ou remoção de íons H, apresentando-se positivamente carregados, eletricamente neutros ou negativamente carregados, dependendo das condições de pH do meio. A forma eletricamente neutra só poderá existir numa condição de pH intermediária à existência predominante da forma positiva e negativa da proteína, ou seja, essa distribuição de cargas pode ser alterada em função do pH do meio.

No caso deste experimento, observa-se que houve alteração destas cargas e, consequentemente, da interação entre soluto e solvente, já que no tratamento com 10 min de homogeneização observou-se um aumento na quantidade de lipídeos extraída em relação ao tratamento controle de 10 min de homogeneização. No entanto, para o mesmo tempo de homogeneização, houve decréscimo na extração com pH 10, indicando que o ponto isoelétrico das proteínas nesse caso é mais próximo a pH ácido do que básico. Valores de pH próximos ao ponto isoelétrico, acarretam em um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas, ou seja, as forças de repulsão entre as moléculas de proteína e as forças de interação com o solvente são mínimas. Assim, as proteínas vão formando aglomerados que, cada vez maiores, tendem a precipitar, facilitando a redução da emulsão. Vale ressaltar que diminuição de solubilidade varia de proteína para proteína.

BENELHADJ et al. (2016), por exemplo, ao estudarem a capacidade emulsificante do isolado proteico de *Spirulina platensis*, verificaram que em pH próximo ao ponto isoelétrico, ocorreu uma menor solubilidade das proteínas, com a redução da formação da interface óleo/água com a rede proteica, diminuindo a capacidade de formação de emulsão. A desnaturação das proteínas, em geral, ocorre na faixa de 65 ºC – 80 °C e nesse caso a proteína perde sua estrutura secundária e/ou terciária, ou seja, o arranjo tridimensional da cadeia polipeptídica é rompido, fazendo com que, quase sempre, perca sua atividade biológica característica. No nosso caso em específico, esta perda de atividade biológica é benéfica, já que a atividade emulsificante da proteína é reduzida.

4 – Conclusões

As alterações físico-químicas como aumento ou redução de pH não influenciaram no rendimento da fração lipídica, no entanto, o aumento da temperatura na extração apresentou resultados superiores aos demais tratamentos. Não houve incremento na extração de lipídeos com a homogeneização nas condições aplicadas, muito provavelmente devido ao aumento da estabilidade da emulsão.

5 – Agradecimentos

À Petrobras/ANP pelo apoio financeiro, à Universidade Federal de Viçosa pelo fornecimento da biomassa de microalgas.

6 - Bibliografia

DELRUE, F.; SETIER, P. A.; SAHUT, C.; COURNAC, L.; ROUBAUD, A.; PELTIER, G.; FROMENT, A. K. An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel

HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: a review. *Biotechnology Advances*, **2012,** , 30, 709-732.

KUBIČKA, D. & HORÁČEK, J. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils. Applied Catalysis A: General, **2011,** 94, 9-17.

production from microalgae. *Bioresource Technology*, **2012,** 111, 191-200.

SHOW, K.; LEE, D.; TAY, J.; LEE, T.; CHANG, J. Microalgal drying and cell disruption - Recent advances. *Bioresource Technology*, **2015,** 184, 258-266.

BENELHADJ, S.; GHARSALLAOUI, A.; DEGRAEVE, P.; ATTIA, H.; GHORBEL, D. Effects of pH on the functional properties of Arthrospira (Spirulina) platensis protein isolate. *Food Chemistry*, **2016,** 196, 1056-1063.

Influência das enzimas celulase e protease na extração de óleo de girassol

Camila Roders (UEM, camilaroders@gmail.com); Bruna Tais Ferreira de Mello (UEM, bruna.tf.mello@gmail), Camila da Silva (UEM, camiladasilva.eq@gmail.com) Denise Silva de Aquino (UEM, deniseaq@gmail.com)

Palavras Chave: *Celluclast 1,5L, Alcalase 2.4L FG, extração enzimática.*

1 - Introdução

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é cultivado em todos continentes por possuir grande capacidade de adaptação a diferentes solos e condições climáticas (Castro e Leite, 2018). É uma semente oleaginosa que possui de 38% a 50% de óleo de alta qualidade, sendo destinado principalmente à alimentação humana e também é empregado em fármacos e cosméticos e para produção de biodiesel (Rai et al., 2016).

A produção mundial de girassol é de mais de 40 milhões de toneladas por ano. No Brasil, o Mato Grosso é o maior produtor e a produção foi de 149 mil toneladas na safra 17/18 (CONAB, 2019).

O óleo de girassol destaca-se por apresentar em sua composição a predominância de ácidos graxos insaturados, sendo o principal o ácido linoleico (60 a 70%), seguido do ácido oleico (20 a 30%) e estes ácidos pode auxiliar na redução do colesterol (LDL) (Belo et al., 2017).

Nas indústrias, a extração de óleo é realizada por meio de técnicas utilizando solventes ou prensagem (Cheng et al., 2019). Porém, este processo de extração apresenta algumas desvantagens, como eliminação do solvente ao final da extração, uso de recursos não renováveis, necessidade de cuidados especiais em seu manuseio (alta volatilidade e inflamabilidade dos líquidos), toxicidade do solvente, necessidade de tratamento dos resíduos e alteração da qualidade nutricional do produto (Ribeiro et al., 2016).

Em busca de processos menos prejudiciais ao meio ambiente, sem utilização de solventes tóxicos e inflamáveis, a extração de óleos vegetais pode ser realizada pela extração enzimática (Castejón et al., 2018). A extração enzimática caracteriza-se por utilizar água como solvente e enzimas para hidrólise da parede e membranas celulares e assim o óleo que se encontra nos vacúolos intracelulares é liberado (Campbell et al., 2016). A parede celular vegetal é composta por celulose, hemicelulose, proteínas e pectinas Devido à composição da estrutura da parede celular, as enzimas mais utilizadas para extração enzimática são: celulase, hemicelulase, pectinase, protease e α-amilase (Liu et al., 2015).

Na extração aquosa enzimática ocorre a formação de três camadas: emulsão, fase aquosa e sólida, sendo que na emulsão está a maior quantidade de óleo, cerca de 80% do óleo total (Moura et al., 2008). A emulsão é estabilizada por proteínas, fosfolipídios e carboidratos. Para obter um elevado teor de óleo, a camada de emulsão deve ser desmanchada para que o óleo emulsionado seja liberado, o que torna esta etapa o maior desafio da extração aquosa de óleo vegetal (Morales et al., 2008).

O presente trabalho teve como objetivo comparar o rendimento de óleo livre utilizando as enzimas celulase e protease na extração de óleo de girassol.

2 - Material e Métodos

As sementes da oleaginosa foram trituradas em liquidificador doméstico e classificadas por meio do conjunto peneiras. Foram selecionadas as amostras com diâmetro médio de 0,725 mm. As enzimas utilizadas na extração enzimática foram a celulase (Celluclast 1,5L, Novozyme) e a protease (Alcalase 2.4L FG, Novozymes).

No processo de extração enzimática com a enzima celulase, as sementes da oleaginosa foram diluídas em água destilada na razão mássica de 1:5 (g/g) e adicionadas em frascos Erlenmeyer de 250 mL, totalizando o volume de 50 mL. O pH da suspensão foi ajustado para 4,5. Após, foi adicionado 9% (v/v) da enzima. Os frascos foram incubados em equipamento com agitação orbital a 60 °C e com agitação de 180 rpm por 5 horas. Após a extração, foi realizada a desemulsificação, a qual consiste em ajustar o pH das suspensões para 5, incubar por 1 hora, com agitação de 180 rpm a temperatura de 25 °C e armazenar overnight a 4°C. Em seguida, os frascos foram centrifugados para obtenção do óleo livre. O rendimento em óleo livre foi determinado pela razão entre a massa de óleo livre recuperada e massa de semente utilizada.

A extração enzimática com enzima protease foi utilizada o mesmo procedimento descrito acima, porém os parâmetros utilizados foram: pH 8,0, temperatura de 40 °C e concentração de enzima de 9% (v/v).

3 - Resultados e Discussão

As condições das extrações enzimáticas realizadas com as enzimas Celluclast 1,5L e Alcalase 2.4L FG foram maximizadas em estudos prévios por meio do planejamento Box-Behnken com 3 pontos centrais. Para a extração com a enzima Celluclast 1,5L foram avaliados os parâmetros temperatura (40 a 60 °C), concentração da enzima (1 a 9%) e a razão mássica semente de girassol e água (1:5 a 1:15). Na extração com a enzima Alcalase 2.4L FG foram avaliadas as variáveis temperaturas (40 a 60 °C), pH (7,0 a 8,0) e a concentração de enzima (1 a 9%). Em ambos os estudos a variável resposta foi o rendimento em óleo livre. Na Tabela 1, estão os parâmetros e os rendimentos maximizados.

Tabela 1. Parâmetros e rendimento em óleo livre da extração enzimática de girassol com as enzimas celulase Celluclast 1,5L e protease Alcalase 2.4L FG.

Parâmetros	Celulase	Protease
Temperatura (°C)	60	40
pH	4,5	8,0
Concentração da enzima (%)	1	9
Rendimento em óleo livre (%)	17,76±0,46[a]	14,77±0,55[b]

[ab]Médias seguidas de letra diferente na linha diferem entre si pelo teste de Tukey (p>0,05).

O maior rendimento em óleo livre foi obtido com a enzima celulase Celluclast 1,5L, o qual foi de 17,76%±0,46, enquanto com a enzima protease Alcalase 2.4L FG o rendimento foi de 14,77%±0,55. O rendimento de óleo de girassol obtido por Sineiro et al. (1998) após 2 h de extração enzimática com 1,4% da enzima Celluclast 1,5L e razão mássica semente:água de 1:8, foi de 30% de óleo de girassol. Campbell et al. (2016) relataram um rendimento 39% de óleo de girassol na razão mássica de 1:10 de semente para água, a 50 °C e com adição de 2% de protease (Protex 7L) e 2% de celulase (Multifect CX 13L). Porém, em ambos os casos, o valor do rendimento inclui o óleo emulsionado, enquanto que no presente trabalho foi considerado apenas o óleo livre.

A extração com a enzima celulase apresentou o maior valor do rendimento em óleo livre, para este resultado a temperatura utilizada no processo foi maior quando comparado este parâmetro com a extração utilizando a enzima protease. No entanto, a concentração de enzima adicionada foi de apenas 1% (v/v), enquanto que no processo com a protease foi necessário a adição de 9% (v/v) da enzima. A menor concentração de enzima fornece uma maior viabilidade econômica do processo pois a enzima representa cerca de 30% do custo dos insumos utilizado na extração enzimática de óleo vegetal (Cheng et al., 2019). Além disso, quando se utiliza uma concentração maior de enzima pode ocorrer extração de compostos que possam ocasionar uma maior estabilidade da emulsão e consequentemente reduzir a quantidade de óleo livre recuperado ou a extração de outros compostos que possam inibir a ação da enzima, assim como interferir na qualidade do óleo (Yussof et al., 2016).

Já no caso da temperatura, este é um parâmetro que depende tanto da enzima quanto da oleaginosa utilizada no processo (Liu et al., 2016). A enzima Cellucalst 1,5L possui a faixa de temperatura ótima de 50 a 60 °C. Yusoff et al. (2016), testaram diferentes temperatura para o processo de extração aquosa enzimática de Moringa Oleifera utilizando as enzimas Neutrase e Celluclast 1.5L e encontraram o melhor rendimento do processo na temperatura de 60 °C. Abdulkarim et al. (2006) verificaram a influência da temperatura na extração aquosa enzimática de óleo de Moringa Oleifera com a enzima Celluclast 1.5L e concluíram que na temperatura a 60 °C tiveram o rendimento mais elevado. Sineiro et al. (1998) e Ribeiro et al. (2016) utilizaram a Celluclast 1.5L na extração aquosa enzimática de óleo de girassol a 50 °C, porém em ambos os estudos não avaliaram a influência da temperatura no rendimento do óleo.

4 –Conclusões

A extração enzimática realizada com a enzima Celluclast 1,5L apresentou o rendimento em óleo livre maior quando comparado a extração com enzima Alcalase 2.4L FG. Entretanto, para obter este resultado a extração com a celulase foi realizada com uma temperatura maior do que a extração com protease, por outro lado a concentração de enzima utilizada foi menor.

5 - Bibliografia

ABDULKARIM, S., LAI, O., MUHAMMAD, S., LONG, K., & GHAZALI, H. Use of enzymes to enhance oil recovery during aqueous extraction of moringa oleifera seed oil. *Journal of Food Lipids*, **2006**, 13(2), 113-13.

BELO, R. G., NOLASCO, S., MATEO, C., IZQUIERDO, N. Dynamics of oil and tocopherol accumulation in sunflower grains and its impact on final oil quality. *European Journal of Agronomy*, **2017**, 89, 124-130.

CAMPBELL, K. A., VACA-MEDINA, G., GLATZ, C. E., PONTALIER, P. Y., Parameters affecting enzyme-assisted aqueous extraction of extruded sunflower meal. *Food Chemistry*, **2016**, 208, 245-251.

CASTEJÓN, N., LUNA, P., SEÑORÁNS, F. J. 2018. Alternative oil extraction methods from *Echium plantagineum* L. seeds using advanced techniques and green solvents. *Food Chemistry*, **2018**, 244, 75-82.

CASTRO, C., LEITE, R. M. V. B. C. Main aspects of sunflower production in Brazil. *Oil seeds e Fats Crops and Lipids*, **2018**, 1-11.

CHENG, M. H., DIEN, B. S., SINGH, V. 2019. Economics of plant oil recovery: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **2019**,18, 101-106.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. 2018. Boletim dos grãos de Dezembro. Brasília: Conab.

JIANG, L., HUA, D., WANG, Z., XU, S. Aqueous enzymatic extraction of peanut oil and protein hydrolysates. *Food and Bioproducts Processing*, **2010**, 88, 233-238.

KUMAR, S. P. J., PRASAD, R. S., BANERJEE, R., AGARWAL, D. K., KULKARNI, RAMESH, K. V. Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. *Chemistry Central Journal*, **2017**, 11, 1-7.

LIU, J. J., GASMALLA, M. A. A., LI, P., YANG, R. Enzyme-assisted extraction processing from oilseeds: Principle, processing and application. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **2016**, 35, 184-193.

MORALES, C. R., KIM, H. J., ZHANG, C., GLATZ, C. & JUNG, S. Destabilization of the emulsion formed during aqueous extraction of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists´Society*, **2008**, *85*(4), 383–390.

MOURA, J., CAMPBEL, K., MAHFUZ, A., JUNG, S., GLATZ, C., & JOHNSON, L. A. Enzyme-assisted aqueous extraction of oil and protein from soybeans and cream de emulsification. *Journal of the American Oil Chemists´Society*, **2008**, *85*(10), 985-995.

RAI, A., MOHANTY, B., BHARGAVA, R. Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables. *Food Chemistry*, **2016,** 192, 647-659.

RIBEIRO, S. A. O., NICACIO, A. E., ZANQUI, A. B., BIONDO, P.B.F., ABREU-FILHO, B. A., VISENTAINER, J. V., GOMES, S. T. M., MATSUSHITA, M. Applications of enzymes in sunflower oil extraction: antioxidant capacity and lipophilic bioactive compositions. *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 27(5), 1-7.

SINEIRO, J., DOMÍNGUEZ, H., NÚÑEZ, M. J., LEMA, J. M. Optimization of the enzymatic treatment during aqueous oil extraction from sunflower seeds. *Food Chemistry*, **1998**, 61, 467-474.

YUSOFF, M, M, GORDON, M. H., EZEH, O., NIRANJAN, K. Aqueous enzymatic extraction of *Moringa oleifera* oil. *Food Chemistry*, **2016**, 211, 400-408.

YUSOFF, M. M., GORDON, M. H., NIRANJAN, K., Aqueous enzyme assisted oil extraction from oilseeds and emulsion de-emulsifying methods: a review. *Food Science and Technology*, **2015**, 41, 60-82.

Avaliação da produtividade de alguns cultivares de *Brassica napus* nas condições da Ucrânia para a produção de biodiesel

Gavrílov Alexandre (ONMU, alexandreg@rambler.ru), Gavrílova Liudmila (ONMU, liudmilag@rambler.ru)

Palavras Chave: *canola, matéria-prima, rendimento, grãos, adubos minerais.*

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus* L. var. *oleifera*) é uma cultura oleaginosa, produtora de grãos com teores de óleo vegetal de alto valor e qualidade (Baier, et al., 1992). Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem em torno de 24 a 27% de proteína e de 34 a 40% de óleo (Embrapa, 2019). A canola tem um grande potencial para a produção de biodiesel e é utilizada para vários fins comerciais. De uma tonelada de sementes de *Brassica napus* pode ser obtido de 300 a 360 kg de óleo, o que corresponde a 270 a 320 kg de biodiesel (Tsyganov et al., 2009).

Apesar de grande importância para os geneticistas, ainda não há consenso sobre o local de origem desta planta. A colza é encontrada na natureza, em muitos países da Europa, Ásia, América e África como planta invasora. Acredita-se que a canola seja o resultado do cruzamento natural da colza (*Brassica campestris*) genoma AA (n = 10), com o repolho (*Brassica oleracea*), genoma CC (n = 9), e a subseqüente duplicação do número de cromossomas, formando o cariótipo AACC (2n = 38) (Popova, 2011).

Na Ucrânia, a colza oleaginosa tem sido cultivada desde o início do século XVI, entretanto, em apenas um século e meio (1860–2019), o consumo global de recursos energéticos para cada pessoa aumentou em 24,5 vezes. Como resultado, os volumes de recursos energéticos tradicionais (petróleo, gás, carvão) são catastroficamente reduzidos. Assim, a urgência de procurar outras fontes de energia, entre elas, a produção de biocombustíveis a partir de matéria orgânica como o biogás, biodiesele o bioetanol. A Ucrânia permanece com significativa dependência energética, no uso de combustíveis biológicos. Na Europa, assim como na Ucrânia, a canola é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel. Na Ucrânia em 2006–2016 apenas 1,5 a 3% da terra arável (0,5 a 1 milhão de ha) foi ocupada com canola, na França – de 8 a 9% (1,5 milhão de ha), na Alemanha – de 11 a 12% (de 1,3 a 1,5 milhão ha) na Polônia – de 5 a 9% (de 0,7 a 0,9 milhão ha). Além disso, a base de matérias-primas para a produção de biodiesel em países europeus também está sendo formada através da importação de grãos, inclusive da Ucrânia. Durante este período, a exportação de canola da Ucrânia para a Polónia duplicou, para a Alemanha aumentou 2,3 vezes, para a França – em 200 vezes (Шпичак, 2019).

Paradoxalmente, a Ucrânia é um exportador de matéria-prima para o desenvolvimento da indústria de biocombustíveis dos países da União Europeia (UE). A exportação de canola da Ucrânia no seu conjunto representa 83-97% da sua produção. Deve-se notar que, com inovações e investimentos apropriados, especialmente no processamento de matérias-primas agrícolas em biocombustíveis (como é feito na França, Alemanha, Bélgica), a Ucrânia tem certamente potencial para o desenvolvimento da bioenergia.

O rendimento médio de canola no mundo é de 1,5 t/ha. Mas sob certas condições, é perfeitamente possível obter um rendimento de canola de 3-4 t/ha todos os anos. Na Ucrânia os rendimentos médios de grãos foram de 1,70 t/ha (2010), 2,59 t/ha (2015) e de 2,79 t/ha (2017). De acordo com os resultados de 2018/19 a colheita total de canola na Ucrânia foi de 2,80 milhões de toneladas, das quais as exportações de canola fora da Ucrânia somaram 2,45 milhões de toneladas. O rendimento de canola em 2019 pode chegar a 2,8 t/ha (APK, 2019).

De acordo com o Ministério da Política Agrária da Ucrânia, no início de agosto de 2019, a Ucrânia já havia coletado 3,0 milhões de toneladas de grãos de canola de uma área de 1,2 milhão de hectares. A colheita de 2019 deverá atingir 3,6 milhões de toneladas, e a colheita de canola em 2019/20 podem exceder 3 milhões de toneladas e atingir um máximo absoluto. Note-se que o rendimento máximo da canola em 2019 foi alcançado na República vizinha da Belarus pela empresa de Agrokombinat "Yuzhny" da região de Gomel e totalizou 6,4 t/ha de grãos (APK, 2019).

As iniciativas da UE sobre o biodiesel formam uma enorme demanda adicional por óleo de canola, que é um dos principais fatores para um aumento significativo na produção de canola em diferentes países, especialmente na Ucrânia. Ao escolher os cultivares e híbridos de *Brassica napus* para o seu cultivo numa determinada região, é necessário levar em conta o seu potencial genético, características biológicas, condições climáticas, composição do solo e propósito de uso.

Estudos de variedades promissoras de canola, bem como várias técnicas agrícolas para cultivar canola com a busca de doses ideais de adubos minerais, podem não só aumentar o rendimento desta oleaginosa, mas também ter um impacto significativo no aumento do conteúdo e da qualidade do óleo nas sementes (Popova, 2011).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de adubos minerais sobre o rendimento de grãos de alguns cultivares de canola nas condições do sul da Ucrânia para a sua posterior utilização na produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O experimento foi feito no Centro Científico do sul da Ucrânia. O trabalho foi realizado com as sementes do genótipo da canola (*Brassica napus*) com dois cultivares, de *Kortez* e de *Orex*. A área total de semeadura foi de 400 m^2. Utilizou-se o delineamento em blocos ao acaso com quatro repetições e 1600 plantas por parcela (40 m^2) no espaçamento 4 x 10 m. A densidade de plantio utilizada foi de 40 sementes por 1 m^2. A profundidade da semeadura variou de 2,0 a 2,5 cm; O ***pH*** do solo foi de 6,1 a 6,2.

Para estudar o efeito de adubos minerais sobre a produtividade da canola, no experimento foram utilizadas

três opções, a saber: a) controle, sem adição de macroelementos (NPK-0); b) a composição de $N_{120}P_{25}K_{95}$ (NPK-1); c) a composição de $N_{150}P_{30}K_{120}$ (NPK-2).

Após a colheita, foi avaliado o rendimento obtido de dois cultivares de canola, *Kortez* e *Orex*. O peso das sementes obtidas foi determinado após a secagem e a limpeza. O processamento bioestatístico dos dados obtidos foram submetidos à análise de variância (Rokitzkiy, 1973).

3 - Resultados e Discussão

O artigo apresenta os resultados da produtividade de dois cultivares, *Kortez* e *Orex* de *Brassica napus* ao usar de adubos minerais. A introdução de macronutrientes, NPK estimulou um aumento da produtividade de canola. Foram observadas diferenças significativas ($p<0,05$) na produtividade de canola entre todas as variantes de dois cultivares, *Kortez* e *Orex*, o que indica um efeito positivo do uso de NPK.

Ao plantar de 40 a 60 sementes por 1 m^2 e adicionar macronutrientes ao solo na proporção $N_{120}P_{25}K_{95}$, o rendimento médio das sementes de *Kortez* na primeira variante foi de 1,59 ± 0,12 t/ha, 1,7 vezes mais do que no controle 0,92 ± 0,09 t/ha (Figura 1).

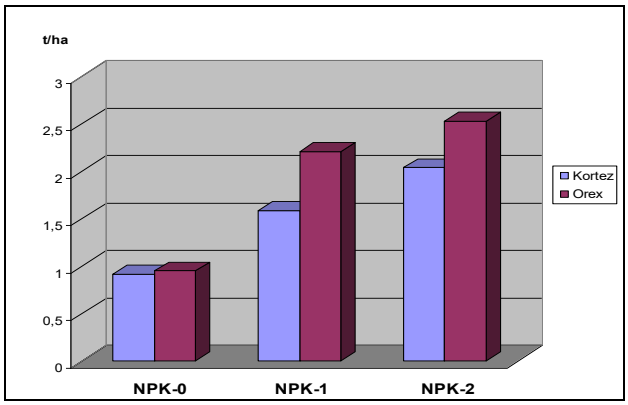


Figura 1. Produtividade das sementes de cultivares *Kortez e Orex* de *Brassica napus* dependendo das doses de adubos minerais, t/ha (2018)

O aumento das doses de adubos minerais no solo até $N_{150}P_{30}K_{120}$ na segunda variante, contribuiu para um aumento significativo ($p<0,05$) no rendimento das sementes de *Kortez* e atingiu 2,04 ± 0,18 t/ha, 2,2 vezes mais do que em controle (0,92 ± 0,09 t/ha).

O cultivar *Orex*, tendo outro genótipo, apresentou maior produtividade em relação do cultivar *Kortez*. Seu rendimento médio na primeira variante, $N_{120}P_{25}K_{95}$, foi de 2,21 ± 0,15 t/ha, 2,3 vezes mais de que a amostra controle, de 0,95 ± 0,11 t/ha (Figura 1).

Na variante $N_{150}P_{30}K_{120}$ com um aumento de doses de macronutrientes, um aumento significativo ($p<0,05$) do rendimento das sementes de *Orex* foi de 2,53 ± 0,13 t/ha, 2,7 vezes mais de que no controle, de 0,95 ± 0,11 t/ha.

As experiências realizadas mostraram que a produtividade de grãos oleaginosos *Br. napus* depende não apenas da composição e doses de adubos minerais, mas também, do genótipo de cada cultivar. Os cultivares *Kortez* e *Orex* apresentaram bons resultados na produção de grãos e podem ser usadas para cultivo no sul da Ucrânia.

No entanto, deve-se notar que, nas mesmas condições para o cultivo de dois cultivares de canola, bem como o uso das mesmas doses de adubos minerais, o cultivar *Orex* de *Brassica napus* apresentou um rendimento de grãos maior que o cultivar *Kortez*. Uma análise comparativa do rendimento de plantas oleaginosas de dois cultivares mostrou que, nas mesmas condições de 2018, na variante do experimento NPK-1 ($N_{120}P_{25}K_{95}$), foi observado um aumento significativo ($p<0,05$) do rendimento de grãos *Orex*, cujo rendimento foi de 2,21 ± 0,15 t/ha comparado com 1,59 ± 0,12 t/ha para o cultivar *Kortez*, que foi 1,4 vezes mais.

A alteração das doses de adubos minerais na variante NPK-2 ($N_{150}P_{30}K_{120}$) contribuiu para um aumento do rendimento de *Kortez* e *Orex* em 1,4 e 1,7 vezes, respectivamente. Nas doses de $N_{150}P_{30}K_{120}$ na variante NPK-2, foi observado um aumento significativo ($p<0,05$) do rendimento de sementes dos cultivares *Orex* (2,53 ± 0,13 t/ha) e *Kortez* (2,04 ± 0,18 t/ha), em 2,2 e 2,7 vezes mais do que no controle, respectivamente.

4 – Conclusões

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que o rendimento máximo de grãos de *Brassica napus* para os cultivares *Kortez* e *Orex* é alcançado pela aplicação de adubos minerais nas doses de $N_{150}P_{30}K_{120}$ e é de 2,04 e 2,53 t/ha de grãos, respectivamente.

De acordo com os resultados da experiência, pode-se concluir que, dos cultivares estudados de *Brassica napus*, o mais produtivo e promissor para uso posterior na produção de biodiesel é o cultivar Orex.

5 - Agradecimentos

Universidade Federal de Lavras

6 - Bibliografia

APK-inform, Dnepr-Kiev, Ucrânia, 2019. Disponível em: <https://www.apk-inform.com>. Acesso em: 12 ago. **2019**.

BAIER, A. C.; ROMAN, E. S. Informações sobre a cultura da canola para o sul do Brasil. In: seminário de pesquisa de canola, Passo Fundo: EMBRAPA/CNPT, **1992**.

EMBRAPA, Definição e histórico de canola. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/>. Acesso em: 11 ago. **2019**.

POPOVA E. L. Rape: the cultivation of zero techno logy Agrarian consultant, n. 2, p. 39-41, **2011**.

ROKITZKIY P. F. Estatística biológica. Minsk, República da Belarus, Escola Superior, p. 80-106, **1973**.

TSYGANOV A. R., KLOCHKOVA O. S. Ways of increase of productivity summer raps in Belarus. In: 6º Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, gorduras e biodiesel, 6, Minas Gerais, Brasil, p.3664, **2009**.

ШПИЧАК А., БОДНАР О. Биотопливо в Украине: информационный аналитический еженедельник: Зеркало недели, выпуск №16, Украина, **2019**. Disponível em: <https://zn.ua/energy_market/biotoplivo-v-ukraine-konkurentnaya-borba-za-rynok>. Acesso em: 29 jul. **2019**.

Desempenho agronômico de híbridos de canola no Campo das Vertentes, MG

Luciana Corrêa Moraes (UFLA, lcmoraesagro@gmail.com), Inara Alves Martins (UFLA, inaraalves2010@hotmail.com), Guilherme Vieira Pimentel (UFLA, guilherme.pimentel@ufla.br), Silvino Guimarães Moreira (UFLA, silvino.moreiraufla@gmail.com), Viviane Pinheiro Pereira (UFLA, vippereira@gmail.com), André Arantes Junqueira Maciel (UFLA, andrejunqueiramaciel@gmail.com), Hugo Carneiro de Resende (UFLA, hugocr321@hotmail.com), Josias Reis Flausino Gaudencio (UFLA, josiasflausinogaudencio@gmail.com), Wendel Marlon Nascimento Costa (UFLA, wendelmarlo@gmail.com) Vitor Hugo Salgado (UFLA, Vitorhugosalgado1@gmail.com)

Palavras Chave: *Brassica napus* L. var. *oleifera, tropicalização, cerrado.*

1 - Introdução

A Canola (*Brassica napus* L. var. *oleifera*) desponta no Brasil como uma excelente opção de cultivo com destinação para a alimentação humana assim como para fins de geração de biocombustíveis, pois o grão dessa cultura possui um óleo com teor de ácidos graxos mono insaturado superior ao óleo de soja (GIOIELLI 1996).

Originalmente, a canola é uma cultura de clima temperado. Apresentando um período extenso de floração, podendo as variações climáticas resultar em maturação desuniforme, assim, a época do ano e a região de plantio influencia nos teores de óleo e de proteína (VASCONCELOS, 1998).

Esses teores potenciais são de fundo genético. Kruger et al. (2011) observam que o ambiente é um fator limitante de grande importância na expressão do potencial da canola.

A cultura tem sido introduzida na região sudeste como uma opção para a segunda safra, representando uma diversificação da fonte de renda para os produtores da região (TOMM et al., 2009).

Sabendo da influência do ambiente na cultura da canola e seu potencial como segunda cultura na safra, objetivou-se no presente trabalho analisar o desempenho agronômico de híbridos comerciais de canola no município de Lavras, MG, na segunda safra 2018/19.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Centro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Agricultura da UFLA - Fazenda Muquém, situada em 21° 14 43" S e 44° 59' 59'' W, com altitude de 951 metros, durante a safra de inverno de 2019. A classificação climática da região segundo Köppen é tipo Cwa, clima temperado com inverno seco e verão chuvoso, com temperatura média anual de 20 °C e precipitação média anual de 1529,7mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo com textura argilosa.

Foi utilizado o delineamento de blocos casualizados, sendo seis híbridos de canola com quatro repetições, totalizando 24 parcelas. Foram utilizados os híbridos: ALHT B4, Diamond, Hyola 433, Hyola 571 CL, Hyola 575 CL e Nuola. A área experimental foi preparada no sistema de cultivo mínimo, sendo as parcelas de cinco linhas (espaçamento de 0,20 m) com cinco metros de comprimento. A semeadura foi realizada no dia 23 de março de 2019 e a colheita em 16 de julho de 2019.

Os caracteres avaliados foram: altura de planta; número de ramificações e número de síliquas. Após a colheita foi analisada a produção de grãos, corrigindo os valores para 10% de umidade.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e quando pertinente foi realizado o teste de agrupamento de médias Scott-Knot a 5% de significância.

3 - Resultados e Discussão

Não houve diferenças significativas para número de ramificações e número de síliquas. De acordo com Dalmago et al. (2007), temperaturas abaixo de 5 °C ou acima de 27 °C podem ocasionar abortamento de flores e consequentemente não formação de síliquas, o que não ocorreu durante o ciclo da cultura.

Entre as cultivares estudadas, Noula é a que apresentou maiores alturas e também maior produtividade (Tabela 1).

O Campo de Vertentes apresenta grande potencial para produção de canola, uma vez que todas as cultivares avaliadas, exceto ALHT B4, apresentaram produção por área maiores que a média nacional, que segundo a CONAB (2019) é de 1394 kg ha^{-1} (tabela 1).

Tabela 1 – Número de ramos e síliquas, produtividade (PROD) em quilogramas por hectare e altura das plantas em metros em função da cultivar avaliada.

Cultivar	Ramos	Síliquas	PROD	Altura
	Por planta		kg.ha^{-1}	m
ALHT B4	14,75	640	1371,12 b	1,48 a
Diamond	14,00	590	1568,75 b	1,39 b
Hyoula 433	14,66	526	1422,30 b	1,42 b
Hyoula 571CL	15,00	484	1987,21 a	1,36 b
Hyoula 575CL	15,50	624	1599,35 b	1,33 b
Nuola	14,66	735	1876,56 a	1,57 a
C.V. (%)	21,79	19,85	12,96	4,30
Média Geral	14,76	599,94	1637,55	1,42

[1] Médias seguidas por letras distintas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$).

4 – Conclusões

Para plantio no final de época chuvosa, na cidade de Lavras, a cultivar Noula apresenta maior porte e maior produtividade.

5 – Agradecimentos

GMAP, UFLA e Capes

6 - Bibliografia

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Brasil). **Acompanhamento da safra brasileira**: v. 9 Safra 2018/19 - Décimo segundo levantamento. Brasília, DF: CONAB, 2019. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos/item/download/27966_1f92dcec49263fdf5a762b2d25549cce. Acesso em: 30 ago. 2019.

DALMAGO, G. A.; CUNHA, G. R. da; PIRES, J. L. F.; TOMM, G. O.; PASINATO, A.; LUERSEN, I.; FANTON, G. Efeito da geada na canola. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROMETEOROLOGIA**, 15, 2007, Aracaju. Efeitos das mudanças climáticas na agricultura: anais. Aracaju: Sociedade Brasileira de Agrometeorologia: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2007. 1 CD-ROM. 5 p.

GIOIELLI, L. A. Óleos e gorduras vegetais: Composição e tecnologia**. Revista Brasileira de Farmacologia**, v.5, p.211-232, 1996.

KRUGER, C. A. M. B.; SILVA, J. A. G.; MEDEIROS, S. L. P.; DALMAGO, G. A.; GAVIRAGHI, J. Herdabilidade e correlação fenotípica de caracteres relacionados à produtividade de grãos e à morfologia da canola. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** v. 46, n. 12, p. 1625-1632, 2011.

TOMM, G. O. FERREIRA, P. E. P.; AGUIAR, J. L. P.; CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; MORI, C. Panorama atual e indicações para aumento de eficiência da produção de canola no Brasil. **Embrapa Trigo-Documentos (INFOTECA-E)**, 2009.

VASCONCELOS, L. H. **Determinação das propriedades físicas da canola (*Brassicas napus*), variedade Iciola 41, relacionadas a armazenagem**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas – SP, 92f., 1998.

Modelo Sigmoidal de Boltzmann na descrição do crescimento da planta de mamoneira BRS Energia

Felipe Augusto Fernandes (UFLA, fernandesfelipest@gmail.com), Luciana Corrêa Moraes (UFLA, lcmoraesagro@gmail.com), Tales Jesus Fernandes (UFLA, tales.jfernandes@ufla.br), Silvino Guimarães Moreira (UFLA, silvino.moreiraufla@gmail.com).

Palavras Chave: *Ricinus communis L.*, *Sigmóide de Boltzmann*, *Curva de crescimento.*

1 - Introdução

Por ser promissora para o Programa Biodiesel do Governo Federal, a mamona tem adquirido grande espaço nas discussões sua adaptabilidade no meio rural, principalmente em regiões semiáridas.

De acordo com Embrapa, a BRS Energia é uma cultivar de mamona de porte baixo, em torno de 1,40m, ciclo entre 110 e 150 dias, caule verde com cera, cachos cônicos com tamanho médio de 80 cm, frutos verdes com cera e indeiscentes o que permite que seja feita uma única colheita. As sementes pesam aproximadamente 500 g a cada mil sementes, com as cores marrom e bege, contendo 48% de óleo. A produtividade média gira em torno de 1.800 kg/ha quando plantada em espaçamentos menores. Em condição irrigada, possui produtividade de até 3.000 kg/ha.

A mamoneira apresenta elevada eficiência na transformação da água consumida, e na ausência de déficit hídrico tende a apresentar alturas e diâmetro do caule acima do normal, assim, a planta é estimulada a crescer, o que ocasiona baixa produtividade (SEVERINO et al, 2006).

No Brasil, o cultivo da mamoneira em condições irrigadas ainda é limitada, sendo necessárias pesquisas nesta área, a fim de se obter detalhes sobre o manejo da irrigação e suas influências nas características agronômicas dessa cultura (BELTRÃO, 2006).

Os modelos estatísticos e matemáticos, na agricultura, auxiliam no manejo das culturas nas diferentes condições ambientais, uma vez que podem ser ajustados para descrever o crescimento das mesmas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi analisar o ajuste do modelo não linear Sigmoidal de Boltzmann na descrição do crescimento da planta da mamoneira BRS Energia.

2 - Material e Métodos

Os dados analisados foram retirados de Alves et al. (2015), provenientes de um experimento conduzido a campo, em condições irrigadas entre os meses de julho e novembro de 2008. O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso (DBC), com 5 tratamentos e 4 repetições, totalizando 20 unidades experimentais com 4 m de largura e 6 m de comprimento, representando 24 m². A área útil foi apenas as duas linhas centrais. As avaliações do crescimento das plantas, em centímetros, foram realizadas a cada 15 dias, durante 75 dias, em 6 plantas na fileira central de cada parcela experimental, as quais foram identificadas do início ao fim do experimento.

Os modelos não lineares mais utilizados em estudos de crescimento são: Logístico, Gompertz, Brody, von Bertalanffy e Richards (MISCHAN; PINHO, 2014). No entanto, neste trabalho o modelo utilizado será o Sigmoidal de Boltzmann uma vez que este modelo considera uma altura inicial e como será trabalhado com dias após a emergência, pode-se obter bons resultados.

O modelo Sigmoidal de Boltzmann aplicado ao crescimento de mamoneira é dado por:

$$Y_i = AI + \frac{(AS - AI)}{1 + e^{\left(\frac{PI - x}{Inc}\right)}} + \varepsilon_i$$

em que Y_i é a altura da mamoneira no *i*-ésimo dia, *AI* = Assíntota Inferior, que indica a altura da mamoneira até a emergência, *AS* = Assíntota Superior, refere-se a altura máxima estimada da mamoneira, *PI* = Ponto de Inflexão, momento no qual ocorre o crescimento máximo da mamoneira, *Inc* = Inclinação da curva no *PI*, *x* = é a variável dia, no caso dias após a emergência (DAE), ε_i = o erro experimental do modelo no dia i.

A normalidade dos resíduos foi avaliada por meio do teste de hipótese de Shapiro-Wilk, a variância residual foi utilizado o teste de Breusch-Pagan e a independência do resíduo foi avaliado pelo teste de Durbin-Watson.

Os parâmetros do modelo, assim como as análises de resíduos e o gráficos foram implementados no programa R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2014).

3 - Resultados e Discussão

Inicialmente foram estimados os parâmetros do modelo e feita a análise de resíduos pelos testes Shapiro-Wilk (SW), Breusch-Pagan (BP) e Durbin-Watson (DW), considerando-se um nível de significância de 5%. Observou-se que os testes foram não significativos, isso indica que, não houve problemas de violação de pressupostos de resíduo, indicando que os resíduos apresentaram normalidade, variâncias constante e são independentes.

A Tabela 1 apresenta as estimativas dos parâmetros do modelo ajustado, com os respectivos erro padrão, todos os parâmetros foram significativos, pelo teste t, a 5% de significância, e observa-se que as estimativas dos parâmetros são muito próximas dos valores observados. Quando se considera o parâmetro *AS*, ver-se que o modelo Sigmóide de Boltzmann subestima o valor observado para altura das plantas que é de 70 cm, no entanto, essa subestimação pode ser desconsiderada quando leva-se em conta o erro padrão desta estimativa.

Tabela 1. Estimativas dos parâmetros com erro padrão para o ajuste do modelo Sigmóide de Boltzmann no estudo do crescimento da planta da mamoneira BRS Energia.

Parâmetros	Estimativas
AI	14,5476 ± 1,0256
AS	69,8294 ± 0,3016
PI	29,6071 ± 0,3437
Inc	6,6003 ± 0,3488

Por meio da estimativa de *PI*, tem-se que a cultivar atinge seu crescimento máximo por volta do trigésimo DAE, sendo que em seguida há uma desaceleração deste crescimento e uma estabilização a aproximadamente ao sexagésimo DAE. O parâmetro *AI* subestima o valor da altura da planta de mamona observada, que foi de 20 cm, até a emergência.

Na Figura 1 está ilustrado o gráfico com o ajuste do modelo Sigmoidal de Boltzmann aos dados de crescimento da planta da mamoneira BRS Energia, a qual, foi possível identificar seu formato sigmoidal do seu desenvolvimento.

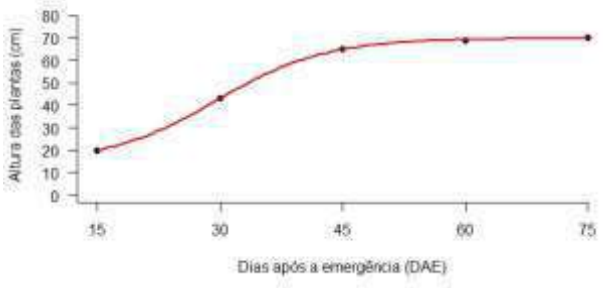


Figura 1. Ajuste do modelo Sigmoidal de Boltzmann aos dados da planta da mamoneira BRS Energia.

Através da análise visual do gráfico, nota-se que o modelo avaliado se ajustou bem aos dados da altura das plantas.

Entender as características do crescimento da mamona, por diferentes modelos, pode colaborar com estudos na área, como em Aires et al. (2011), o qual avalia os efeitos de fatores externos no crescimento e na produtividade da planta da mamona. Ou como no trabalho de Chen et al. (2016), que estuda o desenvolvimento rápido de uma cultivar de mamona com maior teor de óleo.

4 – Conclusões

O modelo Sigmoidal de Boltzmann foi adequado para descrever o crescimento da planta da mamoneira BRS Energia, além de possuir parâmetros com interpretações práticas, o que pode auxiliar no manejo e cultivo da planta.

5 – Agradecimentos

Capes

6 - Bibliografia

AIRES, R. F.; SILVA, S. D. A.; EICHOLZ, E. D. Análise de crescimento de mamona semeada em diferentes épocas. *Ciência Rural*, v. 41, n. 8, p. 1347-1353, 2011.

ALVES, GIBRAN DA SILVA; TARTAGLIA F. L.; FERREIRA, M. M.; BEUTLER A. N.; DOS SANTOS E. C. Análise de crescimento da mamoneira BRS Energia em função da densidade populacional. *Revista Caatinga*, v. 28, n. 1, p. 167-175, 2015.

BELTRÃO, N. E. M. *Sistema de produção de mamona em* condições irrigadas: Considerações gerais. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2006, 14 p. (Documentos, 132).

CHEN, G. Q.; JOHNSON, K.; MORALES, E.; MACKEY, B.; LIN, J-T. Rapid development of a castor cultivar with increased oil content. *Industrial crops and products*, v. 94, p. 586-588, 2016.

DE CASTRO SILVEIRA, S.; MUNIZ, J. A.; FERNANDES, T. J.; SOUZA, T. V.; PEREIRA, A. A. Modelos não lineares ajustados à produção acumulada de biogás provenientes de camas sobrepostas de suínos. *Revista Agrogeoambiental*, v. 10, n. 3, 2018.

EMBRAPA. *Mamona - BRS Energia*. <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/908/mamona---brs-energia>. Acesso em 15 de jul. de 2019.

MISCHAN, M. M.; PINHO, S. Z. *Modelos não lineares: Funções assintóticas de crescimento*. 2014, 181 p.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2016. Disponível em: <https://www.R-project.org>. Acesso em: 21 mar. 2019.

SEVERINO, L. S.; MILANI, M.; BELTRÃO, N. E. M. *Mamona : o produtor pergunta, a Embrapa responde*. Brasilia: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. (Coleção 500 perguntas, 500 respostas).

Avaliação da estabilidade oxidativa e do poder calorífico superior do óleo de sementes de piaçava (*Attalea funifera* Martius)

Thiago C.M. de Almeida (UFPB, thiagoufpb15@gmail.com), Joana Angélica Franco Oliveira (UFPB, joanaangelica.f.oliveira@gmail.com), Ângela M.T.M.Cordeiro (UFPB, atribuzycordeiro@gmail.com), Amanda D.Gondim (UFRN,amandagondim.ufrn@gmail.com), Maristela A.Alcântara (UFPB, maristelalves@gmail.com), Nataly A. dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com)

Palavras Chave: *Attalea funifera* Martius, estabilidade oxidativa, perfil de ácidos graxos.

1 - Introdução

O percentual de ácidos graxos insaturados na composição de um biocombustível depende da matéria-prima empregada. A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada a este percentual, além disso, os ácidos graxos insaturados possuem uma menor razão de hidrogênios por carbonos e em função deste aspecto, apresentam um menor poder calorífico. O perfil de ácidos graxos do óleo de piaçava é um indicativo para o emprego deste na geração de um combustível alternativo como o biodiesel.

A estabilidade oxidativa em óleos vegetais pode ser aferida nos equipamentos Rancimat e PetroOxy. A velocidade de oxidação depende do percentual e da configuração das insaturações presentes, além das condições de armazenamento e da presença de antioxidantes. No método PetroOxy o período de análise é registrado como o tempo que se precisa para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio a qual foi submetida.

O objetivo desse trabalho foi determinar a estabilidade oxidativa deste óleo por meio dos equipamentos Petro-OXY e Rancimat, relacionando a estabilidade oxidativa e o potencial energético observado no óleo ao perfil de ácidos graxos identificado em sementes do fruto de piaçava (*Attalea funifera* Martius) (Almeida et al., 2019) representado na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade de ácido graxo (%) identificada em sementes do fruto de piaçava (Almeida et al, 2019)

Ácido graxo	Quantidade (%)
Ácido octanóico (C8:0)	3,27
Ácido decanóico (C10:0)	8,18
Ácido undecanóico (C11:0)	0,05
Ácido dodecanóico (C12:0)	36,1
Ácido tridecanóico (C13:0)	0,05
Ácido tetradecanóico (C14:0)	17,85
Ácido hexadecanóico (C16:0)	10,44
Ácido 9 hexadecenóico (C16:1)	0,02
Ácido octadecanóico (C18:0)	3,59
Ácido Z- 9-octadecenóico (C18:1)	16,33
Ácido E-9-octadecenóico (C18:1)	0,26
Ácido 9,12 Octadecadienóico (Z,Z) (C18:2)	3,86

Esta espécie, da família Arecaceae, é endêmica do litoral dos estados da Bahia, de Alagoas e de Sergipe, nordeste brasileiro. As amêndoas são consideradas subprodutos no processo extrativista de fibras de piaçava, sendo assim a sua utilização como matéria-prima renovável para obtenção de óleo, agregaria maior valor ao cultivo desta espécie.

2 - Material e Métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho, sementes de *Attalea funifera*, foram obtidas no município de Belmonte, Bahia (latitude 15º51'47"sul e longitude 38º52'58" oeste) . Neste estudo foi determinada a estabilidade oxidativa deste óleo, por meio dos métodos Petro-OXY e Rancimat, também foi possível avaliar o poder calorífico da amostra através de bomba calorimétrica. A caracterização estrutural do óleo da semente de piaçava foi obtida a partir da caracterização do perfil de ácidos graxos deste óleo realizada em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa, em trabalho deste grupo (Almeida, 2019).

3 - Resultados e Discussão

Os resultados relativos ao período de indução oxidativa, 14,9h no Petro-OXY e de 19,1h no Rancimat, apontam uma estabilidade do óleo de piaçava que responde à adequabilidade para a produção de biocombustíveis. Foi identificado um Poder Calorífico Superior de 37,3 MJ/Kg.

A alta estabilidade oxidativa é influenciada pelo elevado perfil de ácidos graxos saturados observado (79,53%).

Apesar dos métodos padrões para a determinação da estabilidade oxidativa compreenderem também o método Rancimat, o método PetroOxy é uma técnica mais rápida para a determinação do período de indução.

Especialmente, a presença de ácidos graxos C18:1 e C18:2 resulta na diminuição da estabilidade oxidativa deste óleo, um aspecto importante para a produção de biocombustíveis.

A especificação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é atendida quando o biodiesel apresenta no mínimo 12 horas de estabilidade no teste a 110 ºC, conforme a norma europeia EN 14112. O conteúdo e o perfil de ésteres de ácidos graxos observados no óleo vegetal influenciam as propriedades químicas e físicas do biodiesel e, portanto, é esperado que o biodiesel produzido a partir do óleo desta piaçava esteja em conformidade com as normas da Agência Nacional de Petróleo.

O poder calorífico encontrado para óleo de piaçava (37,3 MJ/kg) é similar ao poder calorífico do óleo de babaçu 37,6 MJ/kg (Araújo, 2009), ambos inferiores ao do óleo diesel que possui um poder calorífico de 44,4 MJ/Kg (Silva et al, 2012).

O poder calorífico superior de 37,3 MJ/kg deve-se principalmente a predominância de ácidos graxos C12:0 e C14:0, com um valor maior da razão de oxigênios por carbonos e hidrogênios em comparação com ácidos graxos de cadeia longa (Exemplos: C16:0, C18:0, C18:1), onde essa razão é menor. É esperado um menor poder calorífico superior deste óleo em comparação com os óleos de palma e de soja, embora este valor varie de uma planta para outra dentro da mesma espécie.

4 – Conclusões

A elevada estabilidade oxidativa do óleo de amêndoas de piaçava se deve, principalmente, ao alto percentual de ácidos graxos saturados observado (79,53%). A composição majoritária de ácidos láurico e mirístico também é refletida no conteúdo energético deste óleo.

5 – Agradecimentos

LACOM, IDEP (UFPB), RBTB e Capes

6 - Bibliografia

ALMEIDA, T. C. M.; OLIVEIRA, J. A. F. ; ALCANTARA, M. A. ; CORDEIRO, A. M. T. M. ; GONDIM, A. D. ; SANTOS, N. A. . Avaliação do óleo de piaçava (*Attalea funifera* Martius) para a produção de hidrocarbonetos sustentáveis para a aviação. I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para a Aviação. 2019.

ARAÚJO, G. S. et al Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.) Bruto. Key Elements For A Sustainable World: Energy, Water And Climate Change São Paulo – Brazil, 2009.

Codex standard for named vegetable oils 1999. (Acesso em Julho, 2019) CODEX STAN 210-1999. https://mvo.nl/media/voedselveiligheid/codex_standard_named_vegetable_oils.pdf

Guimarães, C. A. L.; Silva, L. A. M.. Piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius): do extrativismo à cultura agrícola. Editora da Universidade Estadual de Santa Cruz. 262 páginas. Ilhéus/BA. 2012.

Karatzos et al. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I.Biofuels , Bioproducts & Biorefining.11.pp. 344-362.2017.

SILVA, M.J da, Motor de Ciclo Diesel sob Cinco Proporções de Biodiesel e Diesel. ver. Bra. Eng. Agri. Amb. Ent. Vol.16 n°3, ISSN 1807-1924, Campina Grande-PB 2012.

Seleção simultânea em progênies de macaúba baseada na performance agronômica, estabilidade e adaptabilidade

Tatiana Barbosa Rosado Laviola (Universidade de Brasília/FUP, tatianarosado@unb.br), Renato Domiciano da Silva Rosado (Universidade de Viçosa, rosadp@gmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br).

Palavras Chave: *Acrocomia acuelata, melhoramento genético,* interação genótipo x ambiente,

1 - Introdução

A macaúba constitui matéria-prima potencial para produção de biodiesel, devido à sua elevada produção de óleo, (4.000 k ha^{-1}) bem como a sua aptidão agroclimática, que aponta possibilidade de expansão dos plantios sem comprometer as áreas atualmente cultivadas com culturas tradicionais e/ou alimentícias (Laviola e Alves, 2011). Apesar de seu potencial a macaúba encontra-se em fase de domesticação sendo necessárias estratégias de seleção acurada para obtenção de genótipos superiores (Domiciano et al., 2015). Para esse fim faz-se necessário testar os genótipos em diferentes ambientes antes de sua recomendação. No entanto, como na maioria das vezes estes ambientes são distintos, há interação entre genótipo e ambiente (G x E), o que afeta o ganho com a seleção e dificulta a recomendação de genótipos (Santos et al., 2014). Assim, é necessário estimar a magnitude e a natureza dessa interação para possibilitar avaliação do impacto da seleção e assegura alto grau de confiabilidade na recomendação de genótipos para determinado ambiente ou grupos de ambientes (Rosado et al, 2012). Apesar da sua importância a análise da interação GxA não proporciona informações integrais e precisa sobre o desempenho de cada genótipo em diferentes condições ambientais. Para tanto, devem ser realizadas análises de adaptabilidade e estabilidade, pelas quais é possível a identificação de genótipos com desempenho previsível que sejam responsivos às variações ambientais, em condições específicas ou amplas (Cruz et al., 2012).

Nesse sentido, métodos de seleção que incorporam a estabilidade e a adaptabilidade em uma única estatística podem ser considerados superiores em relação àqueles que usam apenas a produção como critério de seleção. As estatísticas Média Harmônica dos Valores Genéticos (MHVG), Performance Relativa dos Valores Genéticos (PRVG) e Média Harmônica da Performance Relativa dos Valores Genéticos preditos (MHPRVG) têm sido usadas como medidas para interpretação da estabilidade genotípica e adaptabilidade de plantas perenes, empregando-as como distintos critérios à simulação de seleção por produtividade, estabilidade e adaptabilidade (Rezende, 2007).

O objetivo desse trabalho foi realizar seleção de genótipos superiores de macaúba, com base na performance agronômica, estabilidade e adaptabilidade.

2 - Material e Métodos

O experimento foi implantado em março de 2011 na área experimental da Embrapa Cerrados (Planaltina, DF, 15°35'30"S e 47°42'30"W, 1.007m de altitude), as avaliações foram realizadas nos anos de 2012 à 2017. O clima é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw) segundo a classificação de *Köppen*, com temperatura média anual de 22 °C, umidade relativa de 73% e precipitação pluvial média de 1.100 mm. Avaliou-se 15 famílias de meios-irmãos de macaúba em delineamento experimental blocos ao acaso, com cinco repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 5 x 5 m. Os caracteres avaliados foram altura de plantas (AP, m), projeção da copa na linha (PCL, m), projeção da copa na entrelinha (PCEL, m), diâmetro de caule (DC, cm) e produção de grãos (PROD, g $planta^{-1}$). A seleção dos genótipos promissores foi baseada no método MHPRVG e consistiu de três estratégias: i) desempenho médio em todos os ambientes (sem efeito de interação), ii) desempenho dos genótipos em cada ambiente (com efeito da interação média) ambas baseadas no valor genético predito e iii) seleção simultânea quanto à produção, à estabilidade (MHVG) e à adaptabilidade (PRVG).

3 - Resultados e Discussão

A seleção baseada nas estatísticas de estabilidade (MHVG) e adaptabilidade (PRVG) genotípica pelo método da performance relativa dos valores genotípicos preditos está apresentada na tabela 1. Para o caráter altura de plantas, destacaram-se os genótipos CPAC-03 e CPAC-07 apresentando maiores valores para MHGV e PRGV simultaneamente, isso implica que estes foram os mais estáveis e adaptados. Os genótipos CPAC-01, CPAC-02, CPAC-04, CPAC-05, CPAC-06, RP002 e RP003 foram alocados entre os 10 genótipos superiores. A maioria destes genótipos também foram os mais promissores para produção de frutos, em que houve maior destaque para os genótipos CPAC-01, CPAC-02, CPAC-03, e CPAC-05. Ou seja, estes apresentam simultaneamente alta produtividade de frutos, estabilidade e adaptabilidade genotípica. Já os genótipos CPAC-06, Acesso 283 e EPAMIG-2 apresentaram pior desempenho. Em estudo realizado com eucalipto, Rosado. et al. (2012), verificaram que essas estatísticas se mostraram úteis à simulação da seleção de indivíduos, fornecendo opções para a escolha de estratégias e critérios de seleção mais oportunos, ao considerar os distintos valores de ganhos genéticos preditos.

A seleção simultânea para produtividade, estabilidade e adaptabilidade, via modelos mistos, pode ser realizada pelo método da Média Harmônica da Performance Relativa dos Valores Genéticos (MHPRVG) preditos. Este método permite selecionar, simultaneamente, por meio dos três atributos mencionados e apresenta as seguintes vantagens: (i) considera os efeitos genotípicos como aleatórios, consequentemente, fornece estabilidade e adaptabilidade genotípica e não fenotípica; (ii) permite análise com dados desbalanceados, situação comum em plantas perenes; (iii) permite lidar com delineamentos não ortogonais; (iv) permite lidar com heterogeneidade de variâncias; (v) permite considerar erros correlacionados dentro de ambientes; (vi)

fornece valores genéticos já penalizados da instabilidade; (vii) pode ser aplicado com qualquer número de ambientes; (viii) permite considerar a estabilidade e adaptabilidade na seleção de indivíduos dentro de progênie; (ix) não depende da estimação de outros parâmetros, tais como coeficientes de regressão; (x) gera resultados a própria grandeza ou escala do caráter avaliado; (xi) permite computar o ganho genético com a seleção pelos três atributos, simultaneamente Resende, 2004).

A seleção simultânea, considerando-se o caráter produção de frutos e os parâmetros de estabilidade e adaptabilidade genética, destaca CPAC-02, CPAC-01, CPAC-05, CPAC-03, Acesso 280, CPAC-07 e EPAMIG-1 com performance superior para esses parâmetros (Figura 1). De maneira geral, há uma tendência ao ordenamento desses genótipos pelos três métodos avaliados, indicando que os métodos MHVG, PRV G e MHPRVG apresentam um certo grau de concordância no ordenamento dos genótipos, aumentado assim a eficácia no processo seletivo.

Tabela 1. Estabilidade dos valores genotípicos (MHVG), adaptabilidade dos valores genotípicos (PRVG), valores genotípicos médios capitalizados pela interação (PRVG*MG), estabilidade e adaptabilidade de valores genotípicos (MHPRVG) e valores genotípicos médios nos locais (MHPRVG*MG) para os caracteres produção de frutos (PROD) e altura de plantas em progênies de macaúba.

Genótipos	ALTURA			PRODUÇÃO DE FRUTOS		
	MHVG	PRVG	PRVG*MG	MHVG	PRVG	PRVG*MG
CPAC-01	2.611	1.034	3.265	3.921	1.306	4.490
CPAC-02	2.649	1.047	3.306	3.964	1.752	6.023
CPAC-03	2.908	1.168	3.688	3.030	0.955	3.284
CPAC-04	2.685	1.033	3.264	3.110	0.797	2.741
CPAC-05	2.631	1.000	3.158	3.074	1.033	3.552
CPAC-06	2.623	1.054	3.33	2.776	0.827	2.843
CPAC-07	2.733	1.08	3.412	2.944	0.878	3.018
CPAC-08	2.367	0.918	2.900	-	-	-
RP002	2.631	1.006	3.178	-	-	-
RP003	2.563	0.973	3.074	-	-	-
RP004	2.454	0.944	2.981	-	-	-
Acesso 280	2.430	0.965	3.048	2.839	0.874	3.004
Acesso 283	2.298	0.918	2.900	2.767	0.855	2.938
EPAMIG 1	2.296	0.907	2.865	2.804	0.873	3.002
EPAMIG 2	2.422	0.954	3.014	2.507	0.769	2.642

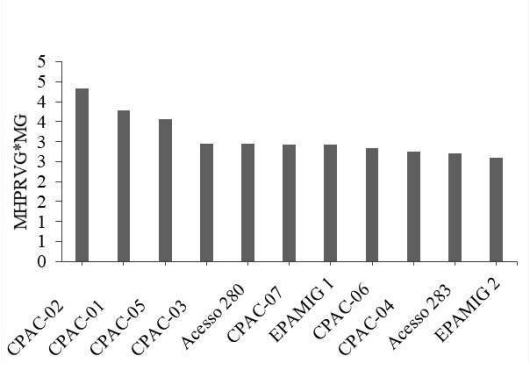


Figura 1. Valores simultâneos de produtividade, estabilidade e adaptabilidade pela média harmônica da performance relativo dos valores genotípicos.

4 – Conclusões

Houve destaque para as progênies CPAC-02, CPAC-01, CPAC-05, CPAC-03, Acesso 280, CPAC-07 e EPAMIG-1, considerando a seleção simultânea para produção e os parâmetros de estabilidade e adaptabilidade. As estatísticas MHVG, PRVG e MHPRVG apresentaram concordância no ordenamento dos genótipos.

5 – Agradecimentos

Embrapa, CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D.; Ferreira, F. M.; Pessoni, L. A. Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética. Suprema: Visconde do Rio Branco (2011).

DOMICIANO, Gisele Pereira et al. Parâmetros genéticos e diversidade em progênies de Macaúba com base em características morfológicas e fisiológicas. **Ciência Rural**, v. 45, n. 9, p. 1599-1605, 2015.

LAVIOLA, Bruno Galvêas; ALVES, Alexandre Alonso. Matérias-primas oleaginosas para biorrefinarias. Biorrefinarias: cenários e perpectivas, Brasília: Embrapa Agroenergia, p. 29-43, 2011.

RESENDE, Marcos Deon Vilela. Métodos estatísticos ótimos na análise de experimentos de campo. Embrapa Florestas, 2004.

RESENDE, Marcos Deon Vilela; DUARTE, João Batista. Precisão e controle de qualidade em experimentos de avaliação de cultivares. Pesquisa Agropecuária Tropical, v. 37, n. 3, 2007.

ROSADO, Antônio Marcos et al. Seleção simultânea de clones de eucalipto de acordo com produtividade, estabilidade e adaptabilidade. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 47, n. 7, p. 966-973, 2012.

SANTOS, Jeferson Antônio et al. Desempenho agronômico e divergência genética entre genótipos de feijão-caupi cultivados no ecótono Cerrado/Pantanal. Bragantia, v. 73, n. 4, 2014.

Estimativas De Parâmetros Genéticos Em Famílias Segregantes De Macaúba

Vanessa Alves Batista (Universidade de Brasília, vanessalvesbatista@gmail.com), Tatiana Barbosa Rosado Laviola (Universidade de Brasília/FUP, tatianarosado@unb.br), Lucas Nobre de Araújo (Universidade de Brasília, lucasnobb@hotmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br)

Palavras Chave: *Acrocomia acuelata, melhoramento genético, herdabilidade, variabilidade genética*.

1 - Introdução

A macaúba, *Acrocomia acuelata*, é também conhecida por diversos nomes populares tais como bocaiuva, coco-de-espinho, coco-baboso, macaíba, entre outros, e possuí ampla distribuição geográfica que vai desde o Pará até São Paulo, Rio de Janeiro e Mato Grosso do Sul, em cerradões e em matas semidecíduas (LORENZI, 2010). É ainda uma angiosperma de ciclo perene que possuí ampla utilidade que vai desde a alimentação até a geração de energia. Do seu mesocarpo é possível extrair 4.000 litros/hectare ao ano para a produção de biodiesel (NUCCI, 2007). No entanto, a macaúba não é uma planta domesticada, sendo necessário vários estudos de melhoramento genético principalmente relacionados à seleção de genótipos de alto desempenho ainda na fase juvenil (ROSADO et al, 2019).

Nesse sentido, a análise de variância (ANOVA), juntamente com as estimativas de parâmetros genéticos permitem inferi sobre a variabilidade genética e fornecem subsídios para auxiliar na seleção dos melhores genótipos. Portanto o objetivo desse trabalho foi analisar o desempenho de quinze famílias de macaúba, na região do cerrado visando a seleção de progênies promissoras.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado implantado em março de 2011 no campo experimental da Embrapa Cerrados na cidade de Planaltina, Distrito Federal, Brasil (Latitude: 15º 35'30"S; Longitude: 47º 42'30"W; Altitude: 1030 metros), Foram avaliadas 15 famílias de meio-irmãos de macaúba, coletadas em diferentes regiões brasileiras. Foi utilizado o delineamento experimental de blocos ao acaso, com 5 repetições de 3 plantas por parcela e espaçamento de 5m X 5m.

Para a realização do estudo foi utilizado o ano agronômico de 2015, dentre os quais as características fenotípicas analisadas foram: altura da planta, em metros, diâmetro do caule, em centímetros, projeção da copa na linha, em metros e projeção da copa entre linhas, em metros. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para verificar a existência de variabilidade genética entre as progênies pelo teste F. Posteriormente, foram analisados os seguintes parâmetros genéticos: a herdabilidade (h^2), coeficiente de variação genético (CVg), coeficiente de variação ambiental (CVe) e a razão

Todas as análises foram realizadas com o auxílio do software estatístico Genes (CRUZ, 2013).

3 - Resultados e Discussão

A análise de variância foi significativa a nível de 1% de probabilidade para a altura das plantas e diâmetro do caule. Para a projeção da copa na linha e para a projeção da copa entre linha a significância foi a nível de 5%.

Esses resultados indicam que há variabilidade entre as progênies para esses caráteres avaliados sendo, portanto, possível o progresso com a seleção.

Tabela 1: Análise de variância para as características Altura (ALT), Diâmetro do Caule (DC), Projeção da Copa na Linha (PCL) e Projeção da Copa Entre a Linha (PCEL) nas quinze famílias de meio-irmãos de macaúba.

Fonte de Variação	QUADRADOS MÉDIOS				
	GL	ALT	DC	PCL	PCEL
Blocos	4	0,76	73,7	0,42	0,32
Tratamento	14	3,22**	95,6**	0,53*	0,53*
Resíduo	56	0,34	30,1	0,23	0,23
Média		4,86	43,4	4,75	4,78
CV (%)		12,0	12,6	10,2	10,2

** e * significativos a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente pelo teste F

As estimativas de parâmetros genéticos são apresentadas na tabela 2. A herdabilidade obtida foi de 89,3% para altura, 68,4% para diâmetro do caule, 56,0% para a projeção da copa na linha 55,5% para projeção da copa entre linha. A herdabilidade é um parâmetro que expressa a relação entre a variância genotípica e a variância fenotípica, ou seja, o grau de confiança no fenótipo, de modo que, quanto maior a variação genética de origem, maior a probabilidade de herdabilidade nas progênies. Dessa forma verifica-se a alta herdabilidade para os caracteres avaliados (acima de 50%) indicando que há possibilidade de ganho com a seleção.

O coeficiente de variação genético (CVg) foi de 15,6% para a altura (ALT), 8,3% para diâmetro do caule (DC), 5,1% para projeção da copa na linha (PCL) e 5,1% para projeção da copa entre linha (PCEL). Esse coeficiente é um parâmetro que infere sobre a magnitude da variabilidade genética nos caracteres em estudo tendo implicações diretas no ganho da seleção (FERRÃO et al, 2008). Assim, os valores altos de CVg detectados caracterizam a existência de variabilidade genética entre as progênies, e reforçam os indicativos de que grande parte da variação total é de natureza genética.

Já a razão CVg/CVe maior (>1), indica situação favorável à seleção (FALEIRO et al., 2002). Nesse estudo a razão CVg/CVe foi maior que a unidade (>1) para a característica altura indicando que esse caráter possuí maior potencial para a seleção entre as progênies de macaúba avaliadas.

Tabela 2. Parâmetros genéticos para as características: Altura da planta (ALT); Diâmetro do caule (DC); Projeção da copa na linha (PCL); Projeção da copa entre linhas (PCEL) em quinze famílias de meio-irmãos de macaúba.

Parâmetros genéticos	ALT	DC	PCL	PCEL
Variância fenotípica	0,645513	19,132571	0,107898	0,107214
Variância ambiental	0,068788	6,036381	0,04746	0,047664
Variância genotípica	0,576725	13,09619	0,060438	0,059549
h^2	89,3437	68,4497	56,0142	55,5427
CVg	15,6093	8,3307	5,172	5,1028
CVg/CVe	1,2949	0,6587	0,5047	0,4999

h^2 = herdabilidade; CVg = coeficiente de variação genético; CVe = coeficiente de variação experimental; CVg/CVe = razão

O erro experimental constitui na variação não controlada entre as que recebem o mesmo tratamento. A relevância do erro experimental se dá no efeito da precisão experimental que é estimada pelo coeficiente de variação experimental (CVe) que é medida pelo erro padrão em relação à média. (RAMALHO, 2012). As baixas magnitudes dos valores de coeficiente de variação experimental (CVe) obtidas nesse estudo indicam que o número de repetições e a precisão experimental foram bons, segundo a classificação de Pimentel Gomes (2009) principalmente por se tratar de planta perene como a macaúba. Esses valores também reforçam a baixa influencia ambiental nas progênies.

Os genótipos 169 e 170 formaram o grupo II, o que mostra que esses podem ser incluídos em blocos de cruzamentos para a formação de população-base, no entanto não devem ser cruzados entre si. Os genótipos 107 e 133 formaram os grupos III e IV, respectivamente. Rosado et al. (2010) observaram diversidade genética a nível molecular entre esses genótipos, que foram agrupados em grupos distintos.

Esses resultados indicam que o genótipo 107 possui alta divergência em relação aos demais acessos e deve ser considerado para a formação de populações segregantes. Além disso, esse genótipo possui porte baixo, uma das características desejadas em genótipo de pinhão-manso, visto que isso facilita a colheita manual.

4 – Conclusões

Dentre as características avaliadas, houve variação significativa para todas indicando que há variabilidade genética entre as progênies.

A característica altura pode ser considerada a melhor opção para a seleção pois foi a que apresentou maior herdabilidade e razão CVg/CVe maior que (>1).

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. Genes: a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. Acta Sci., Agron, Maringá, v. 35, n. 3, p. 271-276, 2013.
FALEIRO, F. G. ARAÚJO, I. S.; BAHIA, R. C. S.; SANTOS, R.F.; YAMADA, M. M.; ANHERT, D. Otimização da extração e amplificação de DNA de *Theobroma cacao* L. visando obtenção de marcadores. RAPD. Agrorópica, Ilhéus, 2002. No prelo.
FERRÃO, R.G et al. Parâmetros genéticos em café conilon. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v 43, n. 1, p. 61-69, 2008. Disponível em: http://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/view/7961/4720. Acesso em: 2 de fev. 2019.
LORENZI, H. Flora brasileira: arecaceae. 1. ed. São Paulo: Ipsis Gráfica e Editora, 2010. 384 p. ISBN 85-86714-36-8.
NUCCI, S. M. Desenvolvimento, caracterização e análise da utilidade de marcadores microssatélites em genéticas de populações de macaúba. Dissertação Mestrado. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, Campinas – SP. 2007.
PIMENTEL GOMES, F. Curso de estatística experimental. 15ª Ed. Piracicabana FEALQ, 2009, 451p.
RAMALHO, M. A. P.; ABREU, A. F. B.; SANTOS, J. B.; NUNES, J. A. R.; Aplicações de genética quantitativa no melhoramento de plantas autógamas. Lavras: Ed. UFLA, 2012, 522p.
ROSADO R. D. S; T, B; CRUZ, D; CRUZ, C; GOMES A, F; HAA, L, D, C, S; LAVIOLA, B, G. Genetic parameters and simultaneous selection for adaptability and stability of macaw palm. SCIENTIA HORTICULTURAE JCR, v. 248, p. 291-296, 2019.

Estimativas de Parâmetros Genéticos em genótipos de Canola na Região do Cerrado

Allan Kelvin Lopes da Silva (Universidade de Brasília – UNB, allankelvin13@gmail.com), Lucas Nobre de Araújo (Universidade de Brasília - UNB, lucasnobb@hotmail.com), Tatiana Barbosa Rosado (Universidade de Brasília – UNB, tatianarosado@unb.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br).

Palavras Chave: *Brassica napus L.; análise de variância; parâmetros genéticos; melhoramento genético; biocombustível.*

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus L.)* vem se destacando no cenário mundial por permitir a produção de óleo comestível e biodiesel. Dependendo do cultivar, o nível de rendimento energético da canola pode chegar a 9.360.000 kcal/ha a partir da produtividade de 1.500 Kg/ha de grãos (MICUANSKI *et al.*, 2014).

Apesar do seu enorme potencial, a cultura da canola está concentrada no sul do país devido a sua facilidade de adaptação a zonas temperadas (KRUGER *et al*., 2011).

O cultivo de Canola no Cerrado permitirá a expansão da produção de óleo para o consumo humano e energético, gerando novos empregos e garantindo a conservação e preservação biológica e social desse importante bioma. No entanto, para que essa cultura seja implementada, torna-se necessária a identificação de genótipos promissores que atendam todas as exigências do produtor, do mercado consumidor e de critérios de sustentabilidade ambiental. A cultivar ideal seria aquela que apresenta alto rendimento de grãos e alta estabilidade (YAN *et al.*, 2007). Porém, para chegar a esse resultado, são necessárias investigações que auxiliam a avaliação do comportamento de diferentes genótipos. Essas investigações podem ser feitas a partir de métodos estatísticos como a análise de variância (ANOVA) e a estimativa de parâmetros genéticos (MONTGOMERY, 2012).

A ANOVA, aliada às estimativas de parâmetros genéticos, permite conhecer a estrutura genética da população, inferir a variabilidade genética, além de proporcionar subsídios para predizer os ganhos genéticos e o possível sucesso no programa de melhoramento (ESCOBAR *et al*., 2011; MONTGOMERY, 2012). Essas estimativas também são importantes para a redefinição dos métodos de melhoramento a serem utilizados na avaliação da natureza da ação dos genes envolvidos no controle dos caracteres quantitativos e na definição, com eficiência, de diferentes estratégias de melhoramento para a obtenção de ganhos genéticos com a manutenção da base genética adequada para a população (CRUZ, 2013).

Dessa forma, esse trabalho tem por objetivo avaliar genótipos de Canola na Região do Cerrado.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na área experimental da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, situada a 15°35'30" S e 47°42'30" W, a 1.007 m altitude. O clima é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw). Segundo a classificação de *Köppen*, a área experimental tem temperatura média anual de 22 °C, umidade relativa de 73% e precipitação pluvial média de 1.100 mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho com alto teor de argila. Foram avaliados oito genótipos de canola de primavera HYOLA 50, HYOLA 61, HYOLA 76, HYOLA 433, HYOLA 571, HYOLA 575, ALHT B4 e DIAMOND, obtidos da Embrapa Trigo, Passo Fundo - RS.

Utilizou-se o delineamento em blocos com quatro repetições, sendo cada parcela constituída de 16 linhas de 5 m espaçadas em 0,17 m sendo a área útil da parcela 12,75m². Já a área total do experimento foi de 656 m². Foram avaliadas quatro características agronômicas: número de dias para o início da floração (NDIF, dias), ciclo total (CI, dias), comprimento de síliqua (COMPS, cm), número de grãos por síliqua (NGS).

Os dados obtidos para cada variável foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e os seguintes parâmetros foram estimados: R^2, coeficiente de variação ambiental (CVe), coeficiente de variação genética (CVg) e a relação CVg/CVe. Todas as análises foram feitas utilizando o Software Genes (CRUZ *et al.*, 2013) e o programa Rstudio.

3 - Resultados e Discussão

Verificou-se diferença significativa, a 1% de probabilidade, para as quatro características avaliadas o que significa que há variabilidade entre os genótipos para essas características (tabela 1).

Tabela 1: Análise de variância para as características: número de dias para início da floração (NDIF); ciclo total (CI);comprimento de síliqua (COMPS);número de grãos por síliquas (NGS);

FV	GL	QUADRADOS MÉDIOS			
		NDIF	CI	COMPS	NGS
Blocos	3	23,37	0,53	0,07	5,70
Genótipos	7	87,19**	5,17**	0,26**	22,64**
Resíduo	21	11,68	0,74	0,06	2,91
Média		57,56	116,75	5,50	19,10
CV(%)		5,93	0,73	4,47	8,93

**Significativo a 1% pelo teste F.

Pode-se verificar altos valores de coeficiente de determinação genotípico para as características número de

dias para início de floração (86%), ciclo total (85%), número de grãos por síliquas (87%) e comprimento de síliqua (76%). Essas características, que apresentam maior coeficiente de determinação genotípico, possuem maior variância genética e são menos influenciadas pelo ambiente, indicando possibilidade de ganho ou progresso genético que poderá ser atingido por meio da seleção dessas características (KRÜGER *et al*., 2011). Resultados semelhantes foram encontrados por Ul-Hasan (2014) em um estudo que visou estimar associação e critérios de seleção para componentes de rendimento em colza onde a herdabilidade para a característica número de dias para início da floração foi alta (0,97).

Tabela 2: Estimativas de parâmetros genéticos para as características: número de dias para início da floração (NDIF); ciclo total (CI); comprimento de síliqua (COMPS); número de grãos por síliquas (NGS);

Componentes de Variância Estimados	NDIF	CI	COMPS	NGS
Variância Fenotípica	21,79	1,29	0,06	5,66
Variância Ambiental	2,92	0,18	0,015	0,72
Variância Genotípica	18,87	1,10	0,049	4,9
R^2	86,59	85,59	76,72	87,13
r	61,76	59,75	45,17	62,87
CVg(%)	7,54	0,90	4,06	11,62
CVg/CVe	1,27	1,21	0,90	1,30

Coeficiente de determinação genotípico (R^2); correlação intra-classe (r) e Coeficiente de Variação Genético (CVg%).

O coeficiente de determinação genotípico (R^2) corresponde ao parâmetro herdabilidade (h^2) pois os tratamentos foram considerados fixos (YOKOMIZO; VELLO, 2000). O coeficiente de determinação genotípico reflete os valores de herança e do ambiente na expressão de caracteres (MEHDI; KHAN, 1994). Os coeficientes de variação ambiental CVe (%) foram de baixa magnitude (inferior a 11%) para quatro características avaliadas, indicando boa precisão experimental. Já os coeficientes de variação genético (CVg) variaram de 0,9 (ciclo) a 13,6 (número de dias para a emergência da planta). O coeficiente de variação genético é um parâmetro importante pois permite inferir sobre a magnitude da variabilidade genética nos caracteres em estudo tendo implicações diretas no ganho por seleção (FERRÃO *et al*., 2008).

Esses resultados indicam que há variabilidade entre as progênies para esses caracteres avaliados sendo, portanto, possível o progresso com a seleção.

4 – Conclusões

Dentre as características avaliadas, houve variação significativa para todas, o que indica que há variabilidade genética entre as progênies.

A característica número de grãos por síliquas (NGS) apresentou maior valor de coeficiente de variação genético (CVg) e R^2 sendo a melhor opção para a seleção.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, CNPq, Capes e Finep.

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. *Acta Scientiarum Agronomy* 2013, 35, 271-276.

ESCOBAR, M. et al. Genotypse x enveronment interaction in canola (Brassica napus L.) seed yeald in Chile. Chilean Journal of Agricultural Research, v. 71, n. June, p. 175–186, 2011.

MICUANSKI, V. C. et al. A cultura energética - Canola (Brassica napus L.). Acta Iguazu 2014, v.3, n. 2, p. 141-149.

KRÜGER, C. A. M. B. et al. Herdabilidade e correlação fenotípica de caracteres relacionados à produtividade de grãos e à morfologia da canola. Pesquisa Agropecuária Brasileira 2011, v. 46, n. 12, p. 1625–1632.

MEHDI, S. S.; KHAN I. A. Experimental design and analysis. Plant Breeding. National Book Foundation. Islamabad, p. 215, 1994.

YAN, W. et al. GGE biplot vs. AMMI analysis of genotype-by-environment data. Crop Science, v. 47, n. 2, p. 643–655, 2007. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/250119261_GGE_biplot_vs_AMMI_analysis_of_genotype-by-environment_data>. Acesso em: 11 jun. 2019.

YOKOMIZO, G. K. Produtividade da soja na região do Município de Tartarugalzinho – AP. Comunicado Técnico, v. 127, n. 1517–4077, p. 1–5, 2012.

Produtividade de canola no Sul de Minas Gerais

Viviane Pinheiro Pereira (UFLA, vippereira.98@gmail.com), Inara Alves Martins (UFLA, inaraalves2010@hotmail.com), Guilherme Vieira Pimentel (UFLA, guilherme.pimentel@ufla.br), Silvino Guimarães Moreira (UFLA, silvino.moreiraufla@gmail.com), André Junqueira (UFLA, andrejunqueiramaciel@gmail.com), Mathusalém Mateus Mota (UFLA, mateusmota.tec.agropec@gmail.com), Mateus Marques Silva(UFLA, mmsilvaagronomia@gmail.com) , Ana Luísa Machado Pinto (UFLA, analuisam-p@hotmail.com), Thayná Pereira Azevedo Chiarini (UFLA, thayna.chiarini@gmail.com), Gustavo Henrique do Nascimento (UFLA, gustavon.agro@gmail.com)

Palavras Chave: *Cerrado, Produção, Tropicalização*

1 - Introdução

Pertencente à família das crucíferas, a canola (*Brassica napus* L. var. *oleífera*) apresenta-se como a terceira oleaginosa mais produzida no mundo. Devido seu elevado teor de óleo presente nos grãos (35% a 48%), a cultura tem se destacado na produção de óleo vegetal para consumo humano, além da possibilidade do seu coproduto, farelo de canola, ser utilizado na formulação de rações, tendo em vista seu alto valor proteico. (ESTEVEZ, et al. 2014).

Tratando-se de uma cultura de inverno, a canola se enquadra como excelente alternativa na rotação de culturas no sistema de produção de grãos. Seu cultivo proporciona redução nos riscos de perda com problemas fitossanitários e melhora nas condições físicas do solo, devido ao efeito alelopático e sistema radicular agressivo observado nas plantas (TOMM et al., 2007).

Com ciclo variando de 107 a 166 dias, seu desempenho é melhor expresso em condições de clima temperado, em regiões de temperaturas mais amenas e latitudes entre 35º e 55º S. Tendo em vista a tropicalização da canola, a fim de expandir seu cultivo para o Sudeste do país, se faz necessário buscar híbridos de melhor adaptação para as condições dessas regiões (TOMM et al., 2014).

Visando a expansão da cultura pelo país, objetivou-se com este trabalho avaliar o desempenho agronômico de seis híbridos de canola no município de Lavras, MG, na segunda safra de 2018/19.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Centro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Agricultura da UFLA - Fazenda Muquém, situada em 21° 14 43" S e 44° 59' 59'' W, com altitude de 951 metros, durante a safra de inverno de 2019. A classificação climática da região segundo Köppen é tipo Cwa, clima temperado com inverno seco e verão chuvoso, com temperatura média anual de 20 °C e precipitação média anual de 1529,7mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo com textura argilosa.

Foi utilizado o delineamento de blocos casualizados, sendo seis híbridos de canola com quatro repetições, totalizando 24 parcelas. Foram utilizados os híbridos: Hyola 433, Hyola 575 CL, Nuola, Hyola 571 CL, Diamond e ALHT B4. A área experimental foi preparada no sistema de cultivo mínimo, sendo as parcelas de cinco linhas (espaçamento de 0,20 m) com cinco metros de comprimento. A semeadura foi realizada no dia 09/04/2019.

Os caracteres avaliados foram: ciclo; número de ramificações; número de sílicas e produtividade. Após a colheita foi analisada a produção de grãos, corrigindo os valores para 10% de umidade.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e quando pertinente foi realizado o teste de agrupamento de médias Scott-Knot a 10% de significância, por meio do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011)..

3 - Resultados e Discussão

Para as variáveis produtividade e número de síliquas por planta não houve efeito significativo ($p>0,05$) (Tabela 1). O maior número de ramos foi observado no híbrido ALHT B4 e Nuola, com 14,3 e 14,0, respectivamente. Quanto a produtividade, a média dos híbridos no experimento foi de 708,97 kg/ha, inferior à média nacional de 1272 kg/ha na safra 2019 (CONAB, 2019).

Tabela 1. Ciclo, número de ramos, síliquas e produtividade (PROD) em kg ha^{-1}, em função dos diferentes híbridos.

Híbridos	Ciclo (dias)	Ramos (Por planta)	Síliquas (Por planta)	PROD (kg ha^{-1})
Hyola 433	137[1]	10,3 b	232,5 a	613,9 a
Hyola 575CL	137	10,3 b	305,0 a	614,6 a
Hyola 571CL	137	10,5 b	353,7 a	696,7 a
Diamond	137	13,3 b	378,3 a	729,8 a
Nuola	137	14,0 a	378,5 a	732,5 a
ALHT B4	137	14,3 a	523,3 a	866,3 a
C.V. (%)		11,33	23,78	44,7
Média Geral		12,11	361,86	708,97

[1] Letras minúsculas comparam os diferentes híbridos, entre si (coluna), pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

O histórico pluviométrico nos meses do estabelecimento da cultura (Tabela 2) mostra que os valores de precipitação total não atingiram o recomendado para o ciclo da canola, que está entre 312 e 500 mm (EMBRAPA TRIGO, 2009). A falta de água juntamente com temperaturas elevadas, são fatores que levam ao abortamento de flores, acarretando em menor produtividade.

Tabela 2. Precipitação total (mm) entre os meses de abril e junho na cidade de Lavras. Estação 83687.

Data	Precipitação Total
30/04/2019	77,3
31/05/2019	24,3
30/06/2019	2,6
Total	104,2

Fonte: INMET, 2019.

4 – Conclusões

De acordo com os dados obtidos, pode-se concluir que o cultivo da canola após o mês de abril, não é recomendado na região de Lavras, MG.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal de Lavras, Capes e Gmap.

6 - Bibliografia

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira – grãos: Décimo levantamento, julho 2019 – safra 2018/19: Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. 2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/component/k2/item/download/27149_bfdd0a9a2b7020ff4ce66096c9da30d7>. Acesso em: 30 ago. 2019.

EMBRAPA TRIGO (Rancho Fundo). Locais e épocas de semeadura. 2009. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do113_6.htm>. Acesso em: 31 ago. 2019.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. Ciência e Agrotecnologia, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

ESTEVEZ, R. L.; DUARTE, J. B.; CHAMBO, A. P. S.; CRUZ, M. |. F. A cultura da canola (*Brassica napus* var. oleifera). Scientia Agraria Paranaensis - SAP Mal. Cdo. Rondon, v.13, n.1, jan/mar., p.1-9, 2014.

(INMET), Instituto Nacional de Meteorologia. Dados Históricos. 2019. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/>. Acesso em: 31 ago. 2019.

TOMM, Gilberto Omar. Indicativos tecnológicos para produção de canola no Rio Grande do Sul. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2007. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/p_sp03_2007.pdf>. Acesso em: 31 ago. 2019.

TOMM, Gilberto Omar; EASTON, Andrew; LUFT, André. Possible sources of canola germplasm and cultivars for the growing conditions of brazil and paraguay. In: simpósio latino americano de canola, 2014, Passo Fundo, RS. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/slac/cd/pdf/TOMM%20Possible%20sources%20of%20canola%20germplasm%20for%20the%20growing%20conditions%20....pdf>. Acesso em: 31 ago. 2019.

Estudo comparativo entre extração de óleo de cártamo *(Carthamus Tinctorius L.)* por soxhlet e ultrassom como matéria prima para a produção de biodiesel

Isabel Francesca Oliveira Corchog (IFSP- Campus Matão, icorchog@gmail.com), Samuel Justino Fernandes (IFSP- Campus Matão, s.justinofernandes@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (IFSP- Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br), Claudia Regina Cançado Sgorlon Tininis (IFSP- Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: *Carthamus Tinctorius L, Extração de óleo, Planejamento fatorial .*

1 - Introdução

O cártamo (*Carthamus Tinctorius* L.) originário de regiões secas e áridas da Ásia e Índia, pertencente à família do girassol, a Asteraceae, milenarmente conhecida devido a sua gama de aproveitamento (folhas, flores e sementes). É reconhecida devido a sua alta concentração de óleos em suas sementes. Possui um ciclo relativamente curto (cerca de 140 dias), podendo ser usada nas entressafras de produções mais comuns. Possui uma grande capacidade de se adaptar a regiões de seca e baixa disponibilidade hídrica, se tornando totalmente interessante para algumas regiões de nosso país. As sementes possuem cerca de 30 a 40% de óleo de extrema qualidade – contendo antioxidantes naturais- tanto para uso industrial como alimentício. Dentre os lipídeos monoinsaturados o maior componente é o ácido oleico (70-75%) e entre os poli-insaturados o ácido linoleico é o maior constituinte (Silva, 2013).

A demanda por combustíveis e produtos de origens renováveis se consolidou rapidamente nos últimos anos devido ao apelo ambiental. Neste contexto, o Brasil possui capacidade para produção de biocombustíveis para atender a demanda nacional e mercado internacional. O incentivo para uso desses combustíveis menos poluentes é fomentado por programas nacionais, como o Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB) que tem como objetivo aumentar o investimento em produção de biodiesel no país (Possenti et al, 2016).

O Biodiesel pode ser produzido por diferentes processos, como esterificação e microemulsão. Porém, a ANP define biodiesel como "*um combustível renovável obtido a partir de um processo químico de transesterificação*.", necessitando atualização. As matérias primas necessárias para essa produção devem conter alto teor de lipídeos, sendo mais comum o uso da soja, mamona e girassol. Nesse cenário, as sementes de cártamo podem apresentar uma nova fonte valiosa para obtenção de um biodiesel de qualidade (Morais, 2012).

Devido às características que tornam o cártamo atraente, o objetivo foi a comparação do rendimento do óleo entre as extrações do óleo via soxhlet e via ultrassom.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado nos laboratórios do IFSP campus Matão. As amostras foram secas em estufa a 100ºC por 10 minutos para remoção de umidade. Foram separadas em duas amostras: moídas em moinho simples e sementes inteiras, denominadas moídas e inteiras respectivamente.

Em todos os experimentos foi usado Hexano (C_6H_{14}) no volume de 500 mL.

Os equipamentos usados foram o soxhlet a 80ºC por 4 e 6 horas e ultrassom a 60º C por 1 e 2 horas. Como demonstrado na tabela 1.

Tabela 1- Metodologias de extração do óleo das sementes de cártamo por soxhlet e ultrassom.

Tratamento da amostra	Método de extração	Temperatura	Tempo
Inteira	Soxhlet	80º C	4 horas
Moída	Soxhlet	80º C	4 horas
Inteira	Soxhlet	80º C	6 horas
Moída	Soxhlet	80º C	6 horas
Inteira	Ultrassom	60º C	1 hora
Moída	Ultrassom	60º C	1 hora
Inteira	Ultrassom	60º C	2 horas
Moída	Ultrassom	60º C	2 horas

Após ocorrerem as extrações listadas acima, as amostras passaram por rotaevaporador para recuperação do solvente e remoção do solvente na amostra. Para garantir maior precisão, as amostras foram levadas para estufa a 100º C por 15 minutos para remoção de possíveis traços de solventes presentes.

Após a amostra oleosa ser obtida, foi pesada para comparação de rendimento.

Todos os processos descritos acima foram realizados em triplicata e os dados efetuados são uma média obtida dos experimentos para facilitar a compreensão do leitor.

3 - Resultados e Discussão

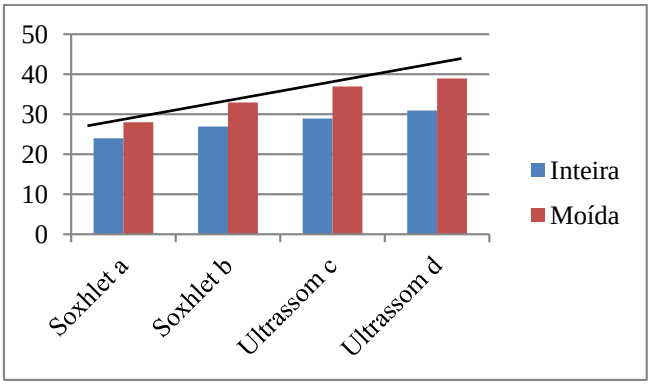
Houve aumento significativo (em torno de 6%) nas amostras que foram previamente moídas, pois no processo de moagem ocorre a quebra das paredes celulares que facilitam a penetração do solvente e extração do lipídeo através da lixiviação. É um processo simples que sendo implementado pode garantir maior rendimento do processo.

O uso da sonificação, ou seja, uso do ultrassom para extração se mostrou mais eficiente em relação ao soxhlet tanto devido ao tempo necessário como rendimento total da amostra oleosa. Além disso, o uso da temperatura mais baixa pode ser considerada um ponto positivo para sua produção industrial, pois a energia necessária para extração é menor. Os dados obtidos podem ser observados na tabela 2 e comparados visualmente no gráfico 1.

Tabela 2 - Rendimentos obtidos através das metodologias em diferentes tempos e métodos de extração.

Tratamento da amostra	Método de extração	Tempo	Massa	Rendimento
Inteira	Soxhlet	4 horas	4,8g	24%
Moída	Soxhlet	4 horas	5,5g	28%
Inteira	Soxhlet	6 horas	5,4g	27%
Moída	Soxhlet	6 horas	6,6g	33%
Inteira	Ultrassom	1 hora	5,9g	29%
Moída	Ultrassom	1 hora	7,3g	37%
Inteira	Ultrassom	2 horas	6,2g	31%
Moída	Ultrassom	2 horas	7,8g	39%

Gráfico 1 – Comparativo de rendimento dos métodos de extração Soxhlet e Ultrassom.



Obs: a refere-se ao tempo 4 horas; b tempo 6 horas; c tempo 1 hora; d tempo 2 horas.

É possível observar através desse estudo a diferença no uso da sonificação, que facilita a penetração do solvente devido a cavitação causada na amostra. Além disso, em pesquisas em sites comerciais o valor gasto para obtenção do equipamento.

4 – Conclusões

O uso do ultrassom se mostrou viável a produção de óleo de forma industrial devido ao seu alto desempenho: extração maior de lipídeos em menor tempo, o que exige menor gasto de energia pela indústria. Devido ao baixo custo do equipamento, o investimento retornaria em pouco tempo. A aliança entre uso do cártamo como matéria-prima e ultrassom como método de extração viabilizaria uma maior produção de biodiesel no país e desenvolvimento de regiões que possuem pouca variedade de oleaginosas que se desenvolvem. Sendo assim, este trabalho traz a tona uma oportunidade de crescimento para o país.

5 – Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão. Ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações MCTIC por todo suporte financeiro em nossas pesquisas. E aos idealizadores deste evento pela possibilidade de apresentação desse trabalho.

6 - Bibliografia

MORAIS, Ellen. Estudo do óleo das sementes de Carthamus tinctorius L. Para produção de biodiesel. Dissertação (química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, **2012**. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17707> . Acesso em: 19 ago. 2019.

POSSENTI, R et al. Avaliação nutritiva da silagem de cártamo, produção de biomassa, grãos e óleo. Boletim de Indústria Animal, v. 73, n. 3, **2016**. ISSN 0067. Disponível em:<https://www.bvset.org.br/vetindex/periodicos/boletim-de-industria-animal/73-(2016)-3/avaliacao-nutritiva-da-silagem-de-cartamo-producao-de-biomassa-graos-e>. Acesso em: 20 ago. 2019.

SILVA, Carlos. Caracterização agronômica e divergência genética de acessos de cártamo. BOTUCATU, **2013**. Tese (Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, BOTUCATU – SP , 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/100025>. Acesso em: 10 ago. 2019.

Estudo comparativo entre extração de óleo de cártamo por soxhlet e ultrassom como matéria prima para a produção de biodiesel

Isabel Francesca Oliveira Corchog (IFSP- Campus Matão, icorchog@gmail.com), Samuel Justino Fernandes (IFSP- Campus Matão, s.justinofernandes@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (IFSP- Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br), Claudia Regina Cançado Sgorlon Tininis (IFSP- Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: *Carthamus Tinctorius L, Extração de óleo, Planejamento fatorial .*

1 - Introdução

O cártamo (*Carthamus Tinctorius* L.) originário de regiões secas e áridas da Ásia e Índia, pertencente à família do girassol, a Asteraceae, milenarmente conhecida devido a sua gama de aproveitamento (folhas, flores e sementes). É reconhecida devido a sua alta concentração de óleos em suas sementes. Possui um ciclo relativamente curto (cerca de 140 dias), podendo ser usada nas entressafras de produções mais comuns. Possui uma grande capacidade de se adaptar a regiões de seca e baixa disponibilidade hídrica, se tornando totalmente interessante para algumas regiões de nosso país. As sementes possuem cerca de 30 a 40% de óleo de extrema qualidade – contendo antioxidantes naturais- tanto para uso industrial como alimentício. Dentre os lipídeos monoinsaturados o maior componente é o ácido oleico (70-75%) e entre os poli-insaturados o ácido linoleico é o maior constituinte (Silva, 2013).

A demanda por combustíveis e produtos de origens renováveis se consolidou rapidamente nos últimos anos devido ao apelo ambiental. Neste contexto, o Brasil possui capacidade para produção de biocombustíveis para atender a demanda nacional e mercado internacional. O incentivo para uso desses combustíveis menos poluentes é fomentado por programas nacionais, como o Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB) que tem como objetivo aumentar o investimento em produção de biodiesel no país (Possenti et al, 2016).

O Biodiesel pode ser produzido por diferentes processos, como esterificação e microemulsão. Porém, a ANP define biodiesel como "*um combustível renovável obtido a partir de um processo químico de transesterificação*.", necessitando atualização. As matérias primas necessárias para essa produção devem conter alto teor de lipídeos, sendo mais comum o uso da soja, mamona e girassol. Nesse cenário, as sementes de cártamo podem apresentar uma nova fonte valiosa para obtenção de um biodiesel de qualidade (Morais, 2012).

Devido às características que tornam o cártamo atraente, o objetivo foi a comparação do rendimento do óleo entre as extrações do óleo via soxhlet e via ultrassom.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado nos laboratórios do IFSP campus Matão. As amostras foram secas em estufa a 100ºC por 10 minutos para remoção de umidade. Foram separadas em duas amostras: moídas em moinho simples e sementes inteiras, denominadas moídas e inteiras respectivamente.

Em todos os experimentos foi usado Hexano (C_6H_{14}) no volume de 500 mL.

Os equipamentos usados foram o soxhlet a 80ºC por 4 e 6 horas e ultrassom a 60º C por 1 e 2 horas. Como demonstrado na tabela 1.

Tabela 1- Metodologias de extração do óleo das sementes de cártamo por soxhlet e ultrassom.

Tratamento da amostra	Método de extração	Temperatura	Tempo
Inteira	Soxhlet	80º C	4 horas
Moída	Soxhlet	80º C	4 horas
Inteira	Soxhlet	80º C	6 horas
Moída	Soxhlet	80º C	6 horas
Inteira	Ultrassom	60º C	1 hora
Moída	Ultrassom	60º C	1 hora
Inteira	Ultrassom	60º C	2 horas
Moída	Ultrassom	60º C	2 horas

Após ocorrerem as extrações listadas acima, as amostras passaram por rotaevaporador para recuperação do solvente e remoção do solvente na amostra. Para garantir maior precisão, as amostras foram levadas para estufa a 100º C por 15 minutos para remoção de possíveis traços de solventes presentes.

Após a amostra oleosa ser obtida, foi pesada para comparação de rendimento.

Todos os processos descritos acima foram realizados em triplicata e os dados efetuados são uma média obtida dos experimentos para facilitar a compreensão do leitor.

3 - Resultados e Discussão

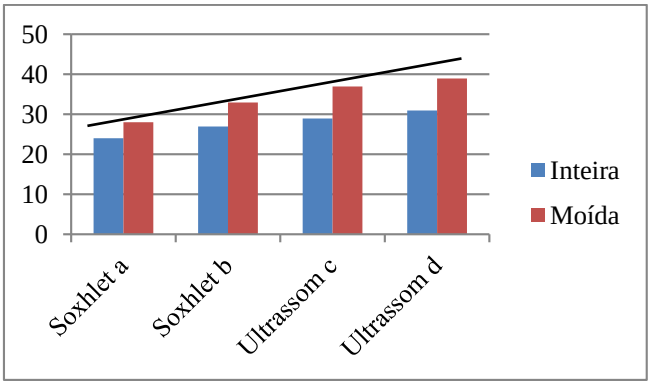
Houve aumento significativo (em torno de 6%) nas amostras que foram previamente moídas, pois no processo de moagem ocorre a quebra das paredes celulares que facilitam a penetração do solvente e extração do lipídeo através da lixiviação. É um processo simples que sendo implementado pode garantir maior rendimento do processo.

O uso da sonificação, ou seja, uso do ultrassom para extração se mostrou mais eficiente em relação ao soxhlet tanto devido ao tempo necessário como rendimento total da amostra oleosa. Além disso, o uso da temperatura mais baixa pode ser considerada um ponto positivo para sua produção industrial, pois a energia necessária para extração é menor. Os dados obtidos podem ser observados na tabela 2 e comparados visualmente no gráfico 1.

Tabela 2 - Rendimentos obtidos através das metodologias em diferentes tempos e métodos de extração.

Tratamento da amostra	Método de extração	Tempo	Massa	Rendimento
Inteira	Soxhlet	4 horas	4,8g	24%
Moída	Soxhlet	4 horas	5,5g	28%
Inteira	Soxhlet	6 horas	5,4g	27%
Moída	Soxhlet	6 horas	6,6g	33%
Inteira	Ultrassom	1 hora	5,9g	29%
Moída	Ultrassom	1 hora	7,3g	37%
Inteira	Ultrassom	2 horas	6,2g	31%
Moída	Ultrassom	2 horas	7,8g	39%

Gráfico 1 – Comparativo de rendimento dos métodos de extração Soxhlet e Ultrassom.



Obs: a refere-se ao tempo 4 horas; b tempo 6 horas; c tempo 1 hora; d tempo 2 horas.

É possível observar através desse estudo a diferença no uso da sonificação, que facilita a penetração do solvente devido a cavitação causada na amostra. Além disso, em pesquisas em sites comerciais o valor gasto para obtenção do equipamento.

4 – Conclusões

O uso do ultrassom se mostrou viável a produção de óleo de forma industrial devido ao seu alto desempenho: extração maior de lipídeos em menor tempo, o que exige menor gasto de energia pela indústria. Devido ao baixo custo do equipamento, o investimento retornaria em pouco tempo. A aliança entre uso do cártamo como matéria-prima e ultrassom como método de extração viabilizaria uma maior produção de biodiesel no país e desenvolvimento de regiões que possuem pouca variedade de oleaginosas que se desenvolvem. Sendo assim, este trabalho traz a tona uma oportunidade de crescimento para o país.

5 – Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão. Ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações MCTIC por todo suporte financeiro em nossas pesquisas. E aos idealizadores deste evento pela possibilidade de apresentação desse trabalho.

6 - Bibliografia

MORAIS, Ellen. Estudo do óleo das sementes de Carthamus tinctorius L. Para produção de biodiesel. Dissertação (química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, **2012**. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17707> . Acesso em: 19 ago. 2019.

POSSENTI, R et al. Avaliação nutritiva da silagem de cártamo, produção de biomassa, grãos e óleo. Boletim de Indústria Animal, v. 73, n. 3, **2016**. ISSN 0067. Disponível em:<https://www.bvset.org.br/vetindex/periodicos/boletim-de-industria-animal/73-(2016)-3/avaliacao-nutritiva-da-silagem-de-cartamo-producao-de-biomassa-graos-e>. Acesso em: 20 ago. 2019.

SILVA, Carlos. Caracterização agronômica e divergência genética de acessos de cártamo. BOTUCATU, **2013**. Tese (Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, BOTUCATU – SP , 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/100025>. Acesso em: 10 ago. 2019.

Microalga para produção de PUFA e biodiesel

Emmanuel Bezerra D'Alessandro (LAMES/UFG, dalessandro.e.b@gmail.com), Dayane Cristina da Costa (LAMES/UFG, dayanecristina_3@hotmail.com), Natália Cristina de Oliveira D'Alessandro (LAMES/UFG, nco.ambiental@gmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *ácidos graxos, lagoa, diatomacea, eicosapentaenóico.*

1 - Introdução

Em microalgas, a presença de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) de cadeia longa (≥ 20 átomos carbonos) exibe um padrão evolutivo e ecológico distinto. Por exemplo, altos teores de ácido docosahexaenoico (DHA, C22:6 ω3) são encontrado em microalgas marinhas pertencente ao Reino Chromista, enquanto que altos teores de ácidos araquidonico (ARA, C20:4 ω6) são encontrado em microalgas dulcícolas das Classes Trebouxiophyceae, Dinophyceae ou Bacillariophyceae. O ácido eicosapentaenoico (EPA, C20:5 ω3) também é encontrado em microalgas dulcícolas, principalmente nas Bacillariophyceae (CEPÁK et al., 2014).

O EPA é eficiente como agente terapêutico para prevenção de asma, artrite, doenças de pele, diabetes e esquizofrenia (WARD; SINGH, 2005). Portanto, este composto é demandado como um suplemento alimentar e microalgas ricas em PUFAs podem ser usados também como complemento alimentar para animais, principalmente na aquicultura.

Além da produção de PUFAs, as microalgas também possuem alto teor de lipídios, sendo que a porcentagem de conteúdo lipídico por peso seco de biomassa pode variar de 1,5% a 75% (D'ALESSANDRO; ANTONIOSI FILHO, 2016) e dependendo do meio de cultura e procedimento de cultivo, as microalgas podem produzir diferentes quantidades de lipídios. Portanto, também são exploradas para produção de biodiesel.

Assim, o objetivo deste trabalho foi coletar, isolar e cultivar uma Bacillariophyceae de ambiente de água termal visando utilização como matéria-prima para produção de PUFA e biodiesel.

2 - Material e Métodos

A coleta foi realizada na Lagoa Santa (Figura 1), localizado no município de Lagoa Santa (19° 9' 35" S; 51° 23' 38" O), Goiás (Brasil). Lagoa Santa é considerada um ambiente de águas termais com temperatura variando de 29 a 31ºC.



Figura 1. Local de coleta: Lagoa Santa (GO).

A microalga foi isoladas com a utilização de um microscópio óptico Zeiss Lab.A1 e identificada como *Melosira* sp. Foi inicialmente cultivada para conhecer em quanto tempo o cultivo alcançava o meio da fase exponencial. Neste ponto, foram inoculadas com biomassa inicial de 0,1g L^{-1} em galões de 5 L, contendo 2,5 L de meio nutritivo WC (ANDERSEN, 2005).

O desenvolvimento das culturas ocorreu em sala de cultivo, com temperatura de 27±2 ºC, aeração constante e filtrada a 0,2 µm com vazão de ar atmosférico de 1,5 L min^{-1} e iluminação artificial com fotoperíodo integral (4 lâmpadas fluorescentes de 16 W do tipo fria totalizando 2200 lux). A determinação do crescimento celular foi feita através da avaliação da densidade óptica a 680 nm, medida em espectrofotômetro Aqualytic PCspectroII.

A determinação da produtividade em biomassa foi feita através do método gravimétrico, aplicado no início da fase estacionária. Antes da filtragem, as membranas de fibra de vidro de 0,45 µm foram acondicionadas em estufa Nova Técnica (NT512) a 50 ºC por 24 horas, e então conservada, por 15 minutos, em dessecador a vácuo com sílica para remover umidade e, em seguida, as membranas secas foram pesadas usando balança analítica Tecnal, em seguida 10 ml do cultivo foi filtrado para determinar a produtividade de biomassa.

A biomassa para a análise de biodiesel foi retirada por centrifugação no início da fase estacionária, sendo posteriormente seca em estufa Nova Técnica (NT 512) à 50 ºC, por 24h.

Pesou-se aproximadamente 100 mg de biomassa seca que foi transesterificada segundo método de Hartman e Lago (1973) adaptado para microescala (MENEZES et al., 2013), o qual efetua a conversão de ácidos graxos livres e ligados a acilglicerídeos e a outros lipídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). A transesterificação das amostras foi feitas em duplicata.

A composição de ácidos graxos, na forma de FAME, foi feita via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC) utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 7890, com detector FID e injetor split/splitless.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com amostras com óleos de composição conhecida (tais como soja, crambe e amendoim), por análise de padrões de FAME GLC-36 (Nu-Chek Prep®) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS), usando um Cromatógrafo a Gás modelo Shimadzu 17A acoplado a Espectrômetro de Massas QP-5050 Shimadzu, com interface a 280ºC. O hélio foi utilizado como gás de arraste a 42 cm s^{-1}. As condições operacionais para forno, injetor e coluna capilar foram as mesmas utilizadas para HRGC-FID. Cada amostra foi

injetada três vezes, tanto por HRGC-FID quanto por HRGC-MS.

O cálculo do rendimento em ésteres das microalgas foi designado a partir da normalização das áreas de FAME dos cromatogramas e seus porcentuais calculados em relação a somatória dos picos identificados como ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de soja, cujo valor foi adotado como 100% de ésteres obtidos

3 - Resultados e Discussão

O perfil de ácidos graxos variou de C12:00 a C20:5 (EPA), sendo o ácido palmitoléico (C16:1 cis9) o majoritário com 46,8%. A microalga apresentou 9,0% de EPA, 3,0% de ácido araquidônico (ARA, C20:4), que são respectivamente ômega-3 e ômega-6, ou seja, ácidos graxos insaturados de alto valor econômico, sendo utilizado na indústria farmacêutica e alimentícia (WARD; SINGH, 2005). Na somatória dos ácidos graxos, a microalga apresentou 27% de saturado e 73% de insaturado.

Melosira sp. apresentou teor de biodiesel de 23,4%, enquanto que a principal matéria-prima pra produção de biodiesel no Brasil, semente de soja, rende teores de 16 a18%.

De acordo com a norma EN 14214 (EUROPEAN UNION, 2010) uma das características mais importantes da composição de ácidos graxos do biodiesel e, consequentemente de uma matéria-prima graxa, são os teores de ácido linolênico ou, analogamente, de tri-insaturados (TUFA) os quais devem ser inferiores a 12%, e de poli-insaturados (PUFA), os quais devem ser inferiores a 1%. Tal determinação é explicada pelo fato dos ácidos graxos insaturados proporcionarem baixa estabilidade oxidativa ao biocombustível, apesar de melhorarem as propriedades de escoamento (KNOTHE, 2005). Assim, *Melosira* sp. apresentou 1,4% de TUFA e 12,2% de PUFA (Figura 2), o que não se enquadra no perfil da norma EN14214.

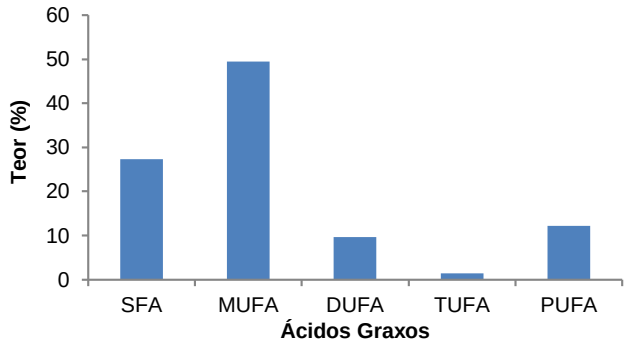


Figura 2. Teor de ácidos graxos da microalga *Melosira* sp.

Como EPA e ARA são ômegas bastante procurando como suplemento alimentar, uma alternativa para viabilizar o uso de biodiesel de *Melosira* sp. seria extrair e purificar os PUFAs com alguma metodologia já utilizada na indústria, por exemplo, extração com fluído supercrítico utilizando CO_2 (SAHENA et al., 2009). Assim, o restante dos ácidos graxos poderia ser utilizado para produção de biodiesel.

4 – Conclusão

A microalga *Melosira* sp. apresentou potencial para utilização como matéria-prima para produção de EPA, ARA e de biodiesel.

5 – Agradecimentos

MCTIC, Finep e Funape

6 - Bibliografia

ANDERSEN, R. A. **Algal Culturing Techniques**. Burlington: Elsevier Academic Press, 2005.

CEPÁK, V. et al. Optimization of cultivation conditions for fatty acid composition and EPA production in the eustigmatophycean microalga Trachydiscus minutus. **Journal of Applied Phycology**, v. 26, n. 1, p. 181–190, 5 set. 2014.

D'ALESSANDRO, E. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 832–841, maio 2016.

EUROPEAN UNION. EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. In: **European Committee For Standardization.** [s.l: s.n.].

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–6, jul. 1973.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, jun. 2005.

MENEZES, R. S. et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 10–15, 2013.

SAHENA, F. et al. PUFAs in fish: extraction, fractionation, importance in health. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, n. 2, p. 59–74, 1 abr. 2009.

WARD, O. P.; SINGH, A. Omega-3/6 fatty acids: Alternative sources of production. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 12, p. 3627–3652, dez. 2005.

Biodiesel de microalga: *Chaetoceros muelleri*

Emmanuel Bezerra D'Alessandro (LAMES/UFG, dalessandro.e.b@gmail.com), Matheus Mendonça Lucena (LAMES/UFG, math.mend@discente.ufg.br), Julião Pereira (LAMES/UFG, racalelerahi@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Roberto Bianchini Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *ácidos graxos, cultivo, marinha, microalga.*

1 - Introdução

As microalgas possuem alto teor de lipídios, podendo variar de 1,5% a 75% do peso seco (D'ALESSANDRO; ANTONIOSI FILHO, 2016), e também podem produzir diferentes quantidades de lipídios dependendo do meio de cultura e procedimento de cultivo.

A presença de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) de cadeia longa (≥ 20 átomos carbonos) exibe um padrão evolutivo e ecológico distinto. Por exemplo, altos teores de ácido docosahexaenoico (DHA, C22:6 ω3) são encontrado em microalgas marinhas pertencente ao reino Chromista (CEPÁK et al., 2014). Altos teores do ácido eicosapentaenoico (EPA, C20:5 ω3) também são encontrados em microalgas marinhas, principalmente nas Cryptophytas (PELTOMAA; JOHNSON; TAIPALE, 2018).

O DHA e EPA são eficientes como agente terapêutico para prevenção de asma, artrite, doenças de pele, diabetes e esquizofrenia (WARD; SINGH, 2005). Portanto, estes compostos são demandados como suplemento alimentar, e as microalgas ricas em PUFAs podem ser usadas como complemento alimentar para animais, principalmente na aquicultura. Boa parte das microalgas marinhas possui alta porcentagem de PUFA, e a extração desses compostos pode auxiliar na viabilização econômica para produção de biodiesel de microalgas.

Assim, o objetivo deste trabalho foi de analisar o perfil de ácidos graxos da microalga marinha *Chaetoceros muelleri*, visando utilização como matéria-prima para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A diatomácea *Chaetoceros muelleri* foi cultivada no Laboratório de Cultivo de Microalgas da Universidade Federal de Santa Catarina. Em resumo, a cultura foi desenvolvida em frascos de dois litros (1,8 litro de volume útil) em meio LCA-AM, com irradiância de 400 µmol fótons m^{-2} s^{-1}, fotoperíodo integral e com agitação constante (ar atmosférico mais 0,5% CO_2, v/v) até atingir fase estacionária. Posteriormente, a biomassa foi separada por centrifugação, congelada e liofilizada.

A biomossa de *Chaetoceros muelleri* foi fornecida pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Pesou-se aproximadamente 100 mg de biomassa seca que foi transesterificada segundo método de Hartman e Lago (1973) adaptado para microescala (MENEZES et al., 2013), o qual efetua a conversão de ácidos graxos livres e ligados a acilglicerídeos e a outros lipídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME). A transesterificação da amostra foi feita em hexaplicata.

A composição de ácidos graxos, na forma de FAME, foi feita via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 7890, com detector FID e injetor split/splitless.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com amostras com óleos de composição conhecida (tais como soja, crambe e amendoim), por análise de padrões de FAME GLC-36 (Nu-Chek Prep®) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS), usando um Cromatógrafo a Gás modelo Shimadzu 17A acoplado a Espectrômetro de Massas QP-5050 Shimadzu, com interface a 280 ºC. O hélio foi utilizado como gás de arraste a 42 cm s^{-1}. As condições operacionais para forno, injetor e coluna capilar foram as mesmas utilizadas para HRGC-FID. Cada amostra foi injetada três vezes, tanto por HRGC-FID quanto por HRGC-MS.

3 - Resultados e Discussão

O perfil de ácidos graxos de *C. muelleri* variou de C14:00 a C20:5, sendo o ácido palmitoléico (C16:1 cis9), o ácido mirístico (C14:0), e o ácido palmítico (C16:0) os majoritário com 31,3, 19,9 e 16,5% respectivamente.

Dois PUFA de valor econômico foram identificados, o ácido eicosapentaenoico (C20:5-EPA; ω3) com 5,1% e o ácido araquidônico (C20:4-AA; ω6) com 0,9% dos teores. O ômega 3 γ-linolênico (C18:3 *cis6,9,12*) também foi registrado com 7,0% dos teores.

A avaliação do teor de ácidos graxos revelou que *C. muelleri* apresentou maior teor de ácidos graxos insaturados (UFA, 60%) do que saturados (SFA, 40%), Figura 1.

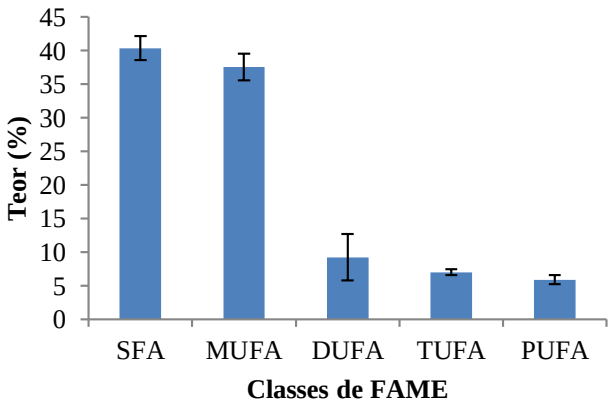


Figura 1. Teor de FAME de *C. muelleri*.

Proporções de UFA e SFA semelhantes foram registradas em várias microalgas como, por exemplo, no trabalho feito por Lin et al. (2018) que registraram 38,5% de SFA e 61,5% de UFA em *C. muelleri*, e Chaisutyakorn et al. (2018) que registraram 42,1 , 31,3 e 40,1% de SFA e 57,9, 68,7 e 59,93% de UFA para *Chaetoceros* sp., *Tetraselmis suecica* e *Nannochloropsis* sp., respectivamente.

De acordo com a norma EN 14214 (EUROPEAN UNION, 2010) uma das características mais importantes da composição de ácidos graxos do biodiesel e, consequentemente de uma matéria-prima graxa, são os teores de ácido linolênico ou, analogamente, de tri-insaturados (TUFA) os quais devem ser inferiores a 12%, e de poli-insaturados (PUFA), os quais devem ser inferiores a 1%. Tal determinação é explicada pelo fato dos ácidos graxos insaturados proporcionarem baixa estabilidade oxidativa ao biocombustível, apesar de melhorarem as propriedades de escoamento (KNOTHE, 2005). Neste sentido, a microalga apresentou teor de PUFA maior que 1% (Figura 1), porém o teor de TUFA (7%) foi menor que o postuladas pela norma EN 14214.

O EPA, AA e γ-linolênico são ácidos graxos de valor econômico e a extração e purificação destes compostos pode auxiliar no processo de produção de biodiesel, ou seja, o biodiesel seria um coproduto da extração dos ômegas 3 e 6.

4 – Conclusão

A microalga *C. muelleri* apresentou potencial para produção de HPA, AA e γ-linolênico. Após a extração destes compostos, os ácidos graxos restantes podem ser usados como matéria-prima para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

MCTIC, Finep e Funape

6 - Bibliografia

CEPÁK, V. et al. Optimization of cultivation conditions for fatty acid composition and EPA production in the eustigmatophycean microalga Trachydiscus minutus. **Journal of Applied Phycology**, v. 26, n. 1, p. 181–190, 5 set. 2014.

CHAISUTYAKORN, P.; PRAIBOON, J.; KAEWSURALIKHIT, C. The effect of temperature on growth and lipid and fatty acid composition on marine microalgae used for biodiesel production. **Journal of Applied Phycology**, v. 30, n. 1, p. 37–45, 13 fev. 2018.

D'ALESSANDRO, E. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 832–841, maio 2016.

EUROPEAN UNION. EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. In: **European Committee For Standardization.** [s.l: s.n.].

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–6, jul. 1973.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, jun. 2005.

LIN, Q. et al. Effects of fundamental nutrient stresses on the lipid accumulation profiles in two diatom species Thalassiosira weissflogii and Chaetoceros muelleri. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 8, p. 1213–1224, 22 ago. 2018.

MENEZES, R. S. et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 10–15, 2013.

PELTOMAA, E.; JOHNSON, M. D.; TAIPALE, S. J. Marine cryptophytes are great sources of EPA and DHA. **Marine Drugs**, v. 16, n. 1, p. 1–11, 2018.

WARD, O. P.; SINGH, A. Omega-3/6 fatty acids: Alternative sources of production. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 12, p. 3627–3652, dez. 2005.

Biodiesel de microalga: *Chlamydomonas sagittula*

Emmanuel Bezerra D'Alessandro (LAMES/UFG, dalessandro.e.b@gmail.com), Matheus Mendonça Lucena (LAMES/UFG, math.mend@discente.ufg.br), Julião Pereira (LAMES/UFG, racalelerahi@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Roberto Bianchini Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *ácidos graxos, cultivo, dulcícola, microalga.*

1 - Introdução

As microalgas possuem alto teor de lipídios, podendo variar de 1,5% a 75% do peso seco (D'ALESSANDRO; ANTONIOSI FILHO, 2016), e também podem produzir diferentes quantidades de lipídios dependendo do meio de cultura e procedimento de cultivo.

Boa parte das microalgas marinhas possui alta porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA), o que é benéfico como suplemento alimentar. Porém, para produção de biodiesel a microalga deve apresentar porcentagem de PUFA menor que 1%. Geralmente, essa característica pode ser encontrada em microalgas dulcícolas de ambientes tropicais.

Assim, o objetivo deste trabalho foi de analisar o perfil de ácidos graxos da microalga dulcícola *Chlamydomonas sagittula*, visando utilização como matéria-prima para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A microalga *Chlamydomonas sagittula* foi cultivada no Laboratório de Cultivo de Microalgas da Universidade Federal de Santa Catarina. Em resumo, a cultura foi desenvolvida em frascos de dois litros (1,8 litro de volume útil) em meio LCA-AD, com irradiância de 500 µmol fótons m^{-2} s^{-1}, fotoperíodo integral e com agitação constante (ar atmosférico mais 0,5% CO_2, v/v) até atingir fase estacionária. Posteriormente, a biomassa foi separada por centrifugação, congelada e liofilizada.

Pesou-se aproximadamente 100 mg de biomassa seca que foi transesterificada segundo método de Hartman e Lago (1973) adaptado para microescala (MENEZES et al., 2013), o qual efetua a conversão de ácidos graxos livres e ligados a acilglicerídeos e a outros lipídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). A transesterificação da amostra foi feita em hexaplicata.

A composição de ácidos graxos, na forma de FAME, foi feita via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 7890, com detector FID e injetor split/splitless.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com amostras com óleos de composição conhecida (tais como soja, crambe e amendoim), por análises de padrões de FAME GLC-36 (Nu-Chek Prep®) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS), usando um Cromatógrafo a Gás modelo Shimadzu 17A acoplado a Espectrômetro de Massas QP-5050 Shimadzu, com interface a 280ºC. O hélio foi utilizado como gás de arraste a 42 cm s^{-1}. As condições operacionais para forno, injetor e coluna capilar foram as mesmas utilizadas para HRGC-FID. Cada amostra foi injetada três vezes, tanto por HRGC-FID quanto por HRGC-MS.

3 - Resultados e Discussão

O perfil de ácidos graxos de *C. sagittula* variou de C14:00 a C25:1, sendo o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oléico (C18:1 cis9) os majoritário com 31,6 e 29,8% respectivamente.

A avaliação do teor de ácidos graxos revelou que *C. saggitula* apresentou maior teor de ácidos graxos insaturados (UFA, 65%) do que saturados (SFA, 35%), Figura 1. Proporções de UFA e SFA semelhantes foram registradas em várias microalgas como, por exemplo, no trabalho feito por Soares et al. (2014) que registraram 23,5% de SFA e 74,8% de UFA (*Chlorella* sp.), e Sahu et al. (2013) que registraram 25,2% e 23,7 % de SFA e 74,8 e 76,3% de UFA para *Botryococcus* sp. e *Chlorococcum* sp., respectivamente.

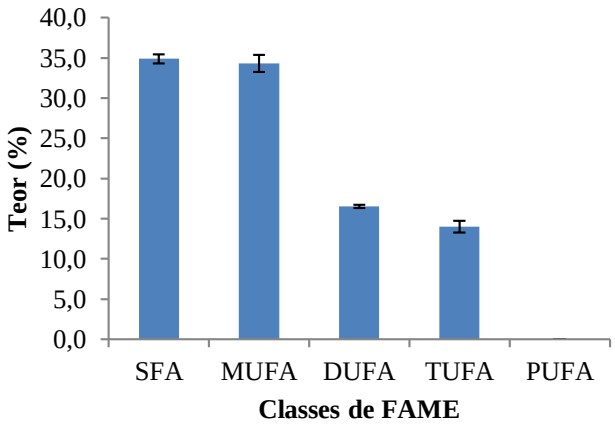


Figura 1. Teor de FAME de *C. sagittula*.

De acordo com a norma EN 14214 (EUROPEAN UNION, 2010) uma das características mais importantes da composição de ácidos graxos do biodiesel e, consequentemente de uma matéria-prima graxa, são os teores de ácido linolênico ou, analogamente, de tri-insaturados (TUFA) os quais devem ser inferiores a 12%, e de poli-insaturados (PUFA), os quais devem ser inferiores a 1%. Tal determinação é explicada pelo fato dos ácidos graxos insaturados proporcionarem baixa estabilidade oxidativa ao biocombustível, apesar de melhorarem as propriedades de escoamento (KNOTHE, 2005). Neste sentido, a microalga apresentou teor de PUFA menor que

1% (Figura 3), porém o teor de TUFA (14%) foi maior que o postuladas pela norma EN 14214.

Uma alternativa para viabilizar o uso de biodiesel de microalgas que apresente TUFA > 12%, é efetuar uma mistura com biodiesel produzido a partir de matérias-primas graxas altamente saturadas, como o de algumas palmáceas e de alguns animais. Outra alternativa seria testar diferentes formas de cultivos para manipular o perfil de ácidos graxos de forma que fique menos insaturado, como aumentar a temperatura de cultivo.

4 – Conclusão

A microalga *C.sagittula* apresentou potencial para utilização como matéria-prima para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

MCTIC, Finep e Funape

6 - Bibliografia

ANDERSEN, R. A. **Algal Culturing Techniques**. Burlington: Elsevier Academic Press, 2005.

CEPÁK, V. et al. Optimization of cultivation conditions for fatty acid composition and EPA production in the eustigmatophycean microalga Trachydiscus minutus. **Journal of Applied Phycology**, v. 26, n. 1, p. 181–190, 5 set. 2014.

D'ALESSANDRO, E. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 832–841, maio 2016.

EUROPEAN UNION. EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. In: **European Committee For Standardization.** [s.l: s.n.].

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–6, jul. 1973.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, jun. 2005.

MENEZES, R. S. et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 10–15, 2013.

SAHU, A. et al. Fatty acids as biomarkers of microalgae. **Phytochemistry**, v. 89, p. 53–8, maio 2013.

SOARES, A. T. et al. Comparative Analysis of the Fatty Acid Composition of Microalgae Obtained by Different Oil Extraction Methods and Direct Biomass Transesterification. **BioEnergy Research**, v. 7, n. 3, p. 1035–1044, 23 mar. 2014.

WARD, O. P.; SINGH, A. Omega-3/6 fatty acids: Alternative sources of production. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 12, p. 3627–3652, dez. 2005.

Microalga de esgoto para produção de biodiesel

Emmanuel Bezerra D'Alessandro (LAMES/UFG, dalessandro.e.b@gmail.com), Dayane Cristina da Costa (LAMES/UFG, dayanecristina_3@hotmail.com), Natália Cristina de Oliveira D'Alessandro (LAMES/UFG, nco.ambiental@gmail.com), Valéria de Oliveira Fernandes (LATEAC/UFES, valeriaes@uol.com.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *ácidos graxos, cultivo, dulcícola, mircoalga.*

1 - Introdução

As microalgas possuem alto teor de lipídios, podendo variar de 1,5% a 75% do peso seco (D'ALESSANDRO; ANTONIOSI FILHO, 2016), e também podem produzir diferentes quantidades de lipídios dependendo do meio de cultura e procedimento de cultivo.

O processo de cultivo em grande escala é caro, e um dos principais fatores é o gasto com nutrientes. Vários pesquisadores apontam que utilizar água residuária seria uma alternativa barata para cultivar as microalgas. Mas algumas microalgas não são adaptadas às condições de efluentes. Portanto, uma microalga para ser cultiva neste ambiente deve ser adaptada às condições do efluente e também apresentar alto teor de lipídios. Antes de iniciar um cultivo neste ambiente é interessante cultivar a microalga em escala laboratorial, para analisar o perfil de ácidos graxos que serão convertidos em biodiesel.

Assim, o objetivo deste trabalho foi coletar, isolar e cultivar uma microalga de ambiente de esgoto visando sua utilização como matéria-prima para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A coleta foi realizada na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), do município de Goiânia, Goiás (Brasil).

A microalga foi isoladas com a utilização de um microscópio óptico Zeiss Lab.A1 e identificada como *Chlorella minima*. Foi inicialmente cultivada para conhecer em quanto tempo o cultivo alcançava o meio da fase exponencial. Neste ponto, foram inoculadas com biomassa inicial de 0,1g L^{-1} em galões de 5 L, contendo 2,5 L de meio nutritivo WC (ANDERSEN, 2005).

O desenvolvimento das culturas ocorreu em sala de cultivo, com temperatura de 27±2 ºC, aeração constante e filtrada a 0,2 µm com vazão de ar atmosférico de 1,5 L min^{-1} e iluminação artificial com fotoperiodo integral (4 lâmpadas fluorescentes de 16 W do tipo fria totalizando 2200 lux). A determinação do crescimento celular foi feita através da avaliação da densidade óptica a 680 nm, medida em espectrofotômetro Aqualytic PCspectroII.

A biomassa para a análise de biodiesel foi retirada por centrifugação no início da fase estacionária, sendo posteriormente seca em estufa Nova Técnica (NT 512) à 50 ºC, por 24h.

Pesou-se aproximadamente 100 mg de biomassa seca que foi transesterificada segundo método de Hartman e Lago (1973) adaptado para microescala (MENEZES et al., 2013), o qual efetua a conversão de ácidos graxos livres e ligados a acilglicerídeos e a outros lipídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME). A transesterificação das amostras foi feitas em duplicatas.

A composição de ácidos graxos, na forma de FAME, foi feita via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC) utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 7890, com detector FID e injetor split/splitless.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com amostras com óleos de composição conhecida (tais como soja, crambe e amendoim), por análises de padrões de FAME GLC-36 (Nu-Chek Prep®) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS), usando um Cromatógrafo a Gás modelo Shimadzu 17A acoplado a Espectrômetro de Massas QP-5050 Shimadzu, com interface a 280ºC. O hélio foi utilizado como gás de arraste a 42 cm s^{-1}. As condições operacionais para forno, injetor e coluna capilar foram as mesmas utilizadas para HRGC-FID. Cada amostra foi injetada três vezes, tanto por HRGC-FID quanto por HRGC-MS.

O cálculo do rendimento em ésteres das microalgas foi designado a partir da normalização das áreas de FAME dos cromatogramas e seus porcentuais calculados em relação a somatória dos picos identificados como ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de soja, cujo valor foi adotado como 100% de ésteres obtidos

3 - Resultados e Discussão

A microalga levou 10 dias para chegar na fase estacionária, sendo coletada para análise no 12º dia (Figura 1), pois dessa forma acumula-se mais lipídios.

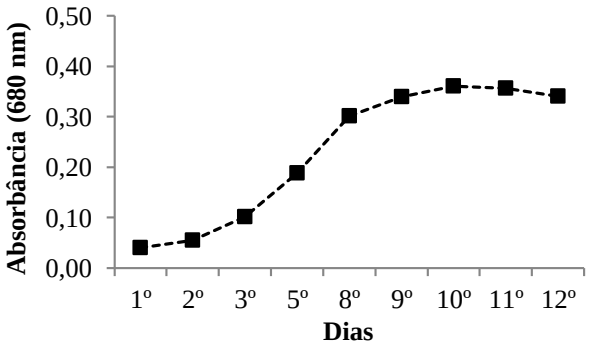


Figura 1. Curva de crescimento de *C. minima* em meio WC.

C. minima apresentou teor de biodiesel de 38,6%, enquanto que a principal matéria-prima pra produção de biodiesel no Brasil, semente de soja, rende teores de 16 a 18%. O perfil de ácidos graxos variou de C11:00 a C20:1, sendo o ácido oléico (C18:1 cis9) o majoritário com 30,8% (Tabela 1).

Tabela 1. Teor de ácidos graxos de *C. minima*.

FAME	Notação Taquigráfica	Teor (%)
Hendecanóico	C11:0	0,2
Láurico	C12:0	0,1
Tridecílico	C13:0	0,3
Mirístico	C14:0	0,3
Pentadecílico	C15:0	0,1
Pentadecaenóico	C15:1	0,3
Palmítico	C16:0	26,3
Palmitoléico	C16:1	0,6
Hexadecadienóico	C16:2	1,7
Hexadecatrienóico	C16:3	2,6
Hexadecatetraenóico	C16:4	2,4
Esteárico	C18:0	2,5
Oléico	C18:1	30,8
Vacênico	C18:1	0,6
Linoléico	C18:2	21,4
Gama-Linolênico	C18:3	0,8
Linolênico	C18:3	6,8
Estearidônico	C18:4	1,5
Araquídico	C20:0	0,2
Gadoléico	C20:1	0,5

A avaliação do teor de ácidos graxos revelou que *C. minima* apresentou maior teor de ácidos graxos insaturados (UFA, 70%) do que saturados (SFA, 30%), Figura 2. Proporções de UFA e SFA semelhantes foram registradas em várias microalgas como, por exemplo, no trabalho feito por Soares et al. (2014) que registraram 23,5% de SFA e 74,8% de UFA (*Chlorella* sp.), e Sahu et al. (2013) que registraram 25,2% e 23,7 % de SFA e 74,8 e 76,3% de UFA para *Botryococcus* sp. e *Chlorococcum* sp., respectivamente.

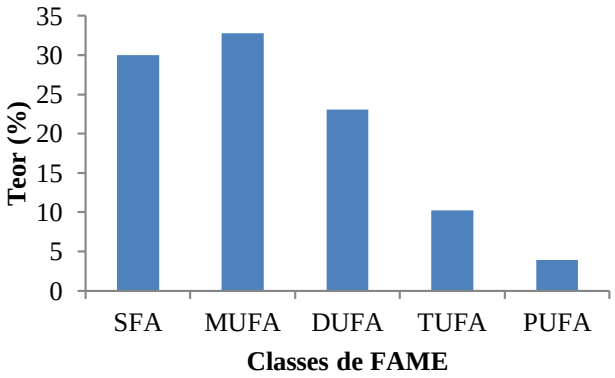


Figura 2. Teor de FAME de *C. minima* em meio WC.

De acordo com a norma EN 14214 (EUROPEAN UNION, 2010) uma das características mais importantes da composição de ácidos graxos do biodiesel e, consequentemente de uma matéria-prima graxa, são os teores de ácido linolênico ou, analogamente, de tri-insaturados (TUFA) os quais devem ser inferiores a 12%, e de poli-insaturados (PUFA), os quais devem ser inferiores a 1%. Tal determinação é explicada pelo fato dos ácidos graxos insaturados proporcionarem baixa estabilidade oxidativa ao biocombustível, apesar de melhorarem as propriedades de escoamento (KNOTHE, 2005). Neste sentido, a microalga não apresentou teor de PUFA menor que 1% (Figura 3) postulada pela norma EN 14214.

Uma alternativa para viabilizar o uso de biodiesel de microalgas que apresente PUFA > 1%, é efetuar uma mistura com biodiesel produzido a partir de matérias-primas graxas altamente saturadas, como o de algumas palmáceas e de alguns animais. Outra alternativa seria testar diferentes formas de cultivos para manipular o perfil de ácidos graxos de forma que fique menos insaturado, como aumentar a temperatura de cultivo.

4 – Conclusão

A microalga *C.minima* apresentou potencial para utilização como matéria-prima para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

MCTIC, Finep e Funape

6 - Bibliografia

ANDERSEN, R. A. **Algal Culturing Techniques**. Burlington: Elsevier Academic Press, 2005.

D'ALESSANDRO, E. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 832–841, maio 2016.

EUROPEAN UNION. EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. In: **European Committee For Standardization.** [s.l: s.n.].

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–6, jul. 1973.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, jun. 2005.

MENEZES, R. S. et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 10–15, 2013.

SAHU, A. et al. Fatty acids as biomarkers of microalgae. **Phytochemistry**, v. 89, p. 53–8, maio 2013.

SOARES, A. T. et al. Comparative Analysis of the Fatty Acid Composition of Microalgae Obtained by Different Oil Extraction Methods and Direct Biomass Transesterification. **BioEnergy Research**, v. 7, n. 3, p. 1035–1044, 23 mar. 2014.

Biodiesel de microalga: *Nannochloropsis oculata*

Emmanuel Bezerra D'Alessandro (LAMES/UFG, dalessandro.e.b@gmail.com), Matheus Mendonça Lucena (LAMES/UFG, math.mend@discente.ufg.br), Julião Pereira (LAMES/UFG, racalelerahi@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Roberto Bianchini Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *ácidos graxos, cultivo, marinha, microalga.*

1 - Introdução

As microalgas possuem alto teor de lipídios, podendo variar de 1,5% a 75% do peso seco (D'Alessandro; Antoniosi Filho, 2016), e também podem produzir diferentes quantidades de lipídios dependendo do meio de cultura e procedimento de cultivo.

A presença de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) de cadeia longa (≥ 20 átomos carbonos) exibe um padrão evolutivo e ecológico distinto. Por exemplo, altos teores de ácido docosahexaenoico (DHA, C22:6 ω3) são encontrado em microalgas marinhas pertencente ao reino Chromista (Cepák et al., 2014). Altos teores do ácido eicosapentaenoico (EPA, C20:5 ω3) também são encontrados em microalgas marinhas, principalmente nas Cryptophytas (Peltomaa et al., 2018).

O DHA e EPA são eficientes como agente terapêutico para prevenção de asma, artrite, doenças de pele, diabetes e esquizofrenia (Ward; Singh, 2005). Portanto, estes compostos são demandados como um suplemento alimentar, e as microalgas ricas em PUFAs podem ser usadas também como complemento alimentar para animais, principalmente na aquicultura. Boa parte das microalgas marinhas possui alta porcentagem de PUFA, e a extração desses compostos pode auxiliar na viabilização econômica para produção de biodiesel de microalgas.

Assim, o objetivo deste trabalho foi de analisar o perfil de ácidos graxos da microalga marinha *Nannochloropsis oculata*, visando utilização como matéria-prima para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A microalga marinha *Nannochloropsis oculata* foi cultivada no Laboratório de Cultivo de Microalgas da Universidade Federal de Santa Catarina. Em resumo, a cultura foi desenvolvida em frascos de dois litros (1,8 litro de volume útil) em meio LCA-AM, com irradiância de 600 µmol fótons m^{-2} s^{-1}, fotoperíodo integral e com agitação constante (ar atmosférico mais 0,5% CO_2, v/v) até atingir fase estacionária. Posteriormente, a biomassa foi separada por centrifugação, congelada e liofilizada.

Pesou-se aproximadamente 100 mg de biomassa seca que foi transesterificada segundo método de Hartman e Lago (1973) adaptado para microescala (Menezes et al., 2013), o qual efetua a conversão de ácidos graxos livres e ligados a acilglicerídeos e a outros lipídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). A transesterificação da amostra foi feita em hexaplicata.

A composição de ácidos graxos, na forma de FAME, foi feita via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 7890, com detector FID e injetor split/splitless.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com amostras com óleos de composição conhecida (tais como soja, crambe e amendoim), por análise de padrões de FAME GLC-36 (Nu-Chek Prep®) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS), usando um Cromatógrafo a Gás modelo Shimadzu 17A acoplado a Espectrômetro de Massas QP-5050 Shimadzu, com interface a 280 ºC. O hélio foi utilizado como gás de arraste a 42 cm s^{-1}. As condições operacionais para forno, injetor e coluna capilar foram as mesmas utilizadas para HRGC-FID. Cada amostra foi injetada três vezes, tanto por HRGC-FID quanto por HRGC-MS.

3 - Resultados e Discussão

O perfil de ácidos graxos de *N. oculata* variou de C13:00 a C20:5, sendo o ácido palmítico (C16:0), o ácido palmitoléico (C16:1 cis9) e o ácido eicosapentanóico (20:5) os majoritário com 20,8, 26,7 e 22,1% respectivamente.

A avaliação do teor de ácidos graxos revelou que *N. oculata* apresentou maior teor de ácidos graxos insaturados (UFA, 68%) do que saturados (SFA, 32%), Figura 1. Proporções de UFA e SFA semelhantes foram registradas em várias microalgas como, por exemplo, no trabalho feito por Soares et al. (2014) que registraram 23,5% de SFA e 74,8% de UFA (*Chlorella* sp.), e Sahu et al. (2013) que registraram 25,2% e 23,7 % de SFA e 74,8 e 76,3% de UFA para *Botryococcus* sp. e *Chlorococcum* sp., respectivamente.

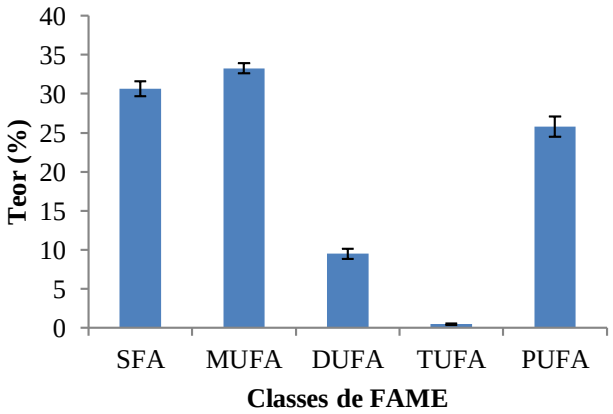


Figura 1. Teor de FAME de *N. oculata*.

De acordo com a norma EN 14214 (European Union, 2010) uma das características mais importantes da

composição de ácidos graxos do biodiesel e, consequentemente de uma matéria-prima graxa, são os teores de ácido linolênico ou, analogamente, de tri-insaturados (TUFA) os quais devem ser inferiores a 12%, e de poli-insaturados (PUFA), os quais devem ser inferiores a 1%. Tal determinação é explicada pelo fato dos ácidos graxos insaturados proporcionarem baixa estabilidade oxidativa ao biocombustível, apesar de melhorarem as propriedades de escoamento (Knothe, 2005). Neste sentido, a microalga apresentou teor de PUFA maior que 1% (Figura 1), porém o teor de TUFA (0,5%) foi menor que o postuladas pela norma EN 14214.

Como o EPA é um ômega-3 bastante procurando como suplemento alimentar, uma alternativa para viabilizar o uso de biodiesel de *N.oculata* seria extrair e purificar o EPA com alguma metodologia já empregada na indústria, por exemplo, extração com fluído supercrítico utilizando CO_2 (SAHENA et al., 2009). Assim, o restante dos ácidos graxos poderia ser utilizado para produção de biodiesel.

4 – Conclusão

A microalga *N. oculata* apresentou potencial para produção de EPA. Após a extração dos PUFAs, os ácidos graxos restantes se enquadrariam à norma EN14214.

5 – Agradecimentos

MCTIC, Finep e Funape

6 - Bibliografia

CEPÁK, V. et al. Optimization of cultivation conditions for fatty acid composition and EPA production in the eustigmatophycean microalga Trachydiscus minutus. *Journal of Applied Phycology* **2014,** 26, 181–190, .

D'ALESSANDRO, E. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016,** 58, 832–84.

EUROPEAN UNION. EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. In: *European Committee For Standardization***, 2010**.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory practice* **1973**, 22, 475–476.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, 1059–1070.

MENEZES, R. S. et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. *Química Nova* **2013**, 36, 10–15.

PELTOMAA, E.; JOHNSON, M. D.; TAIPALE, S. J. Marine cryptophytes are great sources of EPA and DHA. *Marine Drugs* **2018**, 16, 1–11,.

SAHENA, F. et al. PUFAs in fish: extraction, fractionation, importance in health. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2009**, 8, 59–74.

SAHU, A. et al. Fatty acids as biomarkers of microalgae. *Phytochemistry* **2013**, 89, 53–58.

SOARES, A. T. et al. Comparative analysis of the fatty acid composition of microalgae obtained by different oil extraction methods and direct biomass transesterification. *BioEnergy Research* **2014**, 7, 1035–1044.

WARD, O. P.; SINGH, A. Omega-3/6 fatty acids: Alternative sources of production. *Process Biochemistry* **2005**, 40, 3627–3652.

Scenedesmus acuminatus e *Westella botryoides* como fontes graxas para produção de biodiesel

Dayane Cristina da Costa (UFG, dayanecristina_3@hotmail.com), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (UFG, emmanuel_dalessandro@hotmail.com), Armando Augusto Henriques Vieira (UFSCAR, ahvieira@ufscar.br), Roberto Sassi (UFPB, sassi_rs@yahoo.com.br) e Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *Scenedesmus acuminatus, Westella botryoides, microalga, biodiesel, transesterificação direta, FAME.*

1 - Introdução

A necessidade de se estudar novas fontes de matérias-primas graxas para produção de biodiesel tem levado a busca por novas potenciais fontes lipídicas, tais como as microalgas. As microalgas são microrganismos fotossintetizantes capazes de converter CO_2 e água em biomassa rica em óleo (PEREIRA et al. 2012).

Vários métodos são utilizados para verificar o conteúdo lipídico das microalgas, sendo que, na maioria dos casos, as extrações lipídicas são realizadas com solventes tóxicos como clorofórmio e metanol (GRIFFITHS et al. 2010). Além disso, tais procedimentos de extração são pouco seletivos, proporcionando a extração de outros componentes lipossolúveis que não contenham ácidos graxos, tais como alguns pigmentos.

Uma alternativa a etapa de extração é a reação de transesterificação direta da biomassa microalgal, a qual consiste em uma etapa rápida de avaliação do perfil e dos teores de ácidos graxos de uma microalga, já que permite a avaliação do conteúdo de ácidos graxos, sem que haja interferência de outros componentes lipossolúveis (SOARES et al. 2014).

Desta forma, este trabalho apresenta a determinação do conteúdo lipídico das microalgas *Westella botryoides* e *Scenedesmus acuminatus* em relação ao óleo de soja, além da composição de ácidos graxos.

2 - Material e Métodos

As duas microalgas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho foram fornecidas pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos *(Westella botryoides*), e pelo Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (*Scenedesmus acuminatus*).

O meio de cultura das microalgas *W. botryoides* e *S. acuminatus* foi o W.C. Porém, somente a microalga *S. acuminatus* passou por estresse térmico.

Para o processo de estresse térmico preparou-se duas situações de cultivos com a microalga *S. acuminatus*, com dois frascos de cultivo mantidos a 25 ºC (A) e um frasco mantido a 30 ºC (B). Quando A e B chegaram na fase estacionária um dos balões de A foi transferido para 30 ºC (choque térmico de 5 ºC positivo) e deixado nessa condição por mais 5 dias. A frasco que sofreu choque térmico foi interrompido depois de 5 dias e a biomassa obtida foi liofilizada.

A obtenção da composição de ácidos graxos foi obtida por transesterificação direta da biomassa microalgal, segundo o método adaptado para microescala de Hartman e Lago, descrito por Antoniosi Filho (1995). A reação de transesterificação foi realizada com 100 mg das amostras de biomassa seca das microalgas, com diferentes massas de óleo de soja refinado e com 100 mg de semente de soja previamente triturada. As fases heptânicas que contêm os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) foram coletadas e acondicionadas em frascos de 1,5 mL para amostrador automático. Tais amostras foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção das amostras de óleos de composição conhecida, tais como, soja, amendoim e crambe, pela análise de padrões de referência de FAME # 674 da NuChek® (25 mg / J24-P) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS).

3 - Resultados e Discussão

A semente de soja triturada e submetida ao processo de transesterificação direta apresentou um rendimento de 13,15% (m/m) em rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos. Assim, considerando-se que, como regra geral, 100 Kg de óleo reagem com 10 Kg de álcool gerando 100 Kg e biodiesel e 10 Kg de glicerina e que a semente de soja utilizada apresenta em média 19 % de rendimento em óleo via extração com etanol em sistema soxhlet (SAWADA et al, 2014) temos que a transesterificação direta converte 69,2% do óleo contido na semente de soja em biodiesel. Assim, o processo de transesterificação direta não é adequado para ser aplicado à semente de soja. Entretanto, tal procedimento é atestado como sendo de grande praticidade para a conversão de lipídeos de microalgas em biodiesel, e por isso foi aplicado neste trabalho (SOARES et al. 2014).

O rendimento relativo em óleo de soja para microalgas reflete o conteúdo enérgico de suas células, sendo esse um dos pontos importantes na colocação de uma espécie como sendo ou não promissora para produção de biodiesel. A correlação entre a massa de óleo de soja transesterificada e o somatório das áreas dos picos de FAMES apresentou excelente linearidade (r = 0,99902), permitindo executar a correlação proposta (gráfico 1).

Na Tabela 1 encontram-se os valores correspondentes em massa de óleo de soja refinado obtidos pela transesterificação direta das microalgas e o rendimento relativo em miligramas de óleo de soja por grama de biomassa microalgal.

O rendimento percentual em óleo de soja relativo ao obtido para a transesterificação direta das espécies mostrou que a microalga *S. acuminatus*, que produziu cerca de 13,8% a mais de rendimento em biodiesel que a semente

de soja, tem potencial para produção de biodiesel superior a semente de soja.

Tabela 1. Rendimentos relativos das microalgas ao óleo de soja.

Microalga	A (mg)	B (g/Kg)	C (%)
Soja triturada	13,11	131,15	100,0
Westella botryoides	12,14	121,40	92,6
Scenedesmus acuminatus	14,93	149,30	113,8

Legenda: A - Massa correspondente a óleo de soja; B - Rendimento relativo em óleo de soja por kg de biomassa; C - Percentual relativo ao obtido para a soja via transesterificação direta.

Algumas espécies de microalgas têm capacidade de acumular quantidades significativas de lipídeos quando cultivada, por exemplo, sob condições de estresse fotoquímico, térmico e limitantes de nutrientes (PANCHA et al. 2014). Tal condição de estresse foi aplicada para o cultivo da microalga *S. acuminatus*, a qual passou pelo processo de estresse térmico durante seu processo de cultivo, o que pode explicar seu maior potencial de produção de ácidos graxos.

O perfil da composição de FAME das microalgas evidencia que sua composição foi majoritariamente dada por ácido Palmítico (C16:0) e Oleico (C18:1 cis 9).

A microalga *W. botryoides* foi a única com a presença dos ácidos graxos Margárico (C17:0) e Araquídico (C20:0), cujos teores foram inferiores a 1,0 %.

S. acuminatus e *W. botryides*, apresentaram altos teores de ácido Palmítico (31,5 % e 27,1 %), característica que também foi observada na microalga *Tetranephris brasiliensis* (MENEZES et al. 2013), a qual, assim como as microalgas estudas, pertence à família Scenedesmaceae. Teores elevados para ácido Palmítico e Esteárico tendem a conferir baixo ponto de entupimento de filtro a frio ao biodiesel, o que dificulta sua utilização em regiões com baixas temperaturas, contudo, dentre as amostras estudas o teor de ácido Esteárico não foi superior a 10% (*S. acuminatus*). Devido ao alto teor de ácido Oléico na microalga *W. botryoides*, sua quantidade de ácidos graxos insaturados (UFA) é superior ao dobro da sua quantidade de ácidos graxos saturados.

O teor de TUFA (5,1 %) na microalga *W. botryoides* encontra-se dentro das especificações da EN14214, a qual determina um teor máximo de ácido linolênico até 12%. Já o teor de PUFA desta microalga, que é de 1,2%, é superior ao máximo de 1,0% estabelecido pela mesma EN14214, porém é importante destacar que já são conhecidas estratégias que podem diminuir o conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados via aprimoramento do meio de cultivo (RADMANN e COSTA, 2008). A microalga *Scenedesmus acuminatus* possuiu perfil de ácidos graxos similar ao de oleaginosas contendo ésteres de 12 a 18 átomos de carbono e apresenta teores de TUFA (8,9 %) e PUFA (0,8 %) adequados para produção de biodiesel.

4 – Conclusões

Em comparação com a semente de soja, a produção de lipídeos para conversão em ésteres metílicos via transesterificação direta se mostrou de adequada rentabilidade para as microalgas *S. acuminatus* e *W. botryoides*.

Dentre essas duas espécies, a *S. acuminatus* se destacou também por apresentar perfil de ácidos graxos adequado para produção de biodiesel, possuindo baixos teores de TUFA e PUFA, o que indica que tal espécie tem grande potencial para a produção de biodiesel em adequada quantidade e com a qualidade desejada pelo setor de produção e uso desse biocombustível.

5 – Agradecimentos

LAMES, UFG, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ANTONIOSI FILHO, N. R.; Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. **1995**. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, EN 14214 **2008**. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines.

MENEZES, R. S.; LELES, M. I. G.; SOARES, A. T.; FRANCO, P. I. B. M; ANTONIOSI FILHO, N. R. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. Química Nova, v. 36, n. 1 p. 13, **2013**.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, V. J.; FERREIRA, L. R.; PINO, F. B. D.; MESKO, M. F.; Biodiesel Renovável derivado de microalgas: Avanços e perspectivas tecnológicas. Química Nova, v. 35, n. 10, p. 2013, **2012**.

GRIFFITHS, M. J.; HILLE VAN, R. P.; HARRISON, S. T. L.; Selection of direct transesterification as the preferred method for assay of fatty acid content of microalgae. Lipids, v. 45, p. 1054, **2010**.

PANCHA, I.; CHOKSHI, K.; BASIL, G.; GHOSH, T.; PALIWAL, C.; MAURYA, R.; MISHRA, S.; Nitrogen stress triggered biochemical and morphological changes in the microalgae Scenedesmus sp. CCNM 1077. Bioresource Technology, v. 156, p. 147, **2014**.

RADMANN, E. M.; COSTA, J. A. V. Conteúdo lipídico e composição de ácidos graxos de microalgas expostas aos gases CO_2, SO_2 e NO. Química Nova, 31, 7, 1609-1612, **2008**.

SAWADA, M. M.; VENÂNCIO, L.L.; TODA, A.T.; RODRIGUES C.E.C; Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. Food Research International. v. 62, pg. 662, **2014**.

SOARES, A. T.; COSTA, D. C.; SILVA, B. F.; GARCIA, R. L.; DERNER, R. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; Comparative Analysis of the fatty acid composition of microalgae obtained by different oil extraction methods and direct biomass transesterification. BioEnergy Research, v. 7, n. 1, **2014**.

Transesterificação direta e caracterização do perfil de FAME das microalgas *Selenastrum rinoi, Chaetoceros muelle*ri e *Coelastrum reticulatum* para produção de biodiesel

Dayane Cristina da Costa (UFG, dayanecristina_3@hotmail.com), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (UFG, emmanuel_dalessandro@hotmail.com), Roberto Bianchini Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br), Valéria de Oliveira Fernandes (UFES,valeriaufes@yahoo.com.br) e Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com).

Palavras Chave: *Biocombustível, Algas*

1 - Introdução

Na atual conjuntura mundial, com o crescimento na demanda energética e a preocupação com o meio ambiente, torna-se um desafio para a sociedade aliar desenvolvimento e sustentabilidade (LÔBO et al.2009). Uma das maneiras de efetuar tal união é o estímulo a produção de biocombustíveis. A procura por novas fontes para a produção de biocombustíveis extrapola ao uso de óleos e gorduras vegetais ou animais, sendo que neste contexto as microalgas tem sido objeto de estudo por serem organismos fotossintetizantes que crescem em ambientes de água doce e salgada, sendo ricas em três componentes principais: carboidratos, proteínas e lipídeos (COURCHESNE et al. 2009).

Estudos indicam que o biodiesel pode ser obtido a partir de microalgas devido à facilidade de seu cultivo, sua alta produção de lipídeos e sua elevada produção de biomassa em curto período de tempo, já que sua capacidade de fixar CO_2 durante a captura de energia solar é mais eficiente do que das plantas terrestres. Assim, a captura de carbono em cultivos de microalgas oferece uma oportunidade para reduzir as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera (CHISTI, 2008).

Visando controlar a composição de ácidos graxos no biodiesel, de forma a adequar os parâmetros de qualidade supracitados, a União Europeia, via norma EN 14214, determina que o limites para o teor de ácido linolênico é de até 12 %, e de ácidos graxos poli-insaturados com mais de 4 duplas ligações (PUFA) é de até 1% (EUROPEAN STANDARD 14204, 2008).

Assim, com base nas considerações anteriores, este trabalho visa avaliação da viabilidade do uso de microalgas para a produção de biodiesel com respeito a quantidade de material graxo que se converte a biodiesel em comparação a uma oleaginosa convencional - no caso a soja -, bem como com respeito a qualidade do biodiesel que pode ser obtido a partir de três espécies de microalgas, sendo elas *Selenastrum rinoi, Chaetoceros muelleri e Coelastrum reticulatum.*

2 - Material e Métodos

As microalgas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho foram fornecidas pelo Setor de Botânica do Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Espírito Santo (*Coelastrum reticulatum* e *Selenastrum rinoi*), pelo Departamento de Aquicultura da Universidade Federal de Santa Catarina (*Chaetoceros muelle*ri).

Coelastrum reticulatum e *Selenastrum rinoi* foram cultivadas em erlenmeyer de 5L em meio ASM-1 (Gorhan et al. 1964), com temperatura a 27 °C, aeração constante, fotoperíodo de 24 h e intensidade luminosa de 3100 lux. Para a microalga *Chaetoceros muelleri* foi utilizado o meio de cultura F/2 (Guillard, 1975) sendo esta a única espécie de ambiente marinho, dentre as espécies avaliadas.

A obtenção da composição de ácidos graxos foi obtida por transesterificação direta da biomassa microalgal, segundo o método adaptado para microescala de Hartman e Lago, descrito por Antoniosi Filho (1995).

A reação de transesterificação foi realizada com 100 mg das amostras de biomassa seca das microalgas, com diferentes massas de óleo de soja refinado e com 100 mg de semente de soja previamente triturada.

Para avaliar a composição dos FAME em cada amostra foi utilizado um cromatógrafo a gás da Agilent 7890 equipado com detector FID, injetor split e coluna capilar de sílica fundida contendo fase estacionária de polietileno glicol, nas dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 um.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção das amostras de óleos de composição conhecida, tais como, soja, amendoim e crambe, pela análise de padrões de referência de FAME # 674 da NuChek® (25 mg/J24-P) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS).

3 - Resultados e Discussão

O rendimento relativo em óleo de soja para microalgas reflete o conteúdo enérgico de suas células, sendo esse um dos pontos importantes na colocação de uma espécie como sendo ou não promissora para produção de biodiesel. A correlação entre a massa de óleo de soja transesterificada e o somatório das áreas dos picos de FAMES apresentou excelente linearidade (r = 0,99902), permitindo executar a correlação proposta.

Na Tabela 1 encontram-se os valores correspondentes em massa de óleo de soja refinado obtidos pela transesterificação direta das microalgas e o rendimento relativo em g de óleo de soja /g de biomassa microalgal.

Tabela 1. Rendimentos relativos das microalgas ao óleo de soja.

Microalga	A (mg)	B (g/Kg)	C (%)
Soja triturada	13,11	131,15	100,0
Selenastrum rioni	2,41	24,10	18,4
Chaetoceros muelleri	6,37	63,70	48,6
Coelastrum reticulatum	8,84	88,45	67,4

Legenda: A - Massa correspondente a óleo de soja; B - Rendimento relativo em óleo de soja por kg de biomassa; C - Percentual relativo ao obtido para a soja via transesterificação direta.

Todas espécies apresentaram rendimentos inferiores ao obtido pela transesterificação direta da semente de soja, porém, dentre as espécies estudadas a que obteve rendimento superior a 50% foi *Coelastrum reticulatum* (67,4%).

Algumas espécies de microalgas têm capacidade de acumular quantidades significativas de lipídeos quando cultivada, por exemplo, sob condições de estresse fotoquímico, térmico e limitantes de nutrientes (PANCHA et al. 2014). Desta forma, é possível aumentar a quantidade de ácidos graxos produzidos por outras espécies usando tal estratégia de estresse, portanto, não se deve descartar as mesmas como matérias-primas graxas para a produção de biodiesel.

A avaliação da composição de ácidos graxos das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel permite estimar as características e a qualidade final do produto, como a sua massa molar, viscosidade, densidade, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de cetano entre outras, de forma a avaliar se as mesmas atenderão as exigências de normas que são regidas por órgãos competentes (DARZINS et al. 2010).

Todas as espécies de microalgas apresentaram ácidos graxos característicos de oleaginosas convencionais, sendo eles o éster metílico do ácido Palmítico (C16:0), Palmitoleico (C16:1 cis9), Esteárico (C18:0), Oleico (C18:1 cis9), Linoleico (C18:2 cis9 cis12) e Linolênico (C18:3 cis9 cis12 cis15).

Os ácidos graxos essenciais como Linoleico e Linolênico são encontrados em quantidades superiores a 4,0% em todas as espécies de microalgas da divisão Chlorophyta, exceto na microalga *Chaetoceros muelleri* única representante da divisão Bacillariophyta, destacando a microalga *Selenastrum rinoi* que apresentou os maiores teores desses dois ácidos (15,2% e 11,9% respectivamente).

A microalga *Chaetoceros muelleri* é a única que contém ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa como EPA (C20:5 cis5, cis8, cis11, cis14, cis17) e ARA (C20:4 cis5, cis8, cis11, cis14), que conferem ao biodiesel alta instabilidade oxidativa, em quantidade inferior a 4,0 %.

Ácidos graxos de cadeia longa como o Behênico (C22:0) e o Tricosanóico (C23:0), em teores elevados, conferem ao biodiesel uma alta densidade e viscosidade, porém, dentre as espécies estudas somente a microalga *Chaetoceros muelleri* apresentou em sua composição esses ácidos graxos, com teores de 0,4% e 0,5%, respectivamente.

Teores elevados de TUFA nas espécies *Selenastrum rinoi* e *Coelastrum reticulatum* (16,6% e 16,0%) e PUFA na espécie marinha *Chaetoceros muelleri* (7,3%) conferem ao biodiesel baixa estabilidade oxidativa que é um ponto crucial para o seu armazenamento (Figura 1).

Microalgas marinhas tendem a apresentar valores elevados para teores de PUFA, com a presença de ácidos graxos como o ARA, EPA e DHA (C20:6 cis5, cis8, cis11, cis14, cis17, cis20), que possuem uma grande importância para a indústria nutricional e farmacêutica (KHOZIN-GOLDBERG et al. 2011), somente a espécie *Chaetoceros muelleri* teve em sua composição 3,5% de ARA e 3,8% EPA, não sendo detectado a presença de DHA em nenhuma das espécies.

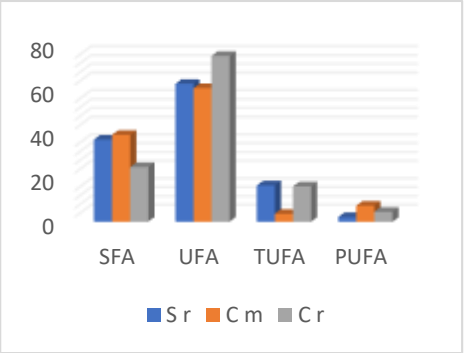


Figura 1. Teor percentual de ácidos graxos saturados (SFA), insaturados (UFA), tri-insaturados (TUFA) e poli-insaturados (PUFA) das microalgas Sr (*Selenastrum rinoi*), Cm (*Chaetoceros muelleri*) e Cr (*Coelastrum reticulatum*).

4 – Conclusões

As microalgas estudadas não apresentaram rendimento em ésteres e perfil de ácidos graxos apropriados para produção de biodiesel, porém, é sabido que rendimentos lipídicos podem ser alterados com modificações no meio de cultivo, portanto, essas espécies não devem ser descartadas para este fim. Além disso, a microalga *Chaetoceros muelleri*, apresentou ácidos graxos importantes para indústria farmacêutica como o ARA, EPA que podem ser coprodutos de agregado valor econômico na cadeia de produção do biodiesel.

5 – Agradecimentos

Embrapa, CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ANTONIOSI FILHO, N. R.; Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. **1995**. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil.

COURCHESNE, N.M.D; PARISIEN, A.; WANG, B.; LAN, C.Q. Enhancement of lipid production using biochemical, genetic and transcription factor engineering approaches. Journal of Biotechnology, v.141, p. 31-41, **2009**.

CHISTI, Y.; Biodiesel from microalgae beats bioethanol. Trends in Biotechnology, v. 26, p. 127 **2008**.

DARZINS, A.; PIENKOS, P.; EDYE, L.; Current status and potential for algal biofuels production. IEA Bioenergy task 39, p. 1, **2010**.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, EN 14214 **2008**. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines

KHOZIN-GOLDBERG, I.; ISKANDAROV, U.; COHEN, Z.; LC-PUFA from photosynthetic microalgae: occurrence, biosynthesis, and prospects in biotechnology. Appl. Microbiol. Biotechnol, v. 91, p. 906, **2011**.

PANCHA, I.; CHOKSHI, K.; BASIL, G.; GHOSH, T.; PALIWAL, C.; MAURYA, R.; MISHRA, S.; Nitrogen stress triggered biochemical and morphological changes in the microalgae Scenedesmus sp. CCNM 1077. Bioresource Technology, v. 156, p. 147, **2014**.

Identificação dos picos de FAME da microalga *Muriella decolor* por correlação do tempo de retenção relativo ao éster metílico do ácido esteárico

Dayane Cristina da Costa (UFG, dayanecristina_3@hotmail.com), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (UFG, emmanuel_dalessandro@hotmail.com), Armando Augusto Henriques Vieira (UFSCAR, ahvieira@ufscar.br) e Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com).

Palavras Chave: *FAME, biodiesel, ácidos graxos, microalgas.*

1 - Introdução

O estudo de viabilidade do uso de microalgas como fontes de lipídeos graxos para a produção de biodiesel, e até mesmo de outros produtos, passa tanto pela avaliação da quantidade de ácidos graxos disponíveis, quanto dos tipos de ácidos graxos que compõe esta fonte de lipídeos (CHEN et al. 2015; VIDYASHANKAR, 2015).

A análise de ácidos graxos em materiais lipídicos é normalmente feita pela conversão dos ácidos à ésteres metílcos de ácidos graxos, já que esses são mais voláteis e menos polares, propiciando análises mais rápidas e com picos com formato mais delgado (ANTONIOSI FILHO, 1995). Tal análise é conhecida como Análise FAME (do inglês, Fatty Acid Methyl Esters Analysis).

Para oleaginosas obtidas de espécies vegetais a identificação dos ácidos graxos normalmente é de simples execução já que tais amostras são normalmente compostas por um número limitado e bastante conhecido de ácidos graxos de tamanho de cadeia carbônica e grau de insaturação já reconhecidos como convencionais.

Entretanto, amostras complexas como extratos lipídicos obtidos de microalgas e de animais, tais como óleos peixes e leite, são de enorme diversidade e de difícil identificação, havendo a necessidade do uso de diversos recursos, dentre eles a aquisição de misturas padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos e análises via espectrometria de massas (DUARTE, 2001).

O objetivo desse trabalho foi estimar o padrão de correlação do tempo de retenção do éster metílico do ácido esteárico com todos os ésteres presentes nas microalgas para minimizar a probabilidade de identificações incorretas.

2 - Material e Métodos

A microalga *Muriella decolor* utilizadas para o desenvolvimento do trabalho foi fornecida pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos.

A composição de ácidos graxos foi obtida por transesterificação direta da biomassa microalgal, segundo o método adaptado para microescala de Hartman e Lago, descrito por Antoniosi Filho (Antoniosi Filho, 1995). A reação de transesterificação foi realizada com 100 mg da amostra de biomassa seca da microalga. Em seguida, coletou 1 mL da fase heptânica, que contém os FAME da amostra de microalga, em eppendorfs previamente pesados. As amostras foram deixadas em dessecador e observou a completa evaporação do solvente, heptano, pesando os eppendorfs até peso constante, restando somente o extrato oleoso. Logo após, realizou a pesagem dos eppendorfs e pela diferença de peso incial e final, calculou-se o rendimento de biodiesel em miligramas de ésteres por grama de biomassa microalgal pesada.

Para avaliar a composição dos FAME foi utilizado um cromatógrafo a gás da Agilent 7890 equipado com detector FID, injetor split e coluna capilar de sílica fundida contendo fase estacionária de polietileno glicol, nas dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 um.

Os FAME foram identificados a partir da tabela do tempo de retenção relativo ao esteárico. A tabela foi desenvolvida utilizando os tempos de retenção dos picos do padrão de referência, FAME # 674 da NuChek® (25 mg / J24-P), injetado em triplicata nas mesmas condições cromatográficas que as amostras de microalgas foram submetidas, neste caso, todos os tempos de retenção de cada pico do cromatograma de cada espécie de microalga foram divididos pelo tempo de retenção do Ácido Esteárico gerando constantes para cada FAME.

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as constantes do tempo de retenção relativo ao C18:0 e o desvio padrão médio de 28 ésteres metílicos de ácidos graxos.

Tabela 1. Constantes de identificação dos FAME obtidos através do tempo relativo ao éster metílico do ácido esteárico.

Éster Metílico de Ácido Graxo	Tr relativo ao C18:0	Desvio padrão
C8:0	0,322	0,045
C10:0	0,473	0,022
C11:0	0,541	0,041
C12:0	0,558	0,056
C13:0	0,644	0,041
C14:0	0,689	0,015
C14:1 c9	0,730	0,036
C15:0	0,816	0,002
C15:1 c9	0,838	0,006
C16:0	0,853	0,010
C16:1 c9	0,868	0,009
C16:2 c7,10	0,889	0,008
C17:0	0,912	0,015
C16:3 c7,10,13	0,945	0,008
C16:4 c6,9,12,14	0,965	0,004
C18:0	1,000	-

C18:1 c9	1,015	0,001
C18:1 c11	1,017	0,003
C18:2 c9,12	1,044	0,001
C18:3 c9,12,15	1,087	0,001
C18:3 c6,9,12	1,066	0,002
C19:0	1,078	0,006
C18:4 c9,12,15,18	1,109	0,004
C20:0	1,129	0,007
C20:1 c9	1,146	0,007
C20:4 c5,8,11,14	1,237	0,004
C20:5 c5,8,11,14,17	1,288	0,002
C22:0	1,301	0,010
C22:6 c4,7,10,13,16,19	1,728	0,013
C23:0	1,377	0,003
C24:0	1,512	0,007

A região que compreende a eluição de C16:2, C16:3, C16:4, C17:0 e C17:1 só pode ser identificada com precisão utilizando cromatografia gasosa de alta resolução acoplado ao detector de espectrometria de massas. Através dos espectros gerados pelo MS, pode-se diferenciar os FAME saturados, mono, di e triinsaturados e verificar se os picos estão puros, ou seja, se não ocorreu coelução nessa região. Todas as microalgas estudas obtiveram picos de ésteres puros sem nenhuma coelução.

Assim como os métodos de identificações de ácidos graxos normalmente utilizados como índice de Kovatz, que utiliza equações com o logarítimo do tempo de retenção de n-alcanos e ECL (comprimento de cadeia equivalente), que realiza o cálculo através do logarítimo to tempo de retenção dos ésteres, cujos valores são independentes da fase estacionária da coluna (ANTONIOSI FILHO E LANÇAS, 1995), o método proposto conseguiu identificar ácidos graxos que geralmente são encontrados em microalgas, como os ácidos graxos Caprílico (C8:0), Lignocérico (C24:0), Araquidônico (C20:4), EPA (C20:5) e DHA (C22:6 c4,7,10,13,16,19).

A microalga *Muriella decolor*, apresentou cromatograma complexo com ácidos graxos desde C14 ao C24. Majoritariamente constituída pelos ácidos Palmíticos e Oleico, essa espécie também apresenta ácidos graxos de alto valor econômico para indústria nutraceutica e farmacêutica como os ácidos gama linolênico e eicosapentanoico (EPA).

O rendimento em óleo da microalga *Muriella decolor* foi de 359,1 mg/g (miligramas de ésteres por grama de biomassa seca). Os picos identificados dessa microalga podem ser observado no cromatograma abaixo (Figura 1).

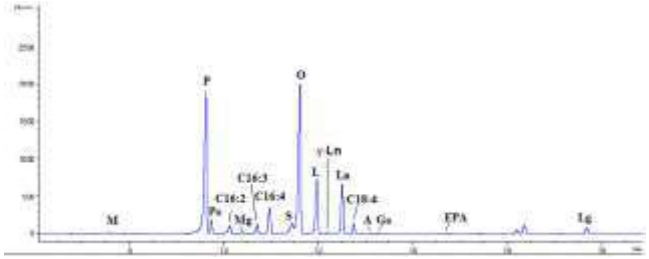


Figura 1. Cromatograma de FAME obtido por HRGC/FID da transesterificação direta da microalga *Muriella decolor*.

Devido a presença dos ácidos C16:4, C18:4 e EPA essa microalga apresenta elevador teor de PUFA, sendo superior a 2%, preconizado como máximo pela norma EN142014 para que matérias primas alternativas sejam utilizadas para produção de biodiesel.



Figura 1. Teor percentual de ácidos graxos saturados (SFA), Mono-insaturados (MFA), di-insaturados (DUFA), tri-insaturados (TUFA) e poli-insaturados (PUFA) da microalga *Muriella decolor*.

4 – Conclusões

O método e identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos das microalgas através da comparação com o tempo de retenção do ácido esteárico se mostrou eficaz ao identificar os ésteres que compreendem a região de C16:2, C16:3, C16:4 e C17:0, além da identificação dos ácidos graxos de cadeia mais longas como, o éster metílico do ácido Behênico (C22:0), Lignocérico (C24:0) e DHA (C22:6 c4,7,10,13,16,19).

A microalga *Muriella decolor*, apresentou perfil de ácidos graxos complexos, com alto teor de ácidos graxos poli-insaturados que não são desejáveis na produção de biodiesel por alterar a estabilidade oxidativa do mesmo.

5 – Agradecimentos

LAMES, UFG, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ANTONIOSI FILHO. N. R., LANÇAS, F.M.; Identificação of FAMEs using ECL Values and a Three-Dimensional Kováts Retention Index System. J. High Resol. Chromatogr. v. 18, p. 167, **1995**.

CHEN, H.; ZHOU, D.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J.; Microalgae for biofuels production: Progress and perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 47, p 427-437, **2015**.

DUARTE, G. R. M.; Estudo da composição de ácidos graxos e colesterol em óleos de peixe do Rio Araguaia. **2001**. Dissertação de mestrado. Instituto de Quimica, Universidade Federal de Goiás, Brasil.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, EN 14214 **2008**. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods.

VIDYASHANKAR, S.; VENUGOPAL, K.S.; SWARNALATHA, G. V.; KAVITHA, M. D.; CHAUHAN, V. S.; RAVI, R.; BANSAL, A. K.; SINGH, R.; PANDE, A.; RAVISHANKAR, G. A.; SARADA. R.; Caracterization of fatty acids and hydrocarbons of chlorophycean microalgae towards their use as biofuel source. Biomass and Bioenergy, v. 77, p. 75 – 91, **2015**

Chlorella minutissima como fonte de matéria prima graxa para produção de biodiesel

Dayane Cristina da Costa (UFG, dayanecristina_3@hotmail.com), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (UFG, emmanuel_dalessandro@hotmail.com), Armando Augusto Henriques Vieira (UFSCAR, ahvieira@ufscar.br) e Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com).

Palavras Chave: *Microalga, FAME, Transesterificação direta*

1 - Introdução

A necessidade de se estudar novas fontes de matérias-primas graxas para produção de biodiesel tem levado a busca por novas potenciais fontes lipídicas, tais como as microalgas. Existem várias estratégias de avaliação do potencial de microalgas para a produção de biodiesel, mas nenhuma delas correlaciona o potencial das microalgas relativamente ao de oleaginosas já consolidadas como matérias-primas graxas.

No Brasil não existem padrões de exigência referentes aos tipos de ácidos graxos que compõem o biodiesel, mas é conhecido o fato de que tal composição afeta os parâmetros de qualidade tais como viscosidade, massa específica, índice de cetano, ponto de fulgor, resíduo de carbono e, principalmente, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade oxidativa (Ramos et al. 2009).

Neste sentido, a massa específica e a viscosidade do biodiesel – que são parâmetros que influenciam no processo de queima na câmara de combustão do motor (Knothe, 2005) – estão relacionadas com a estrutura dos ésteres que o compõem, sendo que quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a massa específica e a viscosidade.

Por outro lado, quanto maior for o número de insaturações nos ácidos graxos, menor será massa específica e a viscosidade do biodiesel.

O grau de insaturação também é de grande importância na estabilidade oxidativa do biodiesel, sendo que quanto maior o número de insaturações, mais susceptível é o ácido graxo à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que causam o entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.

Visando controlar a composição de ácidos graxos no biodiesel, de forma a adequar os parâmetros de qualidade supracitados, a União Europeia, via norma EN 14214, determina que o limites para o teor de ácido linolênico é de até 12 %, e de ácidos graxos poli-insaturados com mais de 4 duplas ligações (PUFA) é de até 1 % (European Standard 14204, 2008).

O objetivo desse trabalho foi avaliar o rendimento em ésteres das microalgas *Radiococcus* sp., *Coelastrum* sp., *Monoraphidium komarkovae*, *Cladophora* sp., *Ankistrodesmus stipitatus*, *Scenedesmus* sp., *Chlorella* sp., Cianobactéria, *Desmodesmus protuberans*, *Monoraphidium arcuatum*, *Chlorella minutíssima* e verificar a qualidade do biodiesel produzido através do perfil de ácidos graxos.

2 - Material e Métodos

As microalgas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho foram fornecidas pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos.

A composição de ácidos graxos foi obtida por transesterificação direta da biomassa microalgal, segundo o método adaptado para microescala de Hartman e Lago, descrito por Antoniosi Filho (1995). A reação de transesterificação foi realizada com 100 mg da amostra de biomassa seca da microalga e da semente de soja. Depois os tubos de ensaios foram colocados em repouso para separação de fases. As fases heptânicas que contêm os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) foram coletadas e acondicionadas em frascos de 1,5 mL para amostrador automático. Tais amostras foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução. O rendimento relativo de ésteres das microalgas foi calculado em relação ao rendimento da DT da semente de soja. Devido a baixa quantidade de amostra das biomassas de microalgas, os cálculos não possuem replicatas.

Para avaliar a composição dos FAME em cada amostra foi utilizado um cromatógrafo a gás da Agilent 7890 equipado com detector FID, injetor split e coluna capilar de sílica fundida contendo fase estacionária de polietileno glicol, nas dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 um.

Os FAME foram identificados pela comparação dos tempos de retenção das amostras de óleos de composição conhecida, tais como, soja, amendoim e crambe, pela análise de padrões de referência de FAME # 674 da NuChek® (25 mg / J24-P) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS).

3 - Resultados e Discussão

O método de quantificação relativa dos ésteres mostrou que as microalgas *Chlorella minutissima*, *Monoraphidium arcuatum*, *Scenedesmus* sp., *Monoraphidium komarkovae* e *Coelastrum* sp. apresentaram teores de ésteres superiores ao da soja, considerado 100%, sendo respectivamente, 364,9 %, 150,2 %, 162,1 %, 131,7 %, 282,5 % (Figura 1). Espécies com elevados teores de ésteres são promissoras fontes de matéria prima graxa para produção de biodiesel.

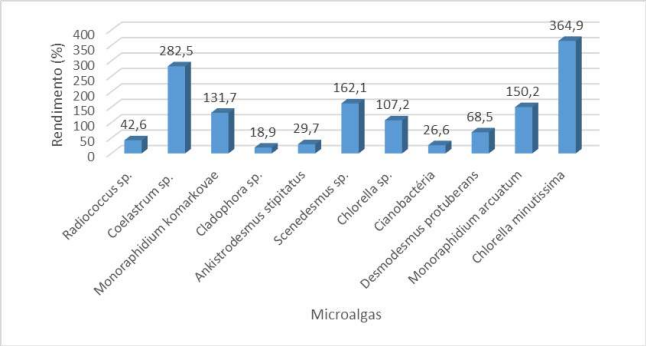


Figura 1. Rendimento relativo de ésteres das microalgas em relação a transesterificação direta da soja.

O fato de algumas cepas apresentarem baixos teores em ésteres pode ser explicado caso a colheita dessas microalgas ocorra após 19 dias de cultivo, onde geralmente ocorre a etapa final do seu crescimento partindo para fase de morte celular. A microalga *Scenedesmus ecornis*, por exemplo, passa da fase estacionaria de crescimento celular para fase de morte celular dentro de 19 a 30 dias (Soares, 2012).

Os FAME que compõem as microalgas definem a qualidade final do biodiesel produzido. Os ácidos graxos são avaliados principalmente com relação aos teores de ácidos insaturados. Apesar de não haver restrições na regulamentação nacional, a norma EN14214 estipula que o limite máximo aceitável para o teor de ácido linolênico (Ln) – correspondente ao teor de TUFA - é de 12 %; e é de 1 % o teor máximo admitido para ácidos graxos com mais de três duplas ligações (PUFA).

Ao analisar os teores de ácidos graxos das microalgas (Figura 2) que apresentaram maiores rendimentos em ésteres com relação a DT de soja, somente as microalgas *Coelastrum* sp. e *Chlorella minutíssima*, apresentaram aceitáveis teores de TUFA (6,1 %, 10,7 % respectivamente), porém somente a microalga *Chlorella minutíssima* também apresentou teor de PUFA adequado, correspondente a 0,6 %. A microalga Coelastrum sp. apresentou 1,9 % para o teor de PUFA, podendo ter esse valor reduzido com modificações no seu meio de cultivo. Portanto, por apresentar um teor de PUFA relativamente baixo, quando comparado com os teores de PUFA do restante das microalgas, essa espécie não será descartada como matéria-prima graxa para produção de biodiesel de qualidade aceitável.

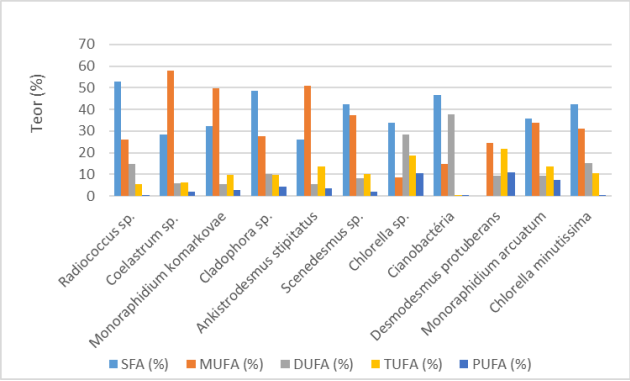


Figura 2. Teor percentual de ácidos graxos saturados (SFA), Mono-insaturados (MFA), di-insaturados (DUFA), tri-insaturados (TUFA) e poli-insaturados (PUFA) das microalgas.

4 – Conclusões

Assim, dentre as microalgas estudas como potencial fonte de matéria-prima graxa para produção de biodiesel, destaca-se a microalga *Chlorella minutíssima* que além de apresentar adequada rentabilidade na conversão do óleo em ésteres metílicos, apresenta baixos teores ácidos graxos triinsaturados e poli-insaturados assegurando sua utilização como matéria prima graxa para produção de biodiesel que atenda as normas internacionais de qualidade.

A microalga *Coelastrum* sp. possuiu perfil de ácido graxo adequado para produção de biodiesel, desde que modificações no seu meio de cultivo promovam redução no teor de PUFA.

O restante das microalgas não apresentaram rendimentos e perfil de ácidos graxos adequados para o mercado de biodiesel.

Trabalhos futuros deverão ser realizados, a fim de garantir estatisticamente as diferenças significativas entre os teores de ácidos graxos e o rendimento da transesterificação direta.

5 – Agradecimentos

LAMES, UFG, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ANTONIOSI FILHO, N. R.; Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. **1995**. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, EN 14214 **2008**. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines

KNOTHE, G.; Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1061, **2005**.

RAMOS, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Pérez, A.; Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. Bioresource Technology, v. 100, p. 262, **2009**.

SOARES, A. T.; Costa, D. C.; Silva, B. F.; Garcia, R. L.; DERNER, R. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; Comparative Analysis of the fatty acid composition of microalgae obtained by different oil extraction methods and direct biomass transesterification. BioEnergy Research, v. 7, n. 1, **2014**.

Estimativas de parâmetros genéticos em macaúba via modelos mistos REML/BLUP

Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Leonardo de Souza Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Júlio César Marana (Embrapa Agroenergia julio.marana@embrapa.br), Laíse Teixeira da Costa (Embrapa Agroenergia, laise.costa@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata*, *biodiesel, melhoramento genético*.

1 - Introdução

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira amplamente distribuída em território nacional, essencialmente em áreas do Cerrado. É apontada como uma das maiores fontes alternativa potencial na capacidade de produção de óleo, cerca 1.500 a 5.000 kg ha^{-1} (BRITO et al., 2016 e TEIXEIRA, 2005).

A produção de biocombustíveis provenientes de fontes naturais e renováveis como os vegetais, torna-se possível, por ser eficiente na diminuição de poluentes de gás carbônico em até 78%, tendo em vista a sua reabsorção pelas plantas (NOBRE et al., 2015). Diante dos incentivos e necessidades inerentes à produção sustentável e segurança alimentar, tem-se investido em fontes de energia limpa.

Diante do exposto, estabelecimentos de programas de melhoramento genético com essa espécie é necessário para assegurar a sustentabilidade do sistema de produção, buscando aumentar a rentabilidade em termos de produção, e a preservação dos recursos naturais (MANFIO et al., 2012). Assim, a estimação de parâmetros genéticos é de suma importância para conhecer a estrutura populacional, a a variabilidade genética. Além disso, a seleção genética de indivíduos são fundamentais nas várias etapas do programa de melhoramento genético (MANFIO et al., 2012).

Vale ressaltar que o procedimento indicado é o REML/BLUP e tem sido empregado em diversas espécies perenes com sucesso. Este método possui vantagens na estimação simultânea de parâmetros genéticos e predição de valores genéticos. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi estimar parâmetros genéticos de macaúba via modelos mistos REML/BLUP.

2 - Material e Métodos

O experimento foi implantado em março de 2011 na área experimental da Embrapa Cerrados (Planaltina, DF, 15°35'30" S e 47°42'30"W, 1.007m). De acordo com a classificação de Köppen (1948), o clima que predomina na região é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw), ou seja, caracteriza-se por apresentar longo período de estiagem e concentração de chuvas durante o verão.

Avaliaram-se 15 famílias de meios-irmãos de macaúba em delineamento experimental blocos ao acaso, com cinco repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 5 x 5 m. Os caracteres avaliados foram altura de plantas (AP, m), diâmetro de caule (DC, cm) projeção da copa na linha (PCL, m), projeção da copa na entrelinha (PCEL, m), e produção de grãos (PROD, g planta-1), as avalições correspondem ao ano de 2015.

As análises genético-estatísticas foram realizadas o auxílio do software Selegen REML/BLUP (Resende, 2007), onde o REML (máxima verossimilhança restrita) permitiu estimar os parâmetros genéticos e BLUP (melhor predição linear não viesado) permitiu predizer os valores genéticos aditivos e genotípicos. Considerou-se o seguinte modelo: $y = Xr + Za + Wp + e$, em que em que y é o vetor de dados, r é o vetor dos efeitos de repetição (assumidos como fixos) somados à média geral, a é o vetor dos efeitos genéticos aditivos individuais (aleatórios), p é o vetor dos efeitos de parcelas (aleatórios), e é o vetor de erros ou resíduos (aleatórios). As letras maiúsculas representam as matrizes de incidência para os referidos efeitos.

3 - Resultados e Discussão

Observou-se que predominância de variância genética aditiva, ou seja, existe variância genética entre as progênies e que pode praticar seleção. O coeficiente de herdabilidade variou de 61% para projeção da copa na entrelinha a 89% para altura de plantas (Tabela 1), indicando que essas características apresentam média a alta magnitude, demonstrando bom controle genético na expressão do caráter, o que pode ser comprovado pela acurácia de alta magnitude para todas as variáveis estudadas. Os coeficientes de variação genéticos variaram de 4,9 a 15,4%, para projeção da copa na entrelinha e altura de plantas, respectivamente. (Tabela 1).

Para a característica altura de planta o coeficiente de variação relativo indicou o valor de 1,31 ou seja alta porcentagem de variação genética.

Tabela 1. Estimativas dos componentes de variância e parâmetros genéticos de genótipos de macaúba.

Parâmetros genéticos	ALT	DC	PCL	PCEL
Va	2,26	52,20	0,23	0,22
Vparc	0,06	3,39	0,04	0,10
Vf	1,44	79,58	0,49	0,40
c2parc	0,04	0,04	0,09	0,24
h^2mp	0,89	0,73	0,62	0,61
Acprog	0,95	0,85	0,79	0,78
h^2ad	2,07	0,62	0,44	0,68
CV_{gi}%	30,85	16,58	9,99	9,81
CV_{gp}%	15,42	8,29	4,99	4,90
CV_e%	11,82	11,35	8,71	8,79
CV_r	1,31	0,73	0,57	0,56
Média	4,87	43,57	4,77	4,80

Na seleção dos genótipos os cinco melhores foram CPAC-07, RP003, RP004, ACESSO 280 e ACESSO 283. Ressalta-se que os ACESSO 280 e ACESSO 283 apresentaram destaque para três variáveis dentre as quatro avaliadas; diâmetro de caule, projeção da copa na linha e projeção da copa na entrelinha (Tabela 2).

Tabela 2. Seleção dos genótipos superiores de genótipos de macaúba, Planaltina-DF, 2015.

Genótipo	ALT		Genótipo	DC	
	Ganho	Nova média		Ganho	Nova média
CPAC-03	3,11	7,98	CPAC-08	7,48	51,05
CPAC-07	2,49	7,37	ACESSO 283	6,63	50,19
CPAC-02	2,16	7,04	EPAMIG 2	6,25	49,81
CPAC-01	1,94	6,82	ACESSO 280	6,01	49,57
CPAC-06	1,78	6,65	CPAC-07	5,84	49,41
Genótipo	PCL		Genótipo	PCEL	
	Ganho	Nova média		Ganho	Nova média
RP004	0,47	5,24	ACESSO 280	0,52	5,32
ACESSO 280	0,43	5,20	RP003	0,45	5,25
ACESSO 283	0,39	5,16	ACESSO 283	0,41	5,21
CPAC-05	0,36	5,13	RP004	0,39	5,18
RP003	0,34	5,11	EPAMIG 1	0,37	5,17

Os ganhos com a seleção de genótipos foram de 3,11 para altura, 7,48 para diâmetro do caule, 0,47 para projeção da copa na linha e 0,52 para projeção da copa na entrelinha (Tabela 2).

4 – Conclusões

Houve variabilidade genética entre as progênies de macaúba paras as características de altura, diâmetro de caule, projeção da copa na linha e projeção da copa na entrelinha.

Houve predominância dos efeitos genéticos de aditivos na expressão das variáveis.

As características avaliadas apresentam coeficientes de herdabilidade de alta magnitude, mostrando o controle genético e a possibilidade de ganho para o melhoramento genético dessa espécie.

Os genótipos "ACESSO 280" e "ACESSO 283" apresentaram desempenho favorável para a maioria das variáveis avaliadas.

5 – Agradecimentos

Embrapa, CNPq, Capes, UnB e Finep.

6 - Bibliografia

BRITO, A., FERREIRA, I. D. S., COSTA, A. D. S., VALIM, H. D. M., CONCEIÇÃO, L. D., BRAGA, M., & JUNQUEIRA, N. Parâmetros genéticos em caracteres morfológicos de acessos do banco ativo de germoplasma de macaúba da Embrapa por meio de modelos mistos. In Embrapa Cerrados-Resumo em anais de congresso (ALICE). In: *SIMPÓSIO MELHORAMENTO DE PLANTAS, 2016, Brasília, DF*. Variabilidade genética, ferramentas e mercado: anais. Brasília, DF: Sociedade Brasileira de Melhoramento de Plantas, **2016**.

KÖPEN, W. *Climatologia. Buenos Aires*: Gráfica Panamericana, **1948**.

MANFIO, C. E., MOTOIKE, S. Y., DE RESENDE, M. D. V., DOS SANTOS, C. E. M., & SATO, A. Y. Avaliação de progênies de macaúba na fase juvenil e estimativas de parâmetros genéticos e diversidade genética. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v. 32, n. 69, p. 63–68, **2012**.

NOBRE, D. A. C., TROGELLO, E., BORGHETTI, R. A., DE SOUZA DAVID, S., & MÁRCIA, A. Macaúba: Palmeira De Extração Sustentável Para Biocombustível. *Colloquium Agrariae*, v. 10, n. 2, p. 92–105, **2015**.

RESENDE, M. D. V. *SELEGEN-REML/BLUP: Sistema estatístico de seleção genética computadorizada via modelos lineares mistos*. Colombo: Embrapa Florestas, **2007**. 359p.

TEIXEIRA, L.C. Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel. *Revista Informe Agropecuário*, v.26, n.229. p.18- 27, **2005**.

Potencial para produção de biodiesel de algas verdes da ordem *Chlorellales* cultivadas em meio de baixo custo Blue Green Nitrogen Mix (BGNIM)

Dágon Manoel Ribeiro (UnB/Embrapa Agroenergia. dagonribeiro@hotmail.com), Lorena Costa Garcia (Embrapa Agroenergia. lorena.garcia@embrapa.br), Letícia Jungmann Cançado (Embrapa Agroenergia. leticia.jungmann@embrapa.br), Thomas Christopher Rhys Williams (UnB. tcrwilliams@unb.br), Luiz Fernando Roncaratti (UnB. roncaratti@fis.unb.br), Bruno dos Santos Alves Figueiredo Brasil (Embrapa. bruno.brasil@embrapa.br).

Palavras Chave: *microalgas*

1 - Introdução

A geração de biomassa é uma ação chave para prover a segurança alimentar e energética de um país, devido ao aumento dos riscos associados às mudanças climáticas, aos conflitos geopolíticos e a dependência de combustíveis fosseis. Neste contexto, as microalgas se destacam dentre as diferentes opções de biomassas devido a suas características biológicas e seu grande potencial em aplicações biotecnológicas (Deprá et al., 2018). Além disso, possuem grandes possibilidades de inserção na bioeconomia, e pontualmente no setor bioenergético contribuir como insumo nas lavouras, na produção de óleos, e proteínas e na redução das emissões de gases de efeito estufa (GHG) (Turon, 2013; Pires, 2017; Ribeiro et al., 2019). Moody e colaboradores (2014) estimaram que a utilização de 16% das terras não aráveis do Brasil para a produção de microalgas possibilitaria suprir 30% dos combustíveis utilizados em transporte no país.

Desde os primeiros trabalhos publicados sobre a produção de microalgas, os resultados do relatório final do Departamento de Energia dos Estados Unidos da América mostram a microalga *Chlorella* da ordem *Chlorellales*, como a mais indicada para produção de biocombustíveis e bioprodutos em larga escala (Burlew, 1953; NAABB, 2014). Em razão desse potencial, o Brasil por sua imensa biodiversidade tem grande oportunidade de bioprospectar micro-organismos para aplicações industriais, e estudos de produtividade de biomassa e a caracterização dos óleos das microalgas isoladas e identificadas em diferentes regiões do país. Essa bioprospecção é uma ação direta para possibilitar a promoção da inovação que gera desenvolvimento de uma indústria alinhada com os objetivos sustentáveis propostos pela ONU (General Assembly of the United Nations, 2015; Hadi et al., 2016; Zhang et al., 2019).

O objetivo desse trabalho foi quantificar a produtividade de biomassa de quatro algas verdes da ordem *Chlorellales* isoladas em diferentes regiões do Brasil, e cultivadas em sistema com e sem aeração, bem como caracterizar seus conteúdos em ácidos graxos e estimar seus potenciais para a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Neste experimento, foram avaliadas quatro algas verdes da ordem *Chlorellales* isoladas de diferentes regiões do Brasil identificadas por Hadi et al., (2016), mantidas na Coleção de Microrganismos e Microalgas para Agroenergia e Biorrefinarias da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (Brasília-DF) de acordo com o protocolo descrito por Fernandes et al., (2019). As microalgas selecionadas foram, *Chlorella* sp. MAT- 2008ª - LBA#29 (isolada na região da Mata Atlântica), *Micractinium* sp. CCAP 211/92 - LBA#32, (isolada na região da Amazônia), *Chlorella sorokiniana* KU207 LBA#39 (isolado na região do Cerrado) e *Chlorella* sp. KMMCC 1468 – LBA#50 (isolado na região do Pantanal).

Os cultivos foram realizados em sistema com aeração e sem aeração. No sistema com aeração (CA), as microalgas foram cultivadas em frascos erlenmeyer de 500 mL com volume de trabalho de 350 ml, mantidos sob aeração externa constante, com fluxo de 6 L/h.No sistema sem aeração (SA), as microalgas foram cultivadas em erlenmeyer de 250 mL com volume de trabalho de 150 mL mantidos em agitador orbital rotativo a 150 rpm. Ambos os sistemas foram mantidos durante 30 dias sob fotoperíodo de 12h / 12h com 40 lux e temperatura constante a 25 ± 0,5°C.

O meio utilizado foi "Blue Green Nitrogen Mix", meio de baixo custo desenvolvido por pesquisadores da EMBRAPA, composto por 510 mg/L de Ureia, 35 mg/L de Fosfato Monoamônico, 75 mg/L de Sulfato de Magnésio Hepta-hidratado, 40 mg/L de Nitrato de Cálcio e 100 mg/L de mix de micronutrientes (REXOLIN, YaraTera). A composição elementar é semelhante ao tradicional meio BG11, de maior custo, por ser feito com produtos com pureza analítica.

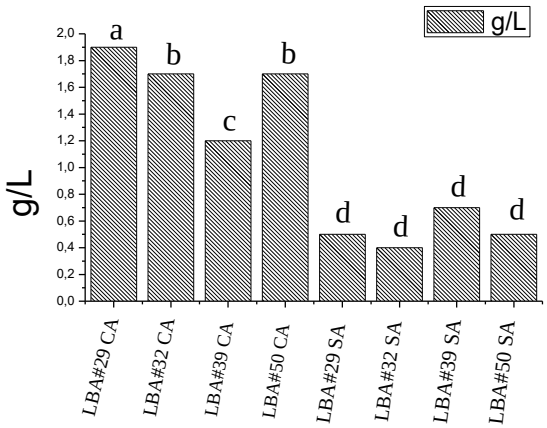
Ao final do cultivo a biomassa final foi coletada e utilizada para os cálculos de produtividade. As análises de determinação do perfil de ácidos graxos da biomassa de cada tratamento foram feitas seguindo o protocolo prescrito pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NREL) (Van Wychen et al., 2013).

Os dados da biomassa e dos ácidos graxos produzidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com 5% de probabilidade, seguida de teste de Tukey, utilizando o software Action Stat v. 3.5.

3 - Resultados e Discussão

Após 30 dias de cultivo, observou-se que a microalga *Chlorella* sp. MAT- 2008ª - LBA#29 cultivada no sistema com aeração constante, atingiu 1,9 g/L com base no peso seco (Figura 1), seguida pela LBA#32 e LBA#50, ambas com 1,7 g/L e a LBA#39 produziu 1,2 g/L. No sistema sem aeração constante, foi observado menor acúmulo de biomassa entre as espécies testadas, com variação de produção de biomassa seca entre 0,4 g/L a 0,7 g/L que não apresentou diferença significativa.

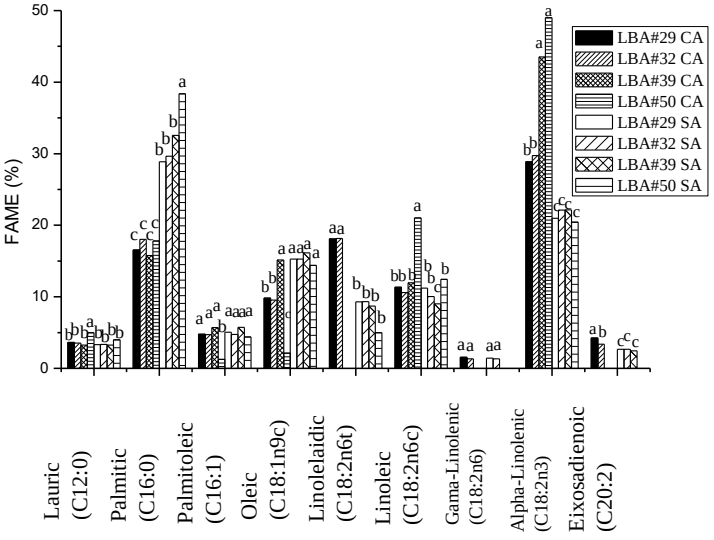
Figura 1. Biomassa final acumulada pelas microalgas cultivadas no meio BGNIM nos sistema com aeração (CA) e o sistema sem aeração (AS).



Independente da concentração de CO_2 no ar ser de 0,04%, os resultados mostram que a aeração constante do meio de crescimento é suficiente para aumentar a produtividade de biomassa destas microalgas, neste caso em cerca de 4 vezes.

A diferença dos sistemas com e sem aeração influenciaram no perfil de ácidos graxos das microalgas testadas (Figura 2). No sistema com aeração (CA) as microalgas LBA#39 e LBA#50 obtiveram diferença significativa no acumulo do ácido graxo Alpha-Linolenico, seguido pelas microalgas LBA#29 e LBA#32, as microalgas quando cultivadas no sistema sem aeração obtiveram menor fração nesse ácido poli-insaturado. Por outro lado, observou-se que no sistema sem aeração (SA) a maior fração identificada foi do ácido palmítico, tendo a LBA#50 como a microalga que atingiu a maior fração desse ácido graxo.

Figura 2. Perfil de ácidos Graxos (FAME) acumulados pelas microalgas cultivadas no meio BGNIM nos sistema com aeração (CA) e o sistema sem aeração (AS).



Usando-se os dados de produtividade da biomassa algal e seus perfis de ácidos graxos, foi estimada por extrapolação a produtividade anual de biomassa e de biodiesel, seguindo as orientações de Cabanelas et al., (2013), considerando-se produtividade de biomassa em cultivo de 200 $m^3.d^{-1}$ com 240 dias úteis por ano e a produção de biodiesel com base na taxa de conversão de 1 kg de ácido graxo para 1 kg de biodiesel. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Produtividade de biomassa, de ácidos graxos e de litros de biodiesel das diferentes microalgas cultivadas em meio BGNIM.

Microalgas	Produtividade (mg/L/d)	Produtividade t/ha/ano[a]	FAME %	FAME t/ha/ano[a]	Biodiesel L/ha/ano[b]
LBA 29 A	63,33	3,04	10,18 ab	0,309	309,47
LBA 32 A	56,66	2,72	10,84 a	0,295	294,84
LBA 39 A	40	1,92	10,75 a	0,206	206,4
LBA 50 A	56,66	2,72	8,55 abc	0,232	232,56
LBA 29 S	16,66	0,8	7,35 bc	0,059	58,8
LBA 32 S	13,33	0,64	7,71 bc	0,050	49,34
LBA 39 S	23,33	1,12	7,15 cd	0,080	80,08
LBA 50 S	16,66	0,8	4,28 d	0,034	34,24

[a]Estimativa da produção anual considerando 200 $m^3.d^{-1}$ com 240 dias de funcionamento por ano (Cabanelas et al., 2013),
[b]Estimativa com base na taxa de conversão de 1 kg de ácido graxo em 1 kg de biodiesel (Cabanelas et al., 2013).

A maior quantidade de ácidos graxos foi identificada nas culturas com aeração constante, e entre as microalgas testadas os melhores resultados foram encontrados na *Chlorellas* LBA 29, 32 e 39, com em média de 10% (p/p) de ácidos graxos acumulados. É possível observar que a aeração também é um fator que influencia diretamente no acúmulo de ácidos graxos, e que existe diferença na produtividade da fração lipídica nas diferentes *Chlorellas* testadas.

A produção de biodiesel a partir de biomassa algal oferecem oportunidades de: (i) diversificar as fontes de substratos para a produção de biocombustível; (ii) desenvolver a substituição a longo prazo de combustíveis fósseis; (iii) reduzir a emissão de gases de efeito estufa; e (iv) integrar indústrias já existentes (Brasil et al., 2017; Odjadjare et al., 2017).

4 – Conclusões

Em conclusão, com base nas medições da produção de biomassa e acúmulo de ácidos graxos, a microalga *Chlorella* sp. MAT- 2008ª - LBA#29, cultivada no sistema com aeração (CA), em meio de fertilização BGNIM mostrou ser a microalga mais promissora para a produção de biodiesel, pois obteve a maior produtividade de biomassa e ácidos graxos, e com uma estimativa de produção de mais 300 litros de Biodiesel por ha/ano.

5 – Agradecimentos

Universidade Brasília, Embrapa Agroenergia, CNPq, Capes, FAPDF e Finep

6 - Bibliografia

Brasil BSAF, Silva FCP, Siqueira FG (2017) Microalgae biorefineries: The Brazilian scenario in perspective. N Biotechnol **39**: 90–98

Burlew JS (1953) Current status of the large-scale culture of algae.

Cabanelas ITD, Arbib Z, Chinalia FA, Souza CO, Perales JA, Almeida PF, Druzian JI, Nascimento IA (2013) From waste to energy: Microalgae production in wastewater and glycerol. Appl Energy **109**: 283–290

Deprá MC, dos Santos AM, Severo IA, Santos AB, Zepka LQ, Jacob-Lopes E (2018) Microalgal Biorefineries for Bioenergy Production: Can We Move from Concept to Industrial Reality? Bioenergy Res **11**: 727–747

Fernandes MS, Calsing LCG, Nascimento RC, Santana H, Morais PB, de Capdeville G, Brasil BSAF (2019) Customized cryopreservation protocols for chlorophytes based on cell morphology. Algal Res **38**: 101402

General Assembly of the United Nations (2015) Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015. **16301**: 1–35

Hadi SIIA, Santana H, Brunale PPM, Gomes TG, Oliveira MD, Matthiensen A, Oliveira MEC, Silva FCP, Brasil BSAF (2016) DNA barcoding green microalgae isolated from neotropical inland waters. PLoS One **11**: 1–18

Moody JW, McGinty CM, Quinn JC (2014) Global evaluation of biofuel potential from microalgae. Proc Natl Acad Sci **111**: 8691–8696

NAABB (2014) National Alliance for Advanced Biofuels and Bio-products (NAABB) Synopsis. United States Dep Energy; Off Energy Effic Renew Energy; Natl Alliance Adv Biofuels Bio-products 150

Odjadjare EC, Mutanda T, Olaniran AO (2017) Potential biotechnological application of microalgae: a critical review. Crit Rev Biotechnol **37**: 37–52

Pires JCM (2017) COP21: The algae opportunity? Renew Sustain Energy Rev **79**: 867–877

Ribeiro DM, Zanetti GT, Heloisa M, Julião M, Masetto TE, Mary J, Neves L, Fonseca GG (2019) Effect of different culture media on growth of Chlorella sorokiniana and the influence of microalgal effluents on the germination of lettuce seeds. J Appl Biol Biotechnol **7**: 6–10

Turon X (2013) Algae Oil , a Valuable Source of Long Chain Polyunsaturated Fatty Acids. **1**: 11–14

Van Wychen S, Ramirez K, Laurens LM (2013) Determination of Total Lipids as Fatty Acid Methyl Esters (FAME) by in situ Transesterification. Contract **303**: 275–3000

Zhang L, Wang N, Yang M, Ding K, Wang YZ, Huo D, Hou C (2019) Lipid accumulation and biodiesel quality of Chlorella pyrenoidosa under oxidative stress induced by nutrient regimes. Renew Energy **143**: 1782–1790

Utilização da borra de café como matéria-prima para resíduos da produção de biodiesel

Wesley Marcondes de Jesus (Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis Bolsista, Campus Matão, wesleycj@hotmail.com). Claudia R. C. S. Tininis (Doutora em Química pela UNESP, Campus Araraquara sgorlonif@ifsp.edu.br) Aristeu Gomes Tininis (Doutor em Química pela UNESP, Campus Araraquara, aristeu@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: Resíduo, Biodiesel, Ultrassom, Análise multivariada, Quimometria.

1 - Introdução

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores de café no mundo e durante o processamento dessa matéria-prima na indústria, são gerados resíduos dentre os quais atenta-se para a borra de café, que é gerada em larga escala. A borra de café possui potencial para extração de material graxo rico em lipídios, pois a variedade arábica contém de 12 a 18% de óleo e a variedade robusta de 9 a 14%; as duas principais variedades comercializadas no Brasil (FONSECA; GUTIERREZ, 1971).

A maior parte deste óleo é constituída por ácido palmítico e linoleico, aproximadamente 34% e 40% respectivamente (TODA, 2016). Esse óleo pode ser usado na sintetização de biodiesel, reaproveitando um resíduo agroindustrial com potencial poluidor.

Uma vez que a extração representa uma etapa estratégica na produção de biodiesel a partir de resíduos, a proposta de extração por ultrassom surge como uma alternativa a métodos convencionais, pois se mostra ambientalmente mais favorável, apresentando menor tempo de extração e menor gasto energético, (ZANELA; DONADUZZI, 2015) além de alta reprodutibilidade, rapidez, facilidade do processo e redução da quantidade de solvente (SILVA *et al.*, 2009).

O objetivo desse trabalho foi objetivo realizar a extração do óleo da borra do café utilizando extração a ultrassom e realizar a caracterização desse óleo.

2 - Material e Métodos

A borra de café foi arrecada em estabelecimentos comercias da região que não utilizam açúcar em seu preparo, as coletas foram realizadas durante 6 semanas. A secagem do material coletado foi realizada em estufa a 60 ºC, a fim de obter teor de umidade inferior a 1%. Para realizar as extrações foi utilizado um banho ultrassônico de 2,8 litros (Marca: Ultraclenear – modelo 1400A), balança (Marca: KNWAAGEN, capacidade máxima de 2.200g). O solvente utilizado foi recuperando utilizando um evaporador rotativo (Marca: Fisatom) e bomba de vácuo (Marca: Prismatec).

Foi montado uma estrutura utilizando dois balões de fundo chato com boca esmerilhada, de 250ml, duas colunas de condensação de 30 cm e um banho termostático. Utilizando o conceito de otimização de experimento foi realizado um planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} para chegar a melhor condição de extração, trabalhando com variáveis independentes: temperatura 40-60°C, razão de solvente/borra de café 01/10 – 1/20, tempo 120-180min e tipo de solvente Etanol-Hexano, em nível baixo e alto, Os solventes utilizados foram o etanol, uma opção menos agressiva ao meio ambiente e o n-hexano.

Foi pesada aproximadamente 10 g de amostra para cada extração, mantendo as condições estabelecidas no planejamento. Tabela 1. Após a extração a mistura foi separada em um funil de *Büchner* sob vácuo e o solvente foi recuperado em evaporador rotativo, o óleo foi levado a estufa a 100 ºC para evaporar resíduos do solvente.

Tabela 1. Planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} com as condições para extração da borra de café.

exp.	Temp.	[solv.]	tempo extração	solvente
1	40(-)	01/ 10(-)	60min(-)	Etanol (-)
2	60(+)	01/ 10(-)	60min(-)	hexano (+)
3	40(-)	120min(+)	60min(-)	hexano (+)
4	60(+)	120min(+)	60min(-)	Etanol (-)
5	40(-)	01/ 10(-)	120min(+)	hexano (+)
6	60(+)	01/ 10(-)	120min(+)	Etanol (-)
7	40(-)	120min(+)	120min(+)	Etanol (-)
8	60(+)	120min(+)	120min(+)	hexano (+)

Para quantificar o rendimento da extração submeteu-se os balões contendo óleo e solvente a rotaevaporador acoplado a bomba de vácuo Prismatec® e Banho Ultratermostático até a evaporação máxima de solvente. Após tal procedimento submeteu-se os balões a estufa durante 48 h à 70 ºC para assegurar ausência de solvente na amostra. Posteriormente as amostras foram colocadas em dessecador com sílica gel até atingir temperatura ambiente, onde em sequência pesou-se os balões com as amostras e quantificou o rendimento da extração.

Em sequência foram realizadas análises físico-químicas do óleo seguindo procedimentos da AOCS (American Oil Chemists' Society), sendo estas: teor de ácidos graxos livres (Ca 5a – 40, 21990); índice de iodo (Cd 1-25, 1990); índice de refração (Cs 7-25, 1993); índice de saponificação (Cd 3-25, 1993); índice de peróxidos (Cd 8-53, 2003); matéria insaponificável (Ca6b – 53, 2003). Realizou-se também análise do perfil composicional em ácidos graxos pela ISO 12966-2 (International Organization of Standarlization).

3 - Resultados e Discussão

O método de extração foi satisfatório para obtenção de óleo da borra de café, tendo rendimento de extração aproximado de 20% para etanol e 17% para hexano, Tabela 2, podendo ainda ser otimizado, resultado semelhante ao encontrado na literatura de 12 – 18% (FONSECA; GUTIERREZ, 1971). Porém a extração com etanol forma uma goma que superestima os resultados. É

suposto que são compostos com polaridade média que são arrastados pelo etanol durante a extração.

Tabela 2. Rendimento da Extração com ultrassom utilizando os solventes etanol e hexano.

	Rendimento (%)		
	Etanol		Hexano
1	10,5	2	15,36
4	18,65	3	16,2
6	15,04	5	13,93
7	20,04	8	16,99

Os resultados das análises Físico-Químicas podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Análises Físico-Químicas do óleo da borra de café de acordo com o método AOCS teor de ácidos graxos livres; índice de; índice de refração; índice de saponificação; índice de peróxidos; matéria insaponificável.

Índice de acidez	6,82 mg KOH/g
Índice de peróxidos	173,123
Matéria insaponificável	14,87%
Densidade relativa	0,5665 g/cm³
Índice de refração	1,4685
Índice de saponificação	50,22 mg KOH/g
Índice de Iodo	166,118g KOH/g
Umidade	4104,7 ppm

Os resultados das análises do perfil composicional em ácidos graxos podem ser observados na tabela 5 e na Figura 1.

Tabela 4. Perfil Composicional em ácidos graxos do óleo da borra de café obtido por extração em ultrassom de acordo com a ISO 12966-2.

Ácido graxo identificado	Tempo de retenção (min)	Área do composto	Concentração do ácido graxo (%)
C16:0	38.210	2636149,7	34,57
C18:0	42.526	607760,7	7,97
C18:1n9C	43.784	605848,3	7,94
C18:2n6C	45.778	3347129,4	43,89
C20:0	46.506	231191,5	3,03
C20:1	47.756	17454,8	0,23
C18:3n3	47.968	86116,5	1,13
C21:0	48.470	6134,0	0,08
C22:0	50.199	60307,5	0,79
C20:4n6	51.984	7816,5	0,10
C24:0	53.733	19918,5	0,26

A partir destes resultados observou-se que o óleo obtido possui elevada acidez, fato que é comprovado pelo alto teor de ácido linoleico em sua composição, sendo necessário atentar para a formação de sabões durante a transesterificação, ou a utilização de uma rota alternativa, a como transesterificação em duas etapas ou esterificação.

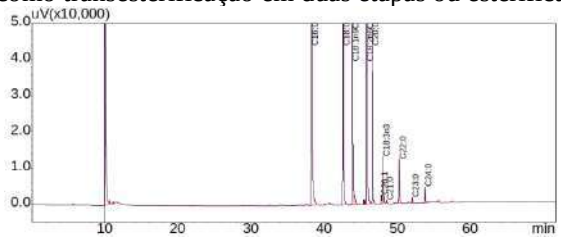


Figura 1. Cromatograma do perfil Composicional em ácidos graxos do óleo da borra de café obtido por extração em ultrassom

4 – Conclusões

O maior rendimento extrativo obtido com o solvente etanol pode estar relacionando a extração de outros compostos com polaridade semelhante à do etanol.

Em relação à disponibilidade da borra de café no Brasil verifica-se grande potencialidade de utilização, pois se para a cidade de Matão com cerca de 82 mil habitantes há significativa disponibilidade, em metrópoles a disponibilidade ocorre em larga escala. Porém, indica-se examinar fatores como logística e viabilidade de extração de óleo e posterior produção de biodiesel em escala industrial para atestar sua viabilidade.

Com tudo conclui-se que a extração por meio de banho ultrassônico é possível. As análises físico-químicas mostram que o óleo, apesar de possuir elevada acidez e umidade, tem potencial para ser utilizado em forma de *blend*, já que essa característica pode ser corrigidas e diluídas. Para uma matéria prima com essas características, opções alternativas como a esterificação ou a hidroesterificação são mais recomendadas, por ser possível trabalhar com óleo em avançado estado de degradação sem grandes perdas de rendimento.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao Campus Matão do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, MEC e MCTIC pelo fomento ao projeto.

6 - Bibliografia

ADANS, M.R.; DOUGAN, J. Waste Products In: CLARKE, R.J. & MACRAE, R. Coffee: Technology, Elsevier Applied Science, London, 1985. v.2, p. 282-291.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário Estatístico 2017.

FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E. Estudo do teor e composição do óleo de algumas variedades de café (Coffea arabica L.). *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, v. 28, p. 313–322, 1971.

SILVA, M. O. *et al.* Estudo do processo de extração do óleo de moringa oleifera lam utilizando ultrassom. p. 1–8, 2009.

TODA, T. A. Minimização de Resíduos do Processamento do Café Solúvel através do Reaproveitamento da Borra para Extração de Óleo utilizando Solvente Renovável. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, 2016.

ZANELA, E.; DONADUZZI, R. *Obtenção de ésteres metílicos a partir da borra de café*. 2015. 1-40 f. 2015.

Respostas fisiológicas de acessos de pinhão manso em duas condições de cultivo

Geovane Souza Gudin (Mestrando/PPGBV/UFES, geovanes805@gmail.com), Thaís Araujo dos Santos (Doutoranda/PPGBV/UFES, thaisarsant@gmail.com), Leonardo Faria Silva (Doutorando/PPGBV/UFES, fariasilva.leonardo@gmail.com), Romário Oliveira Silva Jr. (Mestrando/PPGBV/UFES, romario.bio@live.com), Ramon Negrão Santos Jr. (Doutorando/PPGBV/UFES, ramonnegrao@outlook.com), Diolina Moura Silva (Profa. Titular UFES, diolina.silva@ufes.br), Mariela Mattos da Silva (Pós-Doutoranda/PPGBV/UFES, marielamtts@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *condições edafoclimáticas, plasticidade, combustível.*

1 - Introdução

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma Euforbiácea, com grande potencial na produção de biocombustíveis, pois suas sementes produzem óleo com pequenas variações de acidez, boa viscosidade e melhor estabilidade à oxidação do que o óleo de soja e o de dendê. Somados a isso, devido a sua capacidade de aclimatação a condições seca, a cultura apresenta altos rendimentos comparada a outras oleaginosas, devido ao alto teor de óleo em suas sementes (30 a 40%), produzindo até 1500 kg/ha de óleo (Arruda, 2004; Laviola, 2015; Laviola, 2017; Drumond, 2010).

A torta, coproduto da extração do óleo, constitui excelente adubo orgânico e apresenta potencial para o uso em ração animal (46-63% proteína) (Honorato, 2017). No entanto, a presença de fatores tóxicos, alergênico e antinutricionais limita sua incorporação em dietas animais (Mendonça, 2009), estimulando a identificação e melhoramento por genótipos não tóxicos (Arruda, 2004; Laviola, 2015; Laviola, 2017).Embora seja conhecido por sua rusticidade e capacidade de se adaptar a variações climáticas locais, o entendimento do comportamento do pinhão-manso as exigências adaptativas a futuros cenários climáticos torna-se crucial a fim de fornecer subsídios para o entendimento de fatores determinantes no desempenho produtivo da cultura, como eficiência do uso da água e nutrientes, a fotossíntese, o crescimento da copa, a floração e frutificação e sua interação com fatores climáticos.

Uma vez que a produtividade da planta está diretamente relacionada à capacidade de fixação de carbono, fato que torna o estudo das alterações fotossintéticas um elemento significativo na busca de maior produtividade para as espécies. Visto que o Núcleo de Estudos da Fotossíntese da UFES possui um banco de germoplasma de *Jatropha curcas* L., contendo acessos de diversas regiões do Brasil e do mundo esse trabalho se propôs a avaliar a eficiência do uso da água de seis acessos sob duas condições de cultivo, usando parâmetros das trocas gasosas como indicadores.

2 - Material e Métodos

Estacas de seis acessos de *Jatropha curcas* L. (NEF05, NEF07, NEF12, NEF13, NEF14, NEF16) foram plantadas em vasos plásticos de 12 L contendo uma mistura de solo e areia (2:1) com 1 planta por vaso em 10 repetições (cada planta foi considerada uma unidade experimental). Todas as plantas foram regadas duas vezes ao dia (às 07h00min e às 18h00min), com 400mL de água, a fim de manter o solo na sua capacidade de campo. Durante os primeiros dois meses de plantio, o solo foi fertilizado com 50mL de uma solução nutritiva (Hoagland e Arnon, 1950), ½ força, a cada 15 dias. As plantas foram mantidas na área experimental da Universidade do Espírito Santo (UFES, Vitória, ES / Brasil; 20 ° 16 'S, 40 ° 18' W). Após cinco meses, um grupo de 10 plantas de cada acesso foi mantido a pleno sol (C = pleno sol, com temperatura média de 30ºC), enquanto outro grupo contendo 10 plantas de cada acesso foi colocado em uma estufa agrícola por 5 dias (T = cultivo protegido, com temperatura média de 48ºC). Após esse período, a análise das trocas gasosas foi realizada com um analisador de gás por infravermelho (LCpro+ System, ADC, BioScientificLtd.) com concentração de CO_2 ambiente (380 µmol CO_2 m^{-2} s^{-1}) e RFA (radiação fotossinteticamente ativa) de 1300 µmol m^{-2} s^{-1}. As análises foram realizadas em folhas completamente expandidas nas primeiras horas da manhã, para evitar os efeitos inibitórios da alta temperatura e luminosidade sobre as reações fotossintéticas. As variáveis avaliadas foram: condutância estomática (g_s), taxa transpiratória (E) e eficiência intrínseca do uso da água (A/g_s). Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância ($p \leq 0,05$), e as diferenças significativas entre as médias dos tratamentos foram determinadas por meio do teste Scott-Knott, utilizando o software Infostat.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados evidenciam que plantas dos acessos NEF07 (pleno sol) e NEF05 (cultivo protegido) tiveram as maiores taxas transpiratórias (Figura 1). Plantas sob alta radiação luminosa tendem a aumentar a taxa transpiratória, devido ao aumento da diferença de pressão de vapor entre o ar e a folha facilitando a transpiração (Luttge, 1997). Por outro lado, se observa que o genótipo NEF05 sob cultivo protegido apresenta maior taxa transpiratória que o mesmo genótipo a pleno sol.

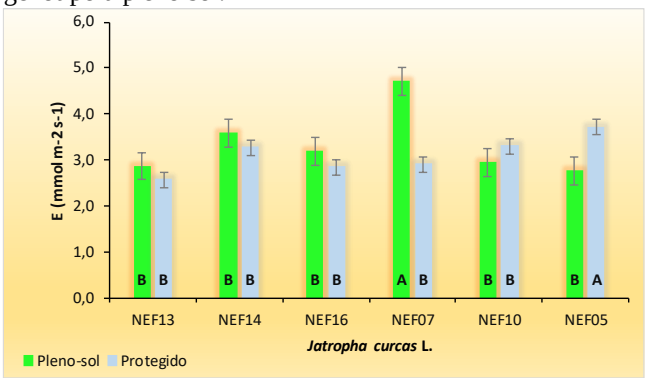


Figura 1. Taxa transpiratória em acessos de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) cultivadas à pleno sol (barra verde) e em estufa (barra azul). As colunas são médias (n = 10) e as barras representam o erro padrão da média.

Observa-se que os maiores valores da condutância estomática foram obtidos em plantas mantidas à pleno-sol, contudo uma grande variação foi observada, exceto em

plantas do acesso NEF05 (Figura 2). Santos (2016), em condições de verão e a pleno sol, classificou o acesso NEF10 como tolerante e NEF14 como intolerante, enquanto os acessos NEF13 e NEF16 foram classificados como neutros.

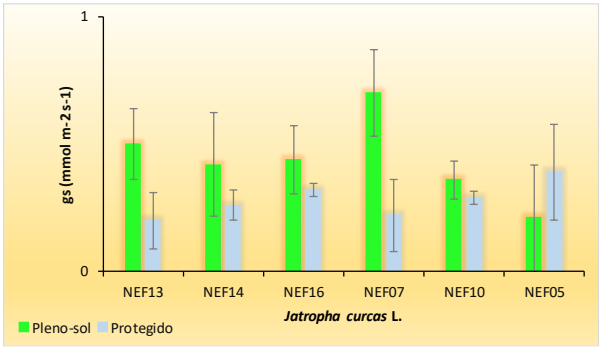


Figura 2. Condutância estomática das folhas dos acessos de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) cultivadas à pleno sol (barra verde) e em estufa (barra azul). As colunas são médias (n = 10) e as barras representam o erro padrão da média.

Quanto à eficiência do uso da água, verifica-se que os acessos NEF07, NEF10, NEF13, NEF14 e NEF16 apresentaram melhores resultados na estufa, enquanto apenas plantas de NEF05 mostraram melhores respostas quando cultivadas em ambiente a pleno sol (Figura 3). Plantas de NEF07 apresentaram maior eficiência do uso da água quando cultivadas em estufa. Este comportamento pode se relacionar a que em ambientes a pleno sol este genótipo apresentou maior abertura estomática (amento em g_s) acarretando em aumentos expressivos nas perdas via transpiração. Por outro lado, condições de cultivo em estufa promoveram a redução da condutância estomática levando a diminuições nas taxas transpiratórias, resultando em aumento da eficiência do uso da água (Bergamaschi, 2009). A fotossíntese é entre as variáveis fisiológicas a mais afetada pelas condições ambientais, caracterizando-se em ferramenta chave na seleção de espécies/ou variedades adaptadas aos ambientes adversos, por ser a principal fonte de carbono orgânico e de energia para o crescimento e produção de biomassa das plantas (Padilha, 2016), tornando assim de grande importância no zoneamento agroclimático da cultura definindo áreas aptas para o cultivo (Pereira, 2014).

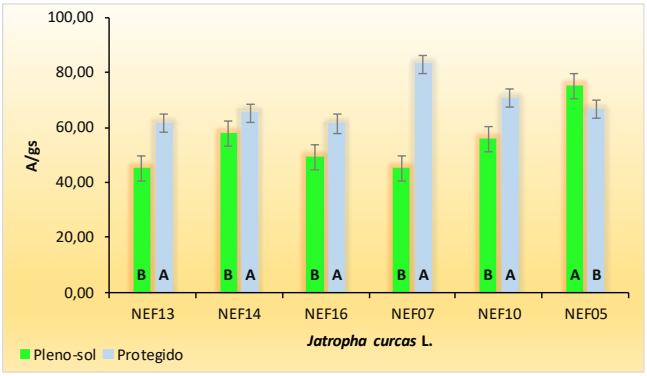


Figura 3. Eficiência do uso da água em acessos de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) produzidas à pleno sol (barra verde) e em estufa (barra azul). As colunas são médias (n = 10) e as barras representam o erro padrão da média.

4 – Conclusões

A cultivar NEF07 é a mais eficiente no uso da água quando colocado em ambiente mais quente. Tendo baixa condutância estomática e menor taxa transpiratória. Ao contrário da cultivar NEF05, que tem desempenho fisiológico melhor quando colocada a pleno sol.

5 – Agradecimentos

Ufes, Fapes e Ifes/ Itapina.

6 - Bibliografia

Arruda, F. P. de. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curca* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista brasileira de oleaginosas e fibrosas**, v. 8, n. 1, 2004.

Bergamaschi, H.; Dalmago, G. A.; Bergonci, J. I.; Bianchi, C. A. M.; Müller, A. G.; Comiran, F.; Heckler, B. M. M. Distribuição hídrica no período crítico do milho e produção de grãos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p.831-839, 2004.

Drumond, M. A. Agronomic performance of different genotypes of physic nut in the semi-arid zone of Pernambuco state. **Ciência Rural**, v. 40, n. 1, p. 44-47, 2010.

Hoagland, D. R., & Arnon, D. I. The water-culture method for growing plants without soil. Circular. **California agricultural experiment station**. v. 347, n. 2nd edit, 1950.

Honorato, C. A. da Silva, C. J., Flores-Quintana, C. I., Mendonça, S., Nascimento, C. A., Marcondes, V. M. Torta de pinhão-manso (Jatropha curcas): implicações hepatotóxicas. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science.** v. 54, n. 2, p. 101-108, 2017.

Laviola, B. G.; Alves, A. A.; Kobayashi, A. K.; Formighieri, E. F. Pinhão-manso na Embrapa Agroenergia. Brasilia: Embrapa Agroenergia, 2015 (Comunicado Técnico).

Laviola, B. G. Biometric and biotechnology strategies in Jatropha genetic breeding for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 894-904, 2017.

Luttge, U. Interaction of stress factors and the midday depression in plants with C3: photosynthesis. **Physiological Ecology of Tropical Plants**, v.35, p.122-124, 1997.

Mendonca, S.; Laviola, B. G. Uso potencial e toxidez da torta de pinhão-manso. **Embrapa Agroenergia**. Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 2009.

Padilha, N. de S., da Silva, C. J., Pereira, S. B., da Silva, J. A. N., Heid, D. M., Bottega, S. P., & Scalon, S. D. P. Q. Crescimento inicial do pinhão-manso submetido a diferentes regimes hídricos em latossolo vermelho distrófico. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 513-521, 2016.

Pereira, P. M. **Desempenho de plantas de *Jatropha curcas* L. cultivadas em duas localidades do estado do espírito santo**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

Santos, T. A. **Avaliação da tolerância de diferentes acessos de pinhão manso cultivados sob alta temperatura ambiental.** 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

Análise de trilha para produtividade de grãos em canola no Cerrado

Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Júlio César Marana (Embrapa Agroenergia julio.marana@embrapa.br), Laíse Teixeira da Costa (Embrapa Agroenergia, laise.costa@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Brassica Napus* L., *efeitos diretos, seleção indireta*.

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus L.*) vem se apresentando como uma possibilidade econômica para ser cultivada em regiões de clima tropical e pode ser utilizada em rotação de culturas, viabilizando a produção de óleo vegetal na safrinha, quando uma extensa área de cultivo no país fica inoperante (TOMM et al., 2014). Além da geração de óleo para consumo humano, a canola pode ser utilizada para a fabricação de biodiesel.

Um dos principais objetivos da produção de canola no Brasil tem sido a seleção de genótipos mais produtivos em maior número de ambientes. Dentre as vantagens da canola para a indústria de biodiesel se destaca o teor de óleo, na canola, em torno de 40% (TOMM et al., 2009). Com os cultivos que vem sendo desenvolvidos no Cerrado é importante a avaliação de vários caracteres para seleção de genótipos superiores.

Nesse contexto, é importante conhecer a relação bem como os efeitos diretos e indiretos dos componentes de produção sobre a produtividade. Em alguns casos, a seleção indireta, com base na resposta correlacionada, pode levar progressos mais rápido do que a seleção direta do caráter desejado (CRUZ et al., 2012).Assim, o emprego da análise de trilha se torna fundamental para o estabelecimento de estratégias mais eficientes na seleção de genótipos e incrementos em ganhos genéticos.

O objetivo desse trabalho foi identificar os efeitos diretos e indiretos dos componentes produtivos sobre a produtividade de grãos em genótipos de canola.

2 - Material e Métodos

O experimento foi implantado no dia 14 de junho de 2017 na área experimental da Embrapa Cerrados, Brasília, DF situada a 15°35'30" S e 47°42'30" W, a 1.007 m altitude. De acordo com o sistema de classificação de Köppen (1948), o clima da região é do tipo Aw com inverno seco e verão chuvoso. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho com alto teor de argila.

Utilizou-se o delineamento experimental de blocos ao acaso, com oito genótipos e quatro repetições. A parcela constituiu-se de 16 linhas de 5m espaçadas 0,17 m, com densidade de plantas de 40 plantas·m^2.

Avaliaram-se os seguintes caracteres: número de dias para início da floração (NDIF, dias); ciclo (CI, dias); comprimento de síliqua (CS, cm); número de grãos por síliquas (NGS); massa de 1000 grãos (g); produtividade de grãos (kg ha^{-1}); extrato etéreo (%) e rendimento de óleo (kg ha^{-1}).

Realizou-se análise de variância, foram estimadas as correlações fenotípicas entre os caracteres. Posteriormente foi realizado o diagnóstico de multicolinearidade da matriz de correlações X'X, que revelou multicolinearidade moderada. Estas correlações foram desdobradas, por meio da análise de trilha, em efeitos diretos e indiretos, considerando o seguinte modelo: $Y = p_1X_1 + p_2X_2 + ... + p_nX_n + p_\varepsilon u$, em que Y é a variável dependente principal produtividade de grãos (PROD); $X_1, X_2, ..., Xn$: são as variáveis independentes explicativas; $p_1, p_2, ..., p_n$: são os coeficientes da análise de trilha. O coeficiente de determinação foi calculado pela expressão $R^2 = p_{1y}^2 + p_{2y}^2 + ... 2p_{2y}p_{2n}r_{2n}$ (Wright, 1921).

Todas as análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do *software* GENES (CRUZ, 2013) e seguiram os procedimentos recomendados por Cruz et al. (2012).

3 - Resultados e Discussão

Observaram-se diferenças significativas ($p<0,01$), para as variáveis número de dias para o início da floração (NDIF), ciclo (CI), comprimento de síliqua (CS), número de grãos por síliqua (NGS) e extrato etéreo (EE) foram significativos indicando a existência de variabilidade entre os genótipos para estas variáveis. As demais não apresentaram efeito significativo (Tabela 1). O coeficiente de variação (CV%) variou de 0,74 para ciclo a 23,80 para rendimento de óleo, indicando boa precisão experimental (PIMENTEL GOME, 2009).

Tabela 1. Resumo da análise de variância para número de dias para início da floração (NDIF), ciclo (CI), comprimento de síliqua (CS), número de grãos por síliqua (NGS), massa

de 1.000 grãos (M1000G), produtividade de grãos (PG), extrato etéreo (EE) e rendimento de óleo (RO) avaliadas em genótipos de canola. Brasília, DF.

FV	GL	Quadrados médios			
		NDIF	CI	CS	NGS
Blocos	3	23,38	0,53	0,08	5,7
Genótipos	7	87,20**	5,17**	0,26**	22,64**
Resíduo	21	11,68	0,75	0,06	2,91
Média		57,56	116,78	5,5	19,1
CV (%)		5,94	0,74	4,47	8,93
		M1000G	PG	EE	RO
Blocos	3	0,08	1092909,9	15,36	152087,61
Genótipos	7	0,08 ns	323916,70 ns	45,77**	29750,78 ns
Resíduo	21	0,08	296715,65	4,61	37035,04
Média		3,01	2437,37	33,09	808,64
CV (%)		9,38	22,35	6,49	23,8

As variáveis explicativas que apresentaram correlação significativa e positiva foram NDIF x RO e COMPS x NGS. Os valores positivos sugerem que esses caracteres contribuem para o aumento da PROD em canola. Em vista disso, o estudo do grau de associação entre caracteres agronômicos é de larga importância para os melhoristas, até porque a seleção sobre determinado caráter pode alterar o comportamento do outro (COIMBRA et al., 2005).

Os coeficientes de correlação, apesar de serem de grande utilidade na quantificação da magnitude e direção das influências de fatores na determinação de variáveis complexas, não permitem a quantificação das influências diretas e indiretas entre os fatores correlacionados. Desta forma, realiza-se o desdobramento do coeficiente de correlação que são feitos pela análise de trilha desenvolvida por Wright (1921) e pormenorizada por Li (1975).

A variável número de grão por síliqua e o rendimento de óleo apresentaram maior influência direta positiva na produtividade de grãos. Assim, a seleção praticada para número de grãos por síliquas contribui diretamente para aumento na produtividade de grãos e, consequentemente o aumento no rendimento de óleo, que é importante característica para indústria de produção de óleos, visto que a mesma apresenta correlação positiva com produtividade. O comprimento de síliqua afetou negativamente a produtividade de grãos.

Balsama (2008), avaliando a correlação e análise de trilha dos componentes de rendimento na produtividade de cultivares de *Brassica napus* ssp. Oleifera, observou que a produtividade de sementes afetou diretamente o conteúdo de óleo. Assim o autor recomenda que cultivares com alto rendimento de óleo e produtividade de sementes seja utilizado como critério na seleção de canola.

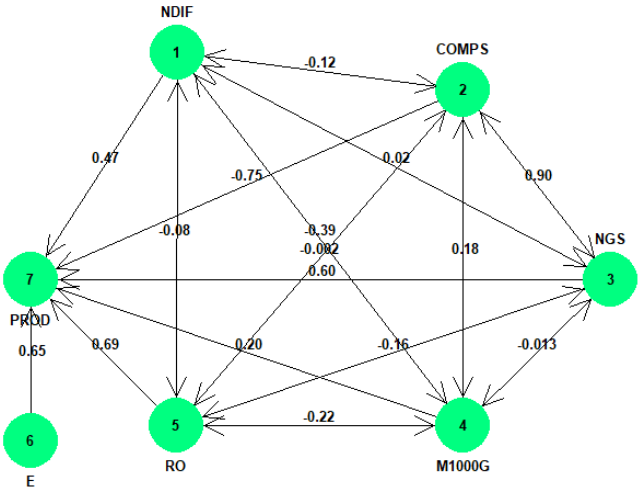


Figura 1. Correlações entre as variáveis explicativas NDIF, COMPS, NGS, M1000G, RO e seus efeitos diretos na produtividade de grãos

4 – Conclusões

Observou-se variabilidade genética para a maioria das variáveis analisadas.

As associações positivas e de elevada magnitude ocorreram entre os pares de variáveis e COMPS x NGS.

A decomposição dos efeitos diretos e indiretos das correlações indicou maior efeito das variáveis número de grão por síliqua e o rendimento de óleo apresentaram influência direta positiva na produtividade de grãos.

5 – Agradecimentos

Embrapa, CNPq, Capes e Finep.

6 - Bibliografia

[1] BASALMA, D. The correlation and path analysis of yield and yield components of different winter rapeseed (Brassica napus ssp. oleifera L.) cultivars. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences* **2008**, 2, 120-125.

[2]CRUZ, C. D.; Regazzi, A. J.; Carneiro, P. C. S. *Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético*. Editora UFV: Viçosa, **2012**.

[3]CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. *Acta Scientiarum Agronomy* **2013**, 35, 271-276.

[4] LI, C. C. Path analysis - a primer. Boxwood: Pacific Grove, **1975**. 346p.

[5]WRIGHT, S. Correlation and causation. *Journal of Agricultural Research* **1921**, 20, 557-585.

[6]WRIGTH, S. The theory of path coefficients – a replay to Niles' criticism. Genetics, Austin, **1923**, v.8, p.239-255.

Diversidade genética entre genótipos de macaúba com base em marcadores moleculares

Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Adriana de Souza Carneiro (UnB, adrianacarneiro95@hotmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (UnB, gabriel.cajado.f@gmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (UnB, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (UnB, geloisagomes@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (UnB, leonardos322@gmail.com), Rosana Falcão (Embrapa Agroenergia, rosana.falcao@embrapa.br), Marina Guimarães Brasileiro (UnB, marina.gbrasileiro@hotmail.com), Tayne Valadares da Silva (UnB, taynevaladaress@gmail.com), Laíse Teixeira da Costa (Embrapa Agroenergia, laise.costa@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata*, *SNP*, *distância euclidiana*.

1 - Introdução

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma espécie promissora para produção de biodiesel e possui várias aplicações, principalmente no aproveitamento de seus frutos (MOTOIKE et al., 2013). É uma oleaginosa com alto potencial de rendimento de frutos e óleo, com qualidade de óleo favorável à produção de bicombustíveis, seja biodiesel (NAVARRO-DIAZ et al., 2014) ou bioquerosene (LAVIOLA e ALVES, 2011; CREMONEZ et al., 2015), apresentando potencial de rendimento entre 3.000 a 6.000 kg ha^{-1} de óleo (MOTOIKE et al., 2013; NAVARRO-DIAZ et al., 2014). Entretanto, apesar do grande potencial, a macaúba está em fase de domesticação, e grande parte das pesquisas concentra-se no melhoramento genético da espécie (DOMICIANO et al., 2015).

Dessa forma o passo inicial para o melhoramento genético é verificar se há variabilidade genética entre os genótipos do banco de germoplasma, pois são de grande importância para auxiliar na escolha de estratégias eficientes de melhoramento. A caracterização agronômica dos genótipos é essencial para descrição fenotípica. No entanto, essa abordagem pode agrupar os genótipos erroneamente em virtude das influências ambientais que os mesmos sofrem durante o seu desenvolvimento.

A estimativa de diversidade genética por ser realizada por meio de vários métodos, seja com base no fenótipo ou no genótipo. O uso de marcadores moleculares possibilita maior precisão de estimativas, considerando que é possível eliminar o efeito ambiental. Dentre os marcadores moleculares, os SNPs (*Single Nucleotide Polimorphism*) são marcadores que permitem identificar a variação de um único nucleotídeo (YA et al., 2018).

Diante do exposto o objetivo deste trabalho é estimar a diversidade genética em genótipos de macaúba por meio de marcadores SNPs.

2 - Material e Métodos

Foram amostrados 200 indivíduos pertencentes ao Banco Ativo de Germoplasma de Macaúba (BAGMC) instalado na área experimental da Embrapa Cerrados, localizada em Planaltina-DF. O BAGMC é constituído de 1.200 plantas, oriundas de diversas regiões do território brasileiro abrangendo cinco estados, Minas Gerais, São Paulo, Pará, Goiás e Distrito Federal.

Inicialmente foi realizada a qualidade dos marcadores com *missing* < 5% e MAF > 5%, resultando em 2.336 SNP. Posteriormente foi realizado a análise de divergência genética, empregando-se as técnicas multivariadas. Na aplicação da técnica de agrupamento dos genótipos pelo método da ligação média entre grupos (UPGMA) utilizando a distância euclidiana média como medida de dissimilaridade. Também, realizou-se análise de componentes principais com posterior dispersão gráfica dos genótipos. Para determinação do número ótimo de grupos foi utilizado o pacote *NbCluster*, implementado no *software* R (R Core Team, 2018).

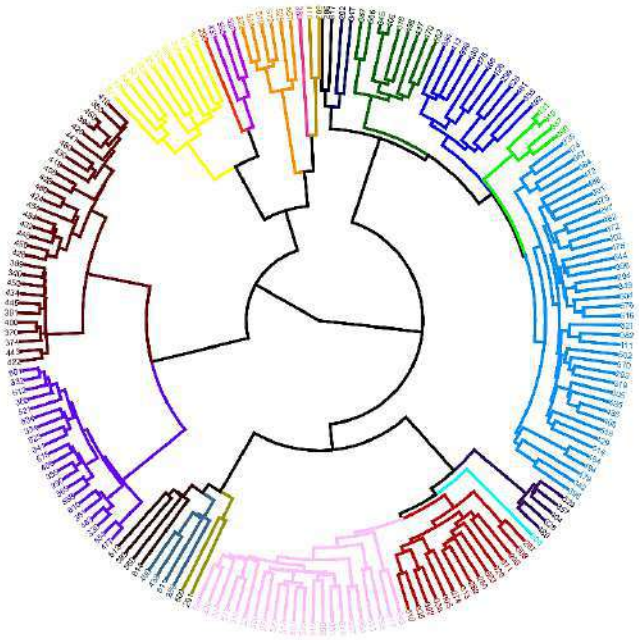
3 - Resultados e Discussão

Observaram-se a formação 21 grupos distintos (Figura 1). Nota-se divergência genética existente entre os genótipos, podendo ser evidenciado pelo padrão de distribuição dos mesmos nos grupos formados. O coeficiente de correlação cofenética obtido foi de 0,992, que representa ótimo ajuste entre a matriz cofenética e a matriz de dissimilaridade construída com base na distância euclidiana média. Tal coeficiente, indica boa confiabilidade dos agrupamentos estabelecidos. Possibilitando maior acurácia na escolha dos genótipos na constituição de populações de melhoramento.

Esta separação em grupos distintos possui extrema importância para o melhoramento genético da macaúba, pois a partir destes grupos pode ser obtida a heterose para os caracteres quantitativos de interesse econômico quando se cruzar progênies pertencentes a grupos mais distantes geneticamente. Por outro lado, dependendo da estratégia e objetivo do programa de melhoramento, pode-se identificar o cruzamento entre indivíduos mais próximos, considerado cruzamento convergente, para facilitar o trabalho dos melhoristas na seleção de genótipos superiores em menor tempo. Todavia, ambos genitores devem apresentar

características de interesse como alto potencial produtivo e baixa estatura de planta.

Figura 1. Dendrograma representativo da dissimilaridade



genética entre os 200 genótipos de macaúba, obtido pelo método UPGMA, utilizando a distância de euclidiana média como medida de dissimilaridade. Correlação cofenética (0,992).

Pode-se observar que os dois primeiros componentes principais explicaram 81,2% de toda variação, possibilitando o estudo da dissimilaridade genética no espaço bidimensional com ótima precisão (Figura 2). Nota-se a formação de 13 grupos distintos. Na literatura, observa-se que a maioria dos grupos formados por genótipos de macaúba são em função a sua origem geográfica. Esse resultado é observado tanto para dados fenotípicos com genotípicos.

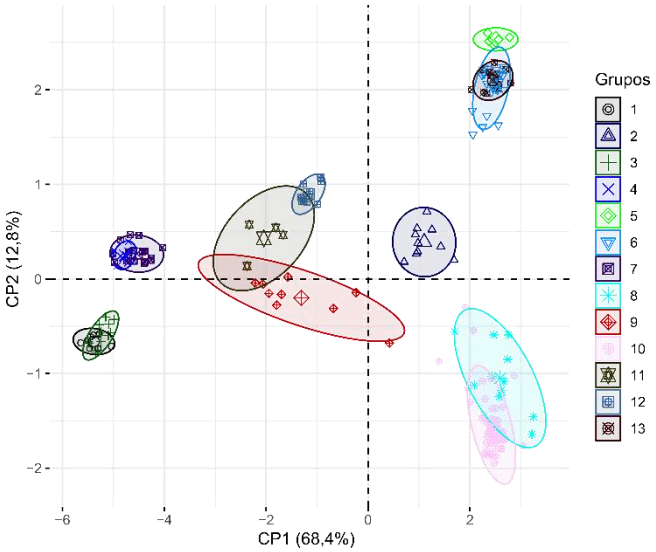


Figura 2. Dispersão gráfica dos 200 genótipos de macaúba obtida por meio dos componentes principais.

Deve-se citar, que mesmo os métodos sendo distintos (componentes principais e método hierárquico aglomerativo UPGMA considerando a distância euclidiana média) os grupos formados em ambos os métodos aglomeraram quantidades similares de indivíduos, ratificando a alta variabilidade presente na população e possibilitando a seleção mais fidedigna de genótipos divergentes para constituir blocos de cruzamentos.

4 – Conclusões

Existe variabilidade genética entre os genótipos de macaúba avaliados com grande potencial para serem utilizados em futuros blocos de cruzamentos do programa de melhoramento.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, Finep e Universidade de Brasília.

6 - Bibliografia

CREMONEZ, P.A., FEROLDI, M., NADALETI, W.C., DE ROSSI, E., FEIDEN, A., DE CAMARGO, M.P., CREMONEZ, F.E. AND KLAJN, F.F. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2015**, 42, 415-428.

DOMICIANO, G.P., ALVES, A.A., LAVIOLA, B.G. AND CONCEIÇÃO, L.D.H.C.S. Genetic parameters and diversity in progenies from Macaw Palm based on morphological and physiological traits. *Ciência Rural*, **2015**, *45*, 9, 1599-1605.

LAVIOLA, B. G. & ALVES, A. A. Matérias-primas oleaginosas para biorrefinarias. In: VAZ J., S. (Ed.). *Biorrefinarias: cenários e perpectivas. Brasília: Embrapa Agroenergia*, **2011**, 29-43.

MOTOIKE, S.Y., CARVALHO, M., PIMENTEL, L.D., KUKI, K.N., PAES, J.M.V., DIAS, H.C.T. AND SATO, A.Y. A cultura da macaúba: implantação e manejo de cultivos racionais. *Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa*. **2013**

NAVARRO-DIAZ, H.J., GONZALEZ, S.L., IRIGARAY, B., VIEITEZ, I., JACHMANIAN, I., HENSE, H. AND OLIVEIRA, J.V.,. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal of Supercritical Fluids*, **2014**, 93, 130-137.

R CORE TEAM. R: The R Project for Statistical Computing. Disponível em: <https://www.r-project.org/>.

YA, N.; RAVEENDAR, S.; BAYARSUKH, N.; YA, M.; LEE, J. R.; LEE, K. J.; SHIN, M. J.; CHO, G. C.; MA, K. H.; LEE, G. A. Genetic Diversity and Population Structure of Mongolian Wheat Based on SSR Markers: Implications for Conservation and Management. *Plant Breeding and Biotechnology* **2018**, 5, 213–20.

Potencial produtivo de genótipos de macaúba nos primeiros anos de produção

Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Adriana de Souza Carneiro (UnB, adrianacarneiro95@hotmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (UnB, gabriel.cajado.f@gmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (UnB, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (UnB, geloisagomes@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (UnB, leonardos322@gmail.com), Marina Guimarães Brasileiro (UnB, marina.gbrasileiro@hotmail.com), Tayne Valadares da Silva (UnB, taynevaladaress@gmail.com), João Victor Jorge dos Santos (UnB, joaovictor_jorge@outlook.com), Wanessa Barros Colli (UnB, wanessabarros@outlook.com), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata, produtividade, bioenergia.*

1 - Introdução

A matriz energética mundial é constituída, principalmente por fontes de energia não renovável, porém nos últimos anos têm-se buscado novas fontes alternativa de energia, principalmente as renováveis, uma vez que os combustíveis fósseis, que fornecem mais de 80% da energia do mundo emitem gases que contribuem para o efeito estufa (Kumar et al., 2016).

A macaúba apresenta-se como matéria-prima potencial para a produção de biodiesel, devido à elevada produtividade de óleo, 4.000 kg ha^{-1} (Laviola e Alves, 2011). Apesar do seu potencial, a macaúba tem sua exploração comercial diminuta, pois encontra-se em processo de domesticação existindo ainda muitos desafios a serem superados (Domiciano et al., 2015).

Portanto, torna-se necessário pesquisas voltadas ao melhoramento genético da macaúba, principalmente relacionadas à seleção de genótipos de alto desempenho ainda na fase juvenil. Pelos trabalhos realizados em Planaltina, DF, pôde se perceber que a espécie apresenta potencial de adaptação e pode ser utilizada como uma fonte alternativa de energia. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial produtivo de genótipos de macaúba nos primeiros anos de produção no Cerrado.

2 - Material e Métodos

O experimento foi implantado em março de 2011 na área experimental da Embrapa Cerrados (Planaltina, DF, 15°35'30" S e 47°42'30" W, 1.007 m). De acordo com a classificação de Köppen (1948), o clima que predomina na região é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw), ou seja, caracteriza-se por apresentar longo período de estiagem e concentração de chuvas durante o verão.

Avaliaram-se 15 famílias de meios-irmãos de macaúba em delineamento experimental blocos ao acaso, com cinco repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 5 x 5 m, totalizando 225 genótipos, coletados em diferentes regiões brasileiras. Os genótipos foram agrupados de acordo com as 15 famílias (origem dos genótipos), assumindo assim famílias de meios-irmãos.

O caráter avaliado foi produção de frutos (PROD, kg ha^{-1}), cujas avaliações correspondem aos anos 2016, 2017 e 2018, tendo sido utilizado para efeito de comparação, a média obtida nestes três anos. Todas as análises foram realizadas por emprego do software R (R Core Team, 2018).

3 - Resultados e Discussão

Não foi observado efeito significativo para a interação genótipos x anos de colheitas, deste modo, o teste de média foi realizado considerando a média dos três anos de produção (Figura 1).

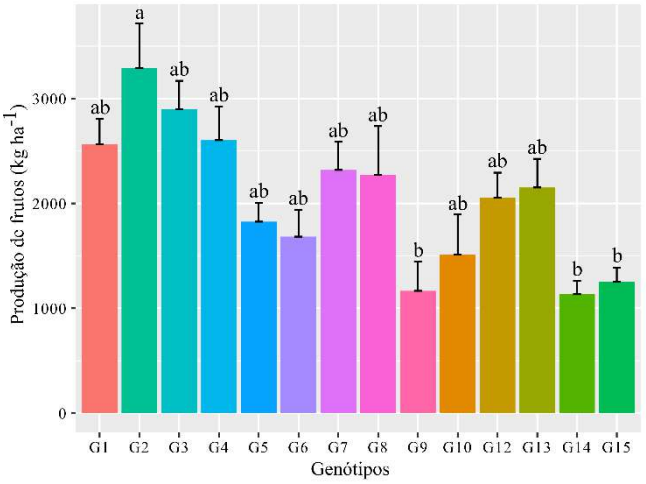


Figura 1. Média de produção de frutos de genótipos de macaúba avaliados no ano de 2016 a 2018. Planaltina-DF. Médias seguidas pela mesma letra não diferenciam entre si pelo teste de Tukey à 5% de probabiblidade .

Observa-se que o genótipo G2 foi o mais produtivo, com média superior a 3.000 kg ha^{-1}, entretanto o mesmo só diferenciou estatisticamente dos genótipos G9, G14 e G15, no qual, apresentaram médias próximas a 1.000 kg ha^{-1}. Todavia, mesmo não diferenciando dos demais genótipos, tais como G5, G6, G12, dentre outros, o genótipo G2 exibiu superioridade produtiva, com produção superior variando de, aproximadamente, 500 a 1.700 kg ha^{-1}. Deste modo, a utilização desse genótipo possibilitará maior rentabilidade anual em detrimento aos demais genótipos avaliados.

A não diferenciação do genótipo G2 dos demais genótipos, pode estar relacionada a grande variação observada dentro de cada genótipo, a qual fica mais evidente quando se observa a Figura 2.

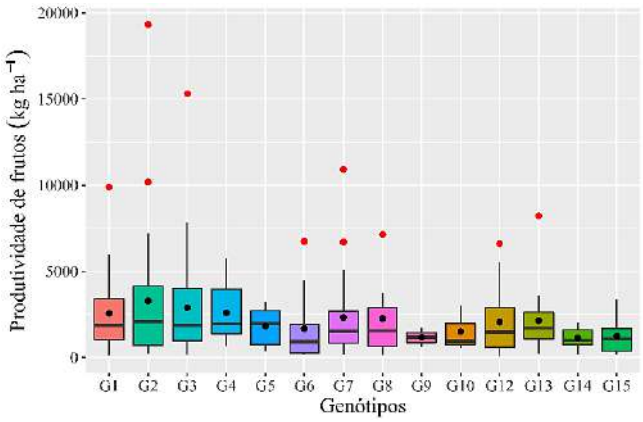


Figura 2. *Boxplot* da produção de frutos de genótipos de macaúba avaliados nos anos de 2016 a 2018. Pontos vermelhos representam os *outlier* e pontos pretos representam a média de cada genótipo.

Pode-se observar que oito dos genótipos avaliados apresentaram *outliers* positivos. Esse resultado, torna-se muito importante, principalmente, pela possibilidade de seleção de plantas superiores com alto potencial produtivo. Dentre os genótipos mais produtivos, deve-se observar os genótipos G1, G2, G3 e G7, no qual todos apresentaram plantas com produção igual ou superior a 10.000 kg ha^{-1}. Dentre esses genótipos o G2 e G3 se destacam com produtividade de frutos de aproximadamente 19.000 e 15.000 kg ha^{-1}.

Assim, nota-se ampla variabilidade entre e dentre os genótipos de macaúba, condizente com a variabilidade observada em populações naturais (Abreu et al., 2012). A grande variabilidade observada, está relacionada ao tipo de reprodução da espécie. Pois de acordo com Scariot et al. (1991) a macaúba é alógama (responsável pela maior produção de frutos), no entanto, apresenta porcentagem significativa de autogamia. Além disso, deve-se salientar que as plantas avaliadas estão nos primeiros anos de produção e, deste modo, não expressaram seu potencial produtivo. Justificando-se assim a baixa produção média obtida entre os genótipos.

Entretanto, quando se considera as plantas mais produtivas, pode-se perceber o grande potencial da macaúba, pois considerando o teor médio de óleo relatado na literatura, variando de 20 a 25% (Amaral 2007; Conceição et al 2012) será obtido em média, aproximadamente 4.500 kg ha^{-1} ano^{-1} de óleo, valor esse bem superior ao rendimento das oleaginosas mais comumente utilizadas, como a soja, mamona, girassol, algodão e amendoim, que apresentam produtividade média próxima de 1.000 ha^{-1}.

4 – Conclusões

A população apresenta variabilidade para produção de frutos. Há possibilidade de seleção de plantas individuas dos genótipos G1, G2, G3 e G7 com potencial de produção superior a 10.000 kg ha^{-1}.

O genótipo G2 foi o mais promissor para uso em cultivo comercial.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, Finep e Universidade de Brasília.

6 - Bibliografia

ABREU, A.G.; PRIOLLI, R.H.G.; AZEVEDO-FILHO, J.A.; NUCCI, S.M.; ZUCCHI, M.I.; COELHO, R.M.; COLOMBO, C.A. The genetic structure and mating system of Acrocomia aculeata (Arecaceae). *Genetics and Molecular Biology*, **2012**, 35, 1-3.

AMARAL, F. P. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [Acrocomia aculeata (jacq.) Lodd. ex mart]. 2007. 52f. *Dissertação* (Mestrado em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp, Botucatu, **2007**.

CONCEIÇÃO, L. D. H. C. S.; JUNQUEIRA, N. T. V.; LICURGO, F. M. S.; ANTONIASSI, R.; WILHELM, A. E.; BRAGA, M. F. Teor de óleo em frutos de diferentes espécies de macaubeira (*Acrocomia* spp.) s. In: XXII *Congresso Brasileiro de Fruticultura*. **2013**, Bento Gonçalves, RS. 2012.

DOMICIANO, G.P., ALVES, A.A., LAVIOLA, B.G. AND CONCEIÇÃO, L.D.H.C.S. Genetic parameters and diversity in progenies from Macaw Palm based on morphological and physiological traits. *Ciência Rural*, **2015**, *45*, 9, 1599-1605.

KUMAR, B., GULERIA, S.K., KHANORKAR, S.M., DUBEY, R.B., PATEL, J., KUMAR, V., PARIHAR, C.M., JAT, S.L., SINGH, V., YATISH, K.R. AND DAS, A. Selection indices to identify maize (Zea mays L.) hybrids adapted under drought-stress and drought-free conditions in a tropical climate. *Crop and Pasture Science*, 2016 *67*(10), pp.1087-1095.

LAVIOLA, B. G. & ALVES, A. A. Matérias-primas oleaginosas para biorrefinarias. In: VAZ J., S. (Ed.) *Biorrefinarias: cenários e perpectivas. Brasília: Embrapa Agroenergia*, **2011**, 29-43.

R CORE TEAM. R: The R Project for Statistical Computing. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 16 de agosto. **2019**.

SCARIOT, A.O.; LLERAS, E.; HAY, J.D. Reproductive biology of the palm Acrocomia aculeata in Central Brazil. Biotropica, Zurique, **1991**, 23, 1, 12-22.

Seleção genômica no melhoramento do pinhão-manso: precisão do modelo entre safras

Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Rosana Falcão (Embrapa Agroenergia, rosana.falcao@embrapa.br), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), , Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com), João Victor Jorge dos Santos (UnB, joaovictor_jorge@outlook.com), Wanessa Barros Colli (UnB, wanessabarros@outlook.com), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Jatropha curcas* L., *acurácia, predição genômica.*

1 - Introdução

O Brasil possui elevado potencial para produção de biocombustíveis para atender tanto o mercado nacional quanto o mundial, visto que no âmbito de sua longa e diversificada produção e uso de biocombustíveis foi desencandeada pela adoção do Proálcool e do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Há diversas fontes potenciais de oleaginosas no Brasil para a produção de biodiesel.

Dentre as culturas potenciais para esta finalidade, observa-se um destaque relevante para a soja. Uma das maneiras eficazes para solucionar a quantidade limitada de matérias-primas tradicionais e os seus preços elevados é investimento na melhoria da produção de biodiesel a partir de óleo vegetal não comestível (Dharma et al., 2016).

Visando garantir, em médio/longo prazo, maior competitividade do setor de biodiesel torna-se importante a diversificação com novas fontes de matérias-primas potenciais, como o pinhão-manso (*Jatropha curca*s L.) (LAVIOLA et al., 2013). Os melhoristas de plantas perenes almejam encurtar os ciclos seletivos e minimizar o tempo para lançamento de cultivares.

Para isso uma alternativa que vem sendo empregada com bastante êxito é a Seleção Genômica Ampla (GWS). Este método permite selecionar genótipos superiores em fase ultraprecoce, reduzindo a necessidade de se avaliar os testes de progênies (RESENDE et al., 2012b). No caso das culturas do pinhão-manso, estima-se que a GWS poderá encurtar o ciclo de melhoramento de 8 a 10 anos para 2 anos, o que causaria um alto impacto na liberação de novas cultivares para o plantio dos agricultores O objetivo deste trabalho foi avaliar modelos preditivos em cada safra quanto à acurácia na previsão dos valores genéticos entre as demais safras.

2 - Material e Métodos

Foram avaliados 250 indivíduos da população de melhoramento de pinhão-manso que é proveniente do cruzamento fatorial desconexo entre 42 genitores. A população foi avaliada em delineamento experimental de blocos ao acaso com seis repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 4 x 2 m.

Os efeitos genéticos dos marcadores foram previstos na população utilizando 1.000 marcadores SNP's com *missing* < 5% e MAF > 4%. As análises de seleção genômica foram realizadas utilizando o método da regressão aleatória RR-BLUP (MEUWISSEN et al., 2001). Para estimação dos efeitos das marcas via metodologia RR-BLUP, o seguinte modelo linear misto foi utilizado (Resende et al., 2008): $y = Xb + Za + e$; em que: y é o vetor de observações fenotípicas; b é o vetor de efeitos fixos; a é o vetor dos efeitos aleatórios das marcas; e é o vetor de resíduos aleatórios; X e Z são as matrizes de incidência para b e a.

O método de validação cruzada empregado foi o *K-Fold*, sendo considerado nesse trabalho k igual a 10 Folds. O conjunto de observações foi dividido aleatoriamente em grupos. No processo de análise, 180 genótipos eram utilizados como população de treinamento, e o grupo de 20 genótipos restantes eram utilizados como população de validação. Esse procedimento foi repetido por 10 vezes (k=10) e todos os grupos de genótipos excluídos foram utilizados na validação.

Os modelos GS desenvolvidos em cada safra foram avaliados quanto à acurácia na previsão dos valores genéticos entre as demais safras. Para esta análise, a precisão foi calculada pela correlação do GEBV derivado de dados coletados nas primeiras safras, com o EBV na segunda e terceira safra. Como a mesma planta é comparada entre as idades (safras), há uma dependência entre uma planta em duas safras diferentes. Portanto, uma validação cruzada com 10-*folds* foi realizada conforme descrito anteriormente. Todas as análises foram realizadas no software R (R Core Team, 2018).

3 - Resultados e Discussão

A acurácia seletiva está associada à precisão da seleção e refere-se à correlação entre valores genéticos preditos e valores genéticos verdadeiros dos indivíduos. Deste modo, quanto maior a acurácia seletiva na avaliação

de um indivíduo, maior é a confiança na avaliação e no valor genético predito para o indivíduo. Possibilitando assim maiores ganhos com a seleção. Entretanto, os valores observados de acurácia com base unicamente nos dados fenotípicos variaram de 0,17 a 0,37 para a primeira e terceira safra, respectivamente (Tabela 1). Demonstrando que a seleção com base unicamente nos dados fenotípicos possuem baixa precisão na primeira e segunda safra e moderada precisão na terceira safra.

Tabela 1. Acurácia da seleção fenotípica e da seleção genômica obtidas pelo modelo RR-BLUP na população de pinhão-manso nas três safras.

Safras	Acurácia (BLUP)	Acurácia (GS)
I	0,17	0,20
II	0,20	0,31
III	0,37	0,83

A baixa precisão observada para a seleção nas primeiras safras pode estar relacionada a baixa repetibilidade observada na cultura do pinhão-manso, como relatado por Laviola et al. (2013) estudando o coeficiente de repetibilidade da produção de grãos no pinhão-manso, no qual os autores concluiram que o coeficiente de repetibilidade da produção de grãos no pinhão-manso é baixo e que são necessários no mínimo de 4 a 7 safras para prever o valor genético das famílias selecionadas com confiabilidade.

Como esperado, observando as acurácias da seleção genômica obtidas nas três safras, pode-se notar diminuição na precisão, quando as medições em idades mais jovens foram usadas (primeira e seunda safra). Isso fica evidente quando comparamos a acurácia da primeira safra com a segunda safra (Tabela 1), no qual a acurácia da seleção genômica obtida na primeira safra foi, aproximadamente, seis vezes menor que a acurácia na terceira safra.

Em relação aos modelos desenvolvidos para produção de grãos com base em dados coletados na primeira safra (um ano) e validados na mesma população aos 2 e 3 anos de idade (segunda e terceira safra, respectivamente), pode-se observar que quando utilizou-se a primeira safra para validação dos dados da segunda safra a precisão reduziu mais de 50% (Figura 1A) em relação a precisão da segunda safra (Tabela 1). O mesmo resultado pode ser observado quando modelos estimados na primeira safra foi validado com base em dados da terceira safra (Figura 1B). No entanto, moderada precisão foi verificada quando utilizou-se modelos estimados na segunda safra e validado com base em dados da terceira safra (Figura 1C).

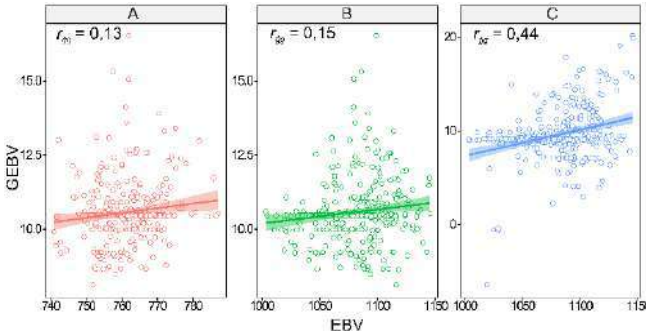


Figura 1. Acurácia para produção de grãos estimada na primeira safra e validada na segunda safra (A), estimada na primeira safra e validada na terceira safra (B) e estimada na segunda safra e validada na terceira safra (C) na população de pinhão-manso.

Diante deste resultado, pode-se inferir na existência de baixas correlações genéticas entre a primeira safra com a segunda e terceira safra, isso deve-se a baixa estabilidade produtiva do pinhão-manso na primeira safra, pois grande parte dos indivíduos da população ainda estão em desenvolvimento impossibilitando a expressão do seu potencial produtivo. Pois, de acordo com Pereira (2014) avaliando o desempenho agronômico do pinhão-manso, observaou aumento na produção de grãos de 630% do primeiro para o segundo ano de colheita.

Por outro lado, a precisão dos modelos desenvolvidos com base nos dados de produção de grãos da segunda safra foi muito mais preditiva nas medições da terceira safra, podendo existir maior correlação genética entre estas safras. Pode-se sugerir ainda que ainteração genótipo por safras afetam severamente a transferibilidade dos modelos entre as safras quando se utilização a primiera safra.

4 – Conclusões

O modelo gerado em idade precoce (primeira safra) não possui bom desempenho para prever fenótipos aos três anos de idade.

O modelo gerado na segunda safra possibilita moderada performance para prever fenótipos na terceira safra.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, FAPDF e Finep.

6 - Bibliografia

LAVIOLA, B. G., OLIVEIRA, A. M., BHERING, L. L.; ALVES, A.; ROCHA, R. B.; GOMES, B. E.; CRUZ, C. D. Estimates of repeatability coefficients and selection gains in Jatropha indicate that higher cumulative genetic gains can be obtained by relaxing the degree of certainty in predicting the best families. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 51, 70-76.

MEUWISSEN, T. H. E.; GODDARD, M. E.; HAYES, B. J. Prediction of total genetic value using genome-wide dense marker maps. *Genetics*, *Austin*, **2001**, 157, 4, p. 1819-1829.

PEREIRA, J. C. S. Desempenho agronômico de genótipos de pinhão-manso. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Federal de Goiás, 2014, 59 f.

R CORE TEAM. R: The R Project for Statistical Computing. **2018** Disponível em: <https://www.r-project.org/>.

RESENDE M. D.V.; LOPES, P.; SILVA R. L.; PIRES, I. E.; Seleção genômica ampla (GWS) e maximização da eficiência do melhoramento genético. *Pesquisa Florestal Brasileira*, **2008**, 56, 63–77.

Biomorfología del fruto y características del aceite de pulpa de coco Mbokayá con potencial para la producción de biodiesel en Paraguay

Juan Daniel Rivaldi Chávez (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción, danielrivaldi@qui.una.py), Cyndi Páez (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción), Mario Amilcar Smidt (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción, msmidt@qui.una.py,), Simone Palma Favaro (Embrapa Agroenergia, simone.favaro@embrapa.br), César Caballero (Facultad de Ciencias Agrarias,Universidad Nacional de Asunción), Laura Correa (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción), Maria Edelira Velázquez (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción, edelira29@gmail.com)

Palavras Chave: *Mbokayá - Acrocomia aculeata, biomorfología, aceite de pulpa*

1 - Introducción

El fruto de *Acrocomia aculeata*, conocido en Paraguay como Mbokayá (guaraní), es una palma oleaginosa nativa de la América tropical, cuyos frutos se encuentran dispuestos en racimos (alrededor de 4 por palma), conteniendo de 300 a 600 frutos por racimo. El Mbokayá ha sido explotado desde el siglo pasado en Paraguay para la obtención de aceite y productos derivados de interés comercial.

En este sentido, el endosperma (almendra) del fruto es fuente de aceite de alta calidad para producción de cosméticos y productos de tocador; el pericarpio (cáscara) y endocarpio (carozo) del fruto son empleados como biomasa para la obtención de energía calorífica (Friedmman, Penner, 2009). La pulpa o mesocarpio del fruto presenta contenido en aceite en el rango de 26 a 46% (p/p) en base seca, sin embargo, ha sido poco utilizada para la obtención de productos debido a la elevada acidez del aceite, asociado principalmente a la colecta y almacenamiento inadecuado que promueve la degradación de los lípidos, con la consecuente formación de ácidos grasos libres.

En este sentido, la colecta de los frutos en el campo se realiza de forma manual, directamente del suelo y en algunos casos en avanzado estado de descomposición que afecta a frutos maduros sanos durante el almacenamiento (Nunes et al., 2015). En general, no existe la cultura del cacheo (remoción del racimo de frutos) cuando los frutos se encuentran próximos a la madurez.

Existe la creencia de que los frutos presentan variación en el contenido de aceites en diferentes zonas del racimo y que solo los frutos caídos se encuentran suficientemente maduros para su aprovechamiento. Sin embargo, el desprendimiento natural de los primeros frutos indicaría que todos los frutos se encuentran próximos a la madurez, siendo posible la colecta anticipada de los mismos para evitar pérdida posterior de contenido y calidad de aceite (Costa, 2015).

El Paraguay presenta un gran potencial para la explotación integral del fruto de Mbokayá como materia prima para la producción de aceites y energía, sin embargo, la falta de conocimiento técnico y una política que promueva la colecta y almacenamiento adecuado, dificulta la obtención de frutos de calidad. La tecnología de cosecha y postcosecha de estos frutos representa aún un problema para países productores de la región (Favaro et al, 2018).

El objetivo de este trabajo fue evaluar las características morfológicas de frutos y determinar las características fisicoquímicas del aceite de pulpa de Mbokayá (*Acrocomia aculeata*) con miras a su aprovechamiento como fuente de materia prima para la obtención de biodiesel en Paraguay.

2 - Material y Métodos

Los frutos fueron obtenidos del Campo Experimental de la Facultad de Ciencias Agrarias (FCA) localizado en el Campus de la Universidad Nacional de Asunción en la ciudad de San Lorenzo - Paraguay (latitud: 25°19'29.60"S; longitud: 57°31'18.20"O). Los racimos de frutos (cachos) de 4 diferentes palmas fueron cubiertos con una red colectora de polipropileno (tipo malla de 0,3 cm de luz), siendo colectado un racimo de cada palma para análisis después de la caída del primer fruto (enero/febrero 2018) y en función del aspecto general de los mismos (coloración, rigidez).

Los frutos fueron separados conforme su disposición en las regiones basal, central y apical del racimo y analizados cuanto a su tamaño utilizando micrómetro Vernier digital (Mitutoyo®, Brasil), contenido de humedad del mesocarpio (pulpa) mediante balanza termogravimétrica (RADWAG®, Polonia) y contenido de aceite por gravimetría previa extracción por el método de Soxhlet en equipo extractor (Quimis®, Brasil) utilizando hexano como solvente. La acidez del aceite de pulpa fue determinada conforme Norma Paraguaya NP N° 10 para Cuerpos Grasos.

El perfil lipídico fue determinado por cromatografía gaseosa en equipamiento SHIMADZU 2010 equipado detector de ionización por llama -FID. Las muestras fueron previamente convertidas en ésteres metílicos de ácidos grasos (AOAC, 2004).

Las propiedades del biodiesel a ser producido a partir de aceite de pulpa de coco Mbokayá fue estimado utilizando el programa BiodieselAnalyzer®, versión 2.2. Este programa predice propiedades físicas basado en la composición en ácidos grasos del aceite (Tabeli et al., 2014).

3 - Resultados y Discusión

El análisis biomorfológico indicó que los frutos obtenidos en las regiones basal, central y apical del racimo presentan forma esférica irregular con coloración predominantemente amarilla con regiones verdes.

La Tabla 1 presenta los valores promedios de diámetro de los frutos de las diferentes regiones del racimo, siendo el diámetro mayor (D) y diámetro menor (d) promedio de 32,43±0,65 mm y 28,46±0,75 mm, respectivamente.

Tabla 1. Diámetros de frutos de Mbokayá obtenidos de las diferentes regiones del racimo.

Región racimo	Diámetros		Relación de diámetros	
	D (mm)	d(mm)	D/d	d/D
Apical	31,69	27,44	1,16	0,87
Central	32,89	28,75	1,14	0,87
Basal	32,72	29,19	1,12	0,89
Media	32,43±0,65	28,46±0,75	1,14±0,02	0,88±0,01

El análisis dimensional de los frutos indica que no existe diferencia significativa entre los diámetros ni entre la relación de los diámetros (D/d y d/D) provenientes de las regiones basal, central y apical del racimo del Mbokayá (Tabla 1). El máximo contenido en aceite fue observado en la pulpa obtenida de frutos de la región basal, siendo este valor 2,9% superior al observado en la región apical (Tabla 2).

Tabla 2. Características de la pulpa de coco Mbocayá en función a la posición en el racimo.

Región racimo	Humedad (%, p/p)	Aceite (%, p/p)	Acidez (mgKOH/g)
Apical	48,56	39,08	3,12
Central	47,38	41,32	3,56
Basal	48,37	42,01	3,49
Media	48,10±0,63	40,80±1,53	3,39±0,24

El perfil de ácidos grasos y las características del aceite de pulpa de coco Mbokayá son presentados en la Tabla 3. El contenido es elevado en ácido oleico (C18:1) y ácido palmítico (C16:0), independiente de la región ocupada en el racimo. El contenido promedio de ácidos grasos saturados fue de 25,7% (p/p) y superiores a 68% (p/p) en ácidos grasos insaturados.

Tabla 3. Perfil de ácidos grasos del aceite de pulpa de coco Mbokayá obtenidos de las diferentes regiones del racimo.

	Composición por región %(p/p)		
Ácido graso	Apical	Central	Basal
Caprilico, C8:0	0,52	0,75	0,68
Caprico, C10:0	0,31	-	0,42
Laurico, C12:0	1,98	2,28	2,13
Mirístico, C14:0	1,35	0,98	1,74
Palmítico, C16:0	18,2	18,51	17,8
Palmitoleico, C16:1	3,44	2,14	3,89
Esteárico, C18:0	2,37	1,73	2,06
Oleico, C18:1	59,8	60,2	58,2
Linoleico, C18:2	3,13	5,87	5,45
Alfa-Linolénico, C18:3	1,25	2,12	1,04
Heneicosanoico, C21:0	1,03	0,98	1,28
Saturados	25,76	25,23	26,11
Insaturados	67,62	70,33	68,58
Poli-insaturados	4,38	7,99	6,49

En función del contenido de aceite y perfil de ácidos grasos es posible concluir que los frutos de las diferentes regiones del racimo presentan características similares, siendo posible realizar la remoción del racimo después de la caída del primer fruto para su posterior almacenamiento. Esta operación podría reducir los efectos negativos de una colecta inadecuada y consecuente deterioro del fruto maduro (Costa, 2015). En relación al potencial del aceite de pulpa de coco Mbokayá para la producción de biodiesel, su composición en ácidos grasos es favorable para la producción de este biocombustible debido a la elevada concentración de ácido monoinsaturados (Ác. oleico). La Tabla 4 presenta la estimación de las propiedades físicas del biodiesel a ser producido con el aceite de pulpa.

Tabla 4 Estimación de los parámetros de calidad del biodiesel a partir de aceite de pulpa de coco Mbokayá

Propiedad	Valor
Grado de Instauración, %	75,14
Índice de saponificación, mg KOH/g	194,04
Índice de iodo, g (I_2)/100 g	69,32
Número de cetano	58,83
Long-chain saturated factor (LCSF)	2,84
Punto de obstrucción del filtro en frío (CCPP), °C	-7,55
Punto de niebla, °C	4,57
Estabilidad oxidativa, (h)	21,34
Calor de combustión, MJ/kg	36,85

Muchos de los parámetros estimados en este trabajo para el biodiesel de pulpa de coco Mbokayá satisfacen los límites establecidos por los standares internacionales.

4 – Conclusiones

El análisis biomorfológico de los frutos de Mbokayá (*A.aculeata*) indicó diámetro de frutos, humedad y contenido en aceite próximos para todas las muestras, independiente de la localización de frutos en el racimo. El perfil de ácidos grasos indica una alta concentración de ácidos insaturados, con predominio de ácido oleico, característica deseable para la obtención de biodiesel.

5 – Agradecimientos

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología – CONACYT – Proyecto 14-INV-093.

6 - Bibliografía

AOCS. American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. Champaign, Illinois, USA: AOCS Press; **2004**.

COSTA, A.G. Identificação da maturação de frutos da macaúba por meio de características óticas. Tese Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, **2015**.

FAVARO, S.; CARDOSO, A.N.; CONCEIÇÃO, L.D.C.S; LEAL, W.G.O.; PIGHINELLI, A.L.M.; SILVA, B.R.; CRUZ, R.G.S. Armazenamento e processamento de macaúba. *Boletin de Pesquisa e Desenvolvimento* – EMBRAPA, Brasilia, **2018**.

FRIEDMMAN, A.; PENNER, R. Biocombustibles-alternativa de negocios verdes. 2009. p78. Disponible: http://www.mag.gov.py/usaid/biocombustibles-alternativa-negocios-verdes 2009.pdf

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual do Biodiesel. Sao Paulo: Edgard Blucher, **2006.**

NUNES, A. A.; FAVARO, S.P.; GALVANI, F.; MIRANDA, C. H. B. Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. *Eur J Lipid Sci Tech*, **2015**,117, 2036-43.

TALEBI, A.F., TABATABAEI, M., CHISTI, Y. BiodieselAnalyzer: a user-friendly software for predicting the properties of prospective biodiesel. Biofuel Res. J. **2014**, 2, 55–57.

Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel

Joel Gustavo Teleken (UFPR joel.teleken@ufpr.br), Bruno Oliveira Rovere (UFPR brunorovere@gmail.com), Nathiely Catharine de Moraes Silveira (UFPR nathielymoraes@gmail.com), Luan Felipe Feitosa da Silva (luan-feitosa@hotmail.com)

Palavras Chave: *Biocombustível, pré-tratamento, ácidos graxos livres.*

1 - Introdução

Devido ao aumento no custo do petróleo nos últimos anos, pesquisadores estão em busca de novas fontes alternativas de combustíveis, visando mitigar o consumo de energia proveniente de fontes não-renováveis. A preocupação com o meio ambiente também é um agravante, devido a isso a utilização de recursos energéticos sustentáveis com baixa geração de poluentes são necessários para substituir os combustíveis fósseis convencionais (KINNAL et al., 2018; CHIA et al., 2018).

O Brasil possui um diferencial para a produção de biocombustíveis, devido à grande disponibilidade de áreas de cultivo e sua diversidade de espécies agrícolas, tornando-o potência para ser inserido em uma boa posição no mercado internacional do agronegócio para produção de biocombustíveis (SILVA et al., 2017).

O método mais utilizado pelas indústrias produtoras de biodiesel é a transesterificação, reação entre um trialcilglicerol e um álcool de cadeia curta, sob ação de um catalisador ácido ou básico, que resulta em uma mistura de ésteres, que é constituída de biodiesel e glicerol, coproduto que em altas concentrações no biodiesel, pode provocar problemas de armazenamento, formação de depósitos, entupimento de bicos injetores do motor e emissões de aldeídos (OLIVEIRA et al., 2018).

As reações catalisadas por ácido e base são selecionadas de acordo com a composição de ácidos graxos livres da matéria prima. A reação de transesterificação básica pode alcançar alta pureza e alto rendimento de biodiesel em um curto período de tempo (30-60 min) em comparação com a reação catalisada por ácido, a qual pode chegar até 3 horas. Os catalisadores básicos mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) (LABIB et al., 2013; TUBINO et al., 2014).

Nos processos convencionais de produção de biodiesel, como a transesterificação homogênea em meio básico, os óleos precisam passar por uma série de etapas de preparo até estarem nas condições adequadas. A reação em meio básico pode ser altamente sensível a presença de água e ácidos graxos livres, que afetam o rendimento da reação e a qualidade do biodiesel devido à saponificação que, além de consumir o catalisador, causa emulsões que dificultam a purificação o biodiesel (separação de ésteres e glicerol) ao final da reação. (DELATORRE et al., 2011).

A etapa de preparação da matéria prima tem como objetivo diminuir a acidez e a umidade através de um processo de neutralização e esterificação (KUSS et. al. 2015). Onde a primeira consiste na adição de uma base forte (hidróxido de sódio) ao óleo bruto, com o intuito de diminuir ao máximo a quantidade de ácidos graxos livres e a segunda é uma reação entre um ácido orgânico e um álcool, com catalisador ácido a partir da qual um éster é obtido (DELATORRE et al. 2011; SILVEIRA, 2011).

O objetivo do trabalho foi avaliar a redução de ácidos graxos livres da matéria prima de biodiesel através da neutralização e esterificação em diferentes óleos vegetais, sendo estes, óleo residual de soja, óleo bruto de canola, nabo e girassol.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB) na Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina.

Foram utilizados quatro diferentes óleos vegetais como matérias-primas: óleo residual de soja, óleo bruto de canola, nabo e girassol. Foi realizado a análise de índice de acidez, através da titulação de acordo com a metodologia de Vieira (2018) e o cálculo segundo Rossi (2018).

As rotas de pré-tratamento selecionadas foram a neutralização e esterificação. A primeira de acordo com EMBRAPA (2015) com solução de NaOH padronizada a 0,0924 M e a segunda conforme Vieira (2018).

O experimento foi avaliado em delineamento inteiramente casualizado (DIC), em arranjo fatorial 4x3 (4 matérias-primas e 3 tratamentos sendo um, a testemunha). Primeiramente, aplicou-se o teste de Levene para verificar a homogeneidade de variâncias e o teste de Shapiro-Wilk para testar a normalidade dos dados. Em seguida, os dados foram submetidos ao Teste F por meio da análise de variância (ANOVA). Quando identificadas diferenças significativas na ANOVA, aplicou-se o teste de Tukey ao nível de 5% de probidade. Os dados foram analisados com o auxílio do software SPSS, versão 20.0.

3 - Resultados e Discussão

O cálculo do índice de acidez é importante na avaliação da degradação da matéria-prima. Um alto índice de acidez indica que o óleo sofre quebras em sua cadeia lipídica, liberando ácidos graxos. Na Tabela 1, encontram-se os resultados do índice de acidez dos óleos brutos de nabo, canola girassol e óleo residual de soja em cada tipo de tratamento avaliado.

Tabela 1- Índice de acidez em mg de NaOH por grama de óleo em cada tipo de pré-tratamento.

	Nabo	**Canola**	**Girassol**	**Residual**
Testemunha	14,13 cA	8,0 Bb	8,73 cB	8,60 cB
Neutralização	9,56 bA	7,26 Bb	7,06 bB	7,33 bB
Esterificação	1,46 aB	1,73 Ab	2,0 aB	3,06 aA

* Letras iguais minúsculas na coluna e letras maiúsculas iguais na linha, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A acidez, como consequência da hidrólise parcial dos glicerídeos, é um parâmetro variável relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e pureza do óleo, o procedimento de obtenção e conservação. Matérias-primas com índice de acidez maior que 0,5% não são adequadas para a transesterificação tradicional, necessitando de pré-tratamento (VIEIRA, 2017). Os óleos desse estudo apresentaram uma porcentagem de ácidos graxos livres acima de 0,5%.

Nota-se que houve redução no índice de acidez em todos os pré-tratamentos, porém, este não foi significativo para o óleo de canola, tal comportamento pode ser explicado devido ao baixo rendimento na reação de neutralização, onde nem todo ácido graxo reagiu com a base. O índice de acidez elevado de um óleo in natura dificulta sua neutralização, sendo indicativo de sementes de baixo valor agregado e armazenamento impróprio ou de um processamento insatisfatório (VIEIRA et al., 2017).

Os dados apresentam diferença estatística significativa entre os tratamentos avaliados, onde o processo de esterificação apresentou maior redução dos índices de acidez do que a neutralização. Segundo Silva et al. (2013), a reação de esterificação é recomendada para óleos que apresentam mais de 3 mg g^{-1} KOH. O estudo realizado por Vieira et al. (2017) constatou uma redução de 5,4 para 0,48 mg g^{-1} KOH no índice de acidez do óleo bruto de castanha-do-Pará submetido a esterificação.

Em relação às matérias-primas estudadas, o óleo de nabo apresentou maior índice de acidez na neutralização. Já para a esterificação o óleo residual de soja apresentou maior acidez. Verifica-se que o óleo de nabo apresentou o melhor comportamento nas duas rotas pois apresentou variação no índice de acidez.

4 – Conclusões

Ambas reações apresentaram redução no índice de acidez, sendo a esterificação mais indicada para o pré-tratamento das matérias-primas propostas neste experimento para produção de biodiesel.

O óleo de nabo apresentou menor índice de acidez após o processo de esterificação.

5 – Agradecimentos

UFPR SETOR PALOTINA

6 - Bibliografia

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Disponível em <www.anp.gov.br>, acesso em 20 de setembro de 2018.

CHIA, S. R.; MASTIGAR, K. W.; SHOW, P. L.; YAP, Y. J.; ONG, H. C.; LING, T. C.; CHANG, J. Analysis of Economic and Environmental Aspects of Microalgae Biorefinery for Biofuels Production: A Review. Biotechnology Journal, p.1-10, **2018**.

DELATORRE, Andréia Boechat; RODRIGUES, Priscila Maria; AGUIAR, Cristiane de Jesus. PRODUÇÃO DE BIODIESEL: CONSIDERAÇÕES SOBRE AS DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS E ROTAS TECNOLÓGICAS DE PROCESSOS. Perspectivas Online, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p.21-47, jan. **2011**.

EMBRAPA SOJA. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: **2015**.

KINNAL, N.; SUJAYKUMAR, G.; D' COSTA, S. W.; GIRINKUMAR, G. S. Investigation on Performance of Diesel Engine by Using Waste Chicken Fat Biodiesel. Iop Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 376, p.1-6, **2018**.

LABIB, T. M.; HAWASH, S. I.; EL-KHATIB, K. M.; SHARAKY, A. M.; DIWANI, G. I.; ABDEL KADER, E. Kinetic study and techno-economic indicators for base catalyzed transesterification of Jatropha oil Petrol. v. 22, n.1, p. 9–16. **2013**.

OLIVEIRA, R.; BORGESA, M. F.; VIEIRA, A. T. ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES DO BIODIESEL POR FIBRAS DE BAGAÇO MODIFICADAS NA SUPERFÍCIE. Química Nova, v. 41, n. 2, p.121-128, 2017.

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO T. F.; TOLEDO, V. D. M.; PEREIRA, L.F.P. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. The jornal of engineering and exact scienc. v.4 n.1, p. 1-8, **2018**.

SANTOS, M. R. M. dos; SILVA, E. A. da; TAVARES, F. Avaliação da transesterificação metanólica in situ de Cyperus esculentu Evaluation of methanolic in situ transesterification cyperus esculentu. Engevista, v. 20, n. 3, p.394-407, **2018**.

SILVA, L. F. L.; GONÇALVES, W. M.; MALUF, W. R.; RESENDE, L. V.; SOUZA, D. C. Balanço energético da cultura nabo forrageiro visando à produção de biodiesel. Magistra, Cruz das Almas – Ba, v. 28, n. 2, p.208-214, **2017**.

SILVA, T. A. R. da; B. NETO, W. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. Revista Virtual de Química, Uberlândia, v. 5, n. 5, p.828-839, out. **2013**.

TUBINO, M.; ROCHA JUNIOR, J. G.; BAUERFELDT, G. F. Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study. Fuel, v. 125, p.164-172, **2014**.

VIEIRA, José Sebastião et al. ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA DE ÓLEOS VEGETAIS CONTENDO ALTO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES. Química Nova, [s.l.], v. 1, n. 41, p.10-16, nov. **2018**. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ).

Eficiência de extração e determinação de acidez de óleo de polpa de macaúba em processo aquoso

Simone Palma Favaro (Embrapa Agroenergia, simone.favaro@embrapa.br), Mario Amilcar Smidt Ledezma (Universidad Nacional de Asunción, msmidt@qui.una.py), Juan Daniel Rivaldi Chávez (Universidad Nacional de Asunción, danielrivaldi@qui.una.py), Felipe Brandão de Paiva Carvalho (Embrapa Agroenergia, felipe.carvalho@embrapa.br)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata, malaxação, qualidade de óleo vegetal*

1 - Introdução

A extração de óleo de polpa de macaúba é feita principalmente através de prensas hidráulicas (por bateladas) ou prensas mecânicas contínuas (tipo expeller) a partir de frutos secos (Da Conceição et al, 2015) e apresentam rendimento em torno de 70%. Por este método não é possível processar diretamente frutos úmidos, cuja polpa é muito viscosa e apresenta alta adesividade. Usualmente os frutos são mantidos em galpões para perda natural de umidade ou pode-se realizar a secagem forçada com o uso do calor. Porém, estes procedimentos podem alterar a qualidade do óleo da polpa que é intrinsicamente muito boa (Nunes et al, 2015) e demandam gasto de energia para processos controlados. Além de apresentarem baixa eficiência de extração (Costa, 2016).

Melhor eficiência de extração poderia ser obtida pelo uso de solventes orgânicos. Neste caso, a polpa também deve ser previamente seca. No entanto, o uso de solventes orgânicos sempre agrega riscos ambientais e à saúde (Tiwari, 2015), e por ser um produto petroquímico majoritariamente importado tem implicações também de ordem econômica.

Considerando as dificuldades apresentadas, propõem-se utilizar a rota úmida (aquosa) de extração para o óleo de polpa de macaúba. Esta técnica é aplicada correntemente na indústria de azeite de oliva (Boskou, 2006) e óleo de palma (Baryeh, 2001). Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de extração e a qualidade do óleo de polpa de macaúba extraído em meio aquoso, a partir de frutos úmidos.

2 - Material e Métodos

Frutos de macaúba foram coletados em área experimental da Embrapa Cerrados (Planaltina/DF - 15°36'09.6"S 47°43'34.5"W.

O processo de extração constou de três etapas sequenciais: despolpa>malaxação>centrifugação. O fruto fresco foi despolpado mecanicamente em protótipo específico para macaúba.

A polpa úmida foi suspensa em água destilada na proporção de 1:5 (m/m; 6 g/24 g), homogeneizada, transferida para frascos Erlenmeyer e mantida sob agitação orbital a 50 rpm com controle de temperatura (etapa de malaxação). A suspensão sólido/água foi centrifugada a 8000 rpm por 15 min. A fração líquida foi separada e o sólido residual lavado com 20 mL de água destilada e novamente centrifugado.

Devido à formação de emulsão (creme), a determinação da eficiência de extração se deu através da diferença de conteúdo de lipídeos na polpa e resíduo sólido, considerando-se os balanços de massa, de acordo com a equação a seguir.

$$\textit{Eficiência de extração}\ (\%) = \frac{massa\ de\ óleo\ na\ polpa\ -\ massa\ de\ óleo\ no\ residuo\ sólido}{massa\ de\ óleo\ na\ polpa}\ x\ 100$$

O teor de lipídeos foi determinado pelo método em extrator Ankom AOCS AM5-04 (AOCS, 2004).

Avaliou-se o efeito das variáveis tempo e temperatura de malaxação sobre a eficiência de extração, mediante planejamento fatorial completo 2^2 conforme matriz experimental apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz do planejamento experimental fatorial completo 2^2 aplicado no processo de malaxação com água e eficiência de extração.

Valores codificados		Valores reais		Eficiência de extração (%)
Temperatura	Tempo	Temperatura (ºC)	Tempo (min.)	
-1	-1	30	30	68,33
+1	-1	50	30	72,30
-1	+1	30	90	73,52
+1	+1	50	90	67,44
0	0	40	60	68,07
0	0	40	60	67,03
0	0	40	60	69,15

A estimativa dos efeitos principais das variáveis e as interações foram tratadas por Análise de Variância utilizando software Statistica 10.

Após esta primeira fase ter se mostrado bem sucedida, procedeu-se a malaxação em reator fechado (reator BUCHI, Modelo KILOCLAVE TYPE4/ de 5,0 L) visando obter massa de óleo suficiente para as análises de caracterização e avaliar a repetibilidade da eficiência de extração em maior escala de massa de polpa. A polpa (206,5 g) foi suspensa em água como na primeira fase mantendo a proporção 1:5. As condições da malaxação estabelecidas foram 45 °C/107 min e agitação de 20 rpm. A seguir, a mistura foi centrifugada a 4700 rpm /30 min. Separou-se a fração óleo+creme. A fração sólida residual foi ressuspendida em água e novamente centrifugada. A fração sólida foi seca e quantificada em relação ao conteúdo de lipídeos para determinação da eficiência de extração.

A fração óleo+creme foi centrifugada a 20000 rpm/20 min para separação do óleo o qual foi caracterizado quanto ao teor de ácidos graxos livres de acordo com o método AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 2004).

3 - Resultados e Discussão

A eficiência de extração aquosa de óleo de polpa de macaúba ficou compreendida entre 67 a 73,5 (Tabela 1). O valor mais alto foi obtido na condição 30 °C/90 min.

Os fatores estudados, ao intervalo de confiança de 95%, não apresentaram influência isoladamente na eficiência de extração de óleo de polpa com água, no intervalo das variáveis de estudo. Houve efeito significativo da interação entre tempo x temperatura (Tabela 2).

Tabela 2. Análise de variância dos efeitos principais e de interações das variáveis sobre a eficiência de extração de óleo de polpa de macaúba em água.

Fatores	SQ	GL	MQ	F	P
Temperatura (°C)	1,84210	1	1,84210	1,56157	0,337844
Tempo (min)	0,01754	1	0,01754	0,01487	0,914087
Temperatura x Tempo	24,98632	1	24,98632	21,18122	0,044111
Falta de Ajuste	9,68510	1	9,68510	7,69176	0,109136
Erro puro	2,35929	2	0,93794		
Total SQ	38,27879	6			
R^2	0,70133				
R^2-Ajustado	0,40265				

SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática p<0,05 = significância ao intervalo de confiança de 95%.

Apesar da interação ter sido estatisticamente significativa seu efeito ainda foi discreto como pode-se observar pelo gráfico de Pareto (Figura 1).

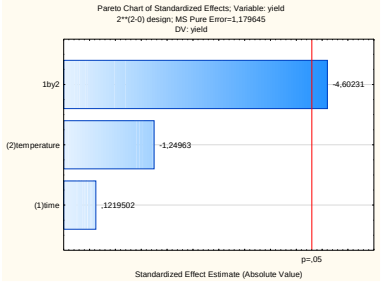


Figura 1. Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interações de tempo e temperatura sobre a eficiência de extração de óleo de polpa de macaúba em água.

O gráfico de contorno (Figura 2), indica a tendência de relação entre a temperatura e o tempo no rendimento de extração aquosa do óleo de polpa de macaúba. Apesar do modelo não ter apresentado um bom ajuste, pode-se observar de maneira geral que maiores rendimentos são obtidos na condição de temperaturas mais baixas com maior tempo de malaxação, ou em temperaturas mais altas com menor tempo de malaxação. Do ponto de vista de processo em larga escala, este comportamento permite estabelecer as condições de acordo com os recursos mais vantajosos considerando custos de equipamentos, energia, mão de obra e logística.

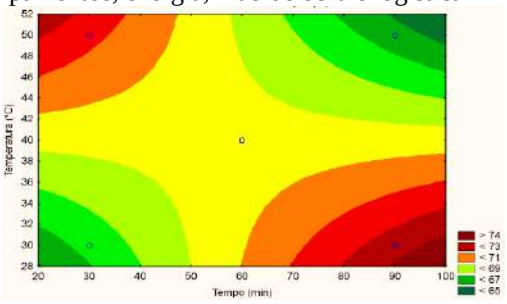


Figura 2. Gráfico de contorno da eficiência de extração de óleo de polpa de macaúba em água em função do tempo e temperatura de malaxação.

A qualidade do óleo foi avaliada pela acidez a qual foi de 0,43% em ácido oleico. Este valor pode ser considerado excelente para óleos vegetais brutos, uma vez que o limite para esta classe de óleos é de 5% (Anvisa, 2005). Para macaúba há diversos relatos de teores bem mais elevados, quer seja em função do armazenamento ou processamento, com de valores de até 30% em ácido oleico (Tilahun et al, 2019; Favaro et al, 2017). A extração aquosa, por se dar em condições brandas de processo, não promoveu a liberação de ácidos graxos livres. A baixa acidez qualifica este óleo para uso na produção de biodiesel pela rota utilizada em larga escala correntemente no Brasil.

4 – Conclusões

A extração aquosa de óleo de polpa de macaúba apresentou eficiência entre 67 a 73,5%, sendo as maiores taxas observadas em condições de aumento de temperatura em menor tempo ou temperaturas mais baixas por tempos mais prolongados. A qualidade do óleo obtido foi muito boa, dada a baixa acidez com valor de 0,43% em ácido oleico.

5 – Agradecimentos

Embrapa Cerrados, CONACYT-Paraguay (Proyecto-14-INV-093)

6 - Bibliografia

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 270, de 22 de setembro, 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e cremes vegetais. Disponível em: http://www/anvisa.gov.br. Acessado em janeiro de 2018.

AOCS. American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. Champaign, Illinois, USA: AOCS Press; **2004**.

BARYEH, E. A. Effects of palm oil processing parameters on yield. *Journal of Food Engineering*, **2001**, 48, 1-6.

BOSKOU D., Olive Oil: Chemistry and Technology. AOCS: Champaign/Ilinois, **2006**.

COSTA D.A.N. 2016. Estudo do processo de extração de óleo da Macaúba (Acrocomia intumescens). Dissertação de Mestrado – Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, **2016.**

DA CONCEIÇÃO, L. D. H. C.; JUNQUEIRA, N. T. V.; MOTOIKE, S.Y.; PIMENTEL, L.D.; FAVARO, S. P.; BRAGA, M.F.; ANTONIASSI, R. *Macaúba*. In: Lopes R, Oliveira MSP, Cavallari MM, Barbieri RL, da Conceição LDHCS (Ed.) Palmeiras nativas do Brasil. Brasília: Embrapa. p.269-305, **2015**.

FAVARO, S. P.; TAPETI, C. F.; MIRANDA, C. H. B.; CIACONINI, G.; MIYAHIRA, M. A. M.; ROSCOE, R. Macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil quality is negatively affected by drying fruits at 60 ºC. Brazilian Archives of Biology and Technology, **2017**, 60, e16037.

NUNES, A. A.; FAVARO, S.P.; GALVANI, F.; MIRANDA, C. H. B. Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. *Eur J Lipid Sci Tech*, **2015**,117, 2036-43

TILAHUN, W. W.; GROSSI, J. A. S.; FAVARO, S. P.; SIGUEYUKI C. Increase in oil content and changes in quality of macauba mesocarp oil along storage. *Oilseeds & Fats Crops and lipids*, **2019**, 26, 1-8.

TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. *Trends in Analytical Chemistry*, **2015**, 71, 100-109.

Acurácia e eficiência da seleção genômica para ganhos na produtividade de grãos em pinhão-manso

Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Wanessa Barros Colli (UnB, wanessabarros@outlook.com), João Victor Jorge dos Santos (UnB, joaovictor_jorge@outlook.com), Rosana Falcão (Embrapa Agroenergia, rosana.falcao@embrapa.br), Júlio César Marana (Embrapa Agroenergia julio.marana@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com).

Palavras Chave: *Jatropha curcas* L.*, seleção precoce, melhoramento genético.*

1 - Introdução

A importância no desenvolvimento de fontes de energia renováveis é pertinente, diante da enorme quantidade de gases poluentes emitidos pelas principais fontes de energia utilizadas, que são os combustíveis fósseis. Uma das alternativas para mitigar os efeitos sobre os ecossistemas é o investimento na melhoria da produção de biodiesel a partir de óleo vegetal. Nesse contexto, diversos estudos têm enfatizado e/ou demonstrado resultados positivos na utilização de espécies promissoras para produção de biocombustíveis, tais como pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) (ALVES et al., 2019; LAVIOLA et al., 2017).

Embora essa cultura tem demonstrado potencial produtivo, ainda não é domesticada no Brasil, que justifica os esforços que vêm sendo empregados na avaliação de genótipos. Por se tratar de uma espécie perene, é essencial a implementação de estratégias que possibilitem maior rapidez e eficiência no processo seletivo, e, com a diminuição do ciclo de melhoramento, possibilitará agilidade no lançamento de cultivares para atender a demanda crescente de fontes renováveis de energia.

Neste contexto, a Seleção Genômica Ampla (SGA) é uma estratégia promissora para o aumento e eficiência na seleção, diminuição de custos e aumento do ganho genético entre as gerações de melhoramento (RESENDE et al., 2012). Assim, o objetivo deste trabalho foi estimar o número de indivíduos necessários para acurácia desejada e eficiência da seleção genômica para ganhos na produtividade de grãos em pinhão-manso.

2 - Material e Métodos

Os efeitos genéticos dos marcadores foram previstos em uma população de pinhão-manso utilizando 1.000 marcadores SNP's. A população composta por 200 indivíduos foi obtida em cruzamento fatorial desconexo com 42 genitores. As análises de seleção genômica foram realizadas utilizando o método da regressão aleatória RR-BLUP (MEUWISSEN et al., 2001). Para estimação dos efeitos das marcas via metodologia RR-BLUP, o seguinte modelo linear misto foi utilizado (Resende et al., 2008): y = Xb + Za + e; em que: y é o vetor de observações fenotípicas; b é o vetor de efeitos fixos; a é o vetor dos efeitos aleatórios das marcas; e é o vetor de resíduos aleatórios; X e Z são as matrizes de incidência para B e a.

A estimativa do número de indivíduos que devem ser avaliados para se obtenção da acurácia desejada foi obtida pela expressão $Ni = \frac{r_{gg}^2 n_{qtl}}{(1-r_{gg}^2)h^2}$ em que r_{gg} equivale a acurácia da GWS; n_{qtl} é o número de QTLs que controlam cada característica dado por $n_{qtl}=\frac{(1-r_{gg}^2)Nh^2}{r_{gg}^2}$, e h^2 a herdabilidade individual (Resende et al. 2008).

A eficiência seletiva da GWS em comparação com a seleção baseada apenas em fenótipos, foi calculada usando a expressão: $ES_{GWS}=\frac{r_{\hat{g}g}T_f}{r_{\hat{y}y}T_{GWS}}-1$, em que $r_{\hat{g}g}$ é acurácia seletiva da GWS; T_f é o tempo médio para o ciclo de seleção com base exclusivamente nos fenótipos; $r_{\hat{y}y}$ é a acurácia com base na seleção fenotípica; T_{GWS} é o tempo médio para o ciclo de seleção com base na GWS (Resende et al. 2012). As análises de eficiências foram estimadas considerando a necessidade de cinco anos para obtenção de adequadas acurácias fenotípicas. Para a obtenção das acurácias da GWS foram considerados os tempos de um a três anos.

3 - Resultados e Discussão

A estimativa do número de indivíduos necessários para se obter acurácia seletiva desejada está apresentada na Tabela 1. Observa-se a necessidade de se avaliar maior número de indivíduos quando se almeja maiores estimativas de r_{gg}.

Diante do resultado exposto, quando consideramos a obtenção da acurácia genômica de 0,70, valor considerado como de alta magnitude por Resende e Duarte (2007), será necessário avaliar de 10.189 e 174 indivíduos para a produtividade de grãos na primeira safra e terceira safra, respectivamente. Nota-se que diferentemente da acurácia desejada (0,4 a 0,9) o número de indivíduos requeridos será

superior a 2.000 quando a seleção genômica é aplicada na primeira safra.

Tabela 1. Número de indivíduos requeridos para obter a precisão desejada da GWS na população de melhoramento de *Jatropha curcas* para produção de grãos.

Acurácia desejada	Número de Indivíduos		
	Safra 1	Safra 2	Safra 3
0,40	2.020	389	95
0,50	3.535	682	126
0,60	5.965	1.150	143
0,70	10.189	1.964	174
0,80	18.854	3.635	237
0,90	45.212	8.717	328

Quanto a eficiência da seleção genômica em relação à seleção fenotípica (Tabela 2), pode-se observar a possibilidade de redução do tempo do ciclo seletivo, permitindo aos melhoristas obtenção de ganhos genéticos de forma precoce, sendo uma das grandes vantagens da Seleção Genômica Ampla.

Tabela 2. Eficiência da seleção genômica comparada com a seleção fenotípica em pinhão-manso.

Anos para SGA	Eficiência	ARSF (%)
1	2,689	168,94
2	2,084	108,43
3	3,720	272,04

ARSF: aumento em relação à seleção fenotípica

Ao se reduzir o ciclo seletivo de cinco anos para um ano, observa-se que a SGA foi 2,689 mais eficiente que a seleção com base nos dados fenotípicos para produção de grãos. Assim, ao se selecionar, precocemente, na primeira safra os indivíduos superiores por meio as análises de SGA, o melhorista alcançará ganhos de até 168% em relação a seleção realizada com base nos dados fenotípicos aos cinco anos.

Quando aplicamos a seleção genômica no segundo ano, torna-se possível ganhos de 108%. Valores inferiores aos obtidos no primeiro ano. Todavia, quando a seleção genômica é realizada no terceiro ano, possibilita ganhos de 272% em relação a seleção fenotípica. Deste modo, ao se selecionar indivíduos superiores precocemente por meio da seleção genômica, o melhorista aplicará esforços nos genótipos com maior potencial e, deste modo, eliminando os genótipos indesejáveis. Por consequência, os custos de manutenção das populações de melhoramento em campo podem ser reduzidos de forma considerável, possibilitando assim avaliar maior número de populações.

O aumento nos ganhos com a seleção genômica já nos primeiros anos em detrimento da seleção com base nos dados fenotípicos está relacionado, principalmente, pelo fato do pinhão-manso apresentar baixa repetibilidade (LAVIOLA et al., 2013), tornando-se necessário realizar várias colheitas para atingir acurada seleção fenotípica. Assim, mesmo quando a acurácia da Seleção Genômica for de mesma magnitude que a obtida com a seleção baseada em dados fenotípicos, a SGA proporcionará ganhos genéticos superiores, devido a redução do ciclo de seleção.

4 – Conclusões

Para aplicar a seleção genômica nas primeiras safras são necessários grande número de indivíduos na população de melhoramento. Na presença de poucos indivíduos na população deve-se realizar maior número de safras.

A seleção genômica apresenta elevada eficiência na seleção de genótipos superiores de pinhão-manso em detrimento a seleção com base em dados fenotípicos.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, Finep e Universidade de Brasília.

6 - Bibliografia

ALVES, R. S.; TEODORO, P. E.; DE AZEVEDO PEIXOTO, L.; SILVA, L. A.; LAVIOLA, B. G.; RESENDE, M. D. V.; BHERING, L. L. Multiple-trait BLUP in longitudinal data analysis on Jatropha curcas breeding for bioenergy. *Industrial crops and products*, **2019**, 130, 558-561

LAVIOLA, B. G.; OLIVEIRA, A. M.; BHERING, L. L.; ALVES, A.; ROCHA, R. B.; GOMES, B.E.; CRUZ, C. D. Estimates of repeatability coefficients and selection gains in Jatropha indicate that higher cumulative genetic gains can be obtained by relaxing the degree of certainty in predicting the best families. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 51, 70-76.

MEUWISSEN, T. H. E.; GODDARD, M. E.; HAYES, B. J. Prediction of total genetic value using genome-wide dense marker maps. *Genetics*, Austin, **2001**, 157, 4, 1819-1829.

RESENDE JR, M. F. R.; MUNOZ, P.; ACOSTA, J. J.; PETER, G.F.; DAVIS, J. M.; GRATTAPAGLIA, D.; RESENDE, M. D. V.; KIRST, M.; Accelerating the domestication of trees using genomic selection: accuracy of prediction models across ages and environments. *New Phytologist*, **2012**, 193, 3, 617-624.

RESENDE M. D. V.; LOPES P, SILVA R. L.; PIRES, I. E Seleção genômica ampla (GWS) e maximização da eficiência do melhoramento genético. *Pesquisa Florestal Brasileira*, **2008**, 56, 63-77.

RESENDE, M. D. V.; DUARTE, J. B Precisão e controle de qualidade em experimentos de avaliação de cultivares. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, **2007**, 37, 182-194.

Seleção genômica para ganhos na produtividade de grãos em pinhão-manso

Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriana de Souza Carneiro (UnB, adrianacarneiro95@hotmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (UnB, gabriel.cajado.f@gmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (UnB, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (UnB, geloisagomes@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (UnB, leonardos322@gmail.com), Rosana Falcão (Embrapa Agroenergia, rosana.falcao@embrapa.br), Marina Guimarães Brasileiro (UnB, marina.gbrasileiro@hotmail.com), Tayne Valadares da Silva UnB, taynevaladaress@gmail.com), Laíse Teixeira da Costa (Embrapa Agroenergia, laise.costa@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Jatropha curcas* L., *capacidade preditiva, SNP, melhoramento genético*.

1 - Introdução

A globalização e o expressivo crescimento populacional têm intensificado a demanda por fontes de energia, principalmente as energias renováveis, uma vez que o uso de energias provenientes do petróleo ou carvão, por exemplo, são finitas. Neste cenário aumentou-se o estudo da viabilidade de fontes de energia oriunda de matéria-prima vegetal, como espécies oleaginosas.

No Brasil, a cultura que se consolidou para este fim é a soja. No entanto, vale ressaltar que a matriz energética não deve concentrar apenas em uma fonte de oleaginosa, é importante uma diversificação de matérias-primas não convencionais, como por exemplo o pinhão-manso, visto que essa cultura apresenta excelente rendimento de óleo (ROCHA et al., 2012).

Entretanto, para a consolidação dessa espécie como nova fonte de biodiesel é necessário a implementação de técnicas que auxiliem os melhoristas no desenvolvimento de novas cultivares. Nesse sentido, a elucidação e utilização da Seleção Genômica (SG) permite, de forma robusta e precisa, o acesso às informações genéticas, as quais são potencialmente úteis aos programas de melhoramento do pinhão manso.

O entendimento da variação genética presente nas populações de melhoramento possibilitará a redução de tempo e recurso destinados ao desenvolvimento de novas cultivares. Além disso, possibilitará a seleção de cultivares mais produtivas, adaptadas e com qualidade superior para produção de biodiesel. Isso posto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a implementação da seleção genômica para ganhos na produtividade de grãos em pinhão-manso.

2 - Material e Métodos

Foram avaliados 200 indivíduos da população de melhoramento de pinhão-manso, que é proveniente do cruzamento fatorial desconexo entre 42 genitores. A população foi avaliada em delineamento experimental de blocos ao acaso com seis repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 4 x 2 m.

Os efeitos genéticos dos marcadores foram previstos na população utilizando 1.000 marcadores SNP's com *missing* < 5% e MAF > 4%. As análises de seleção genômica foram realizadas utilizando o método da regressão aleatória RR-BLUP (Meuwissen et al., 2001). Para estimação dos efeitos das marcas via metodologia RR-BLUP, o seguinte modelo linear misto foi utilizado (Resende et al., 2008): $y = Xb + Za + e$; em que: y é o vetor de observações fenotípicas; b é o vetor de efeitos fixos; a é o vetor dos efeitos aleatórios das marcas; e é o vetor de resíduos aleatórios; X e Z são as matrizes de incidência para B e a.

O método de validação cruzada empregado foi o *K-Fold*, sendo considerado nesse trabalho k igual a 10 *Folds*. O conjunto de observações foi dividido aleatoriamente em grupos. Na análise, 180 genótipos foram utilizados como população de treinamento e o grupo de 20 genótipos restantes foram utilizados como população de validação. Esse procedimento foi repetido por 10 vezes (k=10) e todos os grupos de genótipos excluídos foram utilizados na validação. A capacidade preditiva (rgy) foi obtida por meio da correlação entre os valores genômicos preditos e os valores fenotípicos corrigidos, sendo equivalente à capacidade preditiva da GWS em estimar os fenótipos. Todas as análises foram realizadas no software R (R Core Team, 2018).

3 - Resultados e Discussão

As estimativas da acurácia seletiva (r_{gg}) obtidas com a utilização da SG estão apresentadas na Figura 1. Observa-se que as acurácias para primeira safra variaram de 0 a 0,30 com média de 0,18. Já para segunda e terceira safras a média da acurácia foi de 0,36 e 0,30, respectivamente. Estes valores obtidos são considerados de baixa magnitude à moderada (RESENDE e DUARTE 2007).

As baixas magnitudes de r_{gg} observadas em algumas características avaliadas podem estar relacionadas ao tamanho populacional e, sobretudo, ao tamanho efetivo da população. Ou ainda a baixa herdabilidade observada na primeira safra. De acordo com (GRATTAPAGLIA e RESENDE, 2011; DESTA e ORTIZ, 2014) o sucesso da seleção genômica é influenciada por diversos fatores, os quais interferem na acurácia seletiva de um modelo de SG. Podendo se destacar o tamanho da população de treinamento, tamanho efetivo populacional, densidade de marcadores, herdabilidade da característica e número de QTL que governam as características.

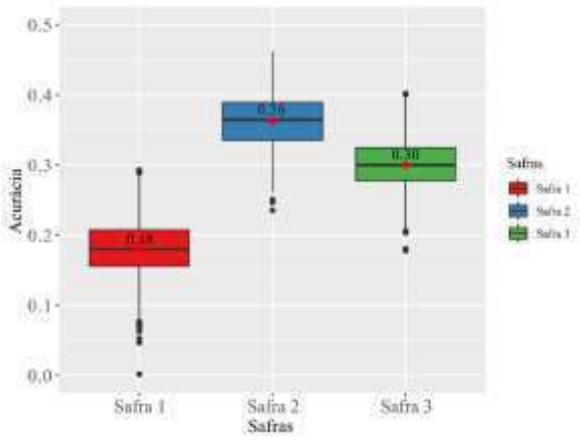


Figura 1. *Boxplot* da acurácia da seleção genômica obtidas pelo modelo RR-BLUP na população de pinhão-manso.

Quanto a capacidade preditiva (r_{gy}) que equivale a correlação entre os valores genéticos genômicos e os valores fenotípicos observados, e reflete a consistência das informações moleculares em informar sobre o fenótipo (Cavalcanti et al. 2012). Foi observada boa capacidade preditiva para as safras, indicando a capacidade de se antever fenótipos para produção de grãos em ambas as safras (Figura 2). Esses resultados mostram que, de modo geral, os valores de r_{gy} foram maiores para as safras que apresentaram os maiores valores de h^2_a (dados não apresentados).

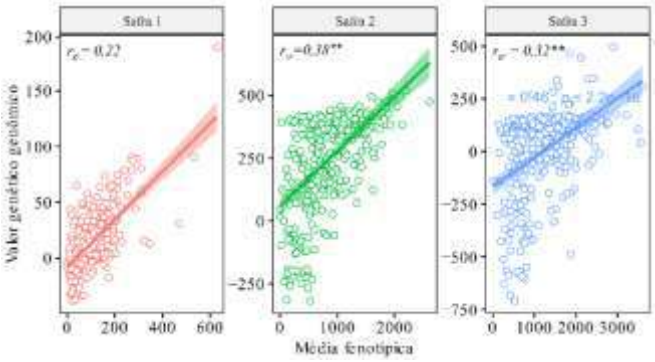


Figura 2. Gráficos de dispersão dos valores genéticos genômicos estimados via RR-BLUP e valores fenotípicos observados para a produção de frutos de pinhão-manso avaliados nas três safras. r_{gy}: capacidade preditiva.

Pode-se perceber então, grande vantagem na GWS, pois os valores de acurácia e capacidade preditiva indicam a possibilidade de sucesso na seleção genômica ainda no segundo ano de avaliação. O pinhão-manso apresenta baixa repetibilidade (Laviola et al., 2013), e deste modo, deve-se realizar várias colheitas para realizar uma acurada seleção fenotípica. Assim, mesmo quando a acurácia da seleção genômica for de mesma magnitude que a obtida com a seleção baseada em dados fenotípicos, a GWS proporcionará ganhos genéticos superiores, devido à redução do ciclo de seleção.

Apesar dos resultados promissores, novos estudos são necessários, de forma a aumentar o número de genótipos que compõem as populações de estimação, validação e seleção. Além disso, abordar a utilização de diferentes métodos de SG bem como avaliar a influência da interação genótipo e ambiente e, finalmente, estudos de associação genômica (AS) são necessários, os quais possibilitarão a seleção de marcadores associados a genes específicos e, consequentemente, a seleção de genótipos superiores.

4 – Conclusões

A seleção genômica mostra-se potencial para o melhoramento do pinhão-manso, possibilitando prever precocemente os fenótipos e reduzir o ciclo de seleção. Portanto, esta é uma ferramenta importante no melhoramento do J*atropha curcas*.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, Finep e Universidade de Brasília.

6 - Bibliografia

CAVALCANTI, J. J. V.; RESENDE M. D. V.; SANTOS F. H. C.; PINHEIRO, C. R. Predição simultânea dos efeitos de marcadores moleculares e seleção genômica ampla em cajueiro. *Revista Brasileira de Fruticultura*, **2012**, 34, 840-846.

DESTA Z. A.; ORTIZ R. Genomic selection: genome-wide prediction in plant improvement. *Trends in Plant Science*, **2014**, 19, 592–601.

GRATTAPAGLIA D.; RESENDE, M. D. V. Genomic selection in forest tree breeding. Tree Genetics & Genomes, **2011**, 7, 241-255.

LAVIOLA, B. G., OLIVEIRA, A. M., BHERING, L. L.; ALVES, A.; ROCHA, R. B.; GOMES, B. E.; CRUZ, C. D. Estimates of repeatability coefficients and selection gains in Jatropha indicate that higher cumulative genetic gains can be obtained by relaxing the degree of certainty in predicting the best families. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 51, 70-76.

MEUWISSEN, T. H. E.; GODDARD, M. E.; HAYES, B. J. Prediction of total genetic value using genome-wide dense marker maps. *Genetics, Austin*, **2001**, 157, 4, p. 1819-1829.

R CORE TEAM. *R: The R Project for Statistical Computing*. Disponível em: <https://www.r-project.org/>.

RESENDE M. D.V.; LOPES, P.; SILVA R. L.; PIRES, I. E.; Seleção genômica ampla (GWS) e maximização da eficiência do melhoramento genético. *Pesquisa Florestal Brasileira*, **2008**, 56, 63–77.

ROCHA R. B.; RAMALHO A. R.;, TEIXEIRA A. L.; LAVIOLA B. G.; DA SILVA F. C.; MILITÃO J.S.; Eficiência da seleção para incremento do teor de óleo do pinhão-manso. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. **2012,** 47, 1, 44-50.

Fortalecimento do Biodiesel Através do Uso do Óleo de Girassol

Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (UPE-POLICOM, shirlene.tamires@hotmail.com), Cleriston Moura Vieira Junior (UPE-POLICOM, Cleristonvieirajr@gmail.co), Alexandre Nunes da Silva (UPE-POLICOM, alexandrensilva@gmail.com), Adalberto Freire do Nascimento Junior (UPE-POLICOM, adalbertofreire2@gmail.com), Eduardo Heraldo (AES, eduardo.heraldo@aes.com) Ana Rita Fraga Drummond (UPE-POLICOM, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE-POLICOM, sergperes@gmail.com)

Palavras Chave: *Helianthus annus L, safrinha, PCS, biodiesel.*

1 - Introdução

A diversificação da matéria-prima para a produção de biodiesel possibilita a cadeia produtiva dos biocombustíveis para atender a demanda do mercado, visto que a Resolução CNPE nº 16, de 2018 da ANP estabelece um aumento de 10 para 11% de biodiesel no diesel podendo chegar a até cerca de 15% no combustível do consumidor final. Todavia, o programa do biodiesel no Brasil iniciou em 2014 e ainda apresenta dificuldades, principalmente devido ao uso adequado das matérias primas, sendo assim é necessário expandir o volume de B100 produzido e para isso novas matérias primas devem ser estudadas e adicionadas as rotas de transesterificações.

O girassol (*Helianthus annus L.*) apresenta características de boa adaptação ao clima semiárido brasileiro, podendo ser cultivado em diversos tipos de solos e regiões nacionais (Castro, 2013). Umas das suas principais vantagens é o cultivo como opção nas safrinhas, ou seja, pode ser considerado como cultura de rodízio do milho e da soja, assim não causa disputa pela área de plantio. Fazendo com que haja uma maior produção (EMBRAPA, 2019). No ano de 2018 houve uma colheita de 137.969 toneladas de semente de girassol, até agosto de 2019 a safra correspondeu a 128.036 toneladas (IBGE, 2019). Através de políticas de incentivos da agricultura familiar e plantio na safrinha esse montante pode ser expandido.

As sementas desta oleaginosa (girassol) possuem um teor de 38 a 47% de óleo (Alberio, 2015), e 774 kg/ha de rendimento de óleo por área plantada (Bergmann, 2013). Torna-se compreensível que a maior parte da colheita é destinada para a alimentação humana com a fabricação de óleo vegetal devindo a composição nutricional do óleo, e o residual (torta e farelo) é destinado a ração animal.

O óleo de girassol pode sofrer reação de transesterificação e produzir biodiesel como mostra alguns estudos (Porte, 2010; Alberio, 2015). Tendo a expansão do plantio do girassol e consequentemente a sua produção de óleo pode-se sugerir a transesterificação do óleo com a finalidade de produzir biodiesel a fim de contribuir com a demanda do biocombustível.

Algumas análises mostram que é possível ocorrer a reação de maneira satisfatória e com bom rendimento. Porém mesmo com um rendimento de 88% na produção (Tortola, 2015), o biodiesel de óleo de girassol não aparece nos dados estatísticos de produção nacional apresentados pela ANP tendo como base o ano de 2018 (Quadro 1). A principal matéria-prima utilizada ainda é a soja com 70%, seguida pela gordura bovina 13,24%.

Quadro 1. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil

Matéria-prima	Produção	Matéria-prima	Produção
Óleo de Soja	70,00%	Gordura de Frango	0,85%
Gordura Bovina	13,24%	Óleo de Palma / Dendê	1,33%
Óleo de Algodão	0,86%	Óleo de colza/canola	0,07%
Outros Materiais Graxos	9,74%	Óleo de Amendoim	0,00%
Óleo de Fritura	1,65%	Óleo de Girassol	0,00%
Gordura de Porco	2,14%	Óleo de Milho	0,10%

Fonte: ANP, 2019

Mesmo o óleo de milho podendo sofrer competição com o mercado da alimentação humana, ainda consegue contribuir com 0,1% da produção de biodiesel (ANP, 2019). Isso é devido a produção de grãos que são colhidos por hectares. No ano de 2019 a 2ª safra (safrinha) do milho teve uma produção de 72.853.710 toneladas de grão produzidos. Essa oleaginosa contém 8 a 10% de óleo (Dantas, 2010), gerando uma produção em torno de 7,28 milhões de toneladas de óleo que poderiam servir como matéria-prima para o biodiesel.

Na luz do exposto, este trabalho avalia o poder energético do óleo de girassol comparando com o óleo de soja, a matéria prima mais usada na produção do biodiesel no Brasil, como também sua viabilidade em regiões semiáridas. Além disso comparou-se o biodiesel produzido com o óleo de girassol com o biodiesel de óleo de milho.

2 - Material e Métodos

As análises laboratoriais foram realizadas em triplicadas no Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM) da Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco.

Os biodieseis foram produzidos no POLICOM (Figura 1) através da reação de transesterificação do óleo com metanol e um catalisador básico (KOH) nas proporções de 30:1, em temperatura constante de 50ºC ± 5ºC sob agitação mecânica. A matéria-prima utilizada foi o óleo comercial vendido em supermercados.

O potencial energético foi calculado através da norma que estabelece o poder calorífico superior e inferior.



Figura 1. Decantação do Biodiesel de óleo de girassol e glicerina.

3 - Resultados e Discussão

O resultado do potencial energético dos três biodieseis estudados pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Poder calorifico superior (PCS) e inferior (PCI) do biodiesel de soja, milho e girassol.

B100	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Milho	40,07	39,89
Girassol	39,26	39,11
Soja	39,56	39,40

Observa-se que o poder calorífico do biodiesel de óleo de girassol obteve resultado semelhante ao biodiesel de óleo de milho. Sabendo-se que ambas as culturas podem ser cultivadas em safras alternadas no mesmo solo, pode-se estudar a possibilidade de maior incentivo da inclusão do óleo de girassol na matriz de produção de biocombustível sem comprometer a cadeia do ramo alimentar.

O B100 de milho obteve um PCS e PCI maior que as demais amostras, porém é importante considerar que a proposta é incluir novas fontes alternativas visto que a nova resolução estabelece a inclusão obrigatória de 11% de biodiesel no diesel fazendo com que a adição constante de uma nova fonte de matéria-prima seja necessária para suprir a demanda.

4 – Conclusões

Comparando os potenciais energéticos dos biodieseis (B100) do óleo de girassol com do óleo de soja, responsável por 70% da produção no Brasil, e com o do óleo de milho, lavoura adequada para regiões semiáridas conclui-se que é possível manter um maior incentivo da utilização do óleo de semente de girassol como fonte de matéria-prima para biodiesel visto que além de se equiparar no potencial energético 39,11 MJ/kg com 39,89 MJ/kg e com 39,40 MJ/kg para o milho e soja respectivamente, mostra-se viável considerando que sua plantação pode ser realizada como plantio de safrinha do milho e da soja.

5 – Agradecimentos

POLICOM, UPE e AES pelo projeto *Hydrogen on Demand*

6 - Bibliografia

Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis- ANP. Disponível em: www.anp.gov.br. Processamento_de_materias-primas. Ultima atualização em 28/01/**2019**. Acesso em: 25/07/2019

ALBERIO, C., IZQUIERDO, N. G., & AGUIRREZÁBAL, L. A. N. Sunflower Crop Physiology and Agronomy. Sunflower, **2015**, 53–91.doi:10.1016/b978-1-893997-94-3.50009-x

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. Renewable and Sustainable Energy Reviews **2013**, 21, 411.

CASTRO, C. DE. Cultivo de girassol: alternativas de produção para o semiárido Arapiraca, AL - junho – 2012.. CONGRESSO INTERNACIONAL DA REALIDADE SEMIÁRIDA; SIMPÓSIO ALAGOANO SOBRE ECOSSISTEMAS DO SEMIÁRIDO, **2013,** 234-237.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA – CNPE. RESOLUÇÃO Nº 16, DE 29 DE OUTUBRO DE **2018**. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/10584/71068545/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf

Dantas, M. B., Conceição, M.M., Silva, F.C., Santos, I.M. G. e Souza, A.G.1, Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etílicos e Caracterização Físico-Química. 3^0 congresso de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte 2010.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- EMBRAPA. Disponível em: https://www.embrapa.br/girassol. Acesso em 27/08/**2019**

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE. Dispo.nivel em: https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado. Acesso em: 25/07/2019

PORTE, A. F., SCHNEIDER, R. DE C. DE S., KAERCHER, J. A., KLAMT, R. A., SCHMATZ, W. L., DA SILVA, W. L. T., & FILHO, W. A. S. Sunflower biodiesel production and application in family farms in Brazil. Fuel, **2010,** 89(12), 3718–3724. doi:10.1016/j.fuel.2010.07.025

TORTOLA, S.; SANTANA, H. S.; REIS, É. M.; TARANTO, O. P.; "Reação de transesterificação do óleo de girassol e etanol para a produção de biodiesel em microreatores", p. 1583-1588 . In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [=Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, **2015**, ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2015-135-32491-263627

Extração e caracterização físico-química do óleo da semente de mamão (*Carioca Papaya L.*) obtido através de solvente orgânico

José Augusto Arcelino da Silva (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, guttaaugustto@gmail.com), *Gustavo de Souza Medeiros (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, gustavo.souza@ifrn.edu.br)*

Palavras Chave: *Semente de mamão, extração de óleo, caracterização.*

1 - Introdução

O petróleo é atualmente uma das fontes geradoras de energias – para as diversas finalidades – mais utilizadas no mundo pelo homem. O combustível fóssil, por exemplo, é capaz de gerar diversos produtos de demasiada utilidade para sociedade, porém, diferentemente do Biodiesel, ele não é renovável, enquanto, por sua vez, o biodiesel "é derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo assim nossa atual dependência sobre os derivados do petróleo e preservando as suas últimas reservas". (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS, p, 2. 2011). Portanto, o Biodiesel que preserva o ambiente e a saúde do homem deve ser melhor e mais aproveitado para proporcionar uma qualidade de vida melhor para sociedade.

O tema biodiesel vem sendo abordado e trabalhado desde o final do século XX e desde então, se expandiu de forma gradativa com o passar do tempo. Diversos cientistas químicos desenvolveram trabalhos com o intuito de aperfeiçoarem e melhor compreenderem o biodiesel "o primeiro registro do termo ao biodiesel propriamente dito. A pesquisa no Chemical Abstract (utilizando a ferramenta de busca "SciFinder" com biodiesel como palavra-chave) revelou que o primeiro uso do termo "biodiesel" na literatura técnica especializada deve ser creditado a um trabalho chinês publicado em 1988". (IBID, p. 13. 2011). Com isso, o mesmo vem ganhando elaborados e refinados estudos para o seu melhor reaproveitamento.

O biodiesel é considerado como sendo uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos (ésteres graxos) que podem ser obtidos por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de óleos e gorduras.

Atualmente no Brasil, cerca de 82% do biodiesel produzido é proveniente do óleo extraído da soja (ANP), porém a alternativas para a produção de óleo são diversas e dependem de cada espécie cultivada em cada região. No Nordeste, algumas culturas se destacam por serem adaptáveis ao clima semiárido como é o caso da mamona e do pinhão manso (SLUSZZ, 2006). Neste contexto, o mamão é um fruto com alto valor nutritivo e bastante consumido mundialmente. Porém poucas pesquisas têm sido realizadas no aproveitamento dos resíduos de frutos, como matéria-prima na obtenção do biodiesel. O Brasil é apontado como o terceiro maior produtor de fruticultura, porém ainda há um enorme desperdício desde o trabalho de campo até sua comercialização (FRUTICULTURA, 2010).

Assim, o objetivo desse trabalho é estabelecer o rendimento de óleo obtido por meio da extração utilizando um extrator tipo Soxhlet e solvente orgânico hexano e caracterizar o óleo obtido através do índice de acidez, índice de saponificação, densidade e teor de umidade visando a futura produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Inicialmente as sementes de mamão papaia (*Carica Papaya*) foram coletadas no refeitório do Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN) – Campus Nova Cruz/RN. Antes da extração as sementes passaram por um processo de limpeza e lavagem. Em seguida, as sementes de mamão foram colocadas na estufa (MOD.LUCADEMA) para uma secagem de 48 horas à temperatura de 70°C (tempo necessário para a retirada de toda umidade das sementes). Após serem secas, as sementes foram trituradas em um moinho de facas e postas em papel filtro que foram devidamente fechados para formarem saches para posteriormente ser feita a extração do óleo.

A extração foi realizada com o método Soxhlet utilizando como solvente o hexano, em um sistema de refluxo, por 6 horas. Depois disso foi utilizado o evaporador rotativo para a recuperação do hexano e posteriormente do óleo da semente de mamão.

O rendimento do óleo da semente de mamão foi calculado como sendo a massa da semente pesada em função da massa de óleo empregada na extração.

$$Rendimento\ (\%) = \frac{M_{óleo}}{M_{inicial}}\ x100$$

Na determinação do índice de acidez, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter com álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

O cálculo de índice de acidez foi realizado segundo a equação:

$$Ia = \frac{VxFx5{,}61}{P}$$

Em que Ia é o índice de acidez, V é o volume em (mL) da solução de NaOH 0,1 N gastos na solução; F é o fator da solução de NaOH e P é a massa em (g) da amostra; (LUTZ, 1985).

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. Em seguida, adapta-se o erlenmeyer em um condensador de refluxo e aquece-se até a ebulição branda por 30 min. Posteriormente, adiciona-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e em seguida titula-se a quente com solução de

ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da coloração rosa.

O cálculo para a determinação do índice de saponificação é baseado na equação:

$$Is = \frac{(A-B)xFx20{,}06}{P}$$

Onde: IS é o índice de saponificação de Koettstorfer, A é o volume em mL do HCL 0,5 N, gasto na titulação da amostra; B é o volume em mL do HCL 0,5 N gasto na titulação da solução do solvente (Branco); F é a concentração da solução de HCl; P é a massa (mg) da amostra.

A densidade do óleo foi a 20 °C realizado em um picnômetro com junta esmerilhada de 50 mL, banho-maria mantido à temperatura de (25 ± 0,1) °C e termômetro com subdivisão de 0,1°C.

$$D = \frac{A-B}{C}$$

D, é a densidade relativa, A é a massa do recipiente contendo óleo, B é a massa do recipiente vazio, C é a massa da água à temperatura de 25°C.

O teor de umidade do óleo da semente de mamão foi realizado em uma estufa com circulação de ar (Mod.Lucadema) a 105°C.

O cálculo para a determinação do teor de umidade é baseado na equação:

$$U(\%) = \frac{Mi - Mf}{Mi} x100$$

Em que U (%) é a umidade em porcentagem, Mi é a massa inicial em gramas, Mf é a massa final em gramas.

3 - Resultados e Discussão

A tabela a seguir apresenta o teor de óleo, e a caracterização físico-química do óleo de mamão.

Tabela 1: Características físico químicas da semente mamão

Propriedades físico-químicas	Valor
Índice de acidez (mg KOH/g)	9,90
Índice de saponificação (mg KOH/g)	225,00
Densidade (g/dm^3)	903,90
Teor de Óleo (%)	23,32
Umidade (%)	1,88

O valor obtido para o índice de acidez para o óleo de semente de mamão foi alto, mostrando uma alta capacidade de deterioração.

O valor do índice de saponificação do óleo de semente de mamão mostrou-se alto, mostrando assim possuir ácidos graxos de baixo peso molecular.

Na determinação de umidade do óleo da semente de mamão o resultado foi relevante no qual possuem um baixo teor de umidade, mostrando assim um baixo teor de agua presente no óleo.

O método da densidade relativa determinou a razão da massa de óleo em relação à da água por unidade de volume à 25°C.

O teor de óleo da semente de mamão de modo geral é superior à de algumas sementes oleaginosas como como soja e algodão cujos teores estão em torno de 15 a 17% (OLIVEIRA *el al.:* 2012).

4 – Conclusões

Conclui-se que os resultados mostraram que a semente do mamão produz óleo em quantidades razoáveis e com boas características físico-químicas podendo ser usado como matéria-prima na transesterificação básica para obtenção de biodiesel.

O estudo realizado nesse trabalho mostrou que os resultados obtidos foi o esperado em comparação com outros artigos.

5 – Agradecimentos

IFRN- Instituto Federal do Rio grande do Norte.

6 - Bibliografia

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual de Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. 1ª Ed. 3ª Reimpressão, São Paulo/SP. Editora: Blucer, 2011.

MENEGHETTI, S. M. P. A **Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** (UFA), Instituto de Química e Biotecnologia, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), Maceió-AL. N 1, p.65, 2013.

SLUSZZ, T. M; J. A. D. **Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar.** XLIV CONGRESSO DA SOBER. Fortaleza-CE. 2006.

FRUTICULTURA, **Anuário Brasileiro. Santa Cruz do Sul**: Editora Gazeta, 2010. 129 p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.:** *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. Official methods and recommended praticces of the American Oil Chemists` Society. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S. 1990. [A.O.C.S. Official method Cc 10a-25].

ANP. **Soja principal matéria-prima para biodiesel no Brasil** Disponível em: < https://www.producaodebiodiesel.com.br/biocombustiveis acessado no dia 11 agosto 2019.

OLIVEIRA EL AL, **obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de moringa oleífera lam**. UERN, Mossoró-RN,2012. 55 p.

Efeito da *Moringa oleífera* Lam. na floculação de microalgas

Elaine Cristina Rodrigues do Nascimento (UFRN, elainecristina.rn@gmail.com), Sérgio Ricardo de Oliveira (FUNPEC, sroliveira2602@gmail.com), José Anchieta Fernandes Filho (FUNPEC, anchietaff@yahoo.com.br), Allyne do Nascimento Eufrásio Silva (UFRN, allyne_16eufrasio@hotmail.com), Fúlvio Aurélio de Morais Freire (UFRN, fulvio@cb.ufrn.br) Juliana Espada Lichston (UFRN, j.lichston@gmail.com)

Palavras Chave: *Biomassa, polímeros naturais, Scenedesmus sp.*

1 - Introdução

As microalgas são uns dos seres mais antigos do planeta e estão presentes nos ambientes marinhos e dulcícolas (Chisti, 2007). Por se mostrarem versáteis, estes microrganismos fotossintetizantes têm sido estudados pelo seu potencial ecológico e econômico. Para obtenção de biomassa, as microalgas necessitam ser concentradas e separadas do meio de cultura, sendo a floculação um dos métodos utilizados.

A floculação, depende de fatores como o tamanho e a espécie de microalga, natureza química e dosagem do floculante, pH da água, dentre outros A floculação química consiste no uso substâncias de origem química ou natural. Essas substâncias químicas devem ser preferencialmente catiônicas para neutralizar a superfície negativa da microalga e induzir a formação dos flocos. (Gupta et al., 2017).

Os floculantes naturais ou biopolímeros são principalmente os materiais à base de plantas. Exemplo deste tipo de floculante é *Moringa oleífera* Lam., conhecida popularmente como moringa, é uma planta nativa da Índia que possui crescimento acelerado e grande resistência, pois é capaz de desenvolver-se em solo pobre e seco (Anwar et al., 2007). Segundo Ndabigengesere et al. (1995) as propriedades coagulantes da moringa podem ser atribuídas a existência de uma proteína catiônica de alto peso molecular, esta por sua vez, desestrutura as partículas contidas na água e coagula os colóides. Esta proteína corresponde a aproximadamente 40 % da composição da semente de moringa.

Por apresentar essa característica de coagulante, diversos autores têm relatado o uso desse material no tratamento de água para consumo humano (Arantes et al., 2015). Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência da semente de moringa na floculação da microalga *Scenedemus* sp. sob a influência da concentração, e variação do pH.

2 - Material e Métodos

A microalga *Scenedesmus* sp. foi disponibilizada, já identificada, pelo Centro de Tecnologia em Aqüicultura, Extremoz/RN, onde foram realizados os cultivos. As algas foram cultivadas em *raceways*, no meio BG11 adaptado, submetidas a um fotoperíodo 12:12 h (claro/escuro), luminosidade de aproximadamente 1164 lx, salinidade de 10 e coletadas para o experimento em *jar test* a uma concentração de 1,1 mg/L.

As sementes de moringa foram coletadas na UFRN campus central e conduzidas até o Laboratório de Investigação de Matrizes Vegetais Energéticas (LIMVE/UFRN), onde foram descascadas, trituradas e colocadas em estufa a 100 ºC por 6 h, para a retirada de umidade. O pó foi peneirado até uma granulometria de aproximadamente 300 μm. Para a obtenção da solução foi pesado 10 g do pó e adicionado a 1 L de água destilada, formando uma solução padrão de concentração 10 g/L (adaptado de Ndabigengesere et al., 1995).

Os ensaios de floculação foram realizados no Laboratório de Pesquisas Ambientais do IFRN campus central em *jar test*. Foram adicionados 500 ml de microalgas, em cada jarro. Foram realizados testes com a solução de moringa nas concentrações de 0,2 $g.L^{-1}$, 0,5 $g.L^{-1}$, 0,8 $g.L^{-1}$, 1 $g.L^{-1}$ e 2 $g.L^{-1}$. Nestes, o pH foi modificado para 5, 7 e 9. Controles foram estabelecidos para cada tratamento onde o mesmo foi composto apenas pela microalga e pelo valor de pH utilizado. Todos os testes aconteceram em tréplicas.

Após a agitação dos tratamentos, o equipamento foi desligado e as amostras descansaram por 60 minutos. Posteriormente, alíquotas de 20 ml foram retiradas para a leitura da densidade ótica em espectrofotômetro Gehaka UV/Visível – UV 330G, no comprimento de onda de 670 nm. A partir das leituras de densidade ótica, foi calculada a eficiência da floculação em percentual obtida através da Eq. 1, descrita por Papazi et al. (2010):

$$\text{Eficiência da floculação (\%)} = \left[1 - \frac{A}{B} \right] \text{x } 100$$

(Equação 1)

No qual, “A” equivale densidade ótica da floculação após a adição do floculante e o “B” refere-se a densidade do controle de cada pH de *Scenedemus* sp.

Para as análises estatísticas verificou-se inicialmente se os dados apresentavam homocedasticidade e normalidade. Em caso afirmativo foi utilizado o modelo linear generalizado com distribuição gamma, com nível de significância de 0,05. O programa utilizado foi o R-Studio. Os gráficos, cálculos da média e desvio padrão dos dados foram feitos no programa Microsoft Excel 2017.

3 - Resultados e Discussão

A solução de moringa mostrou efeito coagulante satisfatório na floculação da microalga *Scenedemus* sp. Além disso, os tratamentos apresentaram diferenças significativas com as alterações de pH e concentração. Todos os resultados apresentaram uma eficiência de floculação superior a 80 % (Figura 1).

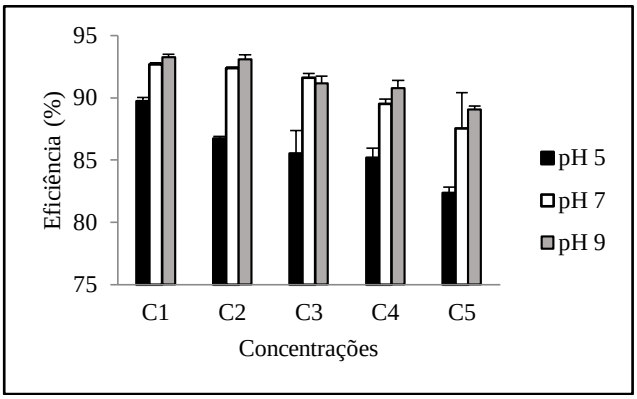


Figura 1. Valores da eficiência da floculação de *Scenedesmus* sp em % em função da variação de concentração de solução de moringa (C1 = 0,2 g.L^{-1}, C2 = 0,5 g.L^{-1}, C3 = 0,8 g.L^{-1}, C4 = 1 g.L^{-1}, C5 = 2 g.L^{-1}) e pH.

Analisando as faixas de pH do experimento foi possível observar que os melhores resultados foram obtidos com as menores concentrações de floculante. A maior eficiência de floculação foi obtida na concentração C1 (0,2 g.L^{-1}) com os valores de 89 ± 0,28 %, 92 ± 0,09 % e 93 ± 0,22 % para o meio ácido, neutro e básico, respectivamente.

Com relação as concentrações, para a mesma faixa de pH, foi detectado no meio ácido que C1 diferiu estatisticamente das demais ($p < 0,05$). Por sua vez, no pH neutro, apesar da maior eficiência ser atribuída a concentração C1, não houve diferenças significativas entre as concentrações testadas ($p > 0,05$). Por fim para o pH básico não houve diferenças significativas entre as concentrações 1, 2, 3 e 4 ($p > 0,05$). Dessa forma, foi possível observar que quanto mais ácido o meio, menor a ação do floculante.

Quando observadas as mesmas concentrações para diferentes faixas de pH foi identificada que a faixa de pH ácido diferiu estatisticamente das demais ($p < 0,05$). Nesta faixa foi encontrada uma eficiência variando entre 82 e 89 %, números considerados satisfatórios. No processo de floculação quatro fatores atuam de forma conjunta: o agente floculante, o pH, a concentração celular e a morfologia celular. Atualmente os polímeros orgânicos vêm sendo utilizados com mais frequência no processo de floculação devido a não contaminação da biomassa por compostos metálicos.

A membrana celular das microalgas apresenta sítios de cargas negativas relacionados à presença de grupos carboxila, sulfato ou fosfato, onde ocorre a ligação desses polímeros e se processa o ato da floculação. Neste processo o pH atua favorecendo ou retardando a floculação. Segundo Tenney et al. (1969) é necessário considerar a concentração de íons de hidrogênio, pois este fator influencia na densidade de carga superficial da célula microalgal e na ação do polieletrólito presente no floculante. Desta forma o pH do meio regula a floculação devido a mudanças nas cargas superficiais das células das microalgas, na extensão da cadeia e no grau de ionização de polímeros (Tenney et al., 1969).

Outros resultados foram encontrados em Teixeira et al. (2012) que relataram 89% de floculação em *Chlorella vulgaris* quando utilizaram o pó da moringa com uma concentração de 1 g.L^{-1}, em 120 minutos de descanso e a um pH básico. Ao utilizarem uma concentração de 0,6 g.L^{-1} a eficiência da floculação baixou para 80%. Esse mesmo grupo de pesquisa também obtiveram uma eficiência de 72% para *Scenedesmus* sp. a uma concentração de 1 g.L^{-1}.

Em estudos posteriores Teixeira et al. (2017) testaram o pó da semente e a torta da semente (após extração do óleo) e observaram que isso gerou uma eficiência de floculação de 78 a 97% em *Chlorella vulgaris*. Hamid et al. (2016) também relataram alta eficiência de floculação com um pH variando entre 6,9 e 7,5. Esta foi de 95% em *Chlorella* sp com *Moringa oleífera* na dosagem de 10 mg.L^{-1}.

4 – Conclusões

A solução de moringa apresentou alta eficiência na floculação da microalga *Scenedemus* sp. e fatores como o pH, concentração do floculante interferem no processo, principalmente o pH. Os melhores resultados foram encontrados em meio ácido utilizando uma concentração de 0,2 g.L^{-1} com uma eficiência de 93%.

5 – Agradecimentos

UFRN e IFRN

6 - Bibliografia

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M.; GILANI, A. H. *Moringa oleifera*: a food plant with multiple medicinal uses. *Phytotherapy Research*, v. 21, p. 17-25, 2007.

ARANTES, C. C.; PATERNIANI, J. E.; RODRIGUES, D. S.; Hatori, P. S.; Pires, M. S. Diferentes formas de aplicação da semente de *Moringa oleífera* no tratamento de água. *Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental-Agriambi*, v. 19, n. 3, p. 266-272, 2015.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, v. 25, p. 294-306, 2007.

GUPTA, S. K.; ANSARI, F. A.; BAUDDH, K.; SINGH, B.; NEMA, A. K.; PANT, K. K. Harvesting of microalgae for biofuels: comprehensive performance evaluation of natural, inorganic, and synthetic flocculants. *Green Technologies and Environmental Sustainability*. p. 131-156, 2017.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S. K.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Water Research*, v. 29, p.703-710, 1995.

PAPAZI, A.; MAKRIDIS, P.; DIVANACH, P. Harvesting *Chlorella minutissima* using cell coagulants. *Journal of Applied Phycology*, v. 22, p.349–355, 2010.

TEIXEIRA, C. M. L. e TEIXEIRA, P. C. N. Evaluation of the flocculation efficiency of chlorella vulgaris mediated by *Moringa oleifera* seed under different forms: flour, seed cake and extracts of flour and cake. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, v. 34, n.1, p. 65 - 74, 2017.

TEIXEIRA, C. M. L.; KIRSTEN, F. V.; TEIXEIRA, P. C. N. Evaluation of *Moringa oleifera* seed flour as a flocculating agent for potential biodiesel producer microalgae. *Journal of applied Phycology*, v. 24, n. 3, p. 557-563, 2012.

TENNEY, M. W.; ECHELBERGER, W. F.; SCHUESSLER, R. G.; PAVONI, J. L. Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes. *Applied microbiology*, v.18, n. 6, p. 965-971, 1969.

Matrizes energéticas nativas e introduzidas no Brasil para produção de biodiesel

Raimunda Adlany Dias da Silva (adlanydias@hotmail.com), Rebecca Fernandes Erickson (skywilling@outlook.com), Ana Isabel Amurim (isabelamurim@hotmail.com), Gabriel Whebber Tavares de Oliveira (whebbergabriel123@hotmail.com), Talita Maria de Macedo Damasceno (talitammdamasceno@hotmail.com), Juliana Espada Lichston (j.lichston@gmail.com) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Palavras Chave: *oleaginosas exóticas, oleaginosas nativas*

1 - Introdução

Diante do contexto ambiental e energético da atualidade, as pesquisas em busca de matrizes alternativas para produção de combustíveis renováveis têm se potencializado, com destaque para as matrizes de origem vegetal, as quais contêm em suas sementes altos teores de óleo.

Devido a alta biodiversidade de oleaginosas nativas e introduzidas no Brasil e o fato da qualidade do óleo bruto, aquele extraído diretamente da matriz, ter influência na qualidade do biocombustível a ser produzido, são necessários maiores estudos sobre as diversas espécies oleaginosas potenciais para a produção de biodiesel no país. Assim, o presente trabalho teve como objetivo a compilação de informações básicas sobre matrizes vegetais nativas e exóticas candidatas à produção de biodiesel no Brasil.

2 - Material e Métodos

Para a aquisição e compilação de informações foi realizado um levantamento bibliográfico sobre o tema do trabalho.

3 - Resultados e Discussão

Dentre as matrizes vegetais energéticas nativas, temos o Licuri, *Syagrus coronata* Mart., com rendimento em óleo de 39%, sendo comparado ao óleo de babaçu, podendo ser adicionado a outros tipos de biodiesel ou ao diesel de petróleo (La Salles et al., 2010).

A oiticica, *Licania rigida* Benth., contém em torno de 60% de óleo, com bons parâmetros de qualidade (Guimarães, 2018).

O amendoim, *Arachis hypogaea* L., apesar de não tolerar bem o clima semiárido, pode ser uma alternativa para produtores em climas mais amenos, como na zona da mata (Melo Filho & Santos, 2010). Além da produção de óleo para diversas finalidades, seus resíduos (torta) possuem potencial para a alimentação animal, e por ser leguminosa, contribui para a disponibilização de nutrientes e recuperação de solos degradados (Melo Filho & Santos, 2010). O óleo é comestível, com teor variando de 36% a 50% entre os cultivares, (Silveira et al., 2011) e apresentando um padrão químico com potencial para produção de biodiesel (Lopes; Steidle Neto, 2011).

A faveleira, *Cnidoscolus quercifolius* Pohl., apresenta compostos medicinais, sendo utilizada adicionalmente na serraria (Drumond et al., 2007), e tem bom rendimento em óleo, de aproximadamente 60%, sendo potencial para produção de biodiesel (Noberto, 2013). O óleo é composto por 50 a 90% de ácidos linoleicos (Calvalcanti et al., 2012). Tem aplicabilidade também na medicina.

A boicaiuva, ou macaúba, *Acrocomia aculeata* L., é outra espécie de origem brasileira cujo teor de óleo de 16,29 a 45,43% tem potencial energético (Nunes, 2013), além de ser comestível e utilizado para produção têxtil e construção civil (Lorenzi & Negrelle, 2006).

Dentre as matrizes vegetais energéticas exóticas voltadas para a produção de biodiesel destacam-se a soja, *Glycine max* L., é de origem asiática. Contribuiu em 2018 com cerca de 67,75% da produção de óleo vegetal para biodiesel (ANP, 2019). A época de cultivo interfere na produção de óleo (Lélis et al., 2010), sendo que a cultivar de maior rendimento tem 16,75% de óleo (Cavalcante; Sousa & Hamawaki, 2011). A produtividade em quilogramas por hectares, para a safra de 2017, foi de 3.120 kg (CONAB, 2018).

Outra oleaginosa exótica com potencial para a indústria do biodiesel é o girassol, *Helianthus annuus* L., originário do México, cuja semente oleaginosa é utilizada para produção de biodiesel no Nordeste, porém tem preferência por solos não salinizados (Nobre et al., 2010). Possui entre 48% e 50,66 % de óleo bruto nos aquênios, apresenta 26,2 % de ácido graxo do tipo oleico e 62,3 % do tipo linoleico (Rodrigues & Vieira, 2010; Gama & Lachter, 2010). Outras utilizações incluem culinária e medicinal.

O gergelim (*Sesamum indicum* L.), uma cultura ainda pouco explorada na região, mas que além de apresentar resistência às condições climáticas do Nordeste, evitaria a ociosidade das indústrias oleaginosas quando estas estivessem sem matéria-prima para o beneficiamento. Possui 50% de óleo (Queiroga et al., 2011). O gergelim pode ser uma boa opção para o pequeno e médio agricultor, já que exige práticas agrícolas relativamente simples (Sluszz & Machado, 2006).

A mamona, *Ricinus communis* L., orinária do Mediterrâneo, África e Índia, apresenta óleo com potencial para biodiesel e torta para alimentação animais (Mendes et al., 2009). A produção é de 806 L ha-1 de óleo com 45 e 50% de óleo (Chechetto, Siqueira & Gamero, 2010).

O algodão, *Gossypium hirsutum* L., com teor de óleo 30,15% para cultivares de maior rendimento e 15,56%, para os de menor rendimento (Carvalho et al., 2010; KHAN et al., 2010), é uma cultura que não tolera estresse salino, sendo restrito a áreas de solos de baixa salinidade (Oliveira et al., 2012). Pode ser cultivado em sistema de consórcio (Silva et al., 2013).

O dendezeiro, *Elaeis guineensis* Jacq. é uma opção para produção de biodiesel de origem africana, de onde vem o azeite de dendê, óleo amplamente utilizado para fins alimentícios, na medicina e na indústria; apresenta cerca de

22% de óleo em relação ao peso do cacho e 3% para o óleo de palmiste (Chia et al., 2009; Brazilio et al., 2012; Bentes & Homma, 2016) utilizado na fabricação de cosméticos, e nas industrias siderúrgica e química.

O pinhão manso, *Jatropha curcas* L., originada no México e América Central, possui rendimento de 74,46% (Sousa et al., 2011) e dele se extrai um látex utilizado na medicina doméstica. O peso da semente é entre 0,551 a 0,797 g, de 33,7 a 45% de casca e de 55 a 66% de amêndoa (Arruda et al., 2004).

A moringa, *Moringa oleifera* Lam., tem origem no norte da Índia (Kuete, 2014) e é uma espécie de grande fonte proteica, de Ca, Fe, Vitamina C e carotenoides (Fahey, 2005), principalmente nas folhas (30,3% de proteína) (Moyo, 2011), apresenta em média 40% de óleo na semente (Oliveira et al., 2012). Como aplicabilidade agregada, inclui usos medicinais tradicionais é ainda potencial para a indústria farmacêutica, além de ser comestível. É utilizada na fabricação de cosméticos, também sendo tradicionalmente empregada na filtração de água (Flora; Pachauri, 2011).

A colza, *Brassica napus* L., planta da qual é extraída o popularmente conhecido óleo de canola, é originária da Etiópia, adaptada para pouca precipitação e temperaturas altas, rendendo 42.8% de óleo (Milazzo Et al., 2013). Além de utilizada como combustível vegetal é empregado para alimentação animal e humana, adubação de solo, forragem, e produção de sabão (De Mori; Tomm; Ferreira, 2014).

4 – Conclusões

Há uma grande diversidade de oleaginosas, nativas e exóticas adaptadas aos diversos solos e climas do Brasil, sendo potenciais para produção de biodiesel, contribuindo com a diversificação das culturas em todo o país. Muitas já são bem conhecidas e amplamente utilizadas, outras necessitam de mais investimento em pesquisa para investigação do potencial agronômico, bem como dos coprodutos que agreguem valor aos cultivos, a fim de tornem as oleaginosas mais competitivas no mercado dos biocombustíveis.

5 - Bibliografia

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Boletim processamento de matérias primas* **2019**. Disponível: www.anp.gov.br/arquivos/.../processamento-materias-primas-2019.xlsx. Acesso em: 09. 07. **2019**.

ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. de M; ANDRADE, A; P.; PEREIRA, W; E.; SEVERINO, L. S.. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curca* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. *Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas* **2004**. 8, 1.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P.; AMORIM, M. L. C. M. Opções para a Produção de Biodiesel no Semiárido Brasileiro em Regime de Sequeiro: Por Que Algodão e Mamona. Campina Grande: *Embrapa Algodão* **2009**.

BENTES, E. dos S.; HOMMA, A. K. O. Importação e exportação de óleo e palmiste de dendezeiro no Brasil (2010-2015). In: *Desenvolvimento, território e biodiversidade:* anais eletrônicos SOBER, **2016**.

BORGES D. J. A.; COLLICCHIO, E.; CAMPOS, G. A. A cultura da palma de óleo (*Elaeis guineenses* Jacq.) no Brasil e no mundo: aspectos agronômicos e tecnológicos – uma revisão. *Revista Liberato* **2016**, 17, 27, 65-77.

BRAZILIO, M; BISTACHIO, N. J,; SILVA, V. de C.; NASCIMENTO, D. D. O Dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.): Revisão. *Bioenergia em Revista: Diálogos* **2012**, 2, 1, 27-45.

CARVALHO, L. P. SILVA, G. E. L.; LIMA, M. M. de A.; MEDEIROS, E. P.; BRITO, G. G.; FREIRE, R. M. M. Variabilidade e capacidades geral e específica de combinação para teor de óleo em algodoeiro. *Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas* **2010**, 14, 1, 19-27.

CAVALCANTE, A. K.; SOUSA, L. B.; HAMAWAKI, O. T. Determinação e avaliação do teor de óleo em sementes de soja pelos métodos de ressonância magnética nuclear e soxhlet. *Bioscience Journal* **2011**, 27, 1.

CAVALCANTI M. T.; BORA, P. S.; CARVAJAL, J. C. L.; FLORENTINO, E. R.; SILVA, F. L. H. Análise térmica e perfil de ácidos graxos do óleo das amêndoas de faveleira (*Cnidosculus phyllacanthus* Pax. & K. Hoffm) com e sem espinho. *Revista Verde* **2012**, 7, 4, 154-162.

CHECHETTO, R. G.; SIQUEIRA, R.; GAMERO, C. A. Balanço energético para a produção de biodiesel pela cultura da mamona (*Ricinus communis* L.). *Revista Ciência Agronômica* **2010**, 4, 546-553.

CHIA, G. S.; LOPES, R.; CUNHA, R. N. V.; ROCHA, R. N. C.; LOPES, M. T. G.. Repetibilidade da produção de cachos de híbridos interespecíficos entre o caiaué e o dendezeiro. *Acta Amazônica* **2009**, 39, 2, 249-254.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Perspectiva para agropecuária: Safra 2018/2019. *Prévia* **2018**, 6, 34-52.

DRUMOND M. A.; SALVIANO L. M. C.; CAVALCANTI N. B. Produção, distribuição da biomassa e composição bromatológica da parte aérea da faveleira *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*. **2007**, 2, 4, 308-310.

FAHEY, J. W. *Moringa oleifera*: a review of the medical evidence for its nutritional, therapeutic, and prophylactic properties. Part 1. *Trees for life Journal* **2005**, 1, 5, 1-15.

FLORA, F. J. S.; PACHAURI, V. *Moringa (Moringa oleifera) Seed Extract and the Prevention of Oxidative Stress.* In: Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention. Academic Press, **2011**. 775-785.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. *Química Nova* **2010**, 33, 9.

GUIMARÃES, A. K. V. *Estudo do óleo de oiticica (Licania rigida, Benth) para obtenção de biodiesel e avaliação das suas propriedades como combustível*. Tese (doutorado em engenharia química). Natal: UFRN, **2018**.

KUETE, V. *Medicinal Spices and Vegetables from Africa*: Therapeutic Potential Against Metabolic, Inflammatory, Infectious and Systemic Diseases. Academic Press, **2017**. 485-496.

LA SALES, K. T. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; LA SALLES, W. F.; MENEGHETTI, M. R.; SANTOS, I. C. F.; SILVA, J. P. V.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and

properties of methyl esters for use as biodiesel. *Industrial crops and products* **2010**, 32, 3, 518-521.

LÉLIS, M. M.; HAMAWAKI, O. T.; TAVARES, M.; AQUINO, L. Teor de óleo para genótipos de soja em três épocas de semeadura. *Bioscience Journal* **2010**, 26, 4.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova* **2009**, 32, 1596-1608.

LOPES, D. C.; STEIDLE NETO, A. J. Potential crops for biodiesel production in Brazil: a review. *World Journal of Agricultural Sciences* **2011**, 7, 2, 206-217.

LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. Acrocomia aculeata (JACQ.) Lodd. ex Mart.: Aspectos ecológicos, usos e potencialidades. *Visão Acadêmica* **2006**, 7, 1.

MELO FILHO, P. A.; SANTOS, R. C. A cultura do amendoim no Nordeste: Situação atual e perspectivas. *Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agronômica* **2010**, 7, 192-208.

MENDES, R. de C.; DIAS, D. C. F. dos S. D.; PEREIRA, M. D.; BERGER, P. G. Tratamentos pré-germinativos em sementes de mamona (*Ricinus communis* L.). *Revista Brasileira de Sementes* **2009**,31, 1, 187-194.

MOYO, B.; MASIKA, P. J.; HUGO, A.; MUCHENJE, V. Nutritional characterization of Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) leaves. *African Journal of Biotechnology* **2011**, 10, 60, 12925-12933.

NOBERTO, M. N. S. *Efeito dos substratos rejeito de vermiculita, fibra e pó de coco verde no enraizamento de alporques de faveleira (Cnidoscolus quercifolius Pohl).* Tese (mestrado em ciências florestais). Patos: UFCG, **2013**.

NOBRE, R. G.; GHEYI, H. R.; CORREIA, K. G.; SOARES, F. A. L.; ANDRADE, L. O. Crescimento e floração do girassol sob estresse salino e adubação nitrogenada. *Revista Ciência Agronômica* **2010**, 41, 3, 358-365.

NUNES, A. A. *Óleo da polpa de macaúba (Acrocomia aculeata (Jacq) Lood. ex Mart.) com alta qualidade:* processo de refino e termoestabilidade. Tese (mestrado em biotecnologia). Campo Grande: UCDB, **2013**.

OlivEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa oleifera* Lam. *Holos* **2012**, 1, 49-61.

OLIVEIRA, F. de A.; MEDEIROS, J. F.; OLIVEIRA, F. R. A.; FREIRE, A. G.; SOARES, L. C. da S. Produção do algodoeiro em função da salinidade e tratamento de sementes com regulador de crescimento. *Revista Ciência Agronômica* **2012**, 43, 2, 279-287.

QUEIROGA, V. de P.; BORBA, F. G.; ALMEIDA, K. V.; SOUSA, W. J. B.; JERÔNIMO, J. F.; QUEIROGA, D. A. N. Qualidade fisiológica e composição química das sementes de gergelim com distintas cores. *Revista Agroambiente On-line* **2011**, 4, 1, 27-33.

RODRIGUES, S. B. M.; VIEIRA, R. C. A. Acúmulo de nutrientes e rendimento de óleo em plantas de girassol influenciados pelo vigor dos aquênios e pela densidade de semeadura. *Semina: Ciências Agrárias* **2010**, 31, 1.

RODRIGUES-SÁ-BRAZ, M.; VIEIRA ROSSETTO, C. A. Acúmulo de nutrientes e rendimento de óleo em plantas de girassol influenciados pelo vigor dos aquênios e pela densidade de semeadura. *Semana: Ciências Agrárias* **2010**, 31, 1.

SILVA, G. S.; OLIVEIRA, R. A.; QUEIROZ, N. L.; SILVA, M. N. B.; SOUSA, M. F.; SILVA, S. A. Desempenho agronômico de algodão orgânico e oleaginosas consorciados com palma forrageira. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2013**, 17, 9, 975-981.

SILVEIRA, P. S.; PEIXOTO, C. P.; SANTOS, W. de J.; SANTOS, I. J.; PASSOS, A. R.; BLOISI, A. M. Teor de proteína e óleo de amendoim em diferentes épocas de semeadura e densidades de plantas. *Revista da FZVA* **2011**, 18, 1.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. In: *Anais do XLIV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural* **2006**, 1, 1-20.

SOUSA, A. E. C. S.; GHEYI, H. R.; CORREIA, K. G.; SOARES, F. A. L. S.; NOBRE, R. G.. Crescimento e consumo hídrico de pinhão manso sob estresse salino e doses de fósforo. *Revista Ciência Agronômica* **2011**, 42, 2, 310-318.

Biodiesel de Cártamo: Por um Sertão Verde e Produtivo

Juliana Espada Lichston (LIMVE/UFRN, j.lichston@gmail.com), Émile Rocha de Lima (LIMVE/UFRN, mli.18@hotmail.com), Flávia Cunha de Morais (LIMVE/UFRN, flaviac.morais@outlook.com), Raimunda Adlany Dias da Silva (adlanydias@hotmail.com), Marta Costa (LAQOA/UFRN, martacostamc@hotmail.com)

Palavras Chave: *Semiárido, Carthamus tinctorius, Oleaginosa*

1 - Introdução

Oleaginosas ideais para biocombustíveis devem produzir grande rendimento de óleo e demandar menores áreas agriculturáveis para seu cultivo. Neste ponto de vista, algumas matérias-primas, não convencionais, são mais adequadas do que a soja, o que as tornam boas alternativas para a produção de biodiesel no Brasil.

Em 2019, até o mês de agosto, a soja representou cerca de 73% de participação na produção de matérias-primas para biodiesel no país (ANP, 2019). Embora esse destaque ocorra, problemas como irregularidade das chuvas e das temperaturas, comuns no Brasil, podem impactar suas lavouras, sendo responsáveis por baixos rendimentos abalando diretamente a economia (EMBRAPA, 2016).

Dentre as regiões brasileiras, o Nordeste contribui com apenas 7,8% da produção nacional de biodiesel (ETENE, 2019). Devido às condições meteorológicas extremas do semiárido nordestino, solos salinos, baixas precipitações e altas temperaturas, desfavoráveis para a maioria das oleaginosas convencionais, como a soja. Portanto, é necessário usar culturas alternativas que se desenvolvam bem e sejam tolerantes e/ou adaptadas à região. Além disso, o potencial biológico aliado à extensa mão-de-obra existente tornam o Nordeste uma região de grande potencial para produção de biodiesel e fortalecimento da cadeia energética nacional.

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.), Figura 1, é uma das culturas oleaginosas adequadas para a produção de biodiesel capaz de desbravar o semiárido do Nordeste, mesmo com suas características climáticas diferenciadas. É uma planta anual, pertencente à família das asteráceas, utilizada de várias formas ao longo da história, para fins medicinais, flor de corte, ração animal, entre outros, e agora cotada para produção de biodiesel.



Figura 1. *Carthamus tinctorius* L.

O cártamo apresenta resistência ao estresse hídrico, às altas temperaturas e à baixa umidade relativa do ar, além de ser tolerante a solos salinos. Ademais, é ainda tolerante ao frio, suportando temperaturas negativas nas primeiras fases do ciclo vegetativo. Essa espécie possui cerca de 150 cm de altura; raiz profunda, característica que lhe confere maior eficiência para absorção de água de camadas mais profundas do solo (ROCHA, 2005). Possui ainda um alto valor agregado, visto que todas as suas partes, vegetativas ou produtivas, podem ser utilizadas.

Quanto à quantidade de óleo, a literatura relata que o teor de óleo nas sementes do cártamo varia entre 20 – 45% (EKIN, 2005; CARVALHO et al., 2006; SACILIK et al., 2007; HAN et al., 2009), alguns autores relatam teores entre 50 a 60% (OPLINGER et al., 1990), sendo 70-75% de ácido linoleico e 20% de ácido oleico (VIVAS, 2002; HOEKMAN et al., 2012), perfil graxo adequado para produção de biodiesel (KUMAR; SHARMA, 2008).

Diante disso, este trabalho objetivou avaliar o potencial do cártamo como alternativa viável para a produção de biodiesel a partir de comparações de sua produtividade em campo, no semiárido nordestino, com valores conhecidos de produtividade da soja.

2 - Material e Métodos

Foram feitos 8 cultivos de cártamo no semiárido nordestino de 2016 a 2019, nas dependências do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) em Apodi-RN, Figura 2.



Figura 2. Plantas de cártamo em campo, Apodi/RN.

A região apresenta clima semiárido, com temperatura média anual em torno 28,1ºC, podendo atingir máximas de 36°C e mínimas de 21°C, e umidade relativa

de 68%, tendo 2.700 horas de insolação no ano e período chuvoso de março a maio.

Foram avaliadas a produção de sementes de cártamo em todos os cultivos e a produtividade da soja utilizada neste trabalho foi a usualmente citada pela literatura.

3 - Resultados e Discussão

Em cultivos no semiárido do RN, foi verificado que o cártamo encurta seu ciclo reprodutivo de 140 para 75 dias, com uma produtividade de 1,5 toneladas de sementes por hectare, podendo-se chegar a 6 $t.ha^{-1}$ ao ano, superando a produtividade da soja, estimada em 3 $t.ha^{-1}$ ano.

Quanto à quantidade de óleo nas sementes, o cártamo cultivado no semiárido apresentou até 36% de óleo, contrastando com 20% de óleo observado na soja.

Quanto à produtividade anual de óleo, o cártamo pode produzir no semiárido 1.980 $kg.ha^{-1}$ e comparando-se com a soja no Brasil que produz 600 $kg.ha^{-1}$ fica evidente o potencial do cártamo, despontando-se como alternativa para produção de biodiesel no Nordeste brasileiro.

Alguns autores já relataram a possibilidade de encurtamento do ciclo de vida do cártamo, quando cultivado sob elevadas temperaturas (ROCHA, 2005), o que é especialmente atraente aos produtores de oleaginosas do semiárido. Alguns autores relatam produção média de sementes por hectare em torno de uma a três toneladas, de acordo com a tecnologia empregada, e a população, por hectare é em torno de 180 a 250 mil plantas.



Figura 3. Aquênios de cártamo.

De setembro a outubro de 2015 foram registrados 40 dias de estiagem em algumas localidades do Centro Oeste do Brasil, que resultaram em quedas na germinação e no desenvolvimento da soja, o que levou alguns produtores a precisarem tomar atitudes decisivas como replantar ou até trocar a cultura (LANTMANN, 2016).

Para que alcance alta produtividade, a soja precisa de 450 a 800mm/ciclo de água, assim como outros fatores ambientais, técnicas de plantio e manutenção do cultivo. Além disso, é suporta temperaturas de no máximo 30ºC (EMBRAPA, 2014). O cártamo apresenta alto desempenho com precipitações entre 300 a 600 mm anuais, possui resistência a altas temperaturas, solos salinos e baixa umidade do ar (VIVAS,
2002; ROCHA, 2005), características que o tornam um espécime com grande potencial para a produção de biocombustível no semiárido do nordeste brasileiro, região com precipitação média anual ente 400 a 800 mm (NÓBREGA, 2001).

4 – Conclusões

Considerando-se produtividade anual do cártamo no Nordeste e da soja no Brasil, o cártamo apresenta-se, pela primeira vez na história da agricultura, uma oleaginosa com potencial de produtividade equiparado com a soja, em relação à produtividade anual das duas espécies. O cártamo pode tornar-se uma alternativa sustentável para produção racional de biodiesel no Nordeste brasileiro, com a inserção da espécie na cadeira produtiva regional e do Nordeste na cadeia energética nacional.

5 – Agradecimentos

Ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) – Governo Federal do Brasil.

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Boletim Mensal do Biodiesel*. Ago. **2019**.

CARVALHO, I.S. Evaluation of oil composition of some crops suitable for human nutrition. *Ind. Crop Prod.*, v. 24, p. 75,–78, **2006**

EMBRAPA AGROSSILVIPASTORIL. *Relatório Aprosoja – situação da safra 2015/2016*. Março**, 2016**.

HAN, X.; CHENG, L.; ZHANG R.; BI, J. Extraction of safflower seed oil by supercritical CO2. *Journal of food engineering*, v. 92, p. 370-376, **2009**.

HOEKMAN, S.K.; et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.16, n. 1, p.143-169, **2012**.

KUMAR, A.; SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (Jatropha curcas L.): a review. *Industrial crops and products*, n. 28, **2008**.

KUSS, V. V.; et al. Potential of biodiesel production from palm oil at Brasilian Amazon. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, **2015**.

LANTMANN, A. Estiagem e a população de plantas de soja. *Soja Brasil*, **2015**. Disponível em: <http://www.projetosojabrasil.com.br/artigo-estiagem-e-a-populacao-de-plantas-de-soja/> Acesso em: 21/06/2019.

ETENE. *Caderno Setorial: Produção e Uso de Biocombustíveis no Brasil*. Ano 4, n° 79, Maio de **2019**.

OPLINGER, E. S.; et al. *Alternative field crops manual*. Sesame.**1990**.

ROCHA, E. K. *Fenologia e qualidade de Cartamos tinctorius L. em diferentes populações e épocas de cultivo*. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, **2005**.

SACILIK, K., TARIMCI, C., COLAK, A. Moisture content and bulk density dependence of dielectric properties of safflower seed in the radio frequency range. *J. Food Eng*. v. 78, p. 1111–1116, **2007**.

VIVAS, M. J. *Culturas Alternativas – Cártamo, Sésamo e Camelina*. Melhoramento, 38: 183-192, **2002**.

Influência da adubação nitrogenada na anatomia vascular de cártamo

Allyne do Nascimento Eufrásio Silva (Universidade Federal do Rio Grande do Norte, allyne_16eufrasio@hotmail.com), Raimunda Adlany Dias da Silva (Universidade Federal do Rio Grande do Norte, adlanydias@gmail.com), Juliana Espada Lichston (Universidade Federal do Rio Grande do Norte, j.lichston@gmail.com)

Palavras Chave: *Carthamus tinctorius* L.*, adubação inorgânica, nitrogênio.*

1 - Introdução

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) é uma planta oleaginosa pertencente à família Asteraceae anual e de característica herbácea que possui um alto valor econômico por causa das suas multifuncionalidades, como planta medicinal, ornamental, para uso de cosméticos e na indústria alimentícia (OBA, 2017).

Atualmente o cártamo tem sido estudado com a finalidade bioenergética, para extração de óleo para produção de biodiesel (SAMPAIO, 2016). Sobretudo, por apresentar alto teor de óleo contido em suas sementes, em torno de 35 a 50%, que depois de extraído pode ser utilizado para a fabricação de biocombustíveis (EKIN, 2005). O óleo é composto por ácidos graxos saturados palmíticos e esteáricos, e ácidos insaturados oleico (30%) e linoleico (70%) (YEILAGHI et al., 2012) ideais para a produção de biodiesel (VIVAS, 2002).

Mesmo com enorme potencial que essa planta apresenta, alguns pesquisadores observaram que a adubação nitrogenada é muito importante, para o cultivo de cártamo, pois esse nutriente proporciona crescimento e desenvolvimento para a planta (DORDAS; SIOULAS, 2008). Além disso, alguns autores observaram que se faz necessária à aplicação de nitrogênio para que esta planta consiga obter um rendimento ótimo e alta produtividade principalmente para produção em larga escala (KULEKCI et al., 2009; RASTGOU et al., 2013).

Apesar da grande importância que o nitrogênio representa no cultivo do cártamo os estudos sobre os efeitos dessa adubação ainda são escassos, tornando-se necessárias mais pesquisas científicas nesse âmbito, uma vez que a adubação nitrogenada pode causar danos ao ambiente se não for utilizada de forma eficiente (Yau e Ryan, 2010; Sampaio, 2016).

Nesse sentido, o objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da adubação nitrogenada na área do tecido xilemático do cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) a fim de relacionar a adubação com a eficiência da condução da seiva.

2 - Material e Métodos

O experimento de campo foi desenvolvido no período de 3 meses de junho a setembro de 2018, em área experimental da Fazenda Escola pertencente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) localizado no Município de Apodi-RN, o cultivar utilizado nesse experimento foi o IMA MT-894, o adubo utilizado no experimento foi de origem de esterco caprino. A irrigação foi realizada pelo mecanismo de gotejamento, até os primeiros 15 após a germinação, a irrigação foi continua, posteriormente até a colheita, a irrigação foi feita em dias alternados. Utilizou-se o delineamento em blocos casualizados com 3 repetições. A área foi dividida em 12 subunidades com as medidas de 3 x 6m.

O experimento contou com 3 tratamentos (T), sendo, o T1 sem adição de adubo e sem correção do solo, o T2 com adição de 100 kg/ha de adubo orgânico nitrogenado e o T3 com adição de 200 kg/ha de adubo orgânico nitrogenado. Além de um controle, com as correções do solo utilizado superfosfato simples (20% P_2O_5), Ureia (45% N), Cloreto de Potássio (58% K_2O) procedida conforme as recomendações de fertilidade, baseando-se nas necessidades específicas do solo para o cultivo do cártamo. A metodologia foi adaptada seguindo Dordas e Sioulas (2008).

Os estudos anatômicos foram realizados utilizando fragmentos do caule das plantas, da região entrenós. Para isto foram selecionadas aleatoriamente uma planta de cada subunidade. Posteriormente as plantas foram fixadas e seccionadas transversalmente em micrótomo de mesa modelo MRP09 da Lupetec para confecção de lâminas histológicas permanentes. O preparo do material para obtenção das lâminas seguiu as recomendações de Kraus e Arduin (1997).

Após a confecção das lâminas essas foram analisadas através de um software de captura de imagem Digimizer, com o intuito de calcular a área do xilema presente no caule das plantas e correlacionar esses dados com os resultados encontrados nas plantas de todos os tratamentos.

3 - Resultados e Discussão

Após a realização do experimento foram encontrados os seguintes valores médios das áreas do xilema. O controle 0,68; T1 1,14; T2 0,42; T3 0,47nm. Dessa forma, observou-se que as plantas submetidas ao T1 apresentaram um aumento significativo ($p > 0,05$) na área total dos vasos, conforme ilustrado na Figura 1. Este fato pode ser explicado porque quanto menor a espessura dos vasos de xilema em condições de estresses, seja ele causado por deficiência ou excesso nutricional, favorece o transporte de água mais eficiente plantas (Gama et al., 2017). No caso da presente pesquisa, menores áreas foram encontradas nos tratamentos que continham algum tratamento na terra.

O mesmo autor ainda observou que em cafeeiros menores taxas de adubações ocasionam diminuição no xilema, mas as trocas gasosas são semelhantes em níveis de adubação diferentes (Gama et al., 2017).

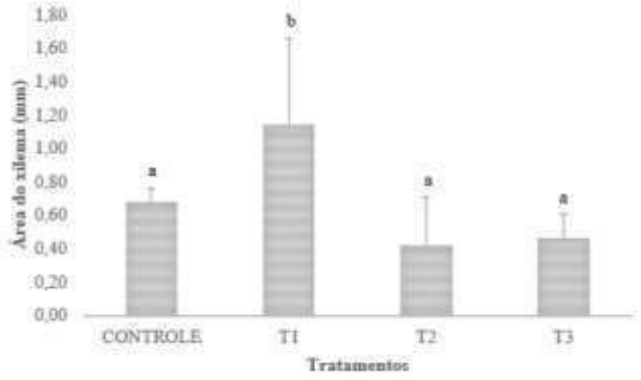


Figura 1. Área do xilema de *Carthamus tinctorius* L. por tratamento: Controle corresponde ao tratamento somente com correção de solo; T1 corresponde ao tratamento sem adubação e sem correção do solo; T2 corresponde à adubação de 100kg/ ha de adubação nitrogenada; e T3 corresponde à adubação de 200kg/ ha de adubação nitrogenada.

Diferentemente, Gomes et al. (2015) utilizando biofertilizantes em girassol notou o diâmetro do caule das plantas aumentou em relação aos tratamentos sem a aplicação do insumo agrícola. Assim, o tratamento sem adição de adubo demonstrou ter a maior área do xilema conforme a Figura 1. O que indica uma possível adaptação para tolerar o ambiente com pouca disponibilidade de nutrientes, pois Batista et al. (2010) ressalta que o aumento da área total dos vasos pode estar relacionado com um maior fluxo de fotoassimilados e água possibilitando o trânsito de mais água no interior para promover a manutenção do metabolismo da planta.

4 – Conclusões

Contrariando a literatura, à aplicação de adubo nitrogenado no cártamo promoveu um aumento na área do xilema apenas nas plantas com déficit nutricional. Tal fato evidencia que a adição de compostos nitrogenados na cultura do cártamo, em condições de semiárido, não interfere no desenvolvimento dos vasos condutores de seiva e parece ter pouco efeito na fisiologia geral da planta.

5 – Agradecimentos

MCTI, Capes, UFRN, IFRN

6 - Bibliografia

BATISTA, L. A.; GUIMARÃES, R. J.; PEREIRA, F. J.; CARVALHO, G. R.; CASTRO, E. M. Anatomia foliar e potencial hídrico na tolerância de cultivares de café ao estresse hídrico. *Revista Ciência Agronômica*, **2010**, 41, 475-481.

DORDAS, C. A.; SIOULAS, C. Safflower yield, chlorophyll content, photosynthesis, and water use efficiency response to nitrogen fertilization under rainfed conditions. *Industrial Crops and Products*, **2008**, 27, 75-85.

EKIN, Z. Resurgence of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Utilization: A global view. *Journal of Agronomy*, **2006**, 4, 83-87.

GAMA, T. C.P.; JUNIOR-SALES, J. C.; CASTANHEIRA, D. T.; SILVIERA, H. R. O.; AZEVEDO, H. P. A. Anatomia foliar, fisiologia e produtividade de cafeeiros em diferentes níveis de adubação. *Coffee Science*, **2017**, 12, 42-48.

GOMES, K. R.; SOUSA, G. G. DE; LIMA, F. A.; VIANA, T. V. A.; AZEVEDO, B. M. DE; SILVA, G. L. DA. Irrigação com água salina na cultura do girassol (*Helianthus annuus* L.) em solo com biofertilizante bovino. *Irriga*, **2015**, 20, 680-693.

KRAUS, J. E.; ARDUIN, M. *Manual básico de métodos em morfologia vegetal.* Rio de Janeiro: EDUR. **1997**.

KULEKCI, M. POLAT, T. OZTURK, E. The determination of economically optimum nitrogen dose in safflower production under dry conditions. *Bulgarian Journal of agricultural science*, **2009**, 15, 341-346.

OBA, G. C.; GONELI, A. L. D.; MASETTO, T. E.; FILHO, C. P. H.; PATRICIO, V. S.; SARATH, K. L. L. Dormancy of safflower seeds: effect of storage and cold stratification. *Journal of seed science*, **2017**, 39, 433-439.

RASTGOU, B.; EBADI, A.; VAFAIE, A.; MOGHADAM, S. H. The effects of nitrogen fertilizer on nutrient uptake, physiological traits and yield components of safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *International Journal of Agronomy and plant Prodution*, **2013**, 4, 335-364.

SAMPAIO, M. C. *Cultivo de cártamo (Cartamos tinctorius L.) sob variação de adubações, densidades e época de plantio.* **2016**. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) – Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná.

VIVAS, M. J. Culturas alternativas – Cártamo, Sésamo e Camelina. *Melhoramento*, **2002**, 8, 1957-1968.

YAU, S. K.; RYAN, J. Response of rainfed safflower to nitrogen fertilization under Mediterranean conditions. *Industrial Crops and Products*, **2010**, 32, 318-323.

YEILAGHI, H. ARZANI, A.; GHADERIAN, M.; FOTOVAT, R. FEIZI, M.; POURDAD, S. S. Effect of salinity on seed oil content and fatty acid composition of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) genotypes. *Food chemistry*, **2012**, 130, 618-625.

Plant Development and Seed/Oil Productivity in Safflower under Water Stress

Juliana Lichston (UFRN, j.lichston@gmail.com), Itay Cohen (Ben-Gurion University - Israel, itay.h.cohen@gmail.com), Arnon Dag (Agricultural Research Organization, Gilat Research Center, Israel, arnondag@volcani.agri.gov.il), Zipora Tietel (Agricultural Research Organization, Gilat Research Center, Israel, tietel@volcani.agri.gov.il), Naftali Lazarovitch (Ben-Gurion University – Israel, lazarovi@bgu.ac.il), Shimon Rachmilevitch (Ben-Gurion University – Israel, lazarovi@bgu.ac.il)

Key Words: *Carthamus tinctorius, Oil Content, Abiotic Stress.*

1 - Introduction

Due to the search for crops with an energetic potential, studies with safflower (*Carthamus tinctorius* L.) for oil extraction for biodiesel production have been intensified. Safflower, presents a high economic value, seeds rich in polyunsaturated and monounsaturated fatty acids, are important in the paint, biofuels and fuel additives industries, the species is also adapted to climatic adversities, especially drought (Oba et al., 2017).

The energetic purpose of the safflower is due to the high oil content in the seeds and favorable chemical composition, composed of unsaturated glyceride esters (90%), oleic acid (20-30%) and linoleic acid (55-88%), higher than found in corn, cottonseed soybeans, peanuts or olive oil, also has antioxidant properties ideal characteristics for the biodiesel production. Regarding to the amount of oil in the seeds, safflower presents values varying from 24 to 50%, according to the cultivar and cultivation conditions (Junior et al., 2017).

Some studies showed that oil seed crops can be successfully grown in high rainfall areas or in low rainfall areas with supplemental irrigation. Safflower is more drought-tolerant than some other oil seed crops, therefore this species is especially suited for dry areas where other oil seeds are difficult to grow (Weiss, 2000).

Faced with the energetic potential of the species and its tolerance to adverse climatic conditions, it is evident the importance of expanding the knowledge on the irrigation parameters and water use efficiency of the species under deficit irrigation condition. It is fundamental to know and identify morpho-physiological characteristics related to the capacity to maintain water status, plant productivity and oil yield helping to understand the mechanisms of drought tolerance of safflower cultivars and improve the knowledge about the crop and techniques of culture in arid and semi-arid zones. The present study was carried out to investigate the physiological and morphological response of *Carthamus tinctorius* L. to deficit irrigation in different development stages with focus on oil parameters to produce biodiesel. The amount of water available was artificially restricted starting the water stress in different development stages and the impact on the water relations, growth, root development and oil yield were monitored.

2 – Materials and Methods

This study was carried out in a greenhouse in the Ben-Gurion University, Sde Boker, Israel. Three safflower cultivars were evaluated: S333, S518 and S719. The experimental design was a randomized block in the 3 x 6 factorial scheme, consisting of three safflower cultivars and six stages of development in which water stress was initiated: V = Vegetative Stage; V1 = Late Vegetative; F = Flowering; F1 = Late Flowering; FR = Fruiting Stage; C = Control with 100% of water. Were studied 48 plants per cultivar with eight repetitions per treatment.

When the plants were 30 days old the water stress was started in 8 plants of each cultivar with gradual water reduction at different development stages, as mentioned above, in a continuous and gradual way until the end of the reproductive cycle, when all the plants were equalized with 15% of soil humidity, except the control group. The plants that were not yet submitted to the stress were irrigated just to replace the transpiration demand being permanently with the soil in field capacity until the treatment was started. All the pots were monitored by TDR sensors to check the soil humidity each 2 hours daily.

About 25 days after sowing, were measured photosynthesis rates (A_N). The harvest was conducted at the end of the life cycle to anatomical and morphological measurements as shoot and root fresh (FW) and dry (DW) weights, after drying at 65°C to constant weight as well as root: shoot ratio based on dry weight. It was evaluated the total root length and surface area; average root diameter and number of fruits and seeds.

At the harvest time the oil was extracted from all the seeds of the eight replicates for each treatment and cultivar using a KOMET cold press oil machine (model CA 59; IBG, Germany) and the average oil content was calculated. Profiles of fatty acids were determined by gas chromatography following cold methylation according to the International Olive Council (IOC) method (COI/T.20/Doc. No. 24, 2001), as done before (Tietel et al., 2018). Chromatographic analysis was performed using an Agilent 6850 N gas chromatograph equipped with mass-spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) and a DB23 capillary column (60 m long, 0.25 mm diameter, 0.25μm film thickness; J&W Scientific, Folsom, CA USA). Helium was employed as the carrier gas. The detector temperature was set at 250°C. The oven temperature was held at 175°C for 5 min, then increased at 5°C min^{-1} to 240°C and held for 7 min until the end of the 25 min run. The injection volume was 1 μL (corresponding to AOCS method Ch2-91). Fatty acids were identified by comparing retention times with standard compounds (FAME Mix C8–C24, Supelco, Bellefonte, PA, USA). The relative composition of fatty acids in the oil was determined as percentage of total fatty acids.

Data was subjected by one-way ANOVA analysis. All data were presented as means ± SD of eight replications.

3 – Results and Discussion

Drought stress is considered as one of the most important limiting factors in plant productivity and growth. The adverse effects take place in the many species under water shortage at any vegetative growth stage.

Plant responses to water scarcity are complex, involving physio-morphological changes by deleterious and/or adaptive modifications affecting plant growth and development. Crops with high yield potential under drought stress is the target of many agriculture scientists.

The results indicated the presence of considerable genetic variation among cultivars, under water stress conditions.

The increase of xylem area, especially under water stress during flowering and fruiting stage, contributes significantly to the conduction of water and photosynthates, especially under water deficit conditions.

Root development was significantly more pronounced in S518 F and in S719 in all stages except V, evidencing higher length, surface area, average diameter and total volume. In S333 there were more variations with greater root development in V1.

The photosynthesis, stomatal conductance and transpiration rates decreased in all plants under water stress, except at the end of the life cycle, being equivalent between the treatments F1, FR and the Control group due to plants senescence. However, despite the decrease in physiological rates, seed yield and oil content were higher in cultivars S518 and S719 in treatment F and in cultivar S333 in V1.

The amount of oil in the seeds was similar between the cultivars (Fig. 1) and was from 32 to 39%, being smallest in S333, as well as the seed productivity.

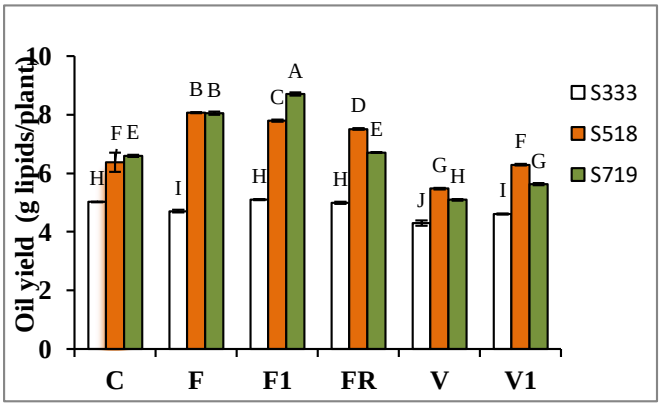


Figure 1: Safflower oil yield under water stress initiated in different stages: V = Vegetative; V1 = Late Vegetative; F = Flowering; F1 = Late Flowering; FR = Fruiting; C = Control with 100% of water. Different letters indicate statistical difference.

The data showed that water stress favored seed production and oil content in all cultivars studied and it should start during the flowering period of cultivars S518 and S719.

Scientists have reported that drought stress reduced grain yield by lowering number of fruits and grains. For safflower species the results of seed yield under deficit irrigation are similar, Mohankumar and Chimmad (2005) observed a reduction of number of capitula per plant, diameter, number of filled and hollow seeds per capitulum and seed yield. Eslam and Ghassemi (2010) reported the decrease in safflower seed yield and weight of 1000 seeds were proportional to the water stress increase.

About the oil content there are some contradictory results in the literature, Kumar (1991) reported safflower oil content are not affected by deficit irrigation; Patel and Patel (1996) allege that safflower oil content is affected by irrigation regimes, the higher amount of water during irrigation favors the oil content in the seed. Our results showed a decrease in seed yield during prolonged water stress from the beginning of the development, however, the oil yield was always high under deficit irrigation, in some samples larger than in the control groups. Bagheri and Sam-Daliri (2011) investigating different safflower varieties under deficit irrigation showed the seed yield was lower under deficit irrigation, meanwhile the oil content in the seeds was higher under water stress.

4 – Conclusions

In the present research was evident that safflower species responses to water stress with a great tolerance that can be seen in morphology and anatomy changes and oil yield. The drought in safflower favored oil yield in all cultivars studied and the stress should start during the flowering period. These data can be relevant for large-scale safflower cultivation, since it can be economical in water resource, with higher productivity, low damage to the root system and reduced production costs and higher oil yield.

5 – Acknowledgement

MCTIC; UFRN; BGU

6 - Bibliography

BAGHERI, H.; SAM-DALIRI, M. Effect of water stress on agronomic traits of spring safflower cultivars (*Carthamus tinctorius* l.). *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(12): 2621-2624, ISSN 1991-8178, **2011**.

ESLAM, B. P.;GHASSEMI, M. T. Evaluation of late season drought effects on seed and oil yields in spring safflower genotypes. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* 34(5):373-380, **2010**.

JUNIOR, L.A. Z. et al. Seed productivity, oil content and accumulation of macronutrients in safflower (Carthamus tinctorius' L.) genotypes in subtropical region. *Australian Journal of Crop Science*, v. 11, n. 10, p. 1254, **2017**.

KUMAR, B.V. Response of safflower to irrigation and nitrogen. *Orissa Journal of Agriculture Research*, 4: 1-2,70-72, **1991**.

MOHANKUMAR, S.; CHIMMAD, V. P. Characterization of safflower genotypes for physiological parameters and yield under stress conditions. *Karnataka J. Agric. Sci.*, 18(2): 312-315, *2005*.

OBA, G. C. Dormancy of safflower seeds: effect of storage and cold stratification. *Journal of seed science*, v.39, n. 4, p.433-439, **2017**.

PATEL, N.C., Z.G. PATEL. Performance of safflower under different irrigation scheduling in south Gujarat. *Annals of Agriculture Research*, 41(1): 109-110, **1993**.

TIETEL, Z.; DAG, A.; YERMIYAHU, U.; ZIPORI, I.; BEIERSDORF, I.; KRISPIN, S.; BENGAL, A., Irrigation Induced Salinity Affects Olive Oil Quality and Health Promoting Properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2018**.

WEISS, E. A. *Oilseed Crops.* 2nd edn. Blackwell Science Ltd., Australia. pp. 93–129. **2000.**

Produtividade de sementes e teor de óleo de C*arthamus tinctorius* L. cultivado no Semiárido Nordestino

Raimunda Adlany Dias da Silva (UFRN, adlanydias@gmail.com), Allyne do Nascimento Eufrásio Silva, (UFRN, allyne_16eufrasio@hotmail.com), Ângela Patrícia Alves Coelho Gracindo (IFRN, angela.gracindo@ifrn.edu.br), Priscila Maria de Aguino Pessoa (IFRN, priscila.pessoa@ifrn.edu.br), Marta Costa (UFRN, martacostamc2@gmail.com), Juliana Espada Lichston (UFRN, j.lichston@gmail.com)

Palavras Chave: *Cártamo, Oleaginosa, Semiárido.*

1 - Introdução

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) (Figura 1) é uma planta oleaginosa, herbácea pertencente à família Asteraceae. Apresenta caule forte, glabro, ramificado, que cresce atinge a altura de 30 a 90 cm, folhas alternas, sésseis, ovado-lanceoladas com ou sem espinhos nas margens. As flores são amarelas ou laranjas, dispostas em capítulos de 8 a 10 mm de diâmetro e apresenta um alto valor econômico agregado devido suas multifuncionalidades, dentre elas estão o uso medicinal, ornamental, na indústria de cosméticos e na alimentícia (Sharma & Purey, 2008; Oba, 2017).

Inicialmente o cártamo foi cultivado no Egito e despertou interesse devido à exuberância de suas flores, que possuem um pigmento vermelho, a cartamina, aplicado na coloração de roupas e alimentos. Contudo, na metade do século XX, o cultivo foi estendido para a Ásia, Europa, Austrália e as Américas, por ter seu reconhecimento como fonte de óleo de boa qualidade para fins alimentícios e industriais (Dajue & Mundel, 1996; Sehgal & Raina, 2005).



Figura 1. *Carthamus tinctorius* L. Fonte: As autoras

Atualmente cártamo tem sido estudado com a finalidade bioenergética, para extração de óleo para produção de biodiesel (Sampaio, 2016). O óleo é composto por ácidos graxos saturados palmíticos e esteáricos, e ácidos insaturados oleico (30%) e linoleico (70%) (Yeilaghi et al., 2012), ideais para a produção de biodiesel (Vivas, 2002).

Segundo dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* - FAOSTAT (2018), o cártamo é cultivado em vários países no mundo, com destaque para o Cazaquistão. Por ser uma cultura que apresenta resistência às condições edafoclimáticas de semiárido, sendo pouco sensível às variações de foto-período e ao déficit hídrico, Beraldo et al. (2009) confirmam que o cártamo se destaca como uma opção para a produção do biocombustível em ambientes semiáridos.

O objetivo do estudo foi avaliar a produtividade de sementes, teor e composição do óleo de cártamo cultivado em campo no semiárido Nordestino.

2 - Material e Métodos

O experimento de campo foi desenvolvido no ano de 2018 em área experimental da Fazenda Escola pertencente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) localizado no Município de Apodi-RN. A irrigação foi realizada pelo mecanismo de gotejamento de forma contínua até os primeiros 15 após a germinação, posteriormente a irrigação foi feita em dias alternados. Utilizou-se o delineamento em blocos casualizados com 3 repetições da mesma cultivar em tratamento único, com blocos de cultivo medindo 3 x 6m cada.

As sementes produzidas em campo foram pesadas com o auxilio de balança de precisão. A extração de óleo das sementes de cártamo se deu por meio do sistema soxhlet em banho de óleo e solvente hexano. Para a análise de composição do óleo foi realizado a espectrofotometria em infravermelho e plotado os dados no sistema OriginPro 9.0.

3 - Resultados e Discussão

O cártamo apresentou produtividade de sementes em torno de 1065 kg/ha e acima de 35 % em teor de óleo bruto na semente. A quantidade de óleo no cártamo é superior ao observado nos cultivares mais produtivos da soja, os quais apresentam torno de 17% de óleo nas sementes (Cavalcante, Sousa & Hamawaki, 2011). O observado no presente estudo corrobora com os dados obtidos por Ekin (2005), que observou teores de óleo para o cártamo em torno de 35 a 50%. O autor ainda indica que depois de extraído, o óleo pode ser utilizado para a fabricação de biocombustíveis alternativos aos combustíveis de origem fósseis, devido aos parâmetros físico-químicos do óleo.

A espectrofotometria em infravermelho indicou, na região de ondas compreendida em 1160 cm^{-1}, a presença de bandas de estiramento característicos de grupos funcionais de ésteres α,β-insaturados, e em 723 cm^{-1} observa-se também estiramentos de ligações C=C como observado na Figura 2. Essas cadeias são longas e insaturadas, características que inferem na presença de triacilglicerídeos, também encontrados no óleo de soja, com expressão majoritária (Pinho & Suarez, 2017).

Foram observadas, no óleo de cártamo, bandas na frequência de aproximadamente 1743 cm^{-1} com estiramento característico de grupo carbonila de ésteres. Altos índices de

triacilglicerídios e a presença de ésteres são fatores decisivos para a seleção de óleos vegetais visando à produção de biodiesel. Como destacado por Stachiw et al. (2016), altos teores de éster e triacilglicerídeos, além da natureza ácida do óleo vegetal, inferem na melhor conversão do óleo em biodiesel.

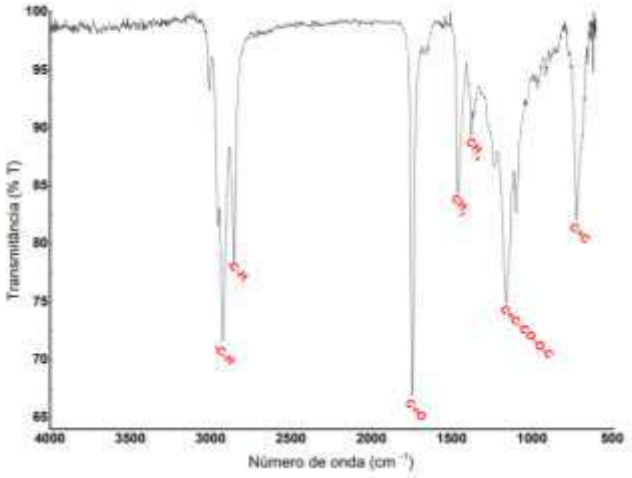


Figura 2: Espectrofotometria em infravermelho do óleo de cártamo.

4 – Conclusões

O cártamo tem alta produtividade em sementes quando cultivado no semiárido e elevado teor de óleo, superior ao verificado para soja, principal oleaginosa para produção de biodiesel atualmente no Brasil. O óleo é composto por grupos de ésteres e triacilglicerídios, essenciais para a conversão em biodiesel. O cártamo mostra-se como uma cultura promissora no semiárido nordestino, região ainda pouco explorada para cultivo de oleaginosas, podendo contribuir com a inserção do Nordeste na cadeia energética nacional.

5 – Agradecimentos

UFRN; MCTIC; IFRN

6 - Bibliografia

BERALDO, J. M. G. et al. Qualidade do óleo e da torta de cártamo. *Anais* 6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Montes Claros, **2009.**

CAVALCANTE, A. K.; SOUSA, L. B.; HAMAWAKI, O. T. Determinação e avaliação do teor de óleo em sementes de soja pelos métodos de ressonância magnética nuclear e soxhlet. *Bioscience Journal*, 27, 1, **2011**.

DAJUE, L.; MÜNDEL, H. H. *Safflower (Carthamus tinctorius L.): Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crop.* IPGRI: International Plant Genetic Resource Institute. Rome, 81p. **1996.**

EKIN, Z. Resurgence of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Utilization: A global view. *Journal of Agronomy*, 4, 83-87, **2006.**

FAOSTAT Database, Food and Agriculture Organization of United Nations ***"Word safflower Production and Import/Export Data".*** Disponível em <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> Acesso em 04 de junho de **2019**.

OBA, G. C.; GONELI, A. L. D.; MASETTO, T. E.; FILHO, C. P. H.; PATRICIO, V. S.; SARATH, K. L. L. Dormancy of safflower seeds: effect of storage and cold stratification. *Journal of seed science*, 39, 433-439, **2017**.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z, Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. *Revista Virtual de Química*. 9 (1), 39-51, **2017**.

SAMPAIO, M. C. *Cultivo de cártamo (Carthamus tinctorius L.) sob variação de adubações, densidades e época de plantio.* 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) – Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná. **2016.**

SEHGAL, D.; RAINA, S.N. Genotyping safflower (*Carthamus tinctorius*) cultivars by DNA fingerprinting. *Euphytica*, 146, 67-76, **2005**.

STACHIW, R. et al. Potencial de produção de biodiesel com espécies oleaginosas nativas de Rondônia, Brasil. *Acta Amazônia*, Manaus,v. 46, n. 1, p. 81-90, **2016**.

SHARMA, N. C. PUREY, S. Safflower-An Ancient Wonderful Crop. In: MUKHERJE, S. P. *Everyman's Science*. 3 ed. [S.l.]: [s.n.], 43, **2008**.

VIVAS, M. J. Culturas alternativas – Cártamo, Sésamo e Camelina. *Melhoramento*, n 8, **2002**.

YEILAGHI, H. ARZANI, A.; GHADERIAN, M.; FOTOVAT, R. FEIZI, M.; POURDAD, S. S. Effect of salinity on seed oil content and fatty acid composition of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) genotypes. *Food chemistry*, 130, 618-625, **2012**.

Matrizes vegetais potenciais para a produção de biodiesel no Norte-Nordeste

Felipe Eduardo Freire de Melo (UFRN, rae123bio@gmail.com), Douglas de Souza Braga Aciole (UFRN, aciole.d.s.b@gmail.com), Vitoria Maria Leônida Pereira (UFRN, vitoria_leonida@hotmail.com), Willame Marinho dos Santos (UFRN, willamemarinho@gmail.com) Maria Clara Filgueira Gomes de Sousa (UFRN, clara.filgueira19@gmail.com), Francislayne Cortez da Silva (UFRN, francislaynecortezdasilva@gmail.com), Joziele de Araújo Melo (UFRN, jozymello1@gmail.com), Mateus Mello de Lima (UFRN, kastop15@gmail.com), Flávia Camylla de Lima Costa (UFRN, flaviacdlcosta@gmail.com) Alberi Lourenço de Morais Filho (UFRN, franfilhos2011@gmail.com), Larissa Beatriz Campos Santos (UFRN, larissabeatrizcampossantos@gmail.com), Juliana Espada Lichston (UFRN, j.lichston@gmail.com)

Palavras Chave: *Potencial Regional, Biomassa Vegetal, Microalgas.*

1 - Introdução

Com o aumento das emissões de carbono global e, consequentemente, o aumento da temperatura da Terra pela queima de combustíveis fósseis (IEA, 2018) fica evidente a importância do uso de combustíveis renováveis e o investimento em pesquisas científicas no setor. Nesse contexto, o Biodiesel destaca-se com um combustível feito de matéria-prima renovável (Marchetti et al., 2010), especialmente tratando-se de plantas oleaginosas e microalgas. Desta forma, o Biodiesel torna-se uma atraente alternativa para a substituição das matrizes energéticas fósseis, já que o mesmo possibilita a diminuição da emissão dos gases que contribuem para o aquecimento global (Balat e Balat, 2010).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), em 2018 as regiões do Brasil de maior produção de biodiesel foram o Centro-Oeste, Sul e Sudeste, sendo responsáveis pela produção de 4.872.360m³, equivalente a 91% do total de biodiesel produzido no país. Já em 2019, dentro da totalidade da produção, mais de 72% do biodiesel provém do cultivo de plantas oleaginosas, e dentre estas a soja é a principal fonte de matéria-prima, representando cerca de 96,62% no Brasil.

Em 2018, a participação do Norte foi de 101.339m³ ou, aproximadamente, 1% do total da produção nacional. No Nordeste, o único Estado produtor de biodiesel foi a Bahia, com cerca de 8% da produção nacional, equivalente a 376.338m³.

A cultura da soja é pouco evidente nas regiões Norte-Nordeste, uma vez que possuem condições edafoclimáticas não favoráveis ao cultivo dessa oleaginosa, como alta incidência solar e baixa pluviosidade, tornando as regiões citadas inapropriadas para o cultivo dessa espécie.

Quanto ao uso de microalgas para produção de biodiesel, nos anos 70, devido à crise do petróleo, pesquisas relacionadas ao tema começaram a emergir no Brasil, visando identificar espécies potenciais e modos de extração de óleo (Gazzoni, 2016). No entanto, biocombustíveis derivados desses microrganismos fotossintetizantes ainda não são produzidos em larga escala no Brasil (ANP, 2019).

É evidente a necessidade de incrementar as pesquisas para o conhecimento de matrizes energéticas renováveis adaptadas e tolerantes às regiões Norte e Nordeste. Desta forma, a produção de biocombustível seria potencializada, promovendo desenvolvimento socioeconômico dessas regiões. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo de apresentar as culturas fotossintetizantes potenciais para produção de biodiesel nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, visando destacar nas regiões o potencial energético ainda pouco explorado.

2 - Material e Métodos

Este trabalho compõe-se de uma revisão de literatura realizado através de periódicos disponíveis, com os artigos científicos sendo selecionados através de bancos de dados como Scielo e Jstor.

3 - Resultados e Discussão

Embora haja diversas culturas com grande potencial para produção de biodiesel, há poucas pesquisas que apontem espécies que resistentes e tolerantes às condições edafoclimáticas do Norte-Nordeste do Brasil. Abaixo estão listadas as principais espécies de plantas oleaginosas adaptadas ou resistentes à região Norte-Nordeste que possuem potencial para produção de biodiesel, com grande quantidade de óleo nas sementes e/ou frutos e composição química favorável para produção do biocombustível:

- Dendê (*Elaeris oleífera*) apresenta uma concentração de 20 a 22% de óleo no mesocarpo e podem chegar até 55% nas amêndoas tendo um rendimento entre 4-6 t/ha/ano (Feroldi et al. 2014).
- Macaúba (*Acrocomia aculeata*) pode apresentar um teor de óleo no mesocarpo de até 60% (Montoya, 2013).
- Mamona (*Ricinus communis L.*) pode variar no teor de óleo que vai entre 45 a 50% (Beltrão, 2003).
- Algodão (*Gossypium hirsutum L.)* chega a possuir de 15.56 a 30.15% de óleo na semente (Carvalho et al.,2018).
- Amendoim *(Arachis hypogaea L.)*, tem um rendimento de 36 a 50% (Silveira et al., 2011).
- Girassol *(Helianthus annuus L.)* com teor de 48 a 50% de óleo nas sementes (Braz e Rossetto; 2010.)
- Oiticica (*Licania rigida Benth.*) e Faveleira (*Cnidoscolus quercifolius Pohl.*) possuem 60% de óleo presentes nas sementes (Guimarães, 2011; Nóbrega, 2001).
- Moringa *(Moringa oleifera Lam*) e Licuri (*Syagrus coronata Mart. Becc.)* contêm cerca de 40% de óleo na semente (Oliveira et al., 2012).
- Cártamo (*Carthamus tinctorius l.*) contém cerca de 35 a 40% de óleos nas sementes e alta produtividade anual (Kaya et al., 2003).
- Pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) varia de 33% a 36.18% em teor m de óleo (Albuquerque et al., 2008).



Figura 1. Contribuição da biomassa vegetal na produção de Biodiesel na região Norte-Nordeste em 2019. Fonte: Autoria própria, adaptado de ANP, 2019.

O gráfico aponta que, na região Norte-Nordeste, a produção de soja corresponde a 74%, enquanto o Dendê tem uma parcela de aproximadamente 26% e uma insignificante presença de algodão com 0.03%. do uso das oleaginosas para a produção de biodiesel. Contundo, apesar da alta porcentagem, a quantidade da produção de biodiesel em m³, dessa região, contínua ínfima quando comparada com as regiões Sul e Centro-Oeste. Isso ocorre devido ao cultivo da soja, mais exclusivamente no Nordeste, ser restrito a áreas próxima ao litoral. Em 2019 a produção do Sul e Centro-Oeste, para biodiesel derivado da soja, foi de aproximadamente 333.604,71m³. Enquanto no mesmo período, o Norte-Nordeste, para soja, produziu apenas 18.799,3m³. Expondo, dessa maneira, o mal aproveitamento da região.

O cultivo de microalgas é promissor para produção de biodiesel, uma vez que não há a necessidade de terras férteis, tampouco exigência de água doce e/ou limpa, podendo ser cultivadas em líquidos residuais como da indústria do petróleo e do processamento do óleo do dendê (EMBRAPA, 2017). Dessa maneira, os biocombustíveis de origem de microalgas são uma eficiente alternativa aos combustíveis fósseis (Carneiro et al. 2018), além disso, a produtividade das microalgas pode ser até 100 vezes maior do que o de produtos agrícolas tradicionais (EMBRAPA, 2017). Ademais, de acordo com Chisti (2007), o biodiesel derivado de microalgas é o único combustível renovável que pode, potencialmente, substituir completamente combustíveis líquidos derivados do petróleo, no entanto carecem de avanços tecnológicos para cultivo com preços competitivos e em larga escala.

4 – Conclusões

Indubitavelmente, as regiões Norte e Nordeste possuem potencial para suportar produção de biocombustível a partir de microalgas, e um enorme potencial para a produção de biocombustíveis derivados de plantas oleaginosas, adaptadas ao clima semiárido. No entanto, mesmo com todo o exposto, somente a Bahia é expressiva na produção de biocombustíveis do Nordeste, com o dendê, à medida que o Norte produz somente cerca de 1% do total nacional. Nota-se que o Norte-Nordeste não utiliza bem todo seu potencial para a produção de biocombustíveis por falta de técnicas de cultivo em detrimento da falta de pesquisas que possam inferir em uma maior participação na produção de biodiesel nacional.

5 – Agradecimentos

UFRN

6 - Bibliografia

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (metros cúbicos). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos> Acesso em: 30 de Ago. **2019**

ALBUQUERQUE, F. A. et al. Crescimento e Desenvolvimento do Pinhão Manso: 1º Ano Agrícola. *Documentos Embrapa Algodão*, Campina Grande. **2008**

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, v. 87, n. 6, p. 1815-1835, **2010**.

BELTRÃO, N. E. M. Informações sobre o biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona. *Embrapa Algodão-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)*, **2003**.

CARNEIRO, G. A. SILVA, J. J. R. OLIVEIRA, G. A. PIO, F. P. B. Use of Microalgae for Biodiesel Production. *Research, Society and Development*, v. 7, n. 5, p. 01-12, e1075181, **2018**.

CHIES, V. Pesquisa encontra microalgas que crescem em resíduos e geram biocombustíveis. *Embrapa* 07 de fev. 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/20361833/pesquisa-encontra-microalgas-que-crescem-em-residuos-e-geram-biocombustiveis> Acesso em: 01 de nov. **2019**.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, v. 25, n. 3, p. 294-306, **2007**.

GAZZONI, D. L. Os desafios do biodiesel de algas. 2016. Disponível em:<http://www.gazzoni.eng.br/pagina40.htm> Acesso em: 30 agosto 2019.

International Energy Agency. Global Energy & CO2 Status Report. Global Energy & CO2 Status Report. **2018**, ed. March, p. 1-15

KAYA, M. D., IPEK, A., OZTORK, A. Effects of different soil salinity levels on germination and seedling growth of safflower (*Carthamus tinctorius* L). *Turk. J.Agric. For.*, v.27, p.221–227, **2003**.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 6, p 1300-1311, **2007**.

MIRANDA, J. R.; PASSARINHO, P. C.; GOUVEIA, L. Bioethanol production from Scenedesmus obliquus sugars: the influence of photobioreactors and culture conditions on biomass production. *Appl Microbiol Biotechno*, v. l96, p. 555–564, **2012.**

MONTOYA, Sebastián Giraldo. *Developedment characterization of the palm fruit macaúba*. 2013. 62 f. Dissertação (Mestrado em Plantas daninhas, Alelopatia, Herbicidas e Resíduos; Fisiologia de culturas; Manejo pós-colheita de) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2013**.

OLIVEIRA, F. de A. et al. Produção do algodoeiro em função da salinidade e tratamento de sementes com regulador de crescimento. *Revista Ciência Agronômica*, v. 43, n. 2, p. 279-287, **2012**.

SINGH, N. K.; DHAR, D. W. Microalgae as second generation biofuel. A review. *Agronomy Sustainable Development*, v. 31, p. 31:605–629, **2011.**

Bioprospecção de microalgas e avaliação de crescimento de *Chlorella* sp., microalga nativa da região litorânea tropical

José Anchieta Fernandes Filho (FUNPEC, anchietaff@yahoo.com.br), Sérgio Ricardo de Oliveira (FUNPEC, sroliveira2602@gmail.com), Graco Aurélio Câmara de Melo Viana (UFRN, robalo@ufrnet.br), Elaine Cristina Rodrigues do Nascimento (UFRN, elainecristina.rn@gmail.com), Juliana Espada Lichston (UFRN, j.lichston@gmail.com)

Palavras Chave: *Produção de biomassa, Crescimento celular, Microalgas.*

1 - Introdução

As microalgas representam um grupo bastante diverso e de ampla distribuição biogeográfica, altamente especializado em retirar nutrientes da água, sequestrar CO_2 do meio pela fotossíntese e acumular biomassa de forma rápida e eficiente (Chisti, 2007).

Nesse aspecto, a bioprospecção de cepas é importante para selecionar as melhores espécies com potencial para crescimento rápido e maiores quantidades de metabólicos desejados. Assim, a investigação de cepas locais que atendam às demandas de cultivo é o primeiro passo para o desenvolvimento de matéria-prima algácea efetivamente viável. De modo complementar, a prospecção de espécies nativas com esse potencial é fator preponderante para o conhecimento da biodiversidade local e desenvolvimento sustentável, além de evitar a introdução de espécies oriundas de outras localidades, com riscos de ingresso de espécies exóticas.

Em síntese, são diversas as aplicações das microalgas: tratamento de águas residuais industriais ou municipais, obtenção de biocombustíveis (biodiesel, biohidrogênio, bioetanol), alimentos e compostos de alto valor para a cosmetologia, farmacêutica (Wijffels E Barbosa, 2010). Atualmente, o aumento no interesse de cultivo das microalgas se deve a estes organismos apresentarem um grande potencial na geração de energia, a partir de processos biotecnológicos usando fontes renováveis e sem comprometer a segurança alimentar e a agricultura (Chisti, 2007).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi a bioprospecção de espécies nativas da região litorânea do Rio Grande do Norte, além de avaliar o crescimento de *Chlorella* sp., nas condições de cultivo em escala laboratorial.

2 - Material e Métodos

A coleta foi realizada na região litorânea tropical, nas proximidades da Fazenda SAMISA/ CTA, Extremoz, Rio Grande do Norte (5° 41',6 33" Sul; 35° 14' 25.84" Oeste). Neste procedimento foi utilizada uma rede de fitoplâncton e balde graduado. Com auxílio de um microscópio óptico e micropipetas de vidro foram selecionadas as células alvo foram isoladas e utilizadas neste estudo. Para assegurar a homogeneidade, as culturas unialgais foram iniciadas a partir de poucas células. Esta fase teve uma duração de 8 dias.

Após o isolamento, o material foi posto para crescer em um meio com proporção de 10:1 de nitrogênio e fósforo visando um rápido crescimento celular. Em seguida, as cepas foram condicionadas em tubos de ensaio (vidro) de 15 ml para uma melhor adaptação. Com o desenvolvimento celular a salinidade foi alterada de 0 para 5 PSU.

O meio de cultura utilizado no experimento de crescimento celular foi o BG-11 modificado. O cultivo foi realizado assepticamente em Erlenmeyer de 500 ml. Para a análise do crescimento das células foram utilizadas garrafas plásticas com capacidade de 5 L com salinidade 5 PSU. O cultivo foi submetido à foto período de iluminação (12 horas claro/ 12 horas escuro), fornecidos por lâmpadas fluorescentes de 40W. A agitação das culturas foi realizada pela injeção de ar (compressor radial). Para a verificação do aumento celular foi utilizada a metodologia de curva de crescimento na qual é avaliado o tempo e a velocidade deste processo. Para esta avaliação foram definidas quatro etapas que expõe o comportamento da microalga no período de duração do cultivo: fase de latência (*lag*); fase exponencial (*exp*); fase estacionária; fase do declínio.

O período de avaliação do crescimento celular foi de seis dias. Para a determinação da curva de crescimento foram necessárias coletas diárias para contagem das células. Este procedimento foi feito com auxílio e utilização da Câmara de Neubauer, lamínula e microscópio ótico, além de iodo lugol para a fixação das amostras. Estes procedimentos foram feitos diariamente através de registros fotográficos para avaliação microscópica das células. Nestas etapas foram avaliados a morfologia celular e o aparecimento de possíveis contaminantes no meio. A identificação da espécie, a nível de gênero, foi feita através de chaves taxonômicas (Wehr & Sheath, 2003).

3 - Resultados e Discussão

Neste estudo, foram encontradas e isoladas sete espécies de microalgas clorófitas (Quadro 1),dentre as quais a microalga *Chlorella* sp. obteve melhor cinética de crescimento.

Espécie	Possível táxon
Espécie 1	*Desmodesmus* sp1
Espécie 2	Não identificada
Espécie 3	*Monoraphidium* sp.
Espécie 4	*Chlamydomonas* sp.
Espécie 5	*Desmodesmus* sp2
Espécie 6	*Scenedesmus* sp.
Espécie 7	*Chlorella* sp.

Quadro 1. Táxons encontrados durante a bioprospecção na região litorânea tropical, nos arredores da Fazenda SAMISA/ CTA, Extremoz, Rio Grande do Norte.

Nas demais espécies foi verificada uma diminuição e até extinção de crescimento. Isto possivelmente

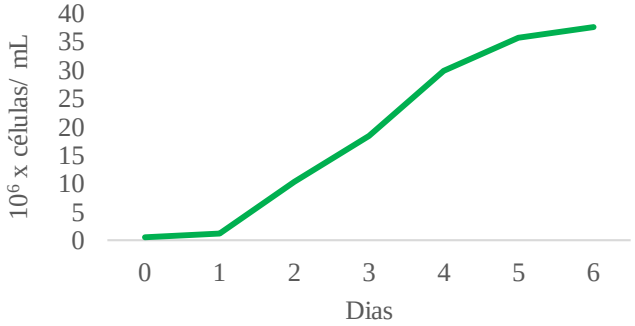
ocorreu porque para algumas espécies de microalgas a diferença nas condições de crescimento no local de coleta e as condições de laboratório (meio de cultura, temperatura, luminosidade) são limitantes (Wu et al., 2014). Segundo Scheffer *et al*., (2001) as mudanças graduais na oferta de nutrientes e na salinidade podem induzir mudanças drásticas na composição das espécies do fitoplâncton.

No primeiro dia foi observado um pequeno número de células com um maior predomínio da *Desmodesmus* sp1 e a espécie 2 não identificada. Após este período inicial observou-se a modificação das espécies encontradas com a predominância de *Monoraphidium* sp., *Desmodesmus* sp2, *Scenedesmus* sp. e *Chlorella* sp. Ao passar dos dias *Desmodesmus* sp1 não foi mais encontrada e *Chlorella* sp. continuou presente, apresentando uma cinética de crescimento elevada.

No oitavo dia foi possível perceber o predomínio de *Chlorella* sp., na salinidade 5 PSU. Por isso, a curva de crescimento foi construída para essa espécie. Analisando a curva de crescimento, verificou-se no primeiro dia a fase de ajuste ou *"lag",* onde ocorre o início de uma cultura em um novo meio (Figura 1). As células algais se mostraram com uma adaptação rápida às condições do meio. Assim, cultivos iniciados a partir de inóculos com células em fase exponencial de crescimento, como neste caso, apresentam uma rápida fase de *"lag"*. Além disso, ao fazer a inoculação com células nestas condições pode se reduzir, substancialmente, o tempo requerido para o rápido crescimento celular.

Nos dias 02, 03, 04 e 05 observou-se um rápido aumento no número de células passando de 10,3 x 10^6 células/ml para 35,7 x 10^6 células/ml. Este desenvolvimento crescente está aliado ao consumo de nitrogênio e fósforo aportados no meio. Após este crescimento exponencial foi observado no 6° dia uma estabilidade do número de células, na qual podemos considerar como fase estacionaria (Figura1).

Figura 1. Curva de crescimento de *Chlorella* sp. em meio BG-11, ao longo de seis dias.



Na microscopia foi possível observar uma estabilização do crescimento das células. Além disto, foi notada uma diferença na cor do conteúdo celular que passou a ser mais esverdeado. A ausência de grumos, fungos ou qualquer outro contaminante foi percebido por todo tempo do experimento. A taxa de crescimento e os fatores limitantes, quantidade de nitrogênio e fósforo no meio estavam balanceados, consequentemente, a densidade celular permaneceu relativamente constante.

O nitrogênio auxilia na composição de proteínas e aminoácidos, na clorofila e no DNA da célula. Como também, ele é essencial para as funções de fotossíntese, respiração, síntese de proteínas, formação de genes e no crescimento celular. O papel do nitrogênio no metabolismo celular é fundamental, pois é componente de todos os aminoácidos (enzimas e outras proteínas), assim como nos pigmentos. O fósforo é um nutriente importante para o crescimento de algas. No cultivo de microalgas, a fonte de fósforo é principalmente fornecida na forma de o ortofosfato (PO_4). Este nutriente é o responsável pela transferência de energia nas células e formação da membrana celular e ácidos nucleicos (Chen & Chen, 2006).

Os critérios de seleção da espécie, *Chlorella sp*., propostos neste estudo, foram relacionados com a cinética de crescimento da microalga, pois é necessário cepas que respondam aos meios de cultivo e que apresentem altos parâmetros de crescimento. Com isso, estas podem se tornar candidatas a uma grande variedade de produtos com alto valor agregado no qual podem ser utilizados na indústria farmacêutica, alimentícia e energética.

4 – Conclusões

Dessa forma, foi possível observar que há uma grande diversidade de microalgas clorófitas na região litorânea do Rio Grande do Norte. Dentre as sete espécies encontradas, a que menos se adaptou ao meio de cultura foi *Desmodesmus* sp1. Por outro lado, *Chlorella* sp apresentou os melhores resultados , chegando a fase estacionária em um curto tempo de 6 dias. Baseado nisso, a microalga *Chlorella* sp pode ser uma futura candidata nativa para cultivos massivos .

5 – Agradecimentos

UFRN

6 - Bibliografia

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances* **2007**, 25, 294-306.

WIJFFELS, R. H.; BARBOSA, M. J. An outlook on microalgal biofuels. *Science (New York, N.Y.)* **2010**, 329, 5993, 796-799.

WEHR, J. D.; SHEATH, R. G. Freshwater Algae of North America Ecology and Classification. San Diego: [s.n.].

WU, Y. H.; HU, H. Y.; YU, Y.; ZHANG, T. Y.; ZHU, S. F.; ZHUANG, L. L.; LU, Y. Microalgal species for sustainable biomass / lipid production using wastewater as resource: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 33, p. 675-688.

SCHEFFER, M.; CARPENTER, S.; FOLEY, J. A.; FOLKE, C.; WALKER . Catastrophic shifts in ecosystems. *Nature* **2001**, 413, 591-596.

CHEN, G.; CHEN, F. Growing phototrophic cells without light. *Biotechnology letters* **2006**, 28, 9, 607-616.

Seleção de genótipos de pinhão-manso para produção de biodiesel

Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@yahoo.com.br), Júlio César Marana (Embrapa Agroenergia julio.marana@embrapa.br), Laíse Teixeira da Costa (Embrapa Agroenergia, laise.costa@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com)

Palavras Chave: *Jatropha curcas* L., *variabilidade genética, distância de Mahalanobis.*

1 - Introdução

A adoção de fontes de energias renováveis e a necessidade de sua diversificação de forma econômica e sustentável se faz presente no cenário atual. Dessa forma, o pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) é considerado uma oleaginosa com potencial para produção de biocombustível (LAVIOLA et al., 2014). É uma planta perene, que possui produção de 1.200 a 1.500 kg ha^{-1} de óleo, tolerância à seca devido à característica cauducifólia e adaptação a solos degradados, arenosos e pouco férteis (LAVIOLA et al., 2017).

Entretanto, esta espécie ainda não é domesticada e alguns estudos apontam abaixa diversidade genética entre os genótipos brasileiros, o que dificulta a produção desta cultura em larga escala (ROSADO et al., 2010). Desta forma, é necessário realizar estudos para conhecer e compreender a variabilidade genética desta cultura. Uma forma de realizar estes estudos é por meio da diversidade genética com base no fenótipo.

A diversidade genética é crucial para o desenvolvimento da produção em larga escala, aumenta a resistência a pragas e reduz a vulnerabilidade ao desenvolvimento de doenças pois a cultura torna-se ampla, evitando endogamia (STENBERG, 2017). O objetivo desse trabalho foi selecionar genótipos de pinhão-manso com base na diversidade genética para constituir populações de melhoramento.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na área experimental da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF situada a 15°35'30" S e 47°42'30" W, a 1.007 m altitude. O clima é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw) segundo a classificação de Köppen, com temperatura média anual de 22 °C, umidade relativa de 73% e precipitação pluvial média de 1.100 mm. O solo predominante no local foi classificado como Latossolo Vermelho com alto teor de argila.

Avaliaram-se 70 famílias de pinhão-manso em delineamento experimental de blocos ao acaso com seis repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 4 x 2 m. O manejo baseou-se em Dias et al. (2007). O caráter avaliado foi a produção de grãos (PROD, g) no ano de 2016, o qual representa o segundo ano de produção.

Realizou-se análise de variância individual para verificar a existência de variabilidade entre os genótipos. Posteriormente, foi estimada a distância generalizada de Mahalanobis (D^2), como medida de dissimilaridade, Tocher e ligação média entre grupos (UPGMA) para expressar graficamente a distância entre os genótipos. Para determinação do número ótimo de grupos foi utilizado o pacote *NbCluster*, implementado no software R. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio dos softwares GENES (Cruz, 2013) e R (R Core Team, 2018).

3 – Resultados e Discussão

Houve diferença significativa de ($p<0,01$) para a produção de grãos, evidenciando que há variabilidade genética entre os genótipos avaliados (Tabela 1) o que possibilita a seleção de genótipos superiores para essa característica. O coeficiente de variância (CV) foi de 38,92%, este valor é considerado alto. Entretanto, de acordo com a classificação de Pimentel Gomes (2009), experimentos em campo com plantas perenes podem obter CV (%) de até 40 e ainda assim serem considerados precisos.

Tabela 1. Análise de variância (ANOVA) da produção de grãos (PROD) de pinhão-manso, Planaltina-DF, 2016.

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio
		PROD
Blocos	5	1.398.419,23
Genótipos	69	2.671.938,61**
Resíduo	344	650.072,07
Média		2.071,74
CV(%)		38,92

GL: Grau de liberdade

Com base na distância generalizada de Mahalanobis e usando as médias dos grupos pelo método UPGMA formaram 4 grupos distintos com 4, 14, 33 e 19 genótipos, respectivamente (Figura 1).

O par de genótipos mais próximos foram o 3 e 4, onde não apresentaram distâncias entre eles, ou seja, $D^2 = 0$,

ambos estão no mesmo grupo devido à similaridade. Desta forma, não é indicado que sejam realizados cruzamentos entre estes genótipos, pois não há diferenças no desempenho agronômicos dos mesmos, logo não haverá ganhos na seleção.

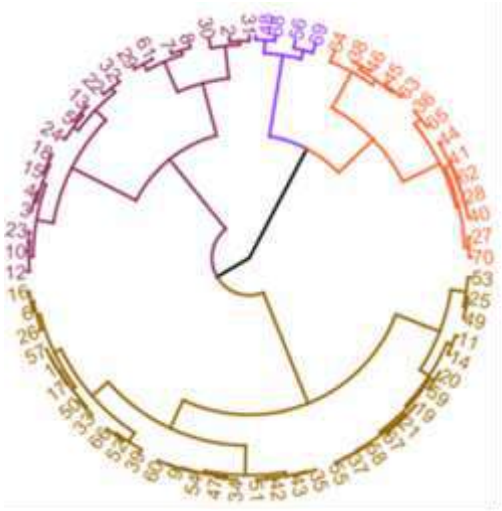


Figura 1. Dendrograma representativo da dissimilaridade genética entre 70 genótipos de pinhão-manso, utilizando a distância de Mahalanobis e o método de agrupamento UPGMA.

Tabela 2. Agrupamento de 70 genótipos de pinhão-manso com base na distância de Mahalanobis e método de otimização de Tocher. Planaltina-DF, 2016.

GRUPOS	Genótipos
I	3, 4, 23, 10, 15, 18, 12
II	21, 67, 19, 37, 55, 58, 11
III	41, 62, 40, 28, 44, 27, 65
IV	6, 16, 17, 57, 1, 50, 33,
V	9, 60, 54, 34, 47, 51, 42, 35, 43
VI	38, 46, 45, 63
VII	5, 13, 24, 22
VIII	52, 66, 39
IX	25, 49, 53
X	29, 61, 7
XI	20, 59
XII	48, 68
XIII	2, 31
XIV	56, 69
XV	64
XVI	36
XVII	70
XVIII	14
XIX	26
XX	32
XXI	8
XXII	30

Os pares de genótipos mais distantes foram o 2 e o 48, com $D^2 = 10,17$ (Figura 1), é possível observar que estes indivíduos foram alocados em grupos distintos, e, portanto é recomendado cruzamentos entre os mesmos, pois a possibilidade de manter e/ou aumentar a variabilidade genética nesta população é intensificada. Vale ressaltar que não seja feito cruzamentos entre genótipos do mesmo grupo, mas sim de grupos distintos.

O método Tocher separa os indivíduos em grupos de forma que a distância intragrupo seja menor do que a distância entre grupos. Desta forma houve uma separação dos genótipos analisados em 22 grupos distintos (Tabela 2), sendo que o grupo V obteve a maior quantidade de genótipos, totalizando nove indivíduos.

4 – Conclusão

Houve variabilidade para a produção de grãos. Os genótipos 2 e 48 são os mais divergentes, logo são recomendados para que realizem cruzamentos a partir dos mesmos, visando o ganho na seleção destes indivíduos.

5 – Agradecimento

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, Finep e Universidade de Brasília.

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. Acta Scientiarum Agronomy **2013**, 35, 271-276.

DIAS, L. A. S.; LEME, L. P.; LAVIOLA, B. G.; PALLINI FILHO, A.; PEREIRA, O. L.; CARVALHO, M.; MANFIO, C.E.; SANTOS, A. S.; SOUSA, L.C.A.; OLIVEIRA, T.S.; DIAS, D.C.F.S. Cultivo de pinhão manso (Jatropha curcas). Viçosa: UFV**, 2007**. 40p.

LAVIOLA, B. G.; RODRIGUES, E. V.; TEODORO, P. E.; PEIXOTO, L. A.; BHERING, L. L. Biometric and biotechnology strategies in Jatropha genetic breeding for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**.

LAVIOLA, B. G.; SILVA, S. D. A.; JUHÁSZ, A. C. P.; ROCHA, R. B.; OLIVEIRA, R. J. B.; ALBRECHT, J. C.; ALVES, A. A.; ROSADO, T. B. Desempenho agronômico e ganho genético pela seleção de pinhão manso em três regiões do Brasil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2014**, 49, 356-363.

PIMENTEL GOMES, F. *Curso de estatística experimental*. 15ª Ed. Piracicabana FEALQ, **2009**, 451p.

R CORE TEAM. R: The R Project for Statistical Computing. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 16 de agosto. **2019**.

ROSADO, T. B.; LAVIOLA, B. G.; FARIA, D. A.; PAPPAS, M. R.; BHERING, L. L.; QUIRINO, B.; GRATTAPAGLIA, D. Molecular Markers Reveal Limited Genetic Diversity in a Large Germplasm Collection of the Biofuel Crop Jatropha curcas L. in Brazil. Crop Science **2010**, 50, 2372-2382.

STENBERG, J. A. A Conceptual Framework for Integrated Pest Management. Trends in Plant Science **2017**.

Diversidade genética entre genótipos de pinhão-manso com base em marcadores moleculares

Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br) Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@hotmail.com), Júlio César Marana (Embrapa Agroenergia julio.marana@embrapa.br), Rosana Falcão (Embrapa Agroenergia, rosana.falcao@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com).

Palavras Chave: *Jatropha curcas* L., *variabilidade genética, SNP*.

1 - Introdução

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma planta com potencial para utilização com fins bioenergéticos, entretanto estudos sobre esta cultura se encontram em estágio inicial (Anggraeni et al., 2018). Esta espécie é perene, não domesticada, pertence à família Euphorbiaceae, diploide e seu genoma possui 22 cromossomos (DIVAKARA et al., 2010). Acredita-se que o seu centro de origem é o México, alguns estudos apontam que nos genótipos brasileiros há baixa diversidade genética (Rosado et al., 2010) o que dificulta sua domesticação.

A análise da diversidade genética e da estrutura populacional são fatores essenciais para adquirir informações sobre esta espécie e assim estabelecer estratégias para melhorar a reprodução, permitir manejo dos recursos genéticos, realizar melhoramento genético e estabelecer uma população segregante e com os caracteres desejados. Após essas etapas, será possível produzir em larga escala, de forma que atenda à finalidade bioenergética (LAVIOLA et al., 2017).

Desta forma, os marcadores moleculares são utilizados para caracterizar e quantificar genoma de uma determinada espécie. Os SNPs (*Single Nucleotide Polimorphism*) são marcadores que permitem a identifica a variação de um único nucleotídeo de forma eficaz (Ya et al.,, 2018). Sendo utilizada em grandes quantidades de genótipos, permitindo a comparação entre os indivíduos e determinação da estrutura populacional (YANG et al., 2018).

O objetivo desse trabalho foi estimar a diversidade genética entre genótipos de pinhão-manso por meio de marcadores moleculares SNPs.

2 - Material e Métodos

Avaliaram-se 70 famílias de pinhão-manso em delineamento experimental de blocos ao acaso com seis repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 4 x 2 m. Para extração de DNA, coletou-se 3 folhas de cada indivíduo que foram mantidas em freezer -20°C. As amostras foram lavadas e liofilizadas. O protocolo de extração do DNA de amostras de folhas de *Jatropha* foi realizado conforme o manual do fabricante *NucleoSpin Plant II* (Macherey-Nagel), com modificações. A quantificação e qualidade das amostras foram realizadas com auxílio do espectofotômetro Nanodrop com absorbância em 260 e 280 nm.

As amostras foram genotipadas utilizando a plataforma Axiom myDesign Genotyping Arrays. O sequenciamento foi realizado com base nos marcadores moleculares SNPs.

Realizou-se Análise de Variância Molecular (AMOVA). Para estimativa da diversidade genética foi realizada a análise da qualidade dos marcadores com bases nos índices *MAF*, *Call rate* e índice de heterozigozidade, em que avaliou-se a frequência que os marcadores aparecem, considerando um índice com 95% de aparecimento. As análises estatísticas e moleculares foram realizadas com o auxílio do *software* R (R Core Team, 2018).

3 – Resultados e Discussão

Após a análise de qualidade dos marcadores, foi quantificada a variabilidade genética em 573 genótipos. De acordo com a AMOVA foi verificada variabilidade genética dentro e entre as populações (Tabela 1). A maior variação indicada foi a entre indivíduos (69,32%), ou seja, dentro das populações formadas. Logo, a variação entre os grupos foi menor (30,68%).

Tabela 1. Análise de variância molecular (AMOVA) e estimativa de variância entre e dentro das populações.

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio	Variância	Porcentagem (%)
Entre populações	4	1474,37	16,96	30,68
Dentro das populações	568	38,33	55,23	69,32
Total	572	48,37		

De acordo com a análise de componentes principais (PCA) foram formadas cinco populações (Figura 1), que estruturam os genótipos de pinhão-manso amostrados. Estas populações formadas seguem a estrutura de genótipos que foram cruzados para gerar progênies que obtivessem os genes de plantas com as características de alta produtividade, atóxicos e resistência à oídio.

A estrutura de população é fundamental para descrever como estão sendo segregadas as principais características dentro da população estudada, determinando assim os parentescos que geraram a mesma e definindo quais são os cruzamentos que mais obtiveram novos indivíduos.

Há sobreposição de grupos, o que indica que os indivíduos podem estar presentes em mais de um grupo. A população 1, os indivíduos estão mais concentrados, enquanto o grupo da população 3 foi o que apresentou maior dispersão dos indivíduos.

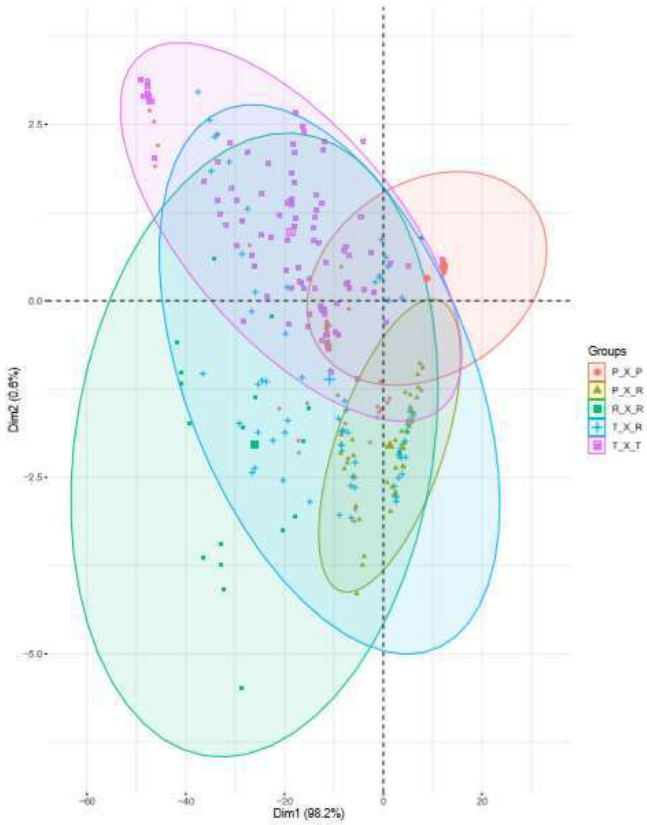


Figura 1. Análise dos componentes principais. Foram formadas cinco populações de acordo com as características de interesse para culturas. Populações 1: P_X_P; 2: P_X_R; 3: R_X_R; 4: T_X_R e 5: T_X_T.

4 – Conclusão

Há variabilidade genética entre os genótipos avaliados, sendo que a variabilidade dentro da população é maior do que a interindividual.

Foram formados cinco populações na análise de PCA, onde indivíduos da população 1 são mais próximos do e os da população 3 são os mais distantes.

5 – Agradecimento

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, Finep e Universidade de Brasília.

6 - Bibliografia

ANGGRAENI, T. D. A.; SATYAWAN, D.; KANG, Y. J.; HÁ, J.; KIM, M. Y.; CHITIKINENI, A.; VARSHNEY, R. K.; LEE, S. H.. Genetic Diversity of Jatropha Curcas Collections from Different Islands in Indonesia. *Plant Genetic Resources: Characterization and Utilization* **2018**. 16, 334–42.

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. Acta Scientiarum Agronomy 2013, 35, 271-276.

DIVAKARA, B. N.; UPADHYAYA, H. D.; WANI, S. P.; LAXMIPATHI GOWDA, C. L. Biology and Genetic Improvement of Jatropha Curcas L.: A Review. *Applied Energy* **2010**, 87, 732–42.

LAVIOLA, B. G.; RODRIGUES, E. V.; TEODORO, P. E.; PEIXOTO, L. A.; BHERING, L. L. Biometric and biotechnology strategies in Jatropha genetic breeding for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**.

R CORE TEAM. R: The R Project for Statistical Computing. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 16 de agosto. 2019.

ROSADO, T. B.; LAVIOLA, B. G.; FARIA, D. A.; PAPPAS, M. R.; BHERING, L. L.; QUIRINO, B.; GRATTAPAGLIA, D. Molecular Markers Reveal Limited Genetic Diversity in a Large Germplasm Collection of the Biofuel Crop Jatropha curcas L. in Brazil. *Crop Science* **2010**, 50, 2372-2382.

YA, N.; RAVEENDAR, S.; BAYARSUKH, N.; YA, M.; LEE, J. R.; LEE, K. J.; SHIN, M. J.; CHO, G. C.; MA, K. H.; LEE, G. A. Genetic Diversity and Population Structure of Mongolian Wheat Based on SSR Markers: Implications for Conservation and Management. *Plant Breeding and Biotechnology* **2018**, 5, 213–20.

YANG, Z.; LU, R.; DAI, Z.; YAN, A.; CHEN, J.; BAI, Z,; XIE, D.; TANG, Q.; CHENG, C.; XU, Y.; SU, J. Analysis of Genetic Diversity and Population Structure of a Worldwide Collection of Corchorus Olitorius L. Germplasm Using Microsatellite Markers. *Biotechnology and Biotechnological Equipment* **2018**, 32, 961–67.

Extração, por diferentes técnicas, do óleo da semente de mamão (Carioca Papaya L.): uma fonte alternativa na produção de biodiesel

Diraldo Bezerra Filho (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, diraldofilho04@gmail.com), Saulo Henrique Gomes de Azevedo (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, saulo.azevedo@ifrn.edu.br).

Palavras Chave: *Semente de mamão; Óleo vegetal; Caracterização.*

1 - Introdução

O biodiesel é um biocombustível capaz de substituir parcial ou integralmente os derivados do petróleo como fonte energética nos motores de ignição à combustão interna. Derivado de fontes vegetais ou animais, ele diminui consideravelmente as emissões dos gases considerados poluentes e que favorecem ao efeito estufa. (GAUTO, 2015) Os atuais meios de produção de energia, apesar de causar avanços tecnológicos, mobilidade social e riqueza industrial, interferem de forma constante na saúde das pessoas, principalmente porque os seus resíduos são liberados na atmosfera, causando interação com a camada de ozônio e aumentando a temperatura terrestre. (SANTOS, SILVA e TAVARES, 2018)

O Mamão Carioca papaya L. é um fruto originário de países que possuem clima tropical e subtropical, características que impulsionam sua produção no Brasil. Com origem na América Central, esse fruto é consumido em vários países do mundo, seja como fruto fresco ou devido a obtenção de subprodutos, como o doce de mamão. Uma característica do mamão é que em um único fruto pode ser encontrado mais de 1000 sementes, o que possibilita a sua utilização na produção de biodiesel, visto que ela é uma oleaginosa. (MELO, 2010) Seu cultivo já é registrado em mais de 40 países, inclusive no país do futebol, que em 2017 produziu 1.057.101 toneladas de mamão, tornando-se um dos maiores exportadores mundiais do fruto em questão. (IBGE, 2017)

Tendo em vista que um único mamão pode possuir mais de 1000 sementes e que o IFRN/Campus Nova Cruz o fornece, em média, três vezes na semana, atendendo aproximadamente 350 alunos dos turnos matutino, vespertino e noturno, o objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade da extração do óleo da semente de mamão por meio da aparelhagem de Soxhlet e do Ultrassom, possuindo o hexano e a acetona (propanona) como solventes orgânicos, além de caracterizá-lo, visando a futura produção de biodiesel a partir da biomassa em questão.

2 - Material e Métodos

A semente de mamão foi obtida no refeitório do IFRN/Campus Nova Cruz. Após serem submetidas ao processo de lavagem e secagem, foram armazenadas em recipientes de plástico até obter-se a quantidade necessária para realizar os testes. Em seguida, a umidade da matéria prima foi determinada utilizando a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Posteriormente, realizou-se o rendimento de óleo na biomassa estudada. Utilizou-se o aparelho de Soxhlet, 200 mL de solvente (hexano e acetona, de forma distinta) e 30 g da matéria prima durante 8 h. Além disso, extraiu-se o óleo da semente de mamão por meio do Ultrassom. Na extração com ultrassom, a razão mássica (semente:solvente) foi de 1:10. Os tempos de extração foram 15 e 30 minutos. As temperaturas escolhidas foram 40 e 50 °C, tendo a acetona como solvente. As misturas obtidas foram direcionadas à estufa na temperatura de 70 °C durante 24 h.

Realizou-se a caracterização físico-química do óleo extraído da semente de mamão. Densidade, Índice de Acidez, Índice de Saponificação e Umidade foram os testes desenvolvidos. O método aplicado seguiu o descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Assim, foi possível determinar se o óleo da semente de mamão é uma fonte viável para a futura produção de biodiesel por meio da transesterificação convencional.

3 - Resultados e Discussão

A semente de mamão apresentou umidade média de 6,87 ± 0,1%. Esse resultado é satisfatório quando comparado ao recomendado para a maior fonte de biodiesel no país, a soja, o qual deve ser menor que 10%.

A extração do óleo da semente de mamão pela aparelhagem de Soxhlet gerou um rendimento médio de 24,76% quando o solvente utilizado foi o hexano. Já com a acetona, o número subiu para 25,63%. A similaridade polar do óleo com a acetona faz com que ela seja um solvente mais eficiente com relação ao hexano, apesar de ele apresentar resultados competentes. Com fins didáticos, o gráfico 01 fornece o rendimento de óleo extraído por meio das duas substâncias orgânicas:



Fonte: Autor

A extração do óleo da semente de mamão por meio do Ultrassom apresentou resultados satisfatórios. Ao utilizar a temperatura de 40 °C durante 30 minutos, o teor de óleo obtido foi igual a 15,32%. A 50 °C durante 15 minutos, o rendimento foi de 14,99%. Já na temperatura de 50 °C, entretanto, durante 30 minutos, o teor obtido foi de 15,10%.

As ondas ultrassônicas ao entrarem em contato com as amostras realizam um tipo de "degradação" que permite o solvente atuar com maior objetividade nas sementes, extraindo uma quantidade considerável de óleo em um intervalo de tempo relativamente pequeno. A Tabela 01 retrata as informações apresentadas anteriormente:

Tabela 01: Teor de óleo na semente de mamão utilizando a técnica de ultrassom em diferentes condições de temperatura e tempo.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão Mássica (g)	Teor de Óleo (%)
40	30	1:10	15,32
50	15	1:10	14,99
50	30	1:10	15,10

Fonte: Autor

As análises do óleo proveniente da semente de mamão apresentaram resultados satisfatórios. A densidade obtida foi igual a 0,9268 g/cm^3. O índice de acidez alcançou o número de 18,7300 ± 0,43 mg KOH g^{-1}. O índice de saponificação encontrado foi de 116,7200 ± 2,36 mg KOH g^{-1}. Já a umidade do óleo alcançou a faixa numérica de 5,4500 ± 0,3 %.

O índice de acidez é alto devido ao óleo analisado ser totalmente bruto, sem ser submetido a algum processo de purificação, como uma degomagem, por exemplo. Além disso, os processos de lavagem, armazenamento e limpeza das sementes podem interferir nesse parâmetro. Esse resultado foi superior ao encontrado em outros trabalhos desenvolvidos utilizando a matéria prima em questão, como o valor reportado por Melo (2010).

Quando comparado com Melo (2010), o índice de saponificação obtido é baixo, visto que na literatura já foi registrado teores superiores a 190 mg KOH g^{-1} para acidez inferior a 2,5. Normalmente, quanto maior a acidez mais elevada é a saponificação, o que não ocorre neste trabalho quando equiparado a outros. Entretanto, isso não implica em problemáticas visando a produção de biodiesel a partir desta matéria prima.

A umidade obtida para o óleo da semente de mamão é aceitável, visto que a quantidade de água presente na amostra é relativamente pequena, semelhante à do óleo de soja, que deve ser menor que 6%.

A Tabela 02 apresenta os dados do óleo da semente de mamão mencionados anteriormente:

Tabela 02: Caracterização físico-química do óleo da semente de mamão.

Parâmetros fisico-químicos	Óleo de mamão
Densidade (g/cm^3)	0,9268
Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})	18,7300 ± 0,43
Índice de Saponificação (mg KOH g^{-1})	116,7200 ± 2,36
Umidade (%)	5,4500 ± 0,3

Fonte: Autor

4 – Conclusões

Existe um teor considerável de óleo na semente de mamão, abrindo margem para a possível utilização dessa matéria prima na produção de biodiesel em maior escala.

A técnica de Ultrassom aparenta ser mais efetiva que a de Soxhlet, visto que otimiza o processo e extrai uma quantidade considerável de óleo. Entretanto, não é possível realizar um comparativo entre os meios extrativos, pois os experimentos não foram desenvolvidos em condições semelhantes. Então, fica como perspectiva realizar a extração de óleo por meio do Ultrassom em condições semelhantes a realizada com o Soxhlet.

Além disso, os resultados corroboram que o óleo da semente de mamão apresenta características físico-químicas que indicam um produto confiável visando a futura produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

IFRN e PROPI/RE/IFRN.

6 - Bibliografia

GAUTO, M. A. Petróleo S.A: Exploração, Produção, Refinos e Derivados. 2. ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, v. 1, 2015. Acesso em: 15 Janeiro 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA: Produção Agrícola Municipal 2017. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/66/pam_2017_u44_br_informativo.pdf. Consultado em: 21/02/2019.

MELO, M. L. S. Caracterização, Estabilidade Oxidativa e Determinação do Potencial Energético do Biodiesel Derivado do Mamão (Carioca Papaya L.): Uma Fonte não Convencional. 2010. 130f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SANTOS, M. R. M.; SILVA, E. A.; TAVARES, F. Avaliação da transesterificação metanólica in situ de Cyperus esculentu. ENGEVISTA, v. 20, n. 1, p. 394-407, Julho 2018. ISSN 1415-7314. Acesso em: 17 Maio 2019.

Caracterização físico-química do óleo de nim (Azadirachta indica A. Juss)

Diraldo Bezerra Filho (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, diraldofilho04@gmail.com), Saulo Henrique Gomes de Azevedo (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, saulo.azevedo@ifrn.edu.br), Marcionila de Oliveira Ferreira (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, ferreira.marcionila@ifrn.edu.br).

Palavras Chave: *Óleo de nim; Caracterização; Biodiesel.*

1 - Introdução

O nim (*Azadirachta indica A. Juss*) é uma árvore da família Meliaceae. Planta de origem asiática natural de Burma e das regiões áridas do subcontinente indiano, onde existem, aproximadamente, 18 milhões de árvores (NEVES, OLIVEIRA e NOGUEIRA, 2003). Seu fruto assemelha-se com a azeitona (*Olea europaea*), porém possui um tamanho menor, gosto levemente adocicado em algumas amostras, amargo em outras e cor ou verde, ou amarela, ou marrom, dependendo do tempo de amadurecimento. (SILVA, 2006).

O biodiesel é um biocombustível capaz de substituir o petróleo visto sua eficiência e seu aspecto renovável. Devido ao aumento da poluição ambiental e agravamento do efeito estufa, vários estudos estão sendo desenvolvidos objetivando encontrar novas oleaginosas capaz de diminuir os danos ambientais causados pelo uso dos derivados do petróleo. Assim, a análise dos óleos que darão origem ao biodiesel é de suma importância visando gerar um combustível de qualidade. (GAUTO, 2015) Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi estabelecer a qualidade do óleo de nim visando sua utilização na produção de biodiesel por meio da transesterificação convencional.

2 - Materiais e Métodos

Os frutos foram colhidos diretamente das árvores de nim presentes no município de Santo Antônio – RN e, depois de retirados os galhos secos e folhas presas, foram deixados secar sob a luz solar e temperatura ambiente. Após uma nova secagem em estufa durante 24 horas na temperatura de 50 °C, as sementes foram higienizadas, maceradas e trituradas em moinho de facas para a formação de um fino pó.

Para extração do óleo de nim via solvente utilizou-se de um sistema de soxhlet. Na base, colocou-se uma manta térmica como fonte de calor ao aquecimento do balão de destilação de fundo redondo. Acima do balão foi colocado o soxhlet conectado a um condensador. No balão foi posto 300 mL de solvente (hexano); no soxhlet, os cartuchos já feitos e no condensador, água em corrente por ação de uma bomba colocada em um béquer de água com gelo. O processo foi realizado durante 5 horas a partir da primeira viragem.

Figura 01: Extração do óleo de nim por meio do Soxhlet



Fonte: Autor

Na última etapa da extração do óleo de nim foi feita sua destilação através de um sistema de evaporador rotativo. Como fonte de calor, foi utilizado um banho aquecedor em temperatura acima do ponto de ebulição do solvente. No mesmo, foi aquecido um balão volumétrico contendo a solução de óleo e solvente atrelado a um rotaevaporador. Com finalidade de condensar os vapores, foi colocado um condensador na saída do equipamento refrigerado por ação de água gelada em corrente com auxílio de uma bomba. Para acelerar a velocidade de destilação, o equipamento foi conectado a uma bomba de vácuo. O processo foi realizado durante 30 minutos.

Realizou-se a determinação das características físico-químicas do óleo estudado. Índice de acidez, umidade, densidade e índice de saponificação foram os testes desenvolvidos. A metodologia utilizada foi de acordo com a descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

3 - Resultados e Discussões

A média do índice de acidez do óleo de nim foi igual a 1,3150 ± 0,2 mg KOH g^{-1}, sendo que a amostra analisada era "bruta", ou seja, não passou por nenhum processo de diminuição da acidez. A umidade obtida para a amostra de óleo foi na casa de 0,2250 ± 0,08 %. Já a densidade apresentou o valor de 0,9248 g/cm^3. A saponificação deu-se igual a 195,5000 ± 2,69 mg KOH g^{-1}. A tabela 01 resume todos os dados mencionados anteriormente:

Tabela 01: Caracterização físico-química do óleo da semente do nim

Caracterização	Óleo de Nim
Índice de acidez (mg KOH g^{-1})	1,3150 ± 0,2
Umidade (%)	0,2250 ± 0,08
Densidade (g/cm^3)	0,9248
Índice de saponificação (mg KOH g^{-1})	195,5000 ± 2,69

Fonte: Autor

Segundo (PEREIRA, FIGUEIREDO, *et al.*, 2015), o índice de acidez ideal do óleo de nim é aquele que não ultrapassa 1 mg KOH g^{-1}. Considerando-se que estudos já registraram esse índice superior a 3 mg KOH g^{-1} para o óleo aqui estudado, a amostra em questão apresenta uma acidez relativamente baixa, mas não ideal. Entretanto, o valor encontrado não interfere na qualidade do biodiesel produzido por meio desse óleo. Quando os valores obtidos encontram-se altos, é necessário realizar um processo de degomagem ou de neutralização da amostra, objetivando obter um óleo

menos ácido, o que proporciona uma maior qualidade do biodiesel obtido por meio da transesterificação tradicional.

A umidade do óleo de nim pode ser classificada como ideal quando comparada com os valores recomendados para a soja, oleaginosa mais utilizada na produção de biodiesel no país, devendo ser menor que 6%.

A densidade obtida encontra-se dentro da normalidade dos óleos vegetais, sendo menor que a da água e bastante próxima ao óleo de soja, que é de 0,93 g/cm^3.

Figura 01: Determinação da densidade do óleo de nim



Fonte: Autor

O índice de saponificação obtido encontra-se dentro dos padrões ideiais para óleos que serão utilizados na produção de biodiesel. Para a soja, por exemplo, o valor indicado deve-se encontrar entre 180 a 200 mg KOH g^{-1}.

Figura 03: Determinação do índice de saponificação do óleo de nim



Fonte: Autor

É importante ressaltar que o comparativo com o óleo de soja deu-se devido ao de nim ser pouco explorado no cenário nacional, não existindo uma padronização específica para o óleo do mesmo.

4 – Conclusões

Apesar de possuir um índice de acidez um pouco superior ao recomendado para óleos vegetais, o óleo de nim apresenta-se como um material confiável visando a sua utilização na produção de biodiesel por meio da transesterificação convencional.

5 – Agradecimentos

IFRN e PROPI/RE/IFRN.

6 - Bibliografia

GAUTO, M. A. Petróleo S.A: Exploração, Produção, Refinos e Derivados. 2. ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, v. 1, 2015. Acesso em: 15 Janeiro 2019.

NEVES, Belmiro Pereira das; OLIVEIRA, Itamar Pereira de; NOGUEIRA, João Carlos Mohn. **Cultivo e Utilização do Nim Indiano**. 1ª edição. Goiás. 2003. Disponível em: <http://www.diadecampo.com.br/arquivos/materias/%7B36C26BFF-114C-4999-B7D9-06217B178A0E%7D_circ_62.pdf>. Acesso em: 06 out. 2018.

PEREIRA, C. S. et al. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ÓLEO EXTRAÍDO DA SEMENTE DE NIM (Azadirachta indica A. JUSS) COMO MATÉRIA – PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 8° Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Cuiabá : [s.n.]. 2015

SILVA, Augusto Rodrigues da. **Creme dental com óleo de nim (Azadirachta indica A. de Jussieu)**: Uma inovação como alternativa de desenvolvimento local em assentamentos rurais. 2006. 138 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Local) - Universidade Católica Dom Bosco, Mato Grosso do Sul, 2018. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp002232.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2018.

Estresse hídrico afeta a produtividade de grãos e óleo de girassol

Jocélia Rosa da Silva (Universidade Federal de Santa Maria, joceliarosa.s@gmail.com), Luis Henrique Loose (Instituto Federal Farroupilha, luis.loose@iffarroupilha.edu.br), Arno Bernardo Heldwein (Universidade Federal de Santa Maria, heldweinab@smail.ufsm.br), Mateus Posebon Bortoluzzi (Universidade de Passo Fundo, mateusbortoluzzi@hotmail.com), Mateus Leonardi (Universidade Federal de Santa Maria, mateus-leonardi@hotmail.com), Leidiana da Rocha (Universidade Federal de Santa Maria, leidi-r1@hotmail.com), Andressa Janaína Puhl (Universidade Federal de Santa Maria, andressa.puhl@hotmail.com)

Palavras Chave: *Helianthus annuus L., excesso hídrico, déficit hídrico.*

1 - Introdução

O girassol (*Helianthus annuus*, L.) é uma dicotiledônea anual da família Asteraceae, de grande importância agronômica. É utilizado para extração de óleo vegetal para alimentação humana, geração de energia renovável (biodiesel) e para alimentação animal. No Brasil, estima-se uma área cultivada de 95,5 mil hectares e produtividade de 1489 kg ha^{-1} na safra 2017/2018 (CONAB, 2019). No Rio Grande do Sul (RS), o girassol tem grande importância como alternativa no sistema de rotação com as culturas do milho e da soja, principalmente em anos de estiagem.

O Brasil tem uma produção de girassol menor que a demanda (Carvalho, 2013). Tal desinteresse pelo cultivo do girassol se dá pela baixa produtividade média nacional, que decorre principalmente dos estresses meteorológicos/ambientais que ocorrem durante seu cultivo, como déficit e excesso hídricos, condições meteorológicas intrínsecas da época de semeadura, sendo comum a ocorrência desses eventos extremos de disponibilidade hídrica no RS. As características, principalmente a textura, e profundidade do solo também podem afetar as respostas produtivas das plantas em condições de estresses hídricos, pois implica na capacidade de armazenamento de água.

O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do déficit e do excesso hídrico sobre a produtividade de grãos e de óleo do girassol cultivado na Safra e na Safrinha em dois tipos solos do RS (Argissolo e Latossolo).

2 - Material e Métodos

Os experimento foram realizados em Santa Maria e Panambi, municípios do estado do Rio Grande do Sul. O solo da área experimental de Santa Maria é classificado como Argissolo Vermelho Distrófico Arênico e a de Panambi como Latossolo Vermelho Distroférrico típico (Streck et al., 2008). O clima das duas regiões, de acordo com a classificação de *Köppen*, é do tipo fundamental Cfa, caracterizado como subtropical úmido com verão quente e precipitação pluvial distribuída de forma uniforme nas quatro estações do ano.

Os experimentos foram conduzidos no delineamento experimental de blocos ao acaso, com disposição em faixas e quatro repetições, com parcelas de 22 m^2. Foram avaliados os efeitos de três fatores: três disponibilidades hídricas (controle, déficit e excesso hídrico), duas épocas de semeadura (Safra e Safrinha) e dois locais com diferentes solos (Argissolo e Latossolo); constituindo um experimento trifatorial (3x2x2). A semeadura do girassol, híbrido Helio 250, foi realizada em semeadura direta na época de Safra (início de setembro) e Safrinha (início de janeiro) em Santa Maria (06/09/2013, 06/01/2014 e 06/01/2015) e em Panambi (07/09/2013 e 07/01/2014). O espaçamento utilizado foi de 0,50 m entre linhas e 0,45 m entre plantas após o desbaste, resultando em uma população de 44.444 plantas ha^{-1}.

As condições hídricas foram de: déficit hídrico, com irrigação abaixo da necessidade da cultura, mantendo-se o armazenamento (Armaz) entre 40 e 60% da capacidade de armazenamento de água disponível (CAD); controle, com a melhor condição de disponibilidade hídrica às plantas, mantendo-se o Armaz entre 75 e 100% da CAD, evitando excessos e déficits hídricos; excesso hídrico, tratamento no qual se aplicou irrigação em excesso, mantendo-se o Armaz acima de 90% da CAD. A aplicação dos tratamentos iniciou no estádio V6 restringindo-se a entrada das chuvas nas parcelas do tratamento de déficit hídrico por cobertura móvel e aplicando irrigações excessivas nas parcelas do tratamento de excesso hídrico. A condição hídrica do solo foi determinada pelo balanço hídrico sequencial (BHS) (Thornthwaite; Mather, 1955).

O tratamento de déficit hídrico contou com uma estrutura de madeira similar a de uma estufa arco pampeano. Essa estrutura permitiu a colocação e retirada do filme plástico de polietileno de baixa densidade (PEBD), imediatamente antes e após cada chuva, respectivamente, evitando que a umidade do solo se elevasse acima de 60% da CAD. Além disso, valas de 0,3 m de profundidade no entorno da área permitiram a melhor drenagem da área e reduziram a possibilidade de entrada de água por fluxo lateral. A irrigação foi feita por tubos gotejadores instalados na entrelinha de plantas.

A produtividade e o teor de óleo do girassol foram as variáveis analisadas após a maturação e colheita. A extração de óleo para determinação do teor de óleo foi realizada pelo método Soxhlet com extração por 8 horas consecutivas utilizando-se como solvente o Éter de Petróleo. Os resultados foram analisados por análise de variância e as médias comparadas pelo teste Tukey ($p<0,05$).

3 - Resultados e Discussão

A produtividade de grãos apresentou diferença em relação à condição hídrica, à época de semeadura e ao solo (Tabela 1), sendo a maior produtividade encontrada no tratamento controle e semeadura na safra, já excesso e o déficit hídrico responderam com redução significativa da produtividade. A produtividade chegou a 5192,7 kg ha^{-1},

valor aproximadamente 3,5 vezes superior a produtividade média brasileira da safra 2017/2018 (CONAB, 2019). Já o déficit hídrico reduziu fortemente a produtividade, porém mesmo com essa condição adversa obteve-se produtividade superior à média nacional na safra 2017/2018 que foi de 1489 kg ha^{-1}, denotando assim que o girassol pode ser promissor no Rio Grande do Sul até mesmo em anos de La Ninã, sendo esses anos com anomalias predominantemente negativas de precipitação pluvial. Esse resultado corrobora com Garofalo e Rinaldi (2015), que afirmam que o girassol tem a potencialidade de manter uma produção de grãos satisfatória mesmo com suprimento de água reduzido.

Tabela 1. Produtividade de grãos (kg ha^{-1}) do girassol semeado na Safra (06 e 07/set.) e na Safrinha (06 e 07/jan.) no Argissolo de Santa Maria/RS e no Latossolo de Panambi/RS, conduzido sob condições de controle (Cont.), excesso (Exc.) e déficit hídricos (Def.).

		Argissolo	Latossolo
**Época x Solo	Safra*	3905,1 a	3466,0 a
	Safrinha	2940,3 b	2781,0 b
		Safra	Safrinha
**Época x Solo	Cont.	5192,7 a	3722,1 a
	Exc.	3892,5 b	2780,2 b
	Déf.	1971,5 c	2068,8 c
		Argissolo	Latossolo
**Solo x Con. Híd.	Cont.	4352,3 a	4573,5 a
	Exc.	3460,9 b	3211,8 b
	Déf.	2455,0 c	1585,3 c
Média (kg ha^{-1})		3273,1	
CV (%)		7,7	

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste

O tipo de solo também afetou significativamente a produtividade de grãos, principalmente quando as plantas foram submetidas ao déficit hídrico (Tabela 1). Em comparação ao controle no Argissolo, as plantas submetidas ao déficit hídrico e cultivadas em Latossolo apresentaram redução de 65,3% da produtividade de grãos. Tal resultado pode ser associado à um menor crescimento e/ou menor aprofundamento das raízes. Segundo Rosolem et al. (1999), o aprofundamento de raízes em solo de textura arenosa é maior do que em solo de textura argilosa, por apresentar menor resistência à penetração das raízes.

A data de semeadura, atrelada às condições meteorológicas que ocorrem ao longo do ciclo da cultura do girassol afetaram diretamente a produtividade. De modo geral a safra resultou em maiores produtividades de grãos de girassol, devido à uma maior disponibilidade de radiação solar no subperíodo de enchimento de grãos.

A produtividade de óleo apresentou interação significativa entre dois fatores, condição hídrica e épocas de semeadura, sendo os melhores resultados encontrados na Safra (Tabela 2).

Tabela 2. Produtividade de óleo do girassol semeado na Safra (06 e 07/set.) e na Safrinha (06 e 07/jan.) em Argissolo de Santa Maria/RS e Latossolo de Panambi/RS, conduzido sob condições de controle, excesso e déficit hídricos.

Condição hídrica	Safra	Safrinha	Média
Controle	2294,3 a	1366,9 a	1830,6 a
Excesso	1510,3 b	912,4 b	1211,3 b
Déficit	623,8 c	640,6 b	632,2 c
Média	1476,1 A	973,3 B	-
Média		1224,72	
CV (%)		18,30	

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste

A condição hídrica que resultou na maior produtividade de óleo foi o tratamento controle. A diferença de produtividade de óleo foi acentuada entre o controle, o excesso e o déficit hídrico, este último apresentando o menor valor (Tabela 2), principalmente na Safra. A Safra foi a época que apresentou o maior rendimento de óleo, não havendo diferença entre solos, tal resultado se justifica, pois o período final de enchimento de grãos e maturação da Safra ocorreu no final de dezembro, em que ocorrem altas temperaturas do ar e alta disponibilidade de radiação solar, enquanto que na Safrinha esse período ocorreu no início de abril, em que a temperatura do ar foi mais amena e houve menor disponibilidade de radiação solar. Portanto, ocorreu condição meteorológica mais favorável para a produção de fotoassimilados (óleos) na Safra do que na Safrinha.

4 – Conclusões

O déficit e o excesso hídrico reduzem a produtividade de grãos e de óleo do girassol.

Em Argissolo, plantas de girassol submetidas à déficit hídrico apresenta melhores resultados para a produtividade de grãos em relação ao Latossolo.

O girassol semeado na época de Safra apresenta maior produtividade de grãos e de óleo do que na época de Safrinha.

5 – Agradecimentos

CAPES e CNPq.

6 - Bibliografia

CONAB, Companhia Nacional do Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira, Brasília, setembro **2019**. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos. Acesso em: set. 2019.

CARVALHO, M. A. Girassol. Brasilia, DF, **2012**. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_06_04_11_45_42_girassol.pdf Acesso em: set. 2019.

STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.;NASCIMENTO, P.C.; GIASSON, E.; PINTO, L.F.S. Solos do Rio Grande do Sul. - 2 ed.- Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR, 222 p, **2008**.

THORNTHWAITE, C. W.; MATHER, J. R. The water balance. Centerton, NJ: Drexel Institute of Technology - Laboratory of Climatology, **1955**. 104p.

GAROFALO, P.; RINALDI, M. Leaf gas exchange and radiation use efficiency of sunflower (*Helianthus annus* L.) in response to different deficit irrigation strategies: From solar radiation to plant growth analysis. *European Journal of Agronomy*, 64, 88-97, **2015**.

Acúmulo de matéria seca e rendimento da canola em ambientes com excesso hídrico periódico

Paulo Eugênio Schaefer (Universidade Federal de Santa Maria, pauloeugenioschaefer@gmail.com), Astor Henrique Nied (UFSM, astor.nied@ufsm.br), Arno Bernardo Heldwein (UFSM, heldweinab@smail.ufsm.br), Antonio Carlos Pappis (UFSM, tcarlospappis@hotmail.com), Renan Augusto Schneider (UFSM, renanschneider21@gmail.com), Mateus Leonardi (UFSM, mateus-leonardi@hotmail.com), Leidiana da Rocha ((UFSM, leidi-r1@hotmail.com)

Palavras Chave: *Brassica napus, excesso hídrico, produtividade.*

1 - Introdução

A expansão do setor produtivo agrícola está associada ao crescimento da demanda mundial por grãos, mas a limitação de novas fronteiras agrícolas perfaz a necessidade em intensificar o uso das áreas agrícolas subutilizadas. Grandes concentrações de lavouras com problemas periódicos de drenagem ou elevação do lençol freático, especialmente na depressão central do Rio Grande do Sul, permanecem ociosas no inverno, geralmente em sistema de pousio ou apenas com plantas de cobertura.

A utilização de culturas como a canola com potencial socioeconômico nestes solos poderia ser uma alternativa promissora dentro do sistema em sucessão a cultura do arroz e/ou outras culturas de verão. Sua vantagem se reforça na não competição com a cultura principal de verão, além da quebra de ciclo de algumas doenças e pragas, aperfeiçoamento dos recursos humanos, melhor utilização de máquinas e equipamentos agrícolas disponíveis na propriedade, ciclagem de nutrientes e ganho econômico com produtividade de grãos de alta qualidade nutricional e matriz energética.

O excesso hídrico periódico do solo presente nestas áreas durante a exploração das culturas de inverno pode caracterizar um entrave para um bom crescimento vegetativo e reprodutivo e a obtenção de rendimentos elevados de grãos (Tartaglia et al., 2018). Neste contexto, praticas simples como a utilização de drenos superficiais poderia conferir ao sistema de cultivo, condições mais favoráveis que viabilizem seu cultivo nestes ambientes.

Diante deste contexto, o trabalho objetivou estimar a capacidade de acúmulo de matéria seca do dossel de plantas de canola e seu potencial produtivo quando submetido ao cultivo em solos mal drenados, mas com drenagem superficial.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no ano de 2018, na área experimental do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Santa Maria, localizada na Depressão Central do Rio Grande do Sul (29° 43' 23"S; 53º 43' 15" O; 95 m). O clima da região é do tipo Cfa, subtropical úmido com temperatura média normal do mês mais frio em junho com 12,9ºC (Heldwein; Buriol; Streck, 2009). Os valores normais de chuva são distribuídos regularmente em todos os meses do ano, com precipitação pluvial anual de 1712,4 mm. O solo é classificado como Argissolo Vermelho distrófico arênico (Embrapa, 2013) com frequente elevação do lençol freático próximo a superfície, atingindo períodos de saturação hídrica superficial do solo, principalmente no período hibernal.

O delineamento experimental foi no arranjo fatorial 2x4 (drenagem superficial do solo, com e sem, e espaçamentos entre fileiras de semeadura: 0,17; 0,34; 0,51 e 0,68 m) dispostas em blocos casualizados com quatro repetições. As unidades experimentais perfizeram parcelas de 10 x 8 m.

A cultivar de canola utilizada foi a Diamond, semeada em 29/05/2018, em sistema de preparo do solo convencional, obtendo-se estande final de 40 plantas m^{-2}, após o desbaste do excesso de plantas. Para a realização da drenagem superficial do solo foi utilizado um implemento agrícola denominado envaletadeira rotativa, realizando-se sulcos longitudinais com profundidade de 0,25 m em todo o contorno das parcelas que receberam este fator.

Os caracteres avaliados compreenderam a avaliação do acúmulo de matéria seca total (MST) e o rendimento de grãos da cultura da canola. Para a mensuração da MST foram realizadas coletas a cada cinco dias no período de maior expansão do índice de área foliar (IAF) e posteriormente a cada sete dias, até a cultura atingir seu máximo IAF. As amostras coletadas compreendiam a cinco plantas por unidade amostral, as quais foram submetidas ao processo de secagem em estufa com circulação de ar forçado a 60ºC até peso constante. Após este processo foram pesados em balança de precisão 0,001 g para a determinação da MST.

A determinação do rendimento da cultura de canola foi realizada através de coletas amostrais uma área de 2,69 m^2, quando as plantas atingirem a maturação fisiológica correspondendo a 40 % a 60 % dos grãos da haste principal das plantas com coloração marrom ou preta. Esta prática prosseguiu pelo corte e enleiramento das plantas em área protegida para secagem natural até cerca de 10 % de umidade. Após a trilha, foi determinada a umidade dos grãos e a massa corrigida para 8% de umidade.

Todos os parâmetros mensurados foram submetidos ao teste das pressuposições do modelo matemático e posteriormente realizada a análise da variância dos dados pelo teste F. Quando significativos, as médias foram submetidas à análise de regressão. Para as análises foi utilizado o software SISVAR (Ferreira, 2011).

3 - Resultados e Discussão

Para a variável matéria seca total (MST) houve efeito significativo quadrático ($p<0,05$) entre os espaçamentos empregados e a utilização ou ausência do sistema de drenagem superficial. A melhor distribuição espacial de plantas proporcionou maior acúmulo de estruturas vegetativas e reprodutivas em ambos os ambientes (Figura 1a e 1b). Este maior acúmulo de matéria

seca pode estar associado a maior interceptação de radiação fotossinteticamente ativa, favorecendo o acúmulo de fotoassimilados (Krüger et al., 2011) pela menor competição intraespecífica no ciclo.

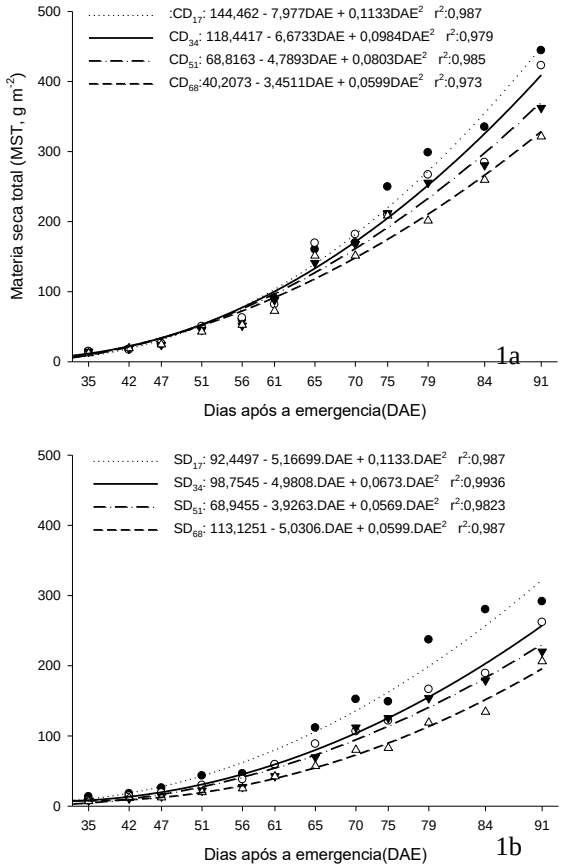


Figura 1. Acúmulo de matéria seca total de plantas de canola submetidas a diferentes condições de cultivo (CD: com drenos superficiais-1a, SD: sem drenos-1b) e espaçamentos entre fileiras de plantas (17, 34, 51, 68 cm) até máximo índice de área foliar. Santa Maria, RS.

A utilização de drenagem superficial do solo por meio de sulcos de 25 cm também favoreceu ao desenvolvimento das plantas, incrementando maior acúmulo de MST. Estes incrementos foram de 126,7, 151,8, 140,1 e 132,7 g m^{-2} superiores em relação a sua ausência respectivamente nos espaçamentos 0,17, 0,34, 0,51 e 0,68 m entre fileiras de plantas. Pode-se então constatar que na média houve um acumulo de matéria seca 55% superior com a adoção de drenagem superficial do solo.

Para a variável rendimento de grãos da cultura obteve-se efeito significativo entre sistemas de drenagem do solo e entre espaçamentos entre linhas de cultivo. No desdobramento destes fatores observa-se um ajuste quadrático para ambos os sistemas em relação à variação de espaçamento com máximos rendimentos para linhas espaçadas em 0,41 e 0,46 m, no sistema com e sem drenagem superficial do solo, respectivamente. Obteve-se um rendimento máximo aproximado com e sem dreno de 1244 e 122 kg ha^{-1}, respectivamente, o que representa uma superioridade de 1.196 % para a prática da drenagem superficial em relação à ausência desta no rendimento de grãos.

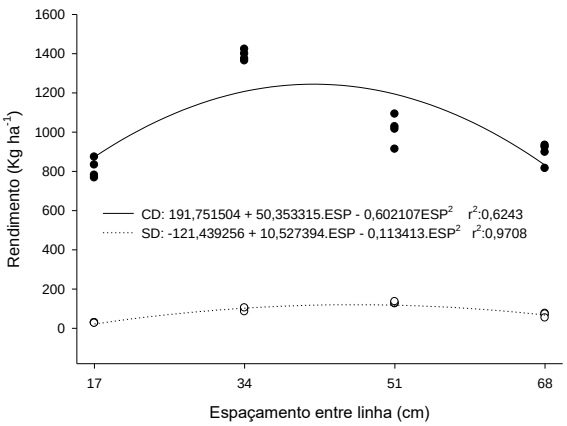


Figura 2. Rendimento de grãos da canola submetida a diferentes espaçamentos de semeadura e ocorrência de drenagem superficial do solo (CD, com drenagem; SD, sem drenagem) em ambiente com ocorrência periódica de elevação do nível do lençol freático.

Neste sentido, pode-se destacar que a pratica da drenagem superficial foi determinante para elevar expressivamente o rendimento de grãos da cultura. Esse resultado representa uma evidência muito forte de que é possível intensificar os sistemas de produção na depressão central do Rio Grande do Sul com cultivo de canola no período de outono-inverno.

4 – Conclusões

A redução do espaçamento entre linhas de plantas de canola favorece o acúmulo de massa de matéria seca da parte aérea da canola.

A implantação do sistema de drenagem superficial do solo através de sulcos proporciona maiores rendimentos de grãos para a cultura da canola.

5 – Agradecimentos

Embrapa Trigo, CNPq, Capes.

6 - Bibliografia

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3.ed. Brasília, 2013. 353p.

FERREIRA, D. F. SISVAR: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, **2011**, 35, 1039-1042.

HELDWEIN, A.B.; BURIOL, G.A.; STRECK, N. A. O clima de Santa Maria. *Ciência e Ambiente*, **2009**, 38, 43-58.

KRÜGER, C. A. M. B.; SILVA, J. A. G. ; MEDEIROS, S. L. P. ; DALMAGO, G. A. ; SARTORI, C. O. ; SCHIAVO, J. . Arranjo de plantas na expressão dos componentes da produtividade de grãos em canola. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, **2011**, 46, 1448-1453.

TARTAGLIA, F. L.; RIGHI, E. Z. ; ROCHA, L. ; MALDANER, I. C. ; SALBEGO, E. ; HELDWIEN, A. B. . Water excess in different phenological stages of canola cultivars. *African Journal Of Agricultural Research*, **2018**, 13, 2563-2569.

Produtividade da canola sobressemeada a soja

Mateus Leonardi (Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)), mateus-leonardi@hotmail.com), Arno Bernardo Heldwein (UFSM, heldweinab@smail.ufsm.br), Jocélia Rosa da Silva (UFSM, joceliarosa.s@gmail.com), Leidiana da Rocha (UFSM, leidi-r1@hotmail.com), Andressa Janaína Puhl (UFSM, andressa.puhl@hotmail.com), Paulo Eugenio Schaefer (UFSM, pauloeugenioschaefer@gmail.com), Astor Henrique Nied (UFSM, astor.nied@ufsm.br)

Palavras Chave: *Brassica napus.,* manejo de implantação, sobressemeadura.

1 - Introdução

Na região Sul do Brasil, após a colheita das lavouras de verão, os produtores dão início à semeadura das culturas de inverno, como trigo, cevada e aveia, pois além da questão econômica, quando os preços são atrativos, essas culturas têm importante papel agronômico. Dessa forma, mesmo perante a incerteza de rentabilidade, a semeadura de inverno é imprescindível em função de seus benefícios indiretos. Ela pode ser realizada através da incorporação ao solo, utilizando semeadoras, ou pelo processo da sobressemeadura, prática que consiste em semear uma cultura antes da colheita da anterior, lançando a semente sobre a superfície do solo, seja via terrestre ou aérea.

A sobressemeadura é uma pratica tradicional, utilizada principalmente para os cultivos de inverno, visando a rotação de culturas e ou formação de pastagens. Independente da cultura em que for realizada, essa técnica traz a vantagem da antecipação no estabelecimento da cobertura do solo e um adiantamento de até três semanas nas áreas destinadas ao pastejo (OLIVEIRA et al., 2005), sendo uma prática muito utilizada na região Sul para melhorar oferta de alimento. Esta pratica demanda maior quantidade de sementes, visto que a semente é depositada sobre o solo, ficando mais exposta a intempéries e possíveis predadores do que na semeadura incorporada tradicional.

Há carência de informação sobre a sobressemeadura da canola às culturas de verão, tais como de qual a densidade de sementes a utilizar e momento mais adequado para sua realização, que entre outros fatores limitam a utilização desta técnica na implantação das lavouras, necessitando-se estudos para expandir seu uso.

O conhecimento e a identificação de novas técnicas de semeadura auxiliam também na elaboração e aplicação de estratégias de manejo dos cultivos dentro de um sistema de produção das unidades rurais. Uma correta escolha da densidade de semeadura deve ser feita para que seja possível atingir a melhor distribuição das plantas na área, diminuindo os espaços livres que podem ser ocupados por plantas oportunistas. Assim, visando ampliar a área cultivada da canola na região central do Rio Grande do Sul, como uma opção rentável para os produtores rurais, objetivou-se experimentar a sobressemeadura para dar maior agilidade de implantação e opção de antecipação do estabelecimento da cultura da canola sem reduzir sua produtividade, visando dar subsídios técnicos a um sistema mais intensivo de rotação de cultivos com produtividade média anual de grãos maior.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na área experimental do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) (latitude: 29° 43’ 23’’S, longitude: 53° 43’ 15’’W e altitude: 95 m). O clima da região, conforme critérios de Köppen, é subtropical úmido com verão quente (Cfa), sendo a média do mês mais quente maior do que 22 °C, e precipitação pluvial normal, distribuída de forma uniforme nas quatro estações do ano, com 1712 mm anuais (HELDWEIN; BURIOL; STRECK, 2009).

Corrigiu-se d acidez para o pH 6.0, com 2,5 ton de calcário (PRNT 80%), conforme recomendação (SBCS, 2016) antes do preparo convencional do solo com escarificação e gradagem, visando uniformizar a área. A semente de soja, cv. NA 5909 RG de hábito de crescimento indeterminado, recebou inoculante líquido específico, conforme recomendação. A semeadura da soja ocorreu em 21/11/ 2017 com auxílio de uma semeadoura de plantio direto com linhas espaçadas em 0,5 m. A adubação de base e cobertura seguiu a recomendação para cultura conforme (SBCS, 2016). Após a emergência das plantas de soja, controlou-se as ervas daninhas com duas aplicações do herbicida sistêmico. Para a prevenção e controle de doenças foram realizadas duas aplicações de fungicidas com os princípios ativos Azoxistrobina + Ciproconazol e Difenoconazol e duas aplicações do inseticida com princípios ativos Tiametoxam e Lambda-cialotrina, para que a cultura da soja mantivesse maior duração de área foliar sadia, proporcionando as melhores condições agronômicas para o estabelecimento da canola em sobressemeadura.

Realizou-se a sobressemeadura da cultura da canola quando a soja atingiu os estádios R5 e R7 de desenvolvimento, de acordo com a escala Fehr-Canivess, sendo realizadas à lanço manual em 01/03/2018 para o estádio R5 e em 21/03/2018 para o estádio R7 da soja. A colheita da soja foi realizada em 12/04/2018, sendo a semeadura de canola em linha (tratamento testemunha) realizada em 16/04/2018. A adubação química foi realizada na sua totalidade em cobertura de acordo com a análise de solo, seguindo as indicações do manual de adubação e calagem para a cultura da canola (SBCS, 2016).

O delineamento experimental utilizado foi em blocos ao acaso com quatro repetições por tratamento, em um esquema fatorial 4 x 2, sendo o fator densidade na parcela principal 3 kg ha^{-1} (recomendado para a cultura no método em semeadura direta), 6 kg ha^{-1}, 12 kg ha^{-1} e 18 kg ha^{-1} e o fator estádio de desenvolvimento da cultura da soja (R5 e R7). No bloco também foi implantada uma testemunha semeada em linha seguindo a recomendação para a cultura da canola, realizada quatro dias após a colheita da soja, totalizando 36 unidades experimentais, cada uma com área de 5 m^2 (3 m x 5 m). As parcelas foram dispostas lado a lado no sentido norte sul com área útil de 8 m².

A colheita da canola ocorreu manualmente quando os grãos mudarem da cor verde para marrom na porção

intermediária do rácemo, colhendo-se uma área de 0,25 m^2 na parte central da área útil da. Estas plantas foram transferidas para um galpão fechado, até atingirem aproximadamente 10% de umidade. Posteriormente realizou-se a trilha manual e a separação das impurezas, seguida de avaliações dos componentes de produtividade.

A produtividade de grãos foi determinada após a serem separados das impurezas, pesando-se os grãos e convertendo-se sua massa para a unidade de kg ha^{-1}.

Os dados de produtividade foram submetidos a análise de contrastes ortogonais a 5% de probabilidade de erro, para se comparar as semeaduras em R5 e R7 com a testemunha.

3 - Resultados e Discussão

Para a avaliação da produtividade foi utilizado o teste de comparação de médias por contrastes ortogonais, obtendo-se significância para poucos contrastes (Tabela 1). Isso provavelmente se deve à grande variabilidade de densidade de plantas originada pelo procedimento de sobressemeadura realizado de forma manual e a uma provável maior variabilidade espacial das condições de germinação das sementes de canola sobre a superfície do solo do que a que ocorre quando se faz a semeadura em linha no solo.

TABELA 1 – Contrastes ortogonais para a produtividade de canola nas épocas de sobressemeadura R5, R7 e Testemunha[1] e sua média obtida (kg ha^{-1}), em Santa Maria, RS.

Tratamentos	Médias	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
3 kg R5	261,1	1	1	3	0	0	0	0	0
6kg R5	331,8	1	1	-1	2	0	0	0	0
12kg R5	348,1	1	1	-1	-1	1	0	0	0
18 kg R5	368,4	1	1	-1	-1	-1	0	0	0
3 kg R7	1919,9	1	-1	0	0	0	3	0	0
6kg R7	2527,2	1	-1	0	0	0	-1	2	0
12kg R7	2721,6	1	-1	0	0	0	-1	-1	1
18 kg R7	2548,1	1	-1	0	0	0	-1	-1	-1
Testemunha	1301,6	-8	0	0	0	0	0	0	0
Estimativa		613,0	-8407,3*	-265,0	-53,0	-20,3	-2037,3*	-215,3	173,5

[1] Semeada 4 dias após a colheita da soja; C1= contraste das sobressemeadura R5 e R7 com a testemunha; C2 = contraste ente R5 e R7; C3= contraste do tratamento 3 kg R5 com 6, 12 e 18 kg em R5; C4 contraste do tratamento 6 kg R5 com 12 e 18 kg em R5; C5 contraste do tratamento 12 kg R5 com 18 kg em R5; C6= contraste do tratamento 3 kg R5 com 6, 12 e 18 kg em R7; C7 contraste do tratamento 6 kg R5 com 12 e 18 kg em R7; C8 contraste do tratamento 12 kg R5 com 18 kg em R7; * significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F

Quando foram comparadas as duas épocas de sobressemeadura com a testemunha (C1 = Contraste 1), a análise de variância pelos contrastes ortogonais indicou que não há diferença significativa (Tabela 1), evidenciando que a técnica de sobressemeadura da canola à soja pode ser indicada e a mesma provavelmente não trará perdas na produtividade se a densidade de plantas estabelecidas for de pelo menos 40 Pl m^{-2}.

No contraste 2 (C2) foi comparada a produtividade para a sobressemeadura entre as duas épocas (R5 e R7), obtendo-se diferença entre elas (Tabela 1). As melhores produtividades foram auferidas nas unidades experimentais em que a sobressemeadura foi realizada quando a soja estava no estádio R7 (Tabela 1), sendo os valores de produtividade maiores que a média de produtividade do Rio Grande do Sul, que foi 1.343 kg ha^{-1} no ano de 2018 (CONAB, 2018). Essa produtividade foi similar a obtida no tratamento testemunha, semeada da forma tradicional em linha logo após a colheita da soja na densidade de 3 kg ha^{-1}, isto é, 26 dias após a sobressemeadura realizada quando a soja se apresentava no estádio de desenvolvimento R7.

Nos contrastes 3, 4 e 5, onde foram comparados os diferentes tratamentos de densidade de sementes da sobressemeadura realizada quando soja estava em R5 na variável produtividade, não houve diferença significativa.

O contraste 6 indicou diferença significativa (Tabela 1), na comparação da produtividade do tratamento 3 kg ha^{-1} de semente de canola sobressemeada no estádio R7 da soja com as demais densidades sobressemeadas em R7, mostrando-se inferior aos tratamentos com quantidades de semente de 6, 12 e 18 kg ha^{-1}

Quando foram comparadas as produtividades dos tratamentos 6 kg ha^{-1} com 12 e 18 kg ha^{-1} e 12 kg ha^{-1} com 18 kg ha^{-1} entre si, nos contrastes 7 e 8, respectivamente, verificou-se não haver diferença entre as produtividades dos mesmos, podendo-se assim recomendar a densidade de 6 kg ha^{-1} como semente suficiente para um estabelecimento inicial adequado da cultura da canola, quando a sobressemeadura é realizada no estádio R7 da soja e há condições propícias para a germinação das sementes.

4 – Conclusões

A canola tem a capacidade de se estabelecer e desenvolver no sistema de sobressemeadura, quando a mesma for realizada no estádio R7 de desenvolvimento da soja, sendo a maior produtividade alcançada com 12 kg de sementes por ha. Porém pode-se recomendar a sobressemeadura de no mínimo 6 kg de sementes por ha, visto que a diferença de produtividade provavelmente não cobriria os custos com quantidade de semente maior.

5 – Agradecimentos

CAPES, CNPQ, EMBRAPA Trigo e UFSM

6 - Bibliografia

CONAB. COMPANHIA NASCIONAL DE ABASTECIMENTO. Companhia Nacional de Abastecimento. *Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Décimo levantamento, Safra 2017/18*. **2018**, Brasília, julho.

HELDWEIN, A.B.; BURIOL, G.A.; STRECK, N. A. O clima de Santa Maria. *Ciência & Ambiente* **2009**, 38, 43-58.

OLIVEIRA P.P.A.; PRIMAVESI A.C.; CAMARGO A.C.; RIBEIRO W.M.; SILVA E.T.M. Recomendação da sobressemeadura de aveia forrageira em pastagens tropicais ou subtropicais irrigadas. São Carlos: *Embrapa Pecuária Sudeste*; **2005**. Comunicado técnico, 61

SBCS - SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC. *Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina* **2016**, 10a. Ed. Porto Alegre.

Teor e rendimento em óleo de genótipos de canola em solo com e sem drenagem do excesso hídrico

Andressa Janaína Puhl (Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, andressa.puhl@hotmail.com), Arno Bernardo Heldwein (UFSM, heldweinab@smail.ufsm.br), Francilene de Lima Tartaglia (Instituto Federal de Alagoas - Campus Piranhas, fran.tartaglia@yahoo.com.br), Leidiana da Rocha (UFSM, leidi-r1@hotmail.com), Jocélia Rosa da Silva (UFSM, joceliarosa.s@gmail.com), Paulo Eugênio Schaefer (pauloeugenioschaefer@gmail.com), Mateus Leonardi (UFSM, mateus-leonardi@hotmail.com).

Palavras Chave*: Brassica napus L., tolerância a excesso d'água, produtividade de óleo.*

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus* L. variedade oleífera) é uma espécie oleaginosa, com grande potencial de produção de óleo de qualidade para o consumo e para a produção de biodiesel. Contudo, o seu desenvolvimento é influenciado por diferentes fatores ambientais. Dentre eles, a disponibilidade hídrica do solo constitui um dos fatores mais limitantes a produtividade, principalmente o excesso hídrico (TOMM et al., 2009).

O Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional de cultura, cerca de 97% de toda a área cultivada no Brasil (CONAB, 2019). Porém, essa área ainda é pouco expressiva em comparação ao total utilizada com culturas de verão ou com as áreas que ficam ociosas no período de inverno. A problemática em otimizar essas áreas para o cultivo da canola e assim expandir sua produção, se dá principalmente pelos fatores edáficos, como baixa drenagem natural do solo e lençol freático elevado, resultando em áreas com excesso hídrico frequente. Perante a realidade a qual muitas das áreas agricultáveis se encontram, principalmente no período de inverno, uma possível alternativa seria o uso de drenos para evitar o excesso hídrico e/ou o uso de genótipos de canola tolerantes.

O uso da canola como alternativa de cultivo em áreas ociosas no outono-inverno e com excesso de umidade do solo, pode significar importante impacto social e econômico no sistema de produção do Rio Grande do Sul. Na China genótipos tolerantes ao excesso hídrico vem obtendo resultados bons e semelhantes aos obtidos em locais bem drenados (ZOU et al., 2014). Em contrapartida, o Brasil ainda carece de informações mais precisas sobre o crescimento, desenvolvimento e respostas produtivas dos genótipos em solos que apresentam excesso hídrico.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o teor e o rendimento de óleo de genótipos de canola submetidas a solos com e sem o uso de drenagem superficial.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado em 2015 no Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul (29° 43' 23" S; 53º 43' 15" W; 95 m). O clima da região é do tipo Cfa, subtropical úmido com verões quentes e sem estação seca definida, de acordo com a classificação de Köppen, com um regime pluviométrico isoígro e média anual de 1712 mm. O solo da área experimental é classificado como Argissolo Vermelho distrófico arênico (STRECK et al., 2008). O local do experimento é caracterizado pela presença de lençol freático superficial, o qual frequentemente aflora na superfície durante o inverno e em períodos chuvosos. Para a instalação dos tratamentos com drenagem foram realizados drenos, de 60 cm de profundidade e 30 cm de largura.

Na data de 22/04/2015 foram semeadas três híbridos de canola: Hyola 433, Hyola 411 e Hyola 61. O desbaste do excesso de plantas foi realizado no dia 18/07/2015 para obter aproximadamente 40 plantas m^{-2}, com espaçamento resultante de 0,50 m entre linhas. Após o desbaste, os tratos culturais constaram de capinas manuais e controle de insetos sempre que necessário.

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso com parcelas subdivididas e 4 repetições, em esquema fatorial 3 x 2, sendo os fatores 3 híbridos de canola e 2 sistemas de drenagem do solo (com dreno e sem dreno), totalizando 24 unidades experimentais. Os níveis do fator drenagem foram alocados nas parcelas principais e os níveis do fator genótipo nas subparcelas. Cada unidade experimental constou de 2,5 m de largura x 5 m de comprimento, com 5 fileiras de plantas.

A colheita foi realizada manualmente quando os grãos, na haste principal, mudaram da cor verde para a cor marrom, colhendo-se todas as plantas das duas fileiras centrais. As plantas foram cortadas, embaladas e armazenadas em um galpão, até que atingirem baixo teor de umidade para então ser procedida a trilha e separação das impurezas.

Foi determinada a produtividade de grãos, o teor de óleo nos grãos e rendimento de óleo. A produtividade de grãos foi determinada na área útil da parcela (5 m^2), sendo os grãos pesados e a massa convertida para kg ha^{-1}, com correção da umidade para 10%. Para determinação do teor de óleo dos grãos foi selecionada uma amostra de grãos moídos de cada repetição. O óleo foi extraído pelo método Soxhlet e posteriormente o teor de óleo dos grãos foi determinado em relação à massa de grãos utilizados. O rendimento foi estimado pela relação produtividade x teor de óleo/100. Os dados foram submetidos ao teste de normalidade dos erros e homogeneidade das variâncias dos tratamentos, Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente, pelo programa Action em cada variável. Posteriormente os dados foram submetidos à análise de variância e quando verificado efeito significativo os mesmos foram comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro, utilizando o programa SISVAR.

3 - Resultados e Discussão

Houve interação significativa entre os níveis dos fatores genótipo e dreno para as variáveis teor de óleo e

rendimento de óleo. O maior teor de óleo nos grãos foi obtido para o híbrido Hyola 61 no cultivo sem o uso de dreno. Para os demais híbridos não houve diferença entre o uso ou não da drenagem. No cultivo com dreno, o maior teor de óleo foi obtido com o híbrido Hyola 411, sendo esta 6,6 e 2,7 % superior aos híbridos Hyola 61 e Hyola 433, respectivamente. Já no cultivo sem dreno, o híbrido Hyola 61 apresentou maior teor de óleo, sendo 8,2 e 3,8 % maior que nos grãos da Hyola 411 e da Hyola 433 (Tabela 1).

O maior teor de óleo do híbrido Hyola 61 no cultivo sem dreno, pode estar relacionado ao grau de maturação dos grãos, que pode ter sido mais avançado no cultivo sem dreno, uma vez que a emergência das plântulas foi mais rápida e mais uniforme neste cultivo, refletindo na colheita de grãos mais maduros e maiores, com maior teor de óleo.

O maior teor de óleo no cultivo sem dreno também pode estar relacionado ao menor peso de grãos, pois quanto maior o peso de grãos, menor o teor de óleo dos grãos (DUARTE et al., 2008). O teor de óleo e o peso de grãos determinam o rendimento de óleo. Assim, maiores valores de teor de óleo para o híbrido Hyola 61 no cultivo sem dreno e para o híbrido Hyola 411 no cultivo com dreno, pode ser uma resposta a um estresse, visto que o estresse pode resultar no aumento do teor de óleo nos grãos, sem resultar em maiores valores de rendimento de óleo (ALVES et al., 2013).

Tabela 1- Teor de óleo (TO, %) de grãos de canola em função de drenos para o excesso hídrico e dos genótipos no ano agrícola de 2015 em Santa Maria – RS.

	Teor de óleo (%)		
	Hyola 61	Hyola 433	Hyola 411
Com dreno	34,7 Bb	36,8 Ba	37,0 Aa
Sem dreno	38,3 Aa	36 Aba	35,4 Ba
CV1 (%) =		2,69	
CV2 (%) =		3,24	

Médias seguidas por letras iguais minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

A utilização do dreno contribuiu positivamente para os híbridos Hyola 411 e Hyola 433 atingirem maiores valores de rendimento de óleo. Observou-se um aumento de 18 a 22% no rendimento de óleo, respectivamente, em relação ao cultivo sem dreno. Contudo, para o híbrido Hyola 61 o uso de dreno exerceu efeito contrário e reduziu em 7,8% o rendimento de óleo quando comparado ao cultivo sem dreno. No cultivo com dreno os resultados de rendimento de óleo obtidos foram semelhantes, enquanto que sem dreno o maior valor de rendimento de óleo foi obtido para o híbrido Hyola 61 (Tabela 2).

Maiores valores de rendimento de óleo são resultados almejados para a cultura da canola, visto que o óleo constitui o produto comercial mais valorizado, utilizado tanto para o consumo humano, quanto para a fabricação de biodiesel. Portanto, genótipos que atingem valores mais elevados de teor de óleo e produtividade de grãos são desejáveis, pois resultam em maior rendimento de óleo.

Os melhores resultados de rendimento de óleo obtidos para o híbrido Hyola 61 podem ser explicados pelo maior teor de óleo nos grãos, principalmente no sistema sem dreno, juntamente com a maior produtividade de grãos, refletindo em maior rendimento de óleo por hectare.

Tabela 2- Rendimento de óleo (RO, Kg ha $^{-1}$) de grãos de canola em função de drenos e genótipos no agrícola de 2015 em Santa Maria – RS.

	Rendimento de óleo (kg ha^{-1})		
	Hyola 61	Hyola 433	Hyola 411
Com dreno	560,4 Aa	568,0 Aa	543,5 Aa
Sem dreno	607,9 Aa	465,1 Bb	460,3 Bb
CV1 (%) =		3,15	
CV2 (%) =		10,24	

Médias seguidas por letras iguais minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

4 – Conclusões

Hyola 61 foi o híbrido que apresentou o maior teor e rendimento de óleo, em ambos os tratamentos.

O híbrido Hyola 61 tem maior potencial produtivo e apresenta maior tolerância ao excesso hídrico que os híbridos Hyola 433 e Hyola 411.

5 – Agradecimentos

EMBRAPA –Trigo, UFSM, CAPES, CNPq

6 - Bibliografia

ALVES, G. da S.; TARTAGLIA, F. de L.; ROSA, J. C.; LIMA, P. C. de; CARDOSO, G. D.; BELTRÃO, N. E. de M. Períodos de interferência de plantas daninhas na cultura do girassol em Rondônia. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2013**, 17, 275- 282.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, v. 6 - Safra 2018/189, n. 11, **2019** Brasília, DF, 107p.

DUARTE, A. P.; CARVALHO, C. R. L.; CAVICHIOLI, J. C. Densidade, teor de óleo e produtividade de grãos em híbridos de milho. *Bragantia* **2008**, 67, 759-767.

TOMM, G. O.; WIETHÖLTER, S.; DALMAGO, G. A. e SANTOS H. P. dos. Tecnologia para produção de canola no Rio Grande do Sul. Passo Fundo: Embrapa Trigo, **2009**. 41p. (Documentos Online, 113).

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C. do. SHNEIDER, P.; GIASSON, E. e PINTO, L. F. S. Solos do Rio Grande do Sul. - 2 ed. Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR, **2008.** 222p.

ZOU, X.; HU, C.; ZENG, L.; CHENG, Y.; XU, M. e ZHANG, X. A comparison of screening methods to identify waterlogging tolerance in the field in Brassica napus L. during plant ontogeny. *Plos One* **2014,** 9, 1-9.

*O presente trabalho é parte da dissertação de mestrado intitulada: “Respostas agronômicas e ecofisiológicas da cultura da canola ao excesso hídrico (TARTAGLIA, F. de L)”.

Determinação da biometria, análise de umidade e material volátil de sementes de pinhão-bravo (*Jatropha mollissima* (Pohl) Baill) e seu desenvolvimento inicial

Cassiano Zeferino Maia Siqueira de Paiva (IFBA – Campus Porto Seguro (CPS), cz.paiva@bol.com.br), Allívia Rouse Carregosa Rabbani (IFBA – CPS, alliviarouse@ifba.edu.br), Amanda Caleiras Setubal (IFBA – CPS, amandasetubal29@gmail.com), Daniella Sofia Sales Santos (IFBA – CPS, sofiasls1512@gmail.com), Allison Gonçalves Silva (IFBA – CPS, allisongoncalves@ifba.edu.br), Bartolo Elias Barrios Barrios (IFBA – CPS, barrios@ifba.edu.br), Thyane Viana da Cruz (IFBA – CPS, thyanecruz@ifba.edu.br), Eduardo dos Santos Novaes (IFBA – CPS, eduardonovaes86@gmail.com), Gleidson Vieira Marques (UFSB – Campus Sosígenes Costa, gleidson.vieira.marques@gmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, caracterização, espécie nativa.*

1 - Introdução

A necessidade energética vem crescendo com o aumento populacional e o desenvolvimento industrial. No Brasil o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) busca estimular a produção de Biodiesel com a contribuição da agricultura familiar em sua cadeia produtiva (MDA, 2019).

O Biodiesel pode ser obtido a partir de diferentes fontes de biomassa, logo é importante encontrar alternativas de matérias-primas que possam ser utilizadas nas diferentes regiões do Brasil, possibilitando estratégias de produção.

A *Jatropha mollissima* (Pohl) Baill é uma espécie oleaginosa potencial para produção de biocombustíveis. Essa espécie é mais conhecida como pinhão-bravo, é um arbusto lactescente natural da Caatinga (Castro & Cavalcante, 2010). A espécie demonstra ter ainda grande valor industrial, pois suas sementes têm rendimento de óleo entre 25 e 30%, cujas propriedades a tornam propícia para diversos fins hábeis (Silva & Targino, 2013).

O trabalho teve como objetivo realizar a biometria das sementes de pinhão-bravo e analisá-las quanto ao teor de umidade e material volátil, bem como caracterizar o desenvolvimento inicial das mudas da espécie.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados entre maio e agosto de 2019 no Instituto Federal da Bahia em Porto Seguro na Bahia (IFBA – Campus Porto Seguro), cujas coordenadas são 16°25'56.5"S e 39°05'48.3"W, a 53m de altitude. Conforme a classificação de Köppen-Geiger, o clima é tropical quente úmido (Af), com precipitação média anual de 1624 mm e temperatura média de 24.4°C.

Para a biometria, foram utilizadas 100 sementes e, com o auxílio de um paquímetro digital de 0,1 mm de precisão, foram medidas: o comprimento, a largura e a espessura.

Para as análises do teor de umidade e de material volátil, foram separados a casca do endosperma, e os testes realizados conforme as normas ASTM (*Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels moisture analysis*) E871-82 (2019) e ASTM E872-82 (2019).

Já para o estudo do desenvolvimento inicial, foram semeadas 226 sementes em areia tipo "lavada". Após a semeadura, aos 22 dias, as plântulas foram transplantadas para copos plásticos de 500 ml, preenchidos com substrato Tropstrato HT hortaliças, da marca Vida Verde®.

As medições foram iniciadas aos 30 dias após a semeadura, dentre as quais, a altura da planta (cm), diâmetro do colo (mm) e número de folhas (unidade). Para tanto, foi utilizada uma régua e um paquímetro digital. Após a primeira medição, as avaliações foram realizadas em intervalos quinzenais.

Os valores estatísticos foram calculados em Microsoft Excel®.

3 - Resultados e Discussão

Foram obtidos os seguintes valores médios para a biometria das sementes: 11,82 mm para comprimento; 8,06 mm para largura; e 6,21 mm para espessura da semente (Tabela 1).

Tabela 1. Comprimento (mm), largura (mm) e espessura (mm) de sementes de *Jatropha mollissima* (Pohl) Baill. IFBA – Campus Porto Seguro (BA).

	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
Média	11,82	8,06	6,21
Desvio Padrão	0,85	0,49	0,40
Máximo	13,90	9,20	7,30
Mínimo	9,60	6,80	5,40

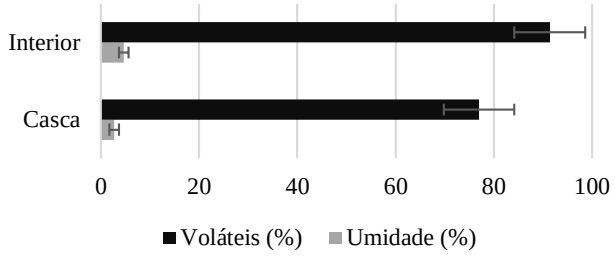
Os valores foram próximos aos estudados por Lima *et al*. em 2015, no Ceará (12,7; 8,40 e 6,60 mm, respectivamente) e por Souza & Cavalcante em 2016, em Pernambuco (13,70; 8,80 e 7,10mm), o que indica certa constância quanto às características de sementes dessa espécie, mesmo em diferentes localidades.

Quanto às análises de umidade, obteve-se um conteúdo médio de 2,71% de massa de água para as cascas e 4,62% para os endospermas. Já nas análises de material volátil determinou-se, para as cascas, um valor médio de 76,99% de material volatilizado nas amostras e, para os endospermas, 91,39% (Figura 1).

Silva *et al*. realizaram o teste de material volátil para a cultura de pinhão-bravo encontrando, para a temperatura mais próxima ao experimento aqui proposto (900°C), valores médios de, aproximadamente, 69,12% para a amostra de cascas e 88,95% para o interior da semente (Silva *et al*., 2012), valores um pouco abaixo dos obtidos neste estudo. Observaram ainda que, ao variar a temperatura do forno de 100 a 900°C, a porcentagem de material volatilizado aumentou conforme aumentava a temperatura, sendo assim,

é possível que ao aumentar a temperatura até os 950°C, como feito neste trabalho, encontrassem valores mais próximos.

Figura 1. Teor de umidade e extração de voláteis (endosperma e casca) de sementes de *Jatropha mollissima* (Pohl) Baill. IFBA – Campus Porto Seguro (BA).



Já para o estudo do desenvolvimento inicial do pinhão-bravo, das 226 sementes plantadas, aos 30 dias, somente 79 haviam germinado (Tabela 2).

Tabela 2. Altura (cm), diâmetro do colo (mm) e número de folhas (unid.) de 79 mudas de *Jatropha mollissima* (Pohl) Baill., na 1ª, 2ª, 3ª e 4ª avaliação (30, 45, 60 e 75 dias após semeadura, respectivamente). IFBA – Campus Porto Seguro (BA).

Avaliações / Parâmetros	1ª	2ª	3ª	4ª
	Altura (cm)			
Média	5,01	7,38	8,05	8,65
Desvio Padrão	1,37	1,35	1,61	1,85
Máximo	8,70	10,50	12,50	17,90
Mínimo	2,40	4,40	3,00	5,00
	Diâmetro do colo (mm)			
Média	5,10	8,73	12,30	15,99
Desvio Padrão	0,80	1,43	1,63	1,99
Máximo	7,20	11,30	15,30	20,50
Mínimo	2,80	5,10	7,50	8,90
	Número de folhas (unid.)			
Média	2	3	4	4
Desvio Padrão	0,00	0,64	0,66	0,84
Máximo	2	5	5	6
Mínimo	2	2	2	2

Obteve-se os valores médios, ao final do experimento, de 8,65 cm para a altura, e 15,99 cm para o diâmetro do colo, e de 4 (quatro) para o número de folhas, apresentando uma baixa variação (Tabela 2).

Tabela 2. Valores da média e do desvio padrão da altura (cm), diâmetro do colo (mm) e número de frutos (unid.) de mudas de *Jatropha mollissima* (Pohl) Baill. IFBA – Campus Porto Seguro (BA).

Parâmetros	Altura (cm)		Diâmetro do colo (mm)		Numero de folhas (unid.)	
	n	%	n	%	n	%
$\bar{x}$ +1 s	74	93,7	65	82,3	69	87,3
$\bar{x}$ +2 s	76	96,2	77	97,5	78	98,7
$\bar{x}$ +3 s	78	98,7	79	100,0	79	100,0
Total	79		79		79	

Queiroz e*t al.* (2013), em seu experimento comparativo entre crescimentos de diferentes espécies de *Jatropha* em período chuvoso na Paraíba, em 2009, observou, aos 75 dias após semeadura, altura média de 17,23 cm e diâmetro médio de 17,16 cm para o pinhão-bravo, valores superiores ao encontrados no presente estudo, que podem ser justificados pela maior disponibilidade de nutrientes, maior espaço para crescimento radicular, ou pelas diferenças edafoclimáticas, que podem ter favorecido o melhor desenvolvimento.

4 – Conclusões

Para o tamanho das sementes e as mudas houve heterogeneidade, o que é esperado quando se estuda espécies nativas que ainda não foram domesticadas. Os valores de teor de umidade e da extração de voláteis para as sementes foram próximos aos encontrados na literatura.

5 – Agradecimentos

Ao Núcleo de Ecologia e Monitoramento Ambiental (NEMA) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), no Campus de Petrolina - PE pela doação das sementes.

6 - Bibliografia

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**. West Conshohocken, 2019.

CASTRO, Antônio Sérgio; CAVALCANTE, Arnóbio. Flores da Caatinga. Campina Grande - PB: Instituto Nacional do Semiárido, 2010, 1. p. 87-88.

LIMA, Jéssica O.; RIOS, Jeison B.; TREVISAN, Maria T. S.; GALLÃO, Maria I. Morphological characterization of fruits and seeds of *Jatropha mollissima* (Pohl) Baill. (Magnoliopsida: Euphorbiaceae). **Brazilian Journal of Biological Sciences**, 2015, v. 2, n. 4, p. 263-269.

MDA – PNPB: Sobre o Programa in Secretaria de Agricultura Familiar e Cooperativismo. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/sobre-o-programa>. Acesso em: 27 Ago. 2019.

QUEIROZ, Messias F. de; FERNANDES, Pedro D.; NETO, José D.; ARRIEL, Nair H. C.; MARINHO, Francisco J. L.; LEITE, Saulo F. Crescimento e fenologia de espécies de *Jatropha* durante a estação chuvosa. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 2013, v. 17, n. 4, p. 405-411.

SILVA, Dimas A. da; MARCHIORI, Fernanda; ANDRADE, Clarice de. Comportamento da semente de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) sob diferentes temperaturas visando à utilização energética. **Floresta e Ambiente**, 2012, v. 19, n. 4, p. 414-421. Disponível em: <https://floram.org/doi/10.4322/floram.2012.046>. Acesso em: 24 ago. 2019.

SOUZA, Danilo D.; CAVALCANTE, Noelly B. Biometria de frutos e sementes de *Jatropha mollissima* (Pohl) Baill. (Euphorbiaceae). **ACTA biológica catarinense,** abr-jun. 2019, v. 6, n. 2, , p. 115-122. Disponível em <http://periodicos.univille.br/index.php/ABC/article/view/663>. Acesso em 24 ago. 2019.

SILVA, Felipe F. M.; TARGINO, Kelyson C. F. Rendimento e análise físico-química do óleo extraído das sementes do pinhão bravo (*Jatropha mollissima* Muell. Arg.). In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFRN, 9., Currais Novos. ***Anais eletrônicos***... Currais Novos: IFRN, 2013. p. 1326-1334. Disponível em: <http://portal.ifrn.edu.br/pesquisa/editora/livros-para-download/anais-do-ix-congic-ifrn>. Acesso em: 24 ago. 2019.

Caracterização da biometria, teor de umidade e extração de compostos voláteis de sementes de pinhão de purga (*Jatropha ribifolia* (Pohl) Baill.)

Allívia Rouse Carregosa Rabbani (IFBA – Campus Porto Seguro, alliviarouse@ifba.edu.br), Cassiano Zeferino Maia Siqueira de Paiva (IFBA – Campus Porto Seguro, cz.paiva@bol.com.br), Daniella Sofia Sales Santos (IFBA – Campus Porto Seguro, sofiasls1512@gmail.com), Amanda Caleiras Setubal (IFBA – Campus Porto Seguro, amandasetubal29@gmail.com), Allison Gonçalves Silva (IFBA – Campus Porto Seguro, allisongoncalves@ifba.edu.br), Bartolo Elias Barrios Barrios (IFBA – Campus Porto Seguro, barrios@ifba.edu.br), Thyane Viana da Cruz (IFBA – Campus Porto Seguro, thyanecruz@ifba.edu.br), Eduardo dos Santos Novaes (IFBA – Campus Porto Seguro, eduardonovaes86@gmail.com), Gleidson Vieira Marques (UFSB – Campus Sosígenes Costa, gleidson.vieira.marques@gmail.com).

Palavras Chave: *Caatinga, espécie nativa, biodiesel*

1 - Introdução

A demanda por energia é crescente desde o estabelecimento da sociedade humana. Nos últimos anos, a demanda por energia está aumentando constantemente devido ao populacional e ao desenvolvimento industrial. O biodiesel é uma das fontes que podem desempenhar um papel fundamental para a energia futura, especialmente no setor de transportes, como uma alternativa ao combustível diesel (THAPA *et al.*, 2017).

Não distante deste cenário, o biocombustível é uma realidade no cenário brasileiro. Inclusive, o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) busca estimular a produção de Biodiesel com a contribuição da agricultura familiar na sua cadeia de produção (MDA, 2019).

Como o Biodiesel pode ser obtido a partir da produção de biomassa, principalmente o de 1ª geração, é importante encontrar alternativas de matérias-primas que possam ser utilizadas nas diferentes regiões do Brasil, possibilitando estratégias de produção.

Dentre as espécies potenciais para transformação energética é o *Jatropha ribifolia* (Pohl) Baill. A espécie é largamente empregada na medicina popular em algumas regiões do Nordeste, possuindo indicações terapêuticas como antiinflamatória e as sementes são comercializas para extração dos óleos fixos (LYRA *et al.*, 2012).

A *J. ribifolia* é popularmente conhecida como pinhão rasteiro, ou pinhão de purga, é uma espécie arbustiva, oleaginosa, da família Euphorbiaceae, amplamente encontrada na região Nordeste, com ocorrências no Centro-Oeste e Sudeste (FLORA, 2019)

O pinhão de purga possui fruto seco e endocarpo lenhoso. A semente é oval, endospérmica, com cinco diferentes colorações. Sua germinação é hipógea-criptocotiledonar, com tempo médio de 10 a 40 dias (LYRA *et al.*, 2012).

Existem poucos trabalhos que envolvem esta espécie, e é importante o conhecimento das espécies nativas, ainda mais aquelas que apresentam potencialidade de uso em larga produção agroindustrial. Assim, este trabalho objetivou determinar a biometria das sementes do pinhão-rasteiro, bem como determinar o teor de umidade e extração de compostos voláteis.

2 – Metodologia

A biometria foi realizada no Instituto Federal da Bahia – IFBA, Campus Porto Seguro, no Laboratório de Biocombustíveis. Determinou-se, com o auxílio do paquímetro digital de 0,1 mm de precisão, o comprimento (distância entre a base e o ápice), a largura (distância entre os lados esquerdo e direito) e a espessura (distância entre a parte frontal e posterior) de 100 sementes selecionadas aleatoriamente.

No Laboratório de Química do IFBA - Campus Porto Seguro foi realizador o teor de umidade de acordo com as normas ASTM (*Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels moisture analysis*) E871-82 (2019), e a determinação dos materiais voláteis seguindo a norma ASTM E872-82 (2019). Para realização destes testes, foram separados manualmente o endosperma da casca das sementes.

Em Casa de Vegetação, pertencente ao IFBA – Campus Porto Seguro, foram semeadas 416 sementes em bandejas plásticas contendo areia tipo “lavada”.

Aos 22 dias após a semeadura, foi realizado transplante de plântula para copo plástico de 500 ml, preenchido com substrato Tropstrato HT hortaliças, da marca Vida Verde®. Aos 30 dias de semeadura, e posteriormente em intervalos quinzenais, foram realizadas as medições de altura da planta, diâmetro do colo e número de folhas com o auxílio de uma régua e um paquímetro digital até os 75 dias após semeadura.

Conforme a classificação de Köppen-Geiger, o clima da região é tropical quente úmido, com precipitação média anual de 1624 mm, e temperatura média de 24.4°C.

3 - Resultados e Discussão

Foram obtidos os seguintes valores médios para a biometria das sementes: 14,09 mm para altura; 10,78 mm para largura; e 8,92 mm para espessura da semente (Tabela 1). Os dados obtidos são diferentes dos de Lyra *et al*. (2012), onde as sementes tiveram em média, 7,46mm de comprimento, 3,82 de largura e 2,75mm de espessura.

Tabela 1. Comprimento (mm), largura (mm) e espessura (mm) de sementes de *Jatropha ribifolia* (Pohl) Baill. IFBA – Campus Porto Seguro (BA).

	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
Média	14,09	10,78	8,92
Desvio Padrão	0,77	0,51	0,49
Máximo	15,60	11,80	9,80
Mínimo	10,20	8,40	6,80

Quanto às análises de umidade, obteve-se um conteúdo médio de 2,89% de massa de água para as cascas e 4,21% para os endospermas. Já nas análises de material volátil, determinou-se para as cascas um valor médio de 79,96% e, para os endospermas, 92,84% (Figura 1).

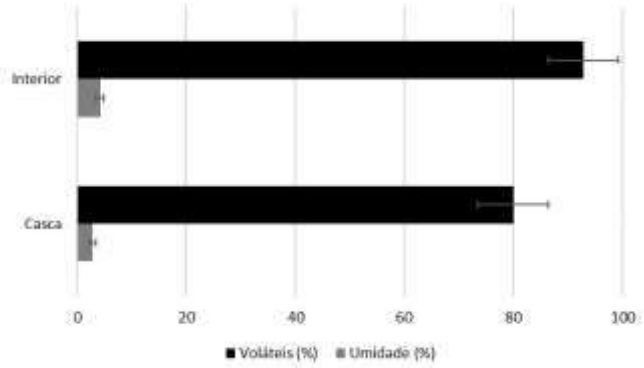


Figura 1. Teor de unidade e extração de voláteis (endosperma e casca) das sementes de pinhão de purga (*Jatropha ribifolia* (Pohl) Baill.). IFBA – Campus Porto Seguro (BA).

Após trinta dias de semeadura, das 416 sementes, houve apenas a germinação de uma delas (±2%) que foi posteriormente transplantada para copo plástico com substrato (Figura 2).



Figura 2. Muda de pinhão de purga (*Jatropha ribifolia* (Pohl) Baill.) em casa de vegetação, aos 75 dias após semeadura. IFBA – Campus Porto Seguro (BA).

Baixos índices de germinação (±10%) já foram observados em matrizes coletadas no município de Jequié (Bahia) (Lyra *et al.*, 2012). Após três meses de semeadura, o pinhão de purga apresentava altura de 13 cm, diâmetro de 15,3 mm e 6 folhas (Figura 3). É importante que novos estudos sejam realizados a fim de confrontar os poucos trabalhos existentes e complementem as informações sobre a caracterização da espécie.

Estudos sobre descrição morfológica de frutos, sementes e plântulas podem esclarecer questões relativas à taxonomia, filogenia e ecologia, podendo ser uma ferramenta para tecnologia e produção de mudas (Battilani *et al.*, 2006).

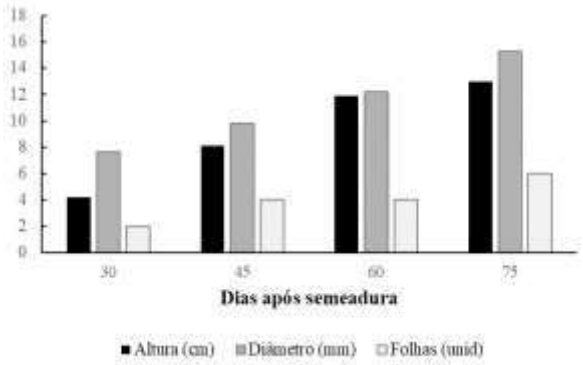


Figura 3. Desenvolvimento inicial de muda de pinhão de purga (*Jatropha ribifolia* (Pohl) Baill.) em casa de vegetação. IFBA – Campus Porto Seguro (BA).

4 – Conclusões

Houve heterogeneidade para o tamanho das sementes, o que é esperado quando se estuda espécies nativas. Por se tratar de uma espécie com grande potencial industrial, são necessários estudos voltados para a caracterização de *J. ribifolia*.

5 – Agradecimentos

Ao Núcleo de Ecologia e Monitoramento Ambiental (NEMA) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), no Campus Petrolina - PE pela doação das sementes.

6 - Bibliografia

ASTM E871-82. **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**. ASTM International, West Conshohocken, 2019.

ASTM E872-82. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**. ASTM International, West Conshohocken, 2019.

BATTILANI, Joanice Lube; SANTIAGO, Etenaldo Felipe; SOUZA, Andréa Lúcia Teixeira de. Morfologia de frutos, sementes e desenvolvimento de plântulas e plantas jovens de *Maclura tinctoria* (L.) D. Don. ex Steud. (Moraceae). **Acta Bot. Bras.**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 581-589, Sept. 2006.

FLORA - *Jatropha* in Flora do Brasil 2020 em construção. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB17584>. Acesso em: 27 Ago. 2019

LYRA, D.H. et al . Parâmetros genéticos de frutos, sementes e plântulas de Jatropha ribifolia (Pohl) Baill. (Euphorbiaceae). **Rev. bras. plantas med.**, Botucatu , v. 14, n. 4, p. 579-585, 2012 .

MDA – PNPB: **Sobre o Programa** in Secretaria de Agricultura Familiar e Cooperativismo. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/sobre-o-programa>. Acesso em: 27 Ago. 2019.

Thapa, Sunil; Indrawan, Natarianto; Bhoi, Prakash. An overview on fuel properties and prospects of Jatropha biodiesel as fuel for engine. **Environmental Technology & Innovation**, v. 9, p. 210-219, 2017.

Crescimento inicial de pinhão manso cultivadas em solo arenoso na Costa do Descobrimento -BA

Bartolo Elias Barrios Barrios (barrios@ifba.edu,br), Indaína S. E. Santos (indainaevelynn@gmail.com), Heloisa Loriato Coelho Lopes (loriatoheloisa1@gmail.com), Karina Perelo Lopes (karinaperelolopes@gmail.com), Thyane Viana Cruz (thyvc@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *Jatropha curcas L (gênero L4P49), desempenho vegetativo, características agronômicas.*

1 - Introdução

O pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), é da família Euforbiácea, espécie com característica arbustiva de crescimento rápido, podendo atingir uma altura de dois a cinco metros, dependendo das condições oferecidas (PAULINO et al., 2011).

Essa planta ocorre em todas as regiões tropicais e intertropicais. Isso é possível porque o pinhão-manso apresenta características de adaptabilidade nas mais variadas condições climáticas. O pinhão-manso pode ser encontrado desde o nível do mar até 1000 m de altitude, sendo mais indicado seu cultivo em regiões que apresentem entre 600 e 800 m de altitude (EPAMIG, 2003).

Dias et al. (2009) destacam o pinhão-manso a como cultura energética, que pode ser explorada por boa parte dos países do globo, em especial por aqueles da faixa intertropical, sendo que o Brasil é quem oferece as maiores oportunidades neste setor.

Considerando o potencial dessa cultura e sua plasticidade à diversas condições ambientais, são cada vez maiores as exigências sobre o conhecimento agronômico dessa cultura, seja na busca de altas produtividades atendendo a demanda de matéria-prima para a produção de biodiesel ou no planejamento visando à rentabilidade rural, assim é de grande importância ter conhecimento dos diversos fatores que influenciam na produção, crescimento e produtividade.

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar o crescimento inicial de pinhão-manso, genótipo L4P49 em solos arenosos da Costa do Descobrimento –BA.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no campo Experimental Expedito Parente do Campus IFBA, no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, município de Porto Seguro - BA, situado na latitude de 16°25'59.7" S 39°05'44.1 W. O Clima é tropical, existindo uma pluviosidade significativa ao longo do ano em Porto Seguro. Segundo a Köppen e Geiger a classificação do clima é Af, a temperatura média é 23 a 27 °C.

O período de condução do experimento foi de novembro de 2017 a agosto de 2018. O delineamento inteiramente casualizados, com total de vinte e oito plantas, cada planta sendo considerada uma repetição.

Foi realizada a análise do solo para determinação das características físicas e químicas (Tabela 01). O solo apresenta alto pH 7,9 e 8,3, com a ocorrência de carbonato de cálcio e magnésio livres e são baixas as disponibilidades dos micronutrientes e micronutrientes. Cabe frisar o processo de acidificação do solo não é um manejo de fácil aplicação, portanto a identificação plantas que se desenvolvam nessas condições são estratégias interessantes para a diversificação da matriz produtiva local.

Tabela 1. Resultados da análise do solo nas profundidades de 0- 20 cm e de 20 -40 cm.

Profundidade	pH	P	K	Na	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
	H_2O	mg/dm^3			$cmol_c/dm^3$		
0-20 cm	7,9	6,5	25	0	7,0	0,3	0,0
20-40	8,3	8,3	43	0	8,4	0,4	0,0

Profundidade	H+Al	SB	CTC (t)	CTC (T)	V	m
	$cmol_c/dm^3$				%	
0-20 cm	0,3	7,0	0,3	0,0	96	0
20-40	0,2	8,4	0,4	0,0	98	0

pH em água, KCl e CaCl - Relação 1:2,5
P - Na - K - Fe - Zn - Mn - Cu - Extrator Mehlich 1
Ca - Mg - Al - Extrator: KCl - 1 mol/L
H + Al - Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L - pH 7,0
B - Extrator água quente
S - Extrator - Fosfato monocálcico em ácido acético
SB = Soma de Bases Trocáveis
CTC (t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva
CTC (T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0
V = Índice de Saturação de Bases
m = Índice de Saturação de Alumínio
ISNa - Índice de Saturação de Sódio
Mat. Org. (MO) - Oxidação: $Na_2Cr_2O_7$ 4N + H_2SO_4 10N
P-rem = Fósforo Remanescente

As características agronômicas (número de folhas, altura de plantas, diâmetro e ramificação) foram realizadas quinzenalmente, iniciando aos trinta dias após a emergência (DAE) por seis meses. Considerou-se como altura final de planta a distância compreendida entre a superfície do solo e a extremidade apical. A contagem do número de nós formados na haste principal da planta iniciou-se a partir do da inserção das folhas até a última na extremidade apical da planta. O diâmetro foi medido utilizando paquímetro, para a ramificação foi obtida pela contagem direta em cada planta.

Os dados foram submetidos à análise de variância e a variação temporal da altura de plantas (ALT), diâmetro das plantas (DP) e número ramificação (NR) foram ajustadas equações de regressão polinomial.

3 - Resultados e Discussão

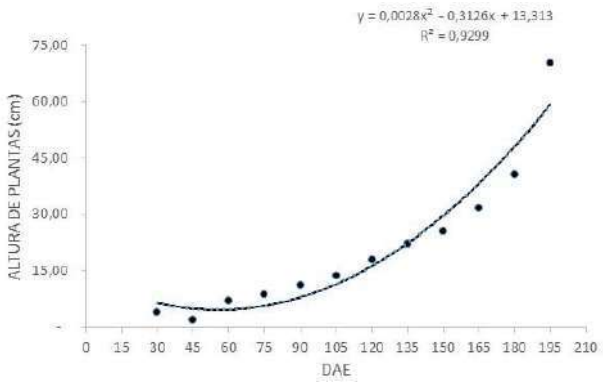


Figura 01 – Valores médios de altura de plantas de *Jatropha curcas* L (genótipo L4P49) em dias após a emergência (DAE) no município de Porto Seguro, localizado na Costa do Descobrimento- BA.

Analisando a característica altura das plantas, observa-se um incremento exponencial a partir dos 135 DAE com altura máxima aos 195 DAE de 75cm. Corroborando com os relatos de Laime et al. (2011), que observaram altura de plantas de pinhão manso em torno de 58,75 cm aos 150 dias após sua germinação. Assim observar-se que o genótipo

L4P49 apresentou bom crescimento em altura, mesmo nessas condições de solo. Segundo Vale et al., (2006), as *Jatrophas* são tolerantes a salinidade.

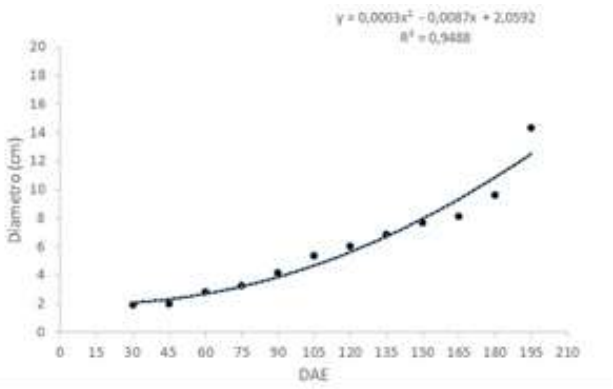


Figura 02 – Valores médios de diâmetros dos caules da *Jatropha curcas* L (genótipo L4P49) em dias após a emergência (DAE) no município de Porto Seguro, localizado na Costa do Descobrimento- BA.

Para a característica diâmetro de plantas observa-se um incremento e progressivo, estando de acordo com diversos trabalhos com a cultura do pinhão manso. De acordo com Oliveira et al. (2010), os diâmetros em condições salinas apresentam media 8,2 cm, valores próximos ao encontrados nessa pesquisa entre 135 e 195 DAE.

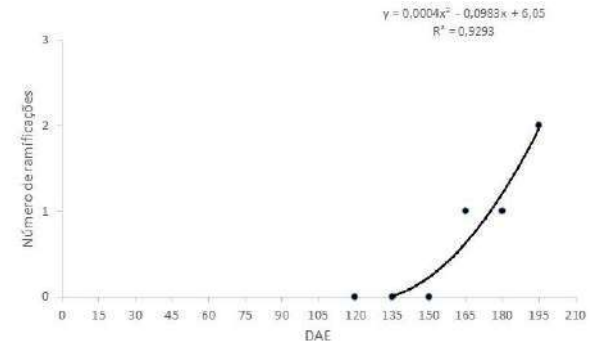


Figura 03- Valores médios do número de ramificações da *Jatropha curcas* L (genótipo L4P49) em dias após a emergência (DAE).

Observou-se variações no número de ramificações quando as plantas atingirem altura média de 45 cm a partir dos 150 DAE (Figura 1 e Figura 3). Esses valores estão compatíveis com os encontrados por Staut et al. (2011) que observaram valores de 1,5 número de galhas aos 150 dias. Tais informações biométricas são importantes para manejo de plantas daninhas e condução da cultura.

4 – Conclusões

O crescimento inicial do pinhão manso (genótipo L4P49) apresenta boa resposta biométrica nas condições edafoclimáticos da região do Extremo Sul da BA.

A cultura do pinhão manso poderá ser uma alternativa para as áreas com solos arenosos na região. Dessa forma, aponta-se a necessidade continuidade de pesquisas com a cultura na região.

5 – Agradecimentos

Ao grupo de pesquisa do IFBA-Porto Seguro BA;
À Embrapa – Brasília, pelo fornecimento das sementes do gênero L4P49 de Pinhão Manso;
Aos alunos dos 3º ano do Curso Técnico Integrado em Biocombustíveis.

6 - Bibliografia

DIAS, L. A. S.; MISSO, R. F.; RIBEIRO, R. M.; FREITAS, R. G.; DIAS, P. F. S. Agro combustíveis: perspectivas futuras. Bahia: Análise & Dados, v. 18, n. 4, p. 539-547, 2009.

EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais). Coletânea sobre pinhão manso. 2003. 86p. Disponível em: http://www.epamig.br/index. Acesso em: 29/08/2019.

LAIME. E. M. O., ANDERSON S. DA S.; EPITÁCIO DE A. F.; VERA L. A. DE L.; DAYANE C. DE S. O. - Crescimento inicial do pinhão manso. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 8, n. 3, p. 154-162, jul/set., 2011

OLIVEIRA I. R. S., OLIV. EIRA. F. N., MEDEIROS. M. A., SALVADOR BARROS TORRES. S.B., FRANCISCO JOSEKLÉBIO VIANA TEIXE. F. V.T. - Crescimento Inicial do Pinhão-Manso (Jatropha Curcas L.) Em Função da Salinidade da Água de Irrigação, Revista Caatinga, Mossoró, V. 23, N. 4, P. 40-45, out/dez., 2010.

PAULINO, J, FOLEGATTI. M.V.; FLUMIGNAN, D. L.; ZOLIN, C. A.; BARBOSA JUNIOR, C. R. A.; PIEDADE, S. M. de S. Crescimento e Qualidade de Mudas de Pinhão-Manso Produzidas em Ambiente Protegido. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.v.15, n.1, p, 2011.

STAUT L. A., SILVA. C. J., YGOR K. DA S.; SCHIAVO. J. A. - Crescimento de plantas de pinhão-manso sob competição com plantas daninhas: 2 – Caule e Ramificações, II Congresso Brasileiro de Pesquisas de Pinhão-Manso, Brasília - DF 2011.

VALE, L. S.; SEVERINO, L. S.; BELTRÃO, N. E. DE M. Efeito da Salinidade da Água Sobre o Pinhão Manso. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. 1, 2006, Brasília. Anais... Brasília: IBPS. Anais... 2006. p.87-90.

Características Agronômicas de três cultivares de soja nas condições edafoclimáticas da região Extremo Sul da Bahia

Adrielle Caetano Ramos (IFBA, adriellecaetano10@gmail.com), João Vitor da Silva Brito (IFBA, viittor2@hotmail.com), Nivandroaldo Machado Gama (IFBA,nmg.machadogama@yahoo.com), Iure Tavares Rezende (IFBA, iuretavares1@gmail.com), Natália Rocha Carvalho (IFBA, nati.rochacarvalho@gmail.com), Maria Lúcia Fernandes Brito (IFBA, luciafb@hotmail.com), Juliana da Conceição Oliveiva Costa (IFBA, juli.oliveiracosta@gmail.com), Douglas Martins Menezes (IFBA, dm276677@gmail.com), Arthur Silva de Jesus (IFBA, arthursilvadejesus@hotmail.com), André Burigo Leite (IFBA-Porto Seguro andreburigo@ifba.edu.br), Bartolo Elias Barrios Barrios (IFBA-Porto Seguro, barrios@ifba.edu.br) Thyane Viana da Cruz (IFBA-Porto Seguro thyanecruz@ifba.edu.br)

Palavras Chave: Glycine max *(L.) Merrill,* caracterização, desempenho vegetativo.

1 - Introdução

É possível afirmar que a soja tem sido nos últimos anos a maior fonte de capital na agricultura de produção de grãos. O país ocupa uma boa posição favorável entre os maiores produtores do grão no âmbito global, sendo feita utilização de sua proteína, com destinação animal, quanto para a produção de óleo e biodiesel.

A oleaginosa vem se ampliando nos anos recentes por várias regiões e estados do Brasil, dentre eles, é possível citar a Bahia que tem contribuído de uma relativa parcela da produção total nacional, isso devido a grande produção na região do Oeste do estado. Com uma grande descrição geográfica relativamente plana, solos com boa fertilidade e precipitações regulares, a região do Extremo Sul do Estado da Bahia expressa condições edafoclimáticas que poderão ser promissores ao desenvolvimento de vários cultivos.

Moraes et al. (2004) considera que o estudo das características agronômicas em cultivares de soja fundamenta-se na análise de características morfológicos dos indivíduos, como o número de nós final, a altura final de plantas, a altura de inserção da primeira vagem, o número de ramificações. Conforme Pelúzio et al. (2005) e Cardoso et al. 2018) essas características diferem entre os cultivares e são modificadas pelas condições ambientais, as quais variam entre épocas e entre as densidades de semeadura. Portanto, as características agronômicos são bons indicadores fenotípicos quando se pretende conhecer o desempenho de cultivares em um determinado agroecossistema.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no campo Experimental Expedito Parente do Campus IFBA, no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, município de Porto Seguro - BA, situado na latitude de 16°25'59.7" S 39°05'44.1 W. O Clima é tropical, existindo uma pluviosidade significativa ao longo do ano em Porto Seguro. Segundo a Köppen e Geiger a classificação do clima é Af, a temperatura média é 23 a 27 °C.

Os solos são bem desenvolvidos e lixiviados, sendo que os Latossolos Vermelho-Amarelo estão presentes com maior predominância. As correções e adubações para instalação dos experimentos foram realizadas de acordo com a análise química do solo e baseadas na recomendação para a cultura. A semeadura foi realizada em 30 de março de 2019.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com três cultivares (MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR) em quatro repetições. A parcela foi constituída por oito linhas de 5,0 m de comprimento, espaçadas de 0,5 m nas entrelinhas e com densidade de 10 plantas m^{-1} linear, com semeaduras manuais em sistema de plantio convencional, tendo uma quantidade total de oito fileiras.

As características agronômicas (número de folhas e altura de plantas) foram realizadas quinzenalmente, iniciando aos trinta dias após a emergência (DAE.) Considerou-se como altura final de planta a distância compreendida entre a superfície do solo e a extremidade apical (tufo foliar) da haste principal. A contagem do número de nós formados na haste principal da planta iniciou-se a partir do nó de inserção das folhas unifolioladas até o último nó na extremidade apical da haste, correspondente à inserção da última folha trifoliolada.

Os dados de todas as variáveis estudadas foram submetidos à análise de variância considerando o modelo estatístico do delineamento em blocos casualizados utilizando do programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2000). A variação temporal da altura de plantas (ALT) e do número de folhas (NF) foi ajustada pelas funções polinomiais para representar a progressão do crescimento ao longo do ciclo.

3 - Resultados e Discussão

Os valores médios mensais de temperatura e precipitação pluvial são apresentados na figura 1 e correspondem às condições de clima que os cultivares da soja (MSOY 8349 IPRO, MSOY 8808 IPRO e TMG 1288 RR) enfrentou ao decorrer de seus ciclos. Observa-se que as temperaturas médias mensais mantiveram-se em torno de 24°C e as precipitações oscilaram bastante, com máximas em março e julho em torno de 180mm e mínima registrada em abril e maio, ambos 60mm.

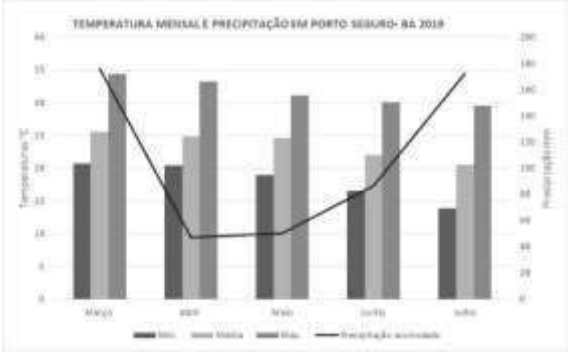


Figura 1. Valores médios mensais de temperatura do ar (°C) e precipitação (mm), durante os meses de março a outubro de 2019, nas condições climáticas de Porto Seguro – BA. Fonte: INMET.

Na figura 2 estão apresentados a variação temporal do número de folhas dos diferentes cultivares soja na região Extremo Sul da Bahia. Verifica-se variação no desenvolvimento das folhas entre os cultivares avaliados.

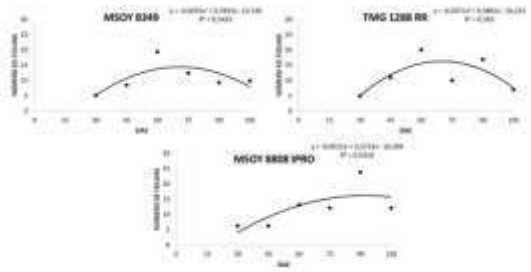


Figura 2. Variação do número total de folhas (NF) e dias após a emergência (DAE) de três cultivares de soja, na região Extremo Sul da Bahia.

De acordo com a figura 2, o culivar M SOY 8808 IPRO apresentou o maior rendimento de número de folhas, com máximo de 23,8 folhas observados aos 90 DAE. Os cultivares MSOY8349 e TMG 1288RR apresentaram os valores médios de NF em torno de 20. Esses valores estão abaixo dos valores médios encontrados por Cruz (2007) de 40 a 45 na época de semeadura1 (novembro) (considerada normal), já nas épocas tardias (janeiro e fevereiro), os valores médios de 23 e 26 NF respectivamente, próximos aos valores encontrados nessa pesquisa.

Na figura 3 estão apresentados a variação temporal da altura de plantas (cm) dos diferentes cultivares soja na região Extremo Sul da Bahia.

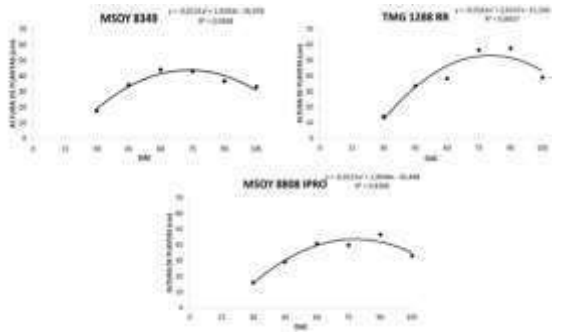


Figura 3. Variação altura de plantas (cm) e dias após a emergência (DAE) de três cultivares de soja, na região Extremo Sul da Bahia.

O cultivar TMG 1288 RR apresentou a maior altura de plantas 40 cm, com máximo de 57,7 cm aos 90 DAE. Esses valores estão acima dos valores de descrição do cultivar apresentados pela Tropical Melhoramento e Genética, que aponta que o cultivar TMG 1288 RR apresenta crescimento determinado; altura média 45 cm/planta.

Os cultivares MSOY 8349 e MSOY 8808 obtiveram valores mais baixos em altura de planta, sendo os valores máximos verificados 44 cm e 46, 5 cm respectivamente. Conforme a MonSoy, o cultivar MSOY 8389 apresenta crescimento determinado; altura média 77 cm/planta; E o cultivar MSOY 8808 IPRO apresenta crescimento determinado; altura média 87 cm/planta.

4 – Conclusões

De modo geral, as características agronômicas de altura de planta (cm) e número total de folhas indicam baixo desempenho vegetativo dos cultivares MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO e TMG 1288 RR nas condições edafoclimáticas do Extremo Sul da Bahia.

5 – Agradecimentos

À Pró-reitoria de Extensão, pelos recursos disponibilizados.

Ao Programa Tutorial de Educação PET-Licenciaturas, pelas bolsas concedidas.

À Profª. Drª. Thyane Viana da Cuz pelo auxílio e orientação ao decorrer da pesquisa.

Ao IFBA campus Porto Seguro por ceder espaço para a implementação do campo experimental.

6 - Bibliografia

CRUZ, J.C. Crescimento e Produtividade de Cultivares de Soja em Diferentes Épocas de Semeadura no Oeste da Bahia. Cruz das Almas – Bahia, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Tecnologias de Produção de Soja Região Central do Brasil. Versão eletrônica. 2006. Acesso em :29 agosto 2019.

CARDOSO, G.H.S. ; CRUZ, T.V. ; OLIVEIRA, W.S . ; ROSA, B.B. ; PINTO, A.K.S. Alocação e acúmulo de fitomassa da cultura da soja na região Extremo Sul da Bahia. Bahia, 2018. Acesso em : 30 agosto 2018.

MORAES , J.C.C. ; PEIXOTO, C. P.; M SANTOS, J. M. B.; BRANDELERO E.; PEIXOTO, M. F. S. P. SILVA V. Caracterização de dez cultivares de soja nas condições agroecológicas do Recôncavo Baiano. 1.ed. Bahia : **Magistra,** 2004. vol.16, p33- 41.

PELUZIO, J.M.; FIDELIS R.R.. Comportamento de cultivares de soja no Sul do Estado do Tocantis, entressafra 2005. **Journal of Bioscience**, 2005, v 21, n3, p113-118.

Acúmulo de matéria seca de diferentes cultivares de soja na região Extremo Sul da Bahia

Douglas Martins Menezes (IFBA, dm276677@gmail.com), Arthur Silva de Jesus (IFBA, arthursilvadejesus@hotmail.com), Juliana da Conceição Oliveira Costa (IFBA, juli.oliveiracosta@gmail.com), Marcos Vinicius Ferreira Neves (IFBA, marcosviniciusneves11@gmail.com), Adrielle Caetano Ramos (IFBA, adriellecaetano10@gmail.com), João Vitor da Silva Brito (IFBA, viittor2@hotmail.com), Anderson Sena (IFBA, seenaanderson@gmail.com), Lorena Rocha Dos Santos (IFBA, l.s.rocha@hotmail.com), Davi Alves Pereira Novais (IFBA, davi.novais@hotmail.com), André Burigo Leite (IFBA-Porto Seguro andreburigo@ifba.edu.br), Bartolo Elias Barrios Barrios. (IFBA-Porto Seguro, barrios@ifba.edu,br), Thyane Viana da Cruz (IFBA-Porto Seguro thyanecruz@ifba.edu.br).

Palavras Chave: *Glycine max,* analise de crescimento, fitomassa

1 - Introdução

A soja [Glycine max (L.) Merri] é uma das oleaginosas mais cultivada em todo o mundo tem um importe valor econômico para o Brasil isso refere ao PIB dos últimos anos atualmente o consumo interno de soja em grão (CONAB 2019). A soja no Brasil tem sido nos últimos anos, a maior fonte de capital na agricultura de produção de grãos. O país ocupa uma posição favorecida entre os maiores produtores do grão no âmbito global, sendo para o seu uso na utilização da proteína, com destinação à ração animal, quanto para a produção de óleo e biodiesel.

Essa oleaginosa vem se expandindo nos anos recentes para várias regiões e estados do país, dentre eles pode-se citar a Bahia que tem participada de uma relativa parcela da produção total nacional, isso devido alta produção na Região Oeste do estado (CRUZ, 2011).

Conforme Cardoso (2018), a região do Extremo Sul do Estado da Bahia com um topografia relativamente planta, solos com boa fertilidade e precipitações regulares apresenta condições edafoclimáticas que poderão ser favoráveis ao desenvolvimento de vários cultivos, inclusive os que exigem mecanização, como é o caso da cultura da soja. No entanto, ainda verifica-se predominância dos plantios florestais nas áreas de produção agrícola.

Além disso, há um crescente segmento da avicultura e pecuária leiteira na região Extremo Sul que é abastecido pelo farelo de soja produzido no Oeste do Estado, com elevado custo de transporte. Atrelada a essa questão, cabe frisar que o IFBA campus Porto Seguro oferece os cursos oferta o Curso Técnico em Biocombustíveis e Curso Superior Tecnólogo em Agroindústria, onde são fomentados pesquisas sobre bioenergias e transformação de matérias-primas com vista a diversificação da economia da região Extremo Sul da Bahia. Em observância a matriz produtiva regional e a constante demanda por incremento em produtividade das cultivares de soja, o presente estudo fundamenta-se na técnica de análise de crescimento.

Uma vez que, a comunidade vegetal é dinâmica e sofre variações constantes em sua estrutura e sendo seu crescimento baseado na quantidade de material acumulado na planta (massa da matéria seca) e em sua superfície fotossintetizante (área foliar), esses parâmetros constituem-se em uma importante ferramenta para entender às diferenças de desempenho entre cultivares (Benicasa, 2003, Lessa, 2007, Cruz, 2010).

O objetivo desta pesquisa foi avaliar o desempenho vegetativo da cultura da soja através do acúmulo de matéria submetidas às condições edafoclimáticas na região do Extremo Sul da Bahia.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no campo Experimental Expedito Parente do Campus IFBA, no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, município de Porto Seguro - BA, situado na latitude de 16°25'59.7" S 39°05'44.1 W. O Clima é tropical, existindo uma pluviosidade significativa ao longo do ano em Porto Seguro. Segundo a Köppen e Geiger a classificação do clima é Af, a temperatura média é 23 a 27 °C. Os solos são bem desenvolvidos e lixiviados, sendo que os Latossolos Vermelho-Amarelo estão presentes com maior predominância. As correções e adubações para instalação dos experimentos foram realizadas de acordo com a análise química do solo e baseadas na recomendação para a cultura. A semeadura foi realizada em 30 de março de 2019.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com três cultivares (MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR) em quatro repetições. A parcela foi constituída por oito linhas de 5,0 m de comprimento, espaçadas de 0,5 m nas entrelinhas e com densidade de 10 plantas m^{-1} linear, com semeaduras manuais em sistema de plantio convencional, tendo uma quantidade total de oito fileiras.

As análises da matéria seca obtida foram realizadas quinzenalmente, trinta dias após a emergência (DAE) tendo assim resultados mais precisos durante todo o ciclo da cultura, sendo que para obter-se tal matéria foi utilizada uma estufa de ventilação forçada (65ºC) até atingirem massa constante. Para a quantificar o acumulo de matéria seca foi feita a pesagem com auxilio de uma balança analítica relacionando a matéria seca total resultou da soma da massa seca nas diversas frações (raiz, caule, folhas e vargens).

As variáveis avaliadas ao longo do ciclo da cultura (Massa seca de raiz(MSR), Massa seca de haste (MSH), Massa seca de folha (MSF), Massa seca de vagem (MSV) e Massa seca total (MST)) foram submetidas à ANAVA, utilizando do programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2000). A variação temporal das características avaliadas foi ajustada pela função polinomial para representar a progressão do crescimento ao longo do ciclo.

3 - Resultados e Discussão

Os valores médios mensais de temperatura e precipitação pluvial são apresentados na figura 1 e correspondem às condições de clima que os cultivares da

soja (MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR) enfrentou ao decorrer de seus ciclos. Observa-se que as temperaturas médias mensais mantiveram-se em torno de 24ºC e as precipitações oscilaram bastante, com máximas em março e julho em torno de 180mm e mínima registrada em abril e maio, ambos 60mm.

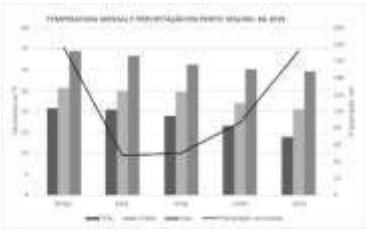
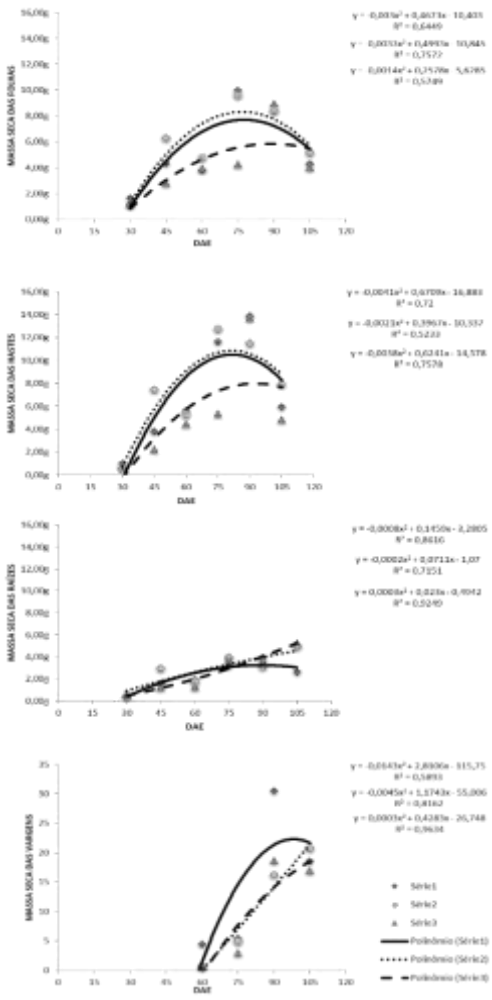


Figura 1. Valores médios mensais de temperatura do ar (°C) e precipitação (mm), durante os meses de março a outubro de 2019, nas condições climáticas de Porto Seguro – BA. Fonte: INMET.



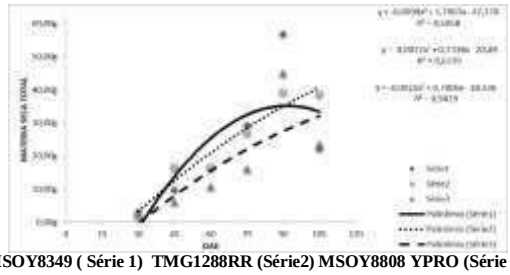
MSOY8349 (Série 1) MSOY8808 YPRO (Série 2) TMG1288RR (Série3)

Figura 2 - Variação da matéria seca nas diversas frações (Massa seca de raiz(MSR), Massa seca de haste (MSH), Massa seca de folha (MSF), Massa seca de vagem) (MSV) em função dos dias após a emergência (DAE) dos diferentes cultivares de soja no Extremo Sul da Bahia.

A determinação variação da matéria seca das folhas e das hastes são importantes informações, pois tratam-se de um aparato fotossintético e um aparato condutor de fotoassimilados. Observa-se que para MSF e MSH as cultivres MSOY8349 TMG1288RR obtiveram os maiores acúmulos com valores máximos para MSF de 9,9g e 9,6g e para MSH 13,9 g e 12,7g, respectivamente. Esses valores estão acima dos valores encontrados por CARDOSO et al (2018) avaliando o cultivar MSOY 8341 IPRO na região Extremo Sul, apresentando valores máximo para MSF em torno de 5,0 g e MSH 2,5g.

Para a massa da matéria seca das vagens MSV teve um acréscimo até o seu amadurecimento completo, sendo que as cultivares MSOY8349 e MSOY8808 YPRO apresentaram maiores acúmulos, com destaque para a variedade MSOY8349 com valor máximo de MSV 30,54g, os valores obtidos na presente pesquisa são superiores aos encontrados por CARDOSO et al.(2018) que utilizando a variedade MSOY 8341 IPRO, encontrou 2,1g de valor máximo de MSV.

O acúmulo de matéria seca total (MST) aprsenta tendência sigmoidal para todas cultivares, com as máximas ocorrendo aos 90DAE. Os maiores acúmulos foram observados no cultivar MSOY8349 de 58 g planta^{-1}, enquanto que os menores valores foram registrados na cultivar TMG1288RR com máximas MST de 39 g planta^{-1}. Esses valores estão acima dos encontrados por CARDOSO et al. (2018) de 10 g planta^{-1} nas mesmas condições climáticas e abaixo dos encontrados por CRUZ (2010) em torno de 80 g planta^{-1} com diferentes cultivares no Oeste da Bahia.



MSOY8349 (Série 1) TMG1288RR (Série2) MSOY8808 YPRO (Série 3)

Figura 3 - Variação da matéria seca total em função dos dias após a emergência (DAE) dos diferentes cultivares de soja no Extremo Sul da Bahia.

4 – Conclusões

O acúmulo de massa seca nas diversas frações e na matéria seca total variam entre os cultivares de soja.

O cultivar MSOY8349 destacou-se no acúmulo de fitomassa, com valores próximos aos observados em áreas tradicionais de cultivo de soja.

5 – Agradecimentos

À Pró-reitoria de Extensão, pelos recurso disponibilizado.

Ao Programa Tutorial de Educação PET- Licenciaturas, pelas bolsas concedidas

6 - Bibliografia

BENINCASA, M. M. P.. Análise de crescimento de plantas (noções basicas). **Embrapa Agroindústria Tropical (CNPAT)**. 2003.

CARDOSO, G.H.S. ; CRUZ, T.V. ; OLIVEIRA, W.S . ; ROSA, B.B. ; PINTO, A.K.S. Alocação e acúmulo de fitomassa da cultura da soja na região Extremo Sul da Bahia. Bahia, 2018. Acesso em : 30 agosto 2018.

CRUZ, T.V. **Crescimento e produtividade de soja em diferentes épocas de semeadura com e sem controle químico da ferrugem asiática no Oeste da Bahia.** Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Bahia. 2011.

COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. **Perspectiva para a Agropecuária**. Brasília: 2018.

Índices fisiológicos de diferentes cultivares de soja na região Extremo Sul da Bahia

Anderson Sena (IFBA, seenaanderson@gmail.com), Lorena Rocha dos Santos (IFBA, l.s.rocha@hotmail.com), Danielly Cristiny Rodrigues Mendonça (IFBA, danni.r.m@hotmail.com), Aretthuzza Caiado Fraga Giacomin (IFBA, aretthuzza.fraga@gmail.com), Luiz Barbosa Dias Junior (IFBA, luizjunior.0447@gmail.com), Natália Rocha Carvalho (IFBA, nati.rochacarvalho@gmail.com), Adrielle Caetano Ramos (IFBA, adriellecaetano10@gmail.com), Maria Lúcia Fernandes Brito (IFBA, luciafb@hotmail.com), João Vitor da Silva Brito (IFBA, viittor2@hotmail.com), Allívia Rouse Rabbani (IFBA-Porto Seguro alliviarouse@ifba.edu.br), Bartolo Elias Barrios Barrios. (IFBA-Porto Seguro barrios@ifba.edu,br), Thyane Viana da Cruz (IFBA-Porto Seguro thyanecruz@ifba.edu.br).

Palavras Chave: Análise de crescimento, taxa de crescimento da cultura, taxa assimilatória líquida.

1 - Introdução

O agronegócio é um dos setores que mais contribui para o Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. A cultura de soja brasileira é o segundo maior do mundo e sua produção vem crescendo a cada ano, produzindo na safra 2017/2018 119,50 milhões de toneladas do grão, o equivalente a 35,49% da produção mundial (CONAB, 2018).

Levando-se em conta que as atividades econômicas da região Extremo Sul da Bahia é baseada no setor de turismo, no setor de reflorestamento com a produção de pinus e eucalipto das empresas de papel e celulose, da fruticultura e da pecuária, a implantação de uma nova cultura como a soja torna-se uma alternativa para alavancar e diversificar a economia da região e do país. Além do mais, essa parte do estado conta com um segmento de avicultura que consume uma quantidade significativa de farelo de soja cultivado na região Oeste do Estado, o que acarreta alto custo de transporte para o setor.

A análise de crescimento tem sido base para pesquisas de avaliação do desenvolvimento de diferentes culturas, o que permite averiguar a adaptação ecológica a novos ambientes. O acúmulo de matéria seca e o incremento da área foliar, quantificados em função do tempo, são utilizados na estimativa de vários índices fisiológicos relacionados às diferenças de desempenho entre cultivares. Normalmente, estes são: taxa de crescimento relativo (TCR), taxa assimilatória líquida (TAL), razão de área foliar (RAF), índice de área foliar (IAF), taxa de crescimento da cultura (TCC) e índice de colheita (IC) (CRUZ, 2007).

O dado trabalho teve como objetivo avaliar por meio dos índices fisiológicos, a TCC e TAL o desempenho de três genótipos de soja em uma época de semeadura nas condições ambientais do município de Porto Seguro - BA, em 2019.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no campo Experimental Expedito Parente do Campus IFBA, no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, município de Porto Seguro - BA, situado na latitude de 16°25'59.7" S 39°05'44.1 W. O Clima é tropical, existindo uma pluviosidade significativa ao longo do ano em Porto Seguro. Segundo a Köppen e Geiger a classificação do clima é Af, a temperatura média é 23 a 27 °C.

Os solos são bem desenvolvidos e lixiviados, sendo que os Latossolos Vermelho-Amarelo estão presentes com maior predominância. As correções e adubações para instalação dos experimentos foram realizadas de acordo com a análise química do solo e baseadas na recomendação para a cultura. A semeadura foi realizada em 30 de março de 2019.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com três cultivares (MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR) em quatro repetições. A parcela foi constituída por oito linhas de 5,0 m de comprimento, espaçadas de 0,5 m nas entrelinhas e com densidade de 10 plantas m-¹ linear, com semeaduras manuais em sistema de plantio convencional, tendo uma quantidade total de oito fileiras.

As análises da matéria seca obtida foram realizadas quinzenalmente, trinta dias após a emergência (DAE) tendo assim resultados mais precisos durante todo o ciclo da cultura, sendo que para obter-se tal matéria foi utilizada uma estufa de ventilação forçada (65ºC) até atingirem massa constante. Para a estabelecer a área foliar foi feita a relação da massa seca de dez discos foliares obtidos com auxílio de um perfurador de área e a massa da matéria seca dos folíolos.

As variáveis, matéria seca total (MST) e área foliar (AF), foram submetidas à análise da variância considerando o modelo estatístico do delineamento em blocos casualizados. Os diversos índices fisiológicos foram obtidos pela derivação das funções matematicamente ajustadas pela função polinomial exponencial $Ln\ (y) = a + bx^{1,5} + cx^{0,5}$, conforme Peixoto (1998) e Brandelero et al. (2002) utilizando Programa Estatístico TableCurve, para as equações (1) e (2) respectivamente,

$TCC = dMS\ dt^{-1}$ ou $(MS_2-MS_1)\ S^{-1}\ (T_2-T_1)^{-1}$ (g planta dia^{-1}) a^{-1}) (1)

$TAL = TCC\ AF^{-1}$ (g dm^{-2} dia^{-1}) (2)

Em que, MS = massa da matéria seca; AF = área foliar; S = área do solo disponível; T= intervalo de tempo em que ocorreu a amostragem.

Banzatto e Kronka (1989) relatam que não se pode afirmar que essas variáveis, obedecem às pressuposições básicas para realização da análise de variância. Portanto, escolheu-se funções polinomiais para ajustar os índices fisiológicos: taxa de crescimento da cultura (TCC), e a taxa assimilatória líquida (TAL), de acordo a recomendação de vários textos dedicados à análise quantitativa do crescimento (MAGALHÃES, 1985, PEIXOTO 1998 e BENICASA, 2003, CRUZ, 2007, ALMEIDA et al, 2012).

3 - Resultados e Discussão

A taxas de crescimento da cultura TCC é considerado o parâmetro mais importante em fisiologia da produção e empregado para as comunidades vegetais. Representa a

quantidade total de matéria seca acumulada por unidade de área de solo ou outro substrato (vegetação aquática, por exemplo, caso se trate de cultivo hidropônico), em um determinado tempo (PEIXOTO et al., 2011).

Observa-se na Figura 1 que os cultivares de soja apresentaram seus valores máximos obtidos no mesmo intervalo 55 e 65 DAE. A cultivar TMG 1288 RR apresentou as menores TCC quando comparada as demais atingindo seu TCC máximo de 0,368 g planta $^{-1}$ dia $^{-1}$, os cultivares MSOY 8808 IPRO e MSOY 8349 tiveram resultados relativamente próximos sendo respectivamente 0,634 g planta $^{-1}$ dia $^{-1}$ e 0,751 g planta $^{-1}$ dia $^{-1}$. CRUZ et al. (2011) avaliando cinco cultivares de soja em quatro épocas de semeadura no Oeste da Bahia encontram valores de TCC máximas entre 1,22 a 2,66 g planta $^{-1}$ dia $^{-1}$ nas épocas de semeaduras consideradas preferenciais (EP1(novembro) e EP2(dezembro)) e valores baixos de TCC entre 0,70 e 0,93 g planta $^{-1}$ nas épocas consideradas tardias.

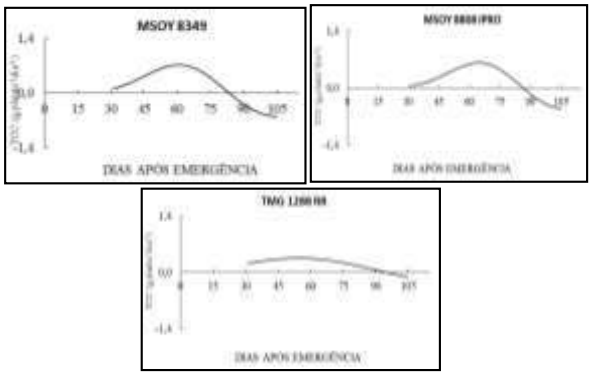


Figura 1. Variação da taxa de crescimento de cultura (TCC g planta $^{-1}$ dia $^{-1}$) em dias após emergência (DAE) de três cultivares, na região Extremo Sul da Bahia.

De modo geral, a TCC assumiu valores inicias baixos, passando por uma fase de crescimento contínuo para as cultivares MSOY 8349 e MSOY 8808 IPRO até chegar ao máximo em torno dos 60DAE decrescendo posteriormente até chegar ao final. Tendência semelhantes foram observadas por Cruz et al. (2011) em soja e Almeida et al.(2012) em mamoneira. Já o cultivar TMG 1288 RR apresenta crescimento lento obtendo o menores valores para TCC ao longo do ciclo.

Através do balanço da matéria seca perdida por meio da respiração e a produzida pela fotossíntese é possível obter-se a TAL sendo que o potencial genético varia de cada cultivar expressando assim na Figura 2 este balanço de desenvolvimento.

Os cultivares MSOY 8349 e MSOY 8808 IPRO atingiram suas máximas na variação entre 56 e 59 DAE sendo as mesmas respectivamente 0,605 gdm^{-2} dia $^{-1}$ e 0,649 gdm^{-2} dia $^{-1}$. Enquanto o genótipo TMG 1288 RR apresentou sua máxima de 0,462 gdm^{-2} dia $^{-1}$ aos 31 DAE. Os valores apresentados no presente estudo são superiores aos encontrado por CRUZ et al. (2011) tanto nas épocas de semeaduras consideradas preferenciais quanto nas épocas tardias que ao avaliar cinco cultivares de soja em quatro épocas de semeadura no Oeste da Bahia obtiveram valores máximos de TAL entre 0,306 a 0,376 gdm^{-2} dia^{-1} nas épocas consideradas preferenciais para semeadura (EP1(novembro) e EP2(dezembro)) nas épocas tardias os valores máximos de TAL ficaram entre 0,323 e 0,334 gdm^{-2} dia^{-1}.

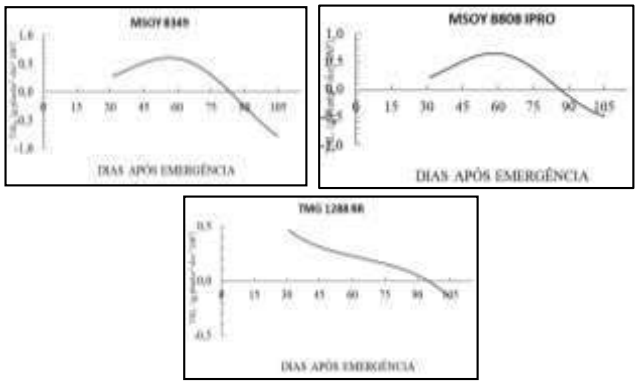


Figura 2. Variação da taxa de assimilatória líquida (TAL) em dias após emergência (DAE) de três cultivares na região Extremo Sul da Bahia.

4 – Conclusões

Os índices fisiológicos TCC e TAL apontaram os cultivares de soja MSOY 8808 IPRO e MSOY 8349 com potencial para adaptação na região Extremo Sul da Bahia.

5 – Agradecimentos

À Pró-reitoria de Extensão, pelos recurso disponibilizado. Ao Programa Tutorial de Educação PET-Licenciaturas, pelas bolsas concedidas

6 - Bibliografia

COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. **Perspectiva para a Agropecuária**. Brasília: 2018.

CRUZ, T.V**. Crescimento e produtividade de cultivares de soja em diferentes épocas de semeadura no oeste da bahia**. 2007. 106 f. Dissertação (mestrado em Ciências Agrárias)- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA, BAHIA, 2007.

CRUZ, T.V. *et al.* **Índices fisiológicos de cultivares de soja em diferentes épocas de semeadura no Oeste da Bahia. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer -** Goiânia, vol.7, n.13. p. 663-679. 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço Energético Nacional (Ano base 2017)**. Brasília: 2018.

PEIXOTO, C. P. **Análise de crescimento e rendimento de três cultivares de soja (Glicyne max (L) Merrill) em três épocas de semeadura e três densidades de plantas**. São Paulo, 1998. 151p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Escolar Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Universidade de São Paulo, Piracicaba..

BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: Funep, 1989.

BENICASA, M.M.P. **Análise de crescimento de plantas** (noções básicas). 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, 2003. 41p.

BRANDELERO E.; PEIXOTO, C. P.; M SANTOS, J. M. B.; MORAES, J.C. C, PEIXOTO, M. F. S. P. SILVA V. Índices fisiológicos e rendimento de cultivares de soja no Recôncavo Baiano. 2.ed. Bahia **: Magistra**, 2002. vol.14, p77-88.

ALMEIDA, J.R., SILVA, V. SANTOS, J.M.S., PEIXOTO, C.P., MACHADO, G.S. Taxa de crescimento da Cultura e índice de colheita de cultivares de mamoneira no Recôncavo Baiano. 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2012. P529-530.

Fenologia de diferentes cultivares de soja na região extremo Sul da Bahia

Danielly Cristiny Rodrigues Mendonça (danni.r.m@hotmail.com), Aretthuzza Caiado Fraga Giacomin (aretthuzza.fraga@gmail.com), Iure Tavares Rezende iuretavares1@gmail.com), Dafny Bernini de Almeida (IFBA, dafnybernini@gmail.com) Nivandroaldo Machado Gama(nmg.machadogama@yahoo.com), Luiz Barbosa Dias Junior (luizjunior.0447@gmail.com), Douglas Martins Menezes (IFBA, dm276677@gmail.com), Adrielle Caetano Ramos (IFBA, adriellecaetano10@gmail.com), Anderson Sena (IFBA, seenaanderson@gmail.com), Bartolo Elias Barrios Barrios (barrios@ifba.edu.br), Allivia Rouse Carregosa Rabbani (alliviarouse@ifba.edu.br) Thyane Viana Cruz (thyanecruz@ifba.edu.br)

Palavras Chave*:* *Glycine max, fenofases, desempenho vegetativo.*

1 - Introdução

A atual relação econômica estabelecida entre o Brasil e a produção da soja se inicia na remota história do seu processo adaptativo às nossas condições edafoclimáticas, conhecido como a tropicalização da soja. Dada a importância de tal cultura para nosso país, surge a necessidade de compreensão de seu desenvolvimento fenológico frente as condições de clima e solo diferenciados, visto que tal estudo proporciona entendimento das relações e influências dos fatores envolvidos no processo de produção (EMBRAPA, 2017).

Com uma topografia relativamente plana, solos com boa fertilidade e precipitações regulares, a região do Extremo Sul do Estado da Bahia apresenta condições edafoclimáticas que poderão ser favoráveis ao desenvolvimento de vários cultivos, inclusive os que exigem mecanização, como é o caso da cultura da soja. Além disso, aponta-se a necessidade de diversificação da agricultura local, que possui como principal produto a silvicultura, que abastece as agroindústrias de papel e celulose (ROSA et al., 2018).

Dessa forma, o estudo fenológico constitui-se em ferramenta importante para compreensão do desempenho vegetal em diferentes condições edafoclimáticas. A fenologia vegetal é classificada por Câmara (2006) como a parte da botânica que analisa diferentes estádios de desenvolvimento e crescimento das plantas. Estes estádios se dividem entre fases vegetativas e reprodutivas, cabendo ao estudo fenológico demarcar as épocas de ocorrência e respectivas características de cada um destes estádios.

A observação de respostas das espécies vegetais cultivadas às condições de determinada região, podem levar a uma análise eficaz da viabilidade de sua produção. Além disso, o momento fenológico pode ser associado a determinada necessidade dos cultivares, e estas uma vez atendidas, ofertam produtividade à cultura (CRUZ, 2011).

Dessa forma, o presente trabalho pretende utilizar dessa ferramenta, que é o estudo fenológico, para compreender o desempenho vegetativo de três cultivares, nas condições edafoclimáticas do Extremo Sul da Bahia.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no campo Experimental Expedito Parente do Campus IFBA, no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, município de Porto Seguro - BA, situado na latitude de 16°25'59.7" S 39°05'44.1" W. O clima é tropical, existindo uma pluviosidade significativa ao longo do ano em Porto Seguro. Segundo Köppen e Geiger, a classificação do clima é Af, a temperatura média é 23 a 27 °C.

Os solos são bem desenvolvidos e lixiviados, sendo que os Latossolos Vermelho-Amarelo estão presentes com maior predominância. As correções e adubações para instalação dos experimentos foram realizadas de acordo com a análise química do solo e baseadas na recomendação para a cultura. A semeadura foi realizada em 30 de março de 2019, com inoculação das sementes antes das semeaduras.

O delineamento experimental foi em blocos casualisados, com três cultivares (MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR) em quatro repetições. A parcela foi constituída por oito linhas de 5,0 m de comprimento, espaçadas de 0,5 m nas entrelinhas e com densidade de 10 plantas m^{-1} linear, com semeaduras manuais em sistema de plantio convencional, tendo uma quantidade total de oito fileiras. As cultivares utilizadas foram: MSOY 8389 IPRO, que apresenta crescimento determinado; altura média de 77cm/planta; flor de cor roxa. Além disto, a cultivar apresenta alta estabilidade e ampla adaptação geográfica. Seu ciclo costuma durar de 110-115 dias podendo variar conforme local de plantio. MSOY 8808 IPRO, apresenta crescimento determinado; altura média de 85cm/planta; flor de cor roxa e ciclo de 120 dias e TGM 1288 RR, apresenta crescimento determinado; altura média de 45cm/planta; flor de cor branca. Seu ciclo costuma durar de 131-140 dias conforme informações das empresas Monsanto (2018) e Tropical melhoramento & genética (2018).

O acompanhamento fenológico foi realizado semanalmente em busca de resultados mais precisos durante todo ciclo da cultura. Este acompanhamento utilizou como base metodológica a escala fenológica proposta por Fehr e Caviness (1977) adaptada por Ritchei et al. (1994). Tal escala divide os estádios de desenvolvimento da soma em duas fases: Da emergência a fase vegetativa (VE a Vn) e da fase reprodutiva até o ponto de colheita (R1 a R9).

3 - Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão apresentados os dados de temperatura e precipitação pluviométrica no período correspondente ao ciclo da soja no campo experimental, ou seja, de março a julho de 2019.



Figura 1. Valores médios mensais de temperatura do ar (°C) e precipitação (mm), durante os meses de março a julho de 2019, nas condições climáticas de Porto Seguro – BA. Fonte: INMET.

Tabela 1. Duração média das principais fases vegetativas, fases de florescimento e granação, da maturidade fisiológica de desenvolvimento, das cultivares de soja MSOY 8349, TMG 1288 IPRO e MSOY 8808 IPRO na região Extremo Sul da Bahia.

DAE	VEGETATIVA				REPRODUTIVA				MATURIDADE				
MSOY 8349													
Bloco	V1	V2	V4	V6	R1	R2	R4	R6	R7.1	R7.3	R8.1	R8.2	R9
1	5	12	18	31	33	37	58	62	65	75	89	96	108
2	5	12	18	28	33	37	47	58	65	72	88	89	93
3	5	12	27	31	37	47	59	62	70	98	99	101	103
4	5	9	18	24	33	37	55	51	72	87	88	89	93
MÉD.	**5**	**11**	**20**	**29**	**34**	**40**	**55**	**58**	**68**	**83**	**91**	**94**	**99**
TMG 1288RR													
Bloco	V1	V2	V4	V6	R1	R2	R4	R6	R7.1	R7.3	R8.1	R8.2	R9
1	5	12	18	40	44	47	55	63	65	75	96	99	104
2	9	16	28	31	37	44	55	63	65	89	91	92	93
3	5	12	19	31	33	47	58	63	79	98	99	101	103
4	5	12	18	28	37	47	55	72	75	87	100	107	110
MÉD.	**6**	**13**	**21**	**33**	**38**	**46**	**56**	**65**	**71**	**87**	**97**	**100**	**103**
MSOY 8808 PRO													
Bloco	V1	V2	V4	V6	R1	R2	R4	R6	R7.1	R7.3	R8.1	R8.2	R9
1	9	11	16	31	37	47	54	62	64	74	89	99	100
2	9	12	16	28	44	47	58	63	70	98	99	110	118
3	5	12	17	28	37	47	51	62	74	98	100	114	118
4	5	9	18	31	37	47	54	79	80	92	93	104	107
MÉD.	**7**	**11**	**17**	**30**	**39**	**47**	**54**	**67**	**72**	**91**	**95**	**107**	**111**

Em condições normais, o tempo decorrido entre um estádio vegetativo e o seguinte varia de três a cinco dias, sendo o maior tempo decorrido entre os estádios vegetativos iniciais e o menor tempo entre os finais (FARIAS et al., 2007). Observa-se na cultura MSOY 8349 m intervalo de 13 dias entre as fases V1 –V3, sendo em média 6,25 dias entre as fases; já entre V4-V6, ocorreu um intervalo de 9 dias, sendo uma média de dois entre fases. O que corrobora com Farias et al. (2007), que aponta que as condições climáticas durante este período foram favoráveis ao desenvolvimento dos trifólios, base da fotossíntese e consequente desenvolvimento das plantas.

Para os cultivares TMG 1288 IPRO e MSOY 8808 IPRO observa-se um intervalo de 12 e 13 respectivamente dias entre as fases V4-V6. O que observa que o tempo final dos estágios vegetativo teve duração maior que os iniciais.

O início do florescimento da soja, caracterizado pela abertura de uma flor em qualquer nó da haste principal (Estádio R1) ocorre de 40 a 70 DAE das plantas a depender da cultivar, da época de semeadura e das condições climáticas (CÂMARA, 2006). Nesse experimento a fase de floração R1 se dá entre 34 e 39 DAE, para os cultivares MSOY 8359 e MSOY 8808 IPRO. Esses registros diferem do observado por ROSA et al. (2018) avaliando a cultivar MSOY 8341 IPRO na Costa do Descobrimento, com R1 ocorrendo aos 57 DAE. O período do florescimento, R1 (início) e R6 (final da granação), teve uma duração de 24 dias para MSOY 8349, 27 dias para TMG 1288 IPRO, 28 dias MSOY 8808 IPRO o que está compatível com os valores encontrados por Cruz (2011) em diferentes cultivares no Oeste da Bahia.

A duração média entre o início de amarelecimento de folhas e vagens (R7.1) até o ponto de maturação de colheita (R9) foi de 31 dias para MSOY 8349, 32 dias para TMG 1288 IPRO, 39 dias MSOY 8808 IPRO dias. Resultados diferentes foram encontrados por Peixoto et al. (2000), Cruz(2007) e Rosa et al. (2018) que verificaram valores médios entre essas fases entre 15 e 20 dias. Nota-se que nos meses finais do experimento (junho e julho) que coincidem com as fases R7.1 e R9, ocorreu elevação das precipitação (Figura 1 e Tabela 1) o que pode ter estendido o período de duração das fases de maturação.

Temperaturas baixas na fase da colheita, associadas a período chuvoso ou de alta umidade, podem provocar atraso na data de colheita, bem como haste verde e retenção foliar, impactando diretamente na produtividade (YARA INTERNATIONAL, 2018). A ocorrência de estresses, durante e após a maturidade fisiológica, como chuvas excessivas, temperaturas elevadas e ataques severos de percevejos podem afetar o rendimento e, principalmente, a qualidade dos grãos (ou sementes). A necessidade de chuvas para o desenvolvimento da soja diminui consideravelmente após a fase de florescimento (FARIAS, 2007).

De modo geral, apesar do alongamento das de maturidade fisiológica todas as três cultivares apresentaram redução na duração do ciclo quando comparadas com as informações de descritores de 110-115 dias para MSOY 8349, 130-140 dias para TMG 1288 IPRO, 115- 120 dias MSOY 8808 IPRO, embora seja compatível ao observado em trabalhos com diferentes cultivares em diversas regiões (PEIXOTO et al., 2000; CRUZ, 2011).

4 – Conclusões

O alongamento na fase de maturação fisiológica pode ser atribuído a ocorrência de elevação das precipitações no final do ciclo. As reduções no ciclo das cultivares ocorreram devido ao encurtamento das fases vegetativas, verificando-se um início floração precoce para cultura da soja.

5 – Agradecimentos

A Pró-reitoria de Extensão, pelos recursos disponibilizados. Ao Programa Tutorial de Educação PET-Licenciaturas.

6 - Bibliografia

CÂMARA, G. M. S. Fenologia é ferramenta auxiliar de técnicas de produção. Revista Visão Agrícola. 2006.

CRUZ, T.V. Crescimento e produtividade de soja em diferentes épocas de semeadura com e sem controle químico da ferrugem asiática no Oeste da Bahia. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Bahia. 2011.

FARIAS J. R. B.; NEPOMUCENO A. L.; NEUMAIER N. Ecofisiologia da Soja. Londrina, PR: EMBRAPA, 2007. ISSN 1516-7860.

PEIXOTO, C. P.; CÂMARA, G. M. S.; MARTINS, M. C.; MARCHIORI L. F. S.; GUERZONI, R. A.; MATTIAZZI P. Épocas de semeadura e densidade de plantas de soja: I. Componentes da produção e rendimento de grãos. Scientia Agricola. 2000.

MANDARINO, J. M. G. Origem e história da soja no Brasil. Disponível em:<https://blogs.canalrural.uol.com.br/embrapasoja/2017/04/05/origem-e-historia-da-soja-no-brasil/>. Acesso em: 03/09/2019.

YARA INTERNATIONAL. Princípios agronômicos da soja. Disponível em: <https://www.yarabrasil.com.br/nutricao-de-plantas/soja/principios-agronomicos-da-soja/>. Acesso em: 22/07/2018.

ROSA, B.A.; CRUZ, T.V; BARRIOS, B.E.B.; SOUZA, A.K.; CARDOSO, G.H.S.; OLIVEIRA, W.S. Estudo Fenológico da Soja na Costa do Descobrimento." *Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação*, 2018: 1-11.

Índice de área foliar de diferentes cultivares de soja na região Extremo Sul da Bahia.

Anderson Sena (IFBA, seenaanderson@gmail.com), Lorena Rocha dos Santos (IFBA, l.s.rocha@hotmail.com), Marcos Vinicius Ferreira Neves (IFBA, marcosviniciusneves11@gmail.com), Arthur Silva de Jesus (IFBA, arthursilvadejesus@hotmail.com), Aretthuzza Caiado Fraga Giacomin (IFBA, aretthuzza.fraga@gmail.com), Danielly Cristiny Rodrigues Mendonça (IFBA, danni.r.m@hotmail.com), Nivandroaldo Machado Gama (IFBA, nmg.machadogama@yahoo.com), Luiz Barbosa Dias Junior (IFBA, luizjunior.0447@gmail.com), Iure Tavares Rezende (IFBA, iuretavares1@gmail.com), Bartolo Elias Barrios Barrios (IFBA-Porto Seguro, barrios@ifba.edu,br), Thyane Viana da Cruz (IFBA-Porto Seguro thyanecruz@ifba.edu.br).

Palavras Chave: *Glycine max*, analise de crescimento, índice fisiológico, área foliar.

1 - Introdução

A cultura de soja [Glycine max (L.) Merri] é uma das principais commodities brasileiras que vem crescendo a cada ano, sendo atualmente o segundo produtor mundial. Produzindo na safra 2017/2018 119,50 milhões de toneladas de grãos de soja, que equivale a 35,49% da produção mundial que corresponde a 336.70 milhões de toneladas (CONAB, 2018).

A soja é utilizada como matéria-prima para a ração animal, dela ainda é extraída subprodutos como por exemplo: a proteína para dieta humana e o óleo que é o maior insumo do biodiesel brasileiro que no ano de 2017 correspondeu a (65%) da produção do país (BALANÇO ENERGETICO NACIONAL, 2018).

Considerando a relevância da tal cultura e sua importância para o Brasil, nasce a necessidade de estudos que venha a compreender o seu desenvolvimento fenológico em relação as condições edafoclimáticas diferenciadas, favorecendo tanto o melhor manejo das produções já existentes como a de novas áreas a serem implantadas.

O objetivo desta pesquisa foi avaliar por meio do índice de área foliar (IAF) e dias após emergência (DAE), o desempenho de três genótipos de soja em uma época de semeadura nas condições ambientais do Extremo da Bahia, no município de Porto Seguro, em 2019.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado no campo Experimental Expedito Parente do Campus IFBA, no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, município de Porto Seguro - BA, situado na latitude de 16°25'59.7" S 39°05'44.1 W. O Clima é tropical, existindo uma pluviosidade significativa ao longo do ano em Porto Seguro.

Os solos são bem desenvolvidos e lixiviados, sendo que os Latossolos Vermelho-Amarelo estão presentes com maior predominância. As correções e adubações para instalação dos experimentos foram realizadas de acordo com a análise química do solo e baseadas na recomendação para a cultura. A semeadura foi realizada em 30 de março de 2019.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com três cultivares (MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR) em quatro repetições. A parcela foi constituída por oito linhas de 5,0 m de comprimento, espaçadas de 0,5 m nas entrelinhas e com densidade de 10 plantas m-¹ linear, com semeaduras manuais em sistema de plantio convencional, tendo uma quantidade total de oito fileiras.

Dos três cultivares que foram utilizados o MSOY 8389 apresenta crescimento determinado; altura média 77 cm/planta; produtividade média 4420,5 kg/há; grau de maturação 8.3; flor de cor roxa. Além disto este genótipo apresenta ampla adaptação geográfica. Seu ciclo costuma durar de 110-115 dias. O cultivar MSOY 8808 IPRO apresenta crescimento determinado; altura média 87 cm/planta; grau de maturação 8.8; flor de cor roxa. O cultivar TMG 1288 RR apresenta crescimento determinado; altura média 45 cm/planta; primeira vagem 14cm/planta; produtividade média 4.127,50 kg/há; grau de maturação 8.8; flor de cor branca. Seu ciclo costuma durar de 131-140 dias.

As análises da matéria seca obtida foram realizadas quinzenalmente, trinta dias após a emergência (DAE) tendo assim resultados mais precisos durante todo o ciclo da cultura, sendo que para obter-se tal matéria foi utilizada uma estufa de ventilação forçada (65ºC) até atingirem massa constante. Para a estabelecer a área foliar foi feita a relação da massa seca de dez discos foliares obtidos com auxílio de um perfurador de área e a massa da matéria seca dos folíolos.

Escolheu-se a função polinomial exponencial, Ln (y) = a + bx1,5 + cx0,5, utilizada por PEIXOTO (1998) BRANDELERO (2002), CRUZ (2011) para ajustar a variação da matéria seca e da área foliar, como base para calcular os diversos índice de área foliar (IAF dm^2 dm^2).

3 - Resultados e Discussão

Os valores médios mensais de temperatura e precipitação pluvial são apresentados na figura 1 e correspondem às condições de clima que os cultivares da soja (MSOY 8389, MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR) enfrentou ao decorrer de seus ciclos.

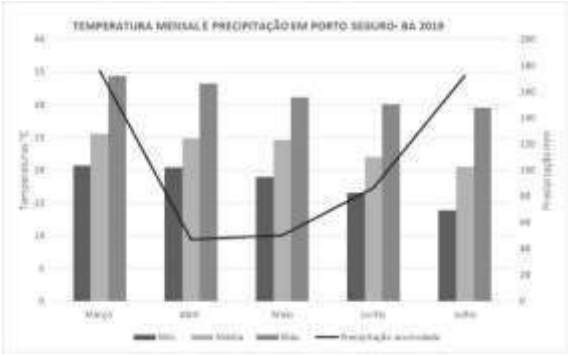


Figura 1. Valores médios mensais de temperatura do ar (°C) e precipitação (mm), durante os meses de março a outubro de 2019, nas condições climáticas de Porto Seguro – BA. Fonte: INMET.

Comparando-se as cultivares apresentadas nas Figura 2, 3 e 4 verifica-se que os genótipos MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR e MSOY 8349 apresentam desempenho semelhante com uma sua curva de tendência parabólica conforma observado por CRUZ (2011) em diferentes cultivares de soja no Oeste da Bahia.



Figura 2. Variação do índice de área foliar (IAF) e dias após emergência (DAE) do cultivar MSOY 8808 IPRO.

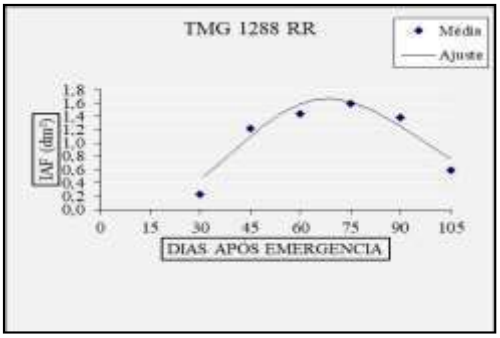


Figura 3. Variação do índice de área foliar (IAF) e dias após emergência (DAE) do cultivar MSOY 8349.

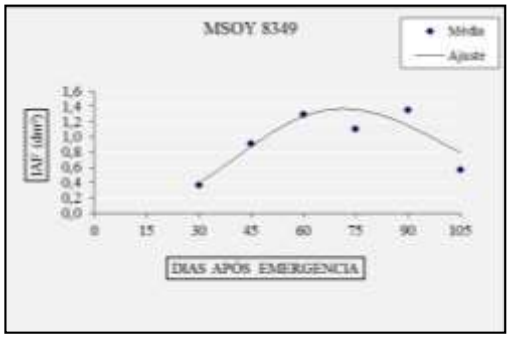


Figura 4. Variação do índice de área foliar (IAF) e dias após emergência (DAE) do cultivar MSOY 8349.

Observa-se na Figuras 2, 3 e 4 que os valores máximos da IAF ocorreram entre aos 90 DAE para os cultivares MSOY 8808 IPRO e MSOY 8349, o que difere com o observado por CRUZ (2011) e MACHADO (2007) que encontraram os maiores valores de IAF entre 60 e 75 DAE em diferentes cultivares de soja

O cultivar MSOY 8808 IPRO apresenta uma evolução da IAF com máxima observada os 60 DAE. Corroborando com maioria dos trabalhos de IAF observados para a cultura da soja por CRUZ (2011), PEIXOTO (2011) e MACHADO (2007).

Os valores máximos apresentados para os três cultivares variaram são 1,5 dm^2 dm^2 a 1,6 dm^2 dm^2. Esses valores estão bem abaixo dos encontrados por CRUZ (2011) nas épocas de semeaduras consideradas adequadas, sendo observadas valores máximos de IAF acima de entre 4 e 9 dm^2 dm^2.

4 – Conclusões

Considerando que o IAF representa a área foliar total por unidade de área do terreno. Funciona como indicador da superfície disponível para interceptação e absorção de luz. Pode-se apontar o baixo desempenho das cultivares avaliadas MSOY 8808 IPRO, TMG 1288 RR e MSOY 8349 na capacidade ou a velocidade com que as partes aéreas do vegetal (área foliar) ocupam a área de solo, nas condições edafoclimáticas do Extremo Sul da Bahia.

5 – Agradecimentos

À Pró-reitoria de Extensão, pelos recurso disponibilizado.
Ao Programa Tutorial de Educação PET- Licenciaturas, pelas bolsas concedidas.

6 - Bibliografia

BRANDELERO E.; PEIXOTO, C. P.; M SANTOS, J. M. B.; MORAES, J.C. C, PEIXOTO, M. F. S. P. SILVA V. Índices fisiológicos e rendimento de cultivares de soja no Recôncavo Baiano. 2.ed. Bahia: Magistra, 2002. vol.14, p77-88.

COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. Perspectiva para a Agropecuária. Brasília: 2018.

CRUZ, T.V. *et al.* Índices fisiológicos de cultivares de soja em diferentes épocas de semeadura no Oeste da Bahia. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7, n.13. p. 663-679. 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Balanço Hídrico Sequencial. Porto Seguro - BA. Brasília: 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional (Ano base 2017). Brasília: 2018.

MACHADO, G.S. Características agronômicas e produtivas de soja hortaliça em duas épocas de semeadura no Recôncavo sul baiano. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Bahia. 2010.

PEIXOTO, C. P. Análise de crescimento e rendimento de três cultivares de soja (Glicyne max (L) Merrill) em três épocas de semeadura e três densidades de plantas. São Paulo, 1998. 151p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Escolar Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Universidade de São Paulo, Piracicaba.

PEIXOTO, C. P.; CRUZ, T. V. da; PEIXOTO, M. de F. da S. P. Análise quantitativa do crescimento de plantas: Conceitos e Prática. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7, n.13. p. 51-76. 2011.

Otimização Multivariada da Produção de Biodiesel por Rota Etílica

Robson Sandes dos Santos (IFBA, robsonsandes@ifba.edu.br), Everton Mateus dos Santos Cerqueira (IFBA, evertoncerqueira.tesla@gmail.com), Marcus Luciano Souza de Ferreira Bandeira (IFBA, marcusbandeira@ifba.edu.br), Bartolo Elias Barrios Barrios. (IFBA-Porto Seguro barrios@ifba.edu,br), Thyane Viana Cruz (thyvc@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *Combustíveis fósseis, planta piloto, FTIR, planejamento multifatorial.*

1 - Introdução

Desde o século passado, os combustíveis fósseis que são derivados do petróleo têm sido considerados como fonte principal de energia mundial. Em virtude da obtenção de energia por meio de recursos renováveis o biodiesel torna-se uma alternativa promissora. O processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação onde os triglicerídeos presentes no óleo são transformados em moléculas menores de ésteres de ácido graxo (biodiesel) a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e um catalisador por via ácida ou básica.

O presente trabalho teve como principio otimizar o processo de produção de biodiesel com catálise alcalina em escala de bancada por rota etílica, utilizando álcool 95%, com tratamento estatístico multifatorial, para posterior produção em escala semi-industrial, usando a planta de biodiesel do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia – IFBA, campus Porto Seguro, Bahia.

2 - Material e Métodos

Equacionou-se potenciais variáveis que interferem no processo, em escala de bancada, da produção de biodiesel por rota etílica. O trabalho foi realizado por sondagem na literatura científica, com o escopo de acumular dados teóricos sobre as potencias variáveis físico-química interferentes no processo de produção de biodiesel. Após a coleta e identificação das variáveis, utilizou-se o método experimental para fundamentar os dados teóricos para com isso, por meio de tratamento estatístico multivariado, culminar em uma equação modelada do processo. Os procedimentos experimentais foram realizados no laboratório de biodiesel do IFBA, campus Porto Seguro, utilizando para tal a mini usina (Biominas®) de produção de biodiesel por via rota metílica e etílica, porém, foi utilizado apenas a rota etílica. A produção de biodiesel na mini usina ocorre por meio de batelada, onde o óleo, o álcool e o catalisador coexistem no mesmo reator. Também, sendo possível após a separação do álcool do éster (biodiesel) parar o processamento do mesmo. A cada batelada, retirou-se uma alíquota para determinar o rendimento obtido de biodiesel. Posteriormente, foram realizadas outras bateladas por um número de 2^n vezes (sendo n o número de variáveis), para com isso, por meio de ferramentas estatísticas multivariadas, elaborar uma curva cujos dados são referentes a cada variável que interfere no processamento do biodiesel na mini usina. Por meio desta curva chegou-se à identificação do grau de importância, ou a insignificância das variáveis observadas, culminando na equação modelada para a otimização do processo de obtenção do biodiesel por rota etílica.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados culminaram, por meio do planejamento fatorial multivariado com três fatores com dois níveis de resposta, e o ponto central (Tabela 1).

Tabela 1. Planejamento e respostas obtidas de Ponto de Fluidez, Ponte de Névoa e Índice de Refração.

Exp. / Variável	Tempo de Reação	Óleo/Álcool	Catalisador	Resposta	Índice de Refração	Ponto de Fluidez°C	Ponto de Névoa°C
1	+	+	+	72,70	1,4570	- 3,0	- 1,0
2	-	-	-	67,49	1,4650	- 5,0	0,0
3	0	0	0	61,79	1,4655	- 3,0	5,0
4	+	-	-	45,28	1,4655	- 4,0	8,0
5	+	+	-	70,28	1,4625	- 3,0	4,0
6	-	-	+	45,12	1,4640	- 4,0	3,0
7	-	+	+	62,95	1,4625	- 4,0	0,0
8	-	+	-	78,49	1,4675	- 5,0	- 2,0

Encontrou-se os valores dos rendimentos como resposta, obtidos em escala de bancada (Tabela 1), relativo aos nove experimentos (duplicando o valor médio de resposta zero). Cada um dos nove biodieseis foram caracterizados, realizando-se o ponto de fluidez e névoa em graus Celsius e o índice de refração.

Os valores do índice de refração encontrados em laboratório que compõe a Tabela 1 estão em conformidade com o intervalo de valores [1,420 – 1,470] preditos na literatura para o biodiesel (ENCINAR et al., 2007; ENCARNAÇÃO, 2008; SILVA, 2011; TAKETA et al., 2013).

O modelo obtido do processo de transesterificação do biodiesel por rota etílica foi bem ajustado conforme Figura 1.

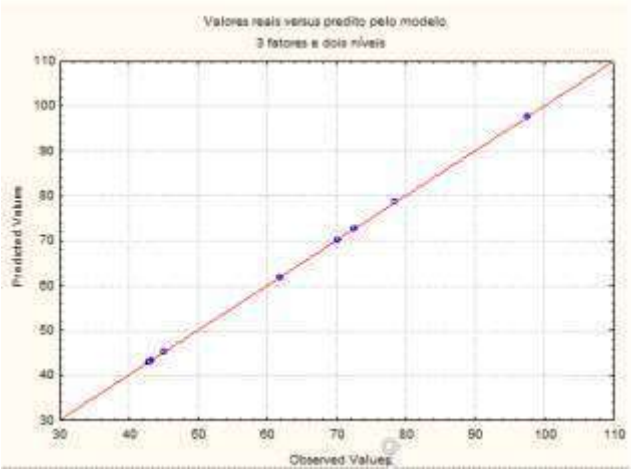


Figura 1. Gráfico de valores observados X valores preditos no modelo.

Construiu-se uma equação matemática do processo de transesterificação por rota etílica. A figura 2 apresenta os valores das variáveis otimizadas (razão álcool/óleo, catalisador e tempo de reação) relacionadas aos parâmetros estatísticos efeito interferentes no processo, erro relativo à medição.

Factor	Effect Estimates; Var.:RENDIMENTO; R-sqr=,99893; 3 factors at two levels; MS Residual=2,865245 DV: RENDIMENTO			
	Effect	Std.Err.	t(1)	p
Mean/Interc.	60,2760	0,757000	79,6248	0,007995
(1)RAZÃO ETANOL/ÓLEO	12,0365	1,649843	7,2955	0,086721
(2)TEMPO, MINUT	-11,8515	1,649843	-7,1834	0,088058
(3)CATALISADOR, %	-24,5965	1,649843	-14,9084	0,042638
1 by 2	22,6215	1,649843	13,7113	0,046348
1 by 3	8,0365	1,649843	4,8711	0,128903
2 by 3	19,3585	1,649843	11,7335	0,054126

Figura 2. Variáveis otimizadas.

Para o planejamento fatorial multivariado, cujos fatores são tempo de reação, catalisador e razão álcool/óleo com dois níveis de resposta (Figura 3). Os fatores em pares ordenados (variável dependente) variam no plano, composto pela abscissa e a ordenada, em detrimento da constância do terceiro fator. A resposta funcional, respectiva à variação dos pares ordenados, encontra-se no eixo da cota perpendicular ao plano, onde está a variável dependente, o rendimento.

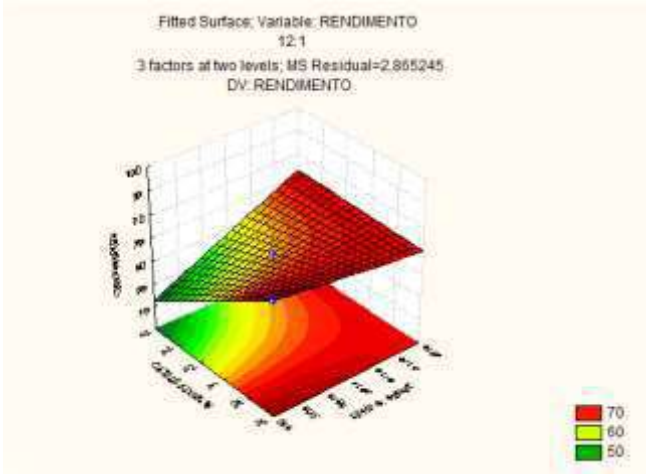


Figura 3. Relação álcool/óleo em 12:1. As variáveis no plano são catalisador e tempo de reação em função do rendimento, eixo vertical.

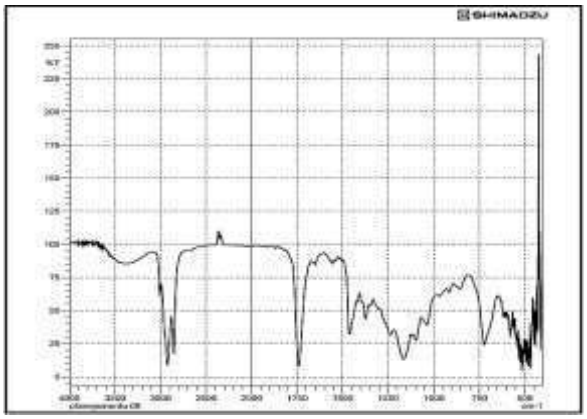


Figura 4. Espectro de Infravermelho do biodiesel por rota etílica referente a razão óleo/álcool otimizada de 8:1.

Quanto a caracterização utilizando a técnica de espectroscopia FTIR, a figura 4, contém estiramentos do planejamento onde o valor de onda 1750 cm^{-1}, é recorrente em funções orgânicas do tipo éster. Esta banda forte indica a presença do grupo carbonila (C=O) de ésteres alifáticos simples.

4 – Conclusões

A otimização utilizando o planejamento fatorial multivariado com dois níveis de resposta e três fatores mostrou-se promissor e os resultados obtidos por este método concordam com a literatura;

No decorrer do estudo experimental o etanol hidratado exibiu eficiência ao realizar a transesterificação em tempo de reação mais longo que o prescrito para a rota metílica. Observações experimentais indicaram que a temperatura para a rota etílica no intervalo de 30-80ºC não interfere no rendimento do processo de transesterificação;

O rendimento encontrado para transesterificação por rota etílica rivaliza com grande aproximação ao obtido por meio da rota metílica.

Estas observações experimentais guardam uma relação direta com os valores teóricos preditos pelo planejamento fatorial, como pode ser visto na curva valores preditos e observados. A recuperação do excesso de etanol mostrou-se de grande importância, pois facilita expressivamente a separação de fases entre o biodiesel e a glicerina.

A hidratação de 5% do álcool não contribuiu para diminuir o rendimento da reação de transesterificação, todavia a mesma favoreceu para produção de uma glicerina mais hidratada em comparação a obtida por rota metílica. O rendimento encontrado para transesterificação por rota etílica rivaliza com grande aproximação ao obtido por meio da rota metílica.

5 – Agradecimentos

Á FAPESB e ao IFBA.

6 - Bibliografia

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2008**, 164f.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, **2007**, 88, (5), 513-522.

SILVA, T. A. R. Biodiesel de óleo residual: produção através da transterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, **2011,** 152f.

TAKETA, T. B.; FERREIRA, M. Z.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, C. N. Influência da temperatura, razão molar (óleo de soja/etanol) e tipo de óleo de soja na reação de transesterificação. *Revista Tecnológica*, **2013**, 22, (1), 75-82.

Inoculação com *Azospirillum brasilense* na germinação e vigor de sementes de soja

José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Milane Sales Lobato (UFPI-CPCE, milane.lobato@gmail.com), Renan Henrique Beserra de Sousa (UFPI-CPCE/PPGCA, renanbiologiabomjesus@gmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (darcj234@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *Glycine max L., inoculante, microrganismos, qualidade de sementes.*

1 - Introdução

A soja (*Glycine max* (L.) Merril) ocupa um lugar entre as comódites mundiais. No Brasil a sua produção nacional chegou a 119,282 milhões de toneladas na safra 2017/18 responsável por cerca de 30% da produção mundial (CONAB, 2019).

É uma importante leguminosa rica em óleo e proteína utilizada como fonte de matéria prima para a obtenção de biodiesel (KOBERG et al., 2011), representando um dos principais itens de exportação do agronegócio brasileiro.

Atualmente a cultura da soja vem sendo expandida cada vez mais, graças aos avanços de técnicas e pesquisas que visem a expansão desta cultura. Dentre as principais técnicas pode-se citar a utilização de bactérias promotoras de crescimento, como o *Azospirillum brasilense*. Esse grupo de bactérias tem a capacidade de promover o crescimento das plantas através de vários processos biológicos como a produção de fito-hormônios. Foi verificado por Tien et al. (1979) que o *A. Brasilense* promove o crescimento das raízes pela liberação de ácido indolacético (AIA), citocininas e Giberelinas, melhorando a absorção de água e minerais pelas raízes, assim como, também, aumenta a tolerância ao estresse hídrico e salinidade, resultando em plantas mais vigorosas e produtivas.

A germinação e os estágios iniciais do crescimento das plântulas são cruciais para determinar o sucesso do estabelecimento. Portanto faz-se necessário a obtenção se sementes de alta qualidade fisiológica, afim de se obter o máximo de produção.

Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi avaliar o desenvolvimento inicial de sementes de soja inoculadas com *Azospirillum brasilense*.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no laboratório de fitotecnia da Universidade Federal do Piauí – Campus Professora Cinobelina Elvas localizado no município de Bom Jesus-PI, Brasil.

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 2 x 5 (Duas cultivares de soja e cinco doses do inoculante a base de *Azospirillum brasilense*). As cultivares utilizadas foram a M8808 IPRO e a FTR 4280 IPRO. E as doses do inoculante foram 0, 100, 200, 300 e 400 ml para cada 50 kg de sementes.

Foram realizados os seguintes testes a fim de avaliar a qualidade das sementes:

Teste de germinação – Foi realizado com quatro repetições de 50 sementes, acondicionadas em rolos de papel germitest umedecidos com quantidade de água equivalente a 2,5 vezes a sua massa e mantidas a uma temperatura de 25 ºC. As contagens foram realizadas no quinto e oitavo dia após a semeadura (BRASIL, 2009), e os resultados expressos em porcentagem.

Comprimento de radícula de plântulas – Ao final do teste de germinação, foi selecionadas dez plântulas normais aleatoriamente de cada repetição e posteriormente foram mensuradas o seu comprimento de parte aérea e raiz, com auxílio de uma régua. Os resultados foram expressos em centímetros (cm) por plântula.

Massa seca de plântulas – após a determinação do comprimento de plântulas, 10 (dez) plântulas normais de cada repetição foram retiradas do substrato e, por conseguinte, colocadas em sacos de papel para secar na estufa à 65 ºC até a secagem total do material. Posteriormente foi determinado o seu peso em gramas (g).

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e, quando houve diferença significativa entre os fatores, eles foram comparados através do teste de Tukey ($P \leq 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas usando o programa SISVAR (FERREIRA, 2011).

3 - Resultados e Discussão

Nota-se na tabela 1 a porcentagem de germinação de cultivares de soja em função das doses de *Azospirillum brasilense*. Foi possível observar que, houve somente efeito significativo entre as doses para a cultivar M8808 IPRO, sendo que, quando as sementes não foram inoculadas apresentaram uma média inferior em relação às demais doses.

Tabela 1: Porcentagem de germinação de cultivares de soja em função das doses de *Azospirillum brasilense*.

	Cultivares	
Doses (ml)	M8808 IPRO	FTR 4280 IPRO
0	86,00 Bb	93,00 Aa
100	97,00 Aa	92,00 Ba
200	97,00 Aa	96,00 Aa
300	98,00 Aa	96,00 Aa
400	94,00 Aa	96,00 Aa
CV (%) =	3,84	

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na tabela 2 mostra o comprimento da raiz de plântulas de cultivares de soja em relação às diferentes doses

de *Azospirillum brasilense*. Foi possível observar que, para a cultivar FTR 4280 IPRO não houve diferença significativa entre as doses, e para a cultivar M8808 IPRO o melhor desenvolvimento das raízes se deu na dose de 200 ml.

Tabela 2: Efeito das diferentes doses de *Azospirillum brasilense* no comprimento da radícula de plântulas de cultivares de soja.

	Cultivares	
Doses (ml)	M8808 IPRO	FTR 4280 IPRO
0	10,32 Aabc	11,12 Aa
100	9,54 Bbc	13,36 Aa
200	12,42 Aa	12,69 Aa
300	11,77 Aab	12,24 Aa
400	8,80 Bc	11,94 Aa
CV (%) =	9,85	

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na tabela 3, mostra o peso de matéria seca das plântulas de soja. Não houve diferença significativa para a interação entre cultivares e doses, havendo assim, efeito significativo apenas para os fatores isolados. E Observou-se que, a cultivar FTR 4280 IPRO expressou um maior peso de massa seca em relação à cultivar M8808 IPRO. E no que diz respeito às doses, a de 300 ml apresentou uma melhor média em relação às demais.

Tabela 3: Peso de matéria seca de plântulas de cultivares de soja

Cultivares	
M8808 IPRO	FTR 4280 IPRO
1,44 B	1,82 A
Doses	
0	1,64AB
100	1,64 AB
200	1,58 B
300	1,69 A
400	1,63 AB
CV (%) = 3,83	

*Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Essa divergência de respostas, principalmente em relação às cultivares estudadas, pode estar relacionada à interação entre a bactéria com o genótipo da cultivar adotada ou mesmo com a linhagem selecionada para inoculação (Fibach-Paldi et al., 2012; Hungria, 2011), fato observado para as variáveis porcentagem de germinação e comprimento da radícula.

Em associação com as sementes da cultivar M8808 IPRO, essas bactérias provavelmente estimularam a produção de alguns fito-hormônios melhorando a qualidade das sementes dessa cultivar.

Segundo Tien et al. (1979) o *A. Brasilense* proporciona o crescimento das raízes pela liberação de ácido indolacético (AIA), citocininas e giberelinas.

Segundo Taiz et al. (2017), a giberelina atua na regulação hormonal das enzimas responsáveis pela degradação das reservas nutricionais que, por conseguinte, são utilizadas na germinação das sementes, e baixas concentrações de auxinas atuam no crescimento das raízes. Ainda segundo este autor o ácido indolacético atua na divisão celular, portanto o maior acumulo de matéria seca, pode ter ocorrido devido às quantidades satisfatórias de ácido indolacético, no que diz respeito à cultivar FTR 4280 IPRO.

4 – Conclusões

A inoculação de sementes de soja da cultivar M8808 IPRO com *Azospirillum brasilense* aumenta a porcentagem de germinação, e também favorece o aumento do comprimento da raiz na dose de 200 ml. Também favorece para que haja maior peso de matéria seca para a cultivar 4280 IPRO.

5 – Agradecimentos

À Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa. E aos membros do grupo de estudos em Grandes Culturas e Tecnologia de Sementes pela colaboração.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para a análise de sementes*. Brasília, DF, **2009**. 399 p.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, **2019**, 06, 01-50.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. *Ciência Agrotécnica* **2011**, 35, 1039-1042.

FIBACH-PALDI, S.; BURDMAN, S.; OKON, Y. Key physiological properties contributing to rhizosphere adaptation and plant growth promotion abilities of *Azospirillum brasilense*. *FEMS Microbiology Letters* **2012**, 326, 99-108.

KOBERG, M., ABU-MUCH, R., GEDANKEN, A. Optimization of bio-diesel production from soybean and wastes of cooked oil: combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 1073–1078.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination: aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigour. *Crop Science* **1962**, 02, 176-177.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Fisiologia e desenvolvimento vegetal*. Porto Alegre: Artmed, **2017**. 858 p.

TIEN, T.M.; GASKINS, M.H.; HUBBELL, D.H. Plant growth substances produced by *Azospirillum brasilense* and their effect on the growth of pearl millet (*Pennisetum americanum* L.). *Applied and Environmental Microbiology* **1979**, 37, 1016-1024.

Germinação e vigor de sementes de soja inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*

José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Milane Sales Lobato (UFPI-CPCE, milane.lobato@gmail.com), Renan Henrique Beserra de Sousa (UFPI-CPCE/PPGCA, renanbiologiabomjesus@gmail.com), Alcione de Miranda Brito (UFPI-CPCE, agroalcione@gmail.com) Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *Glycine max L., microorganismos, qualidade de sementes*

1 - Introdução

A soja é uma importante leguminosa que vem sendo cultivada e expandida em todo o mundo. No Brasil a sua produção nacional chegou a 119,282 milhões de toneladas na safra 2017/18 representando cerca de 30% da produção mundial (CONAB, 2019).

Em sua composição possui uma grande quantidade de óleo em seus grãos e devido a esse fato esta cultura é uma importante fonte de matéria prima para a obtenção do biodiesel (MELO et al., 2016). E a tendência é que o diesel de petróleo seja substituído pelo biodiesel (ROMÁN et al., 2018).

Existem várias técnicas que visem aumentar a produção e a produtividade desta cultura. Dentre elas se destacam a utilização de bactérias promotoras de crescimento que estudos mostram que essas bactérias possuem a capacidade de promover vários processos biológicos favoráveis às plantas. Dentre as que se destacam tem-se as da espécie *Bradyrhizobium japonicum*.

A inoculação da soja com bactérias deste gênero, é um dos fatores determinantes para se conseguir altos rendimentos por causa da fixação biológica de nitrogênio (FBN), que é uma fonte sustentável do nutriente (FIPKE et al., 2016). Tem possibilitado a redução dos custos de produção na soja, uma vez que os gastos com adubação nitrogenada são muito elevados, com consequente aumento da competitividade dessa *commodity* no mercado internacional (ZILLI et al., 2010).

São quase nulas pesquisas que mostrem a eficiência dessas bactérias no desenvolvimento inicial de sementes de soja, e que merecem mais atenção neste quesito.

Com isso o objetivo do trabalho foi avaliar a germinação e o vigor de sementes de soja inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*.

2 - Material e Métodos

O ensaio foi realizado no laboratório de fitotecnia da Universidade Federal do Piauí – Campus Professora Cinobelina Elvas localizado no município de Bom Jesus-PI, Brasil.

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 2 x 5 (Duas cultivares de soja e cinco doses do inoculante a base de *Bradyrhizobium japonicum*). As cultivares utilizadas foram a M8808 IPRO e a FTR 4280 IPRO. E as doses do inoculante foram 0, 100, 200, 300 e 400 ml para cada 50 kg de sementes.

Foram realizados os seguintes testes para avaliar a qualidade fisiológica das sementes:

Teste de germinação – Foi realizado com quatro repetições de 50 sementes, acondicionadas em rolos de papel germitest umedecidos com quantidade de água equivalente a 2,5 vezes ao peso da sua massa e mantidas a uma temperatura de 25 ºC. As contagens foram realizadas no quinto e oitavo dia após a semeadura (BRASIL, 2009), e os resultados expressos em porcentagem.

Índice de velocidade de germinação: Foi realizado junto ao teste de germinação com contagem diária durante 8 dias, das sementes que emitissem a radícula e que continham mais de 2 mm de comprimento. Posteriormente foi calculado o Índice de velocidade de germinação adotando-se a fórmula proposta por Maguire (1962).

Massa seca de plântulas – Foram selecionadas dez plântulas normais de cada repetição. Posteriormente, foram colocadas em sacos de papel para secar na estufa à 65 ºC até a secagem total do material. Por conseguinte foi determinado o seu peso em gramas (g).

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e, quando houve diferença significativa entre os fatores, eles foram comparados através do teste de Tukey ($P \leq 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas usando o programa SISVAR (FERREIRA, 2011).

3 - Resultados e Discussão

Não houve diferença significativa na interação cultivares e doses para a porcentagem de germinação como mostra na tabela 1.

Tabela 1: Porcentagem de germinação de sementes de cultivares de soja, em função das diferentes doses de *Bradyrhizobium japonicum.*

Doses (ml)	Cultivares	
	M8808 IPRO	FTR 4280 IPRO
0	86,00 Aa	94,00 Aa
100	95,00 Aa	93,00 Aa
200	94,00 Aa	94,00 Aa
300	92,00 Aa	88,00 Aa
400	92,00 Aa	92,00 Aa
CV (%) =	4,65	

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observa-se na tabela 2 o Índice de velocidade de germinação de sementes de cultivares de soja inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*. Foi possível observar que, para a cultivar FTR 4280 IPRO houve um maior IVG quando as sementes foram inoculadas na dose de 400 ml. Já para a cultivar M8808 IPRO na dose 0, ou seja, quando as sementes não foram inoculadas, observou-se um melhor IVG. E não houve diferença significativa entre as demais doses para esta mesma cultivar.

Segundo Fibach-paldi et al. (2012) e Hungria (2011) essa contraposição de resultados entre as cultivares, pode estar associada à interação entre a bactéria com o genótipo da cultivar adotada.

Tabela 2: Índice de velocidade de germinação de cultivares de soja inoculadas com diferentes doses de *Bradyrhizobium japonicum*.

	Cultivares	
Doses (ml)	M8808 IPRO	FTR 4280 IPRO
0	26,74 Aa	24,33 Bab
100	25,10 Ab	24,81 Aab
200	24,91 Ab	23,83 Bb
300	24,60 Ab	23,83 Bb
400	25,08 Ab	25,14 Aa
CV (%) =	2,08	

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na tabela 3 mostra o peso de matéria seca das plântulas. E foi possível observar que para a cultivar M8808 IPRO houve um maior acúmulo de matéria seca quando as sementes foram inoculadas, independentemente da dose utilizada. Já para a cultivar FTR 4280 IPRO, não houve diferença significativa entre as doses em relação à dose 0.

Tabela 3: Peso de matéria seca de plântulas de cultivares de soja, inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*.

	Cultivares	
Doses (ml)	M8808 IPRO	FTR 4280 IPRO
0	1,47 Bb	3,33 Aa
100	2,55 Ba	3,23 Aa
200	2,63 Ba	3,44 Aa
300	2,49 Ba	3,30 Aa
400	2,48 Ba	3,29 Aa
CV (%) =	5,18	

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Segundo Boddey e Hungria (1997), as cepas de *Bradyrhizobium japonicum* são capazes de produzir ácido indolacético. E que de acordo com Taiz e Zeiger

(2017) vão atuar na divisão celular. Portanto o aumento do Índice de velocidade de germinação na cultivar FTR 4280 IPRO e o maior acúmulo de matéria seca na cultivar M8808 IPRO pode ter ocorrido devido às quantidades ideais de ácido indolacético produzido pelas bactérias da espécie *Bradyrhizobium japonicum.*

4 – Conclusões

A inoculação com *Bradyrhizobium japonicum* na dose de 400 ml torna-se mais eficiente aumentando o índice de velocidade de germinação para a cultivar FTR 4280 IPRO. E favorece para que haja um maior peso de matéria seca para a cultivar M8808 IPRO.

5 – Agradecimentos

À Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas pelo apoio na execução da pesquisa. E aos membros do Grupo de Estudos em Grandes Culturas e Tecnologia de Sementes.

6 - Bibliografia

BODDEY, L. H; HUNGRIA, M. Phenotypic grouping of Brazillian *Bradyrhizobium* strains which nodulate soybean. *Biology and Fertility of Soils* **1997**, 25, 407-415.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para a análise de sementes*. Brasília, DF, **2009**. 399 p.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, **2019**, 06, 01-50.

FIPKE, G. M; CONCEIÇÃO, G. M; GRANDO, L. F. T; LUDWIG, R. L; NUNES, U. R; MARTIN, T. N. Co-inoculation with diazotrophic bactéria in soybeans associated to urea topdressing. *Ciência e Agrotecnologia* **2016**, 40, 522-533.

MELO, M. A. R.; SILVA, E. V.; VASCONCELOS, G. C.; VASCONCELOS, E. H. S.; SOUSA, A. G. Qualidade de biodiesel de soja, mamona e blendas durante armazenamento. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sunstentável* **2016**, 11, 143-148.

ROMÁN, A. S.; BARRIENTOS, M. S.; NOCERAS, M.; MÉNDEZ C. M.; ARES, A. E. Resistance to corrosion of Al-Cu alloy in biodiesel. *Revista Matéria* **2018**, 23.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Fisiologia e desenvolvimento vegetal*. Porto Alegre: Artmed, **2017**. 858 p.

Teste de envelhecimento acelerado em sementes de crambe

José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br), Marcella Nunes de Freitas (UFU, cella_nunes@hotmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com).

Palavras Chave: *Crambe abyssinica, vigor, qualidade fisiológica.*

1 - Introdução

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma espécie membro da família brassicáceae, tolerante a seca e ao frio (CARDOSO et al., 2012). Além desses atributos, outros fatores como sua rusticidade, ciclo curto (PAULOSE et al., 2010), baixo custo de produção (JASPER et al., 2010) e seu teor de óleo superior a 40%, contribuem para tornar o crambe uma opção de cultura no inverno nas condições climáticas de algumas regiões brasileiras (Sudeste, Sul e Centro Oeste).

Pesquisas relacionadas a cultura do crambe ainda apesar de recentes, ainda são escassas e inconclusivas, principalmente sobre o controle de qualidade de suas sementes que pode ser avaliado pelos testes de vigor. Dentre os testes de vigor disponíveis, o teste de envelhecimento acelerado. Na metodologia tradicional do teste de envelhecimento acelerado é recomendado o uso de água na mini câmara de envelhecimento, sendo o tempo de exposição e a temperatura variável conforme a espécie (JIANHUA; MCDONALD, 1996). Em sementes de crambe Toledo et al. (2011) avaliando a qualidade fisiológica pelo teste de envelhecimento acelerado com água, variando a temperatura de 38 a 41°C durante 24 a 72 horas verificaram que a metodologia não foi eficiente para distinguir os lotes quanto à qualidade fisiológica.

Embora existam pesquisas visando à adequação da metodologia dos testes de envelhecimento acelerado em sementes de crambe, até o momento, os resultados são divergentes. Neste sentido, a pesquisa foi conduzida com o objetivo de adequar a metodologia do teste de envelhecimento acelerado, variando o tempo de exposição das sementes, da detecção da qualidade fisiológica.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório Central de Análise de Sementes da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se sete lotes de sementes de crambe da cultivar FMS Brilhante.

Foi determinado o teor de água pelo método da estufa a 105°C durante 24 horas com quatro repetições de 4,5g (BRASIL, 2009). O teste de germinação foi realizado conforme Brasil (2009) utilizando substrato areia umedecido com nitrato de potássio (KNO_3) a 0,2% na quantidade de 60% da capacidade de retenção. Quatro subamostras de 50 sementes foram semeadas em caixas plásticas tipo gerbox entre areia lavada e esterelizada. As avaliações ocorreram aos 7 dias após a semeadura, e os resultados foram expressos em média das porcentagens de plântulas normais (BRASIL, 2009). Ao quarto dia do teste de germinação foi realizada a contagem de plântulas normais, expressas em porcentagem como índice de primeira contagem de germinação.

Foi conduzido o teste de emergência de plântulas, realizando a semeadura em caixas plásticas com substrato terra:areia na proporção 1:2 e capacidade de campo de 60% mantidas em câmara de crescimento vegetal a 25°C e fotoperíodo de 12 horas. Foram utilizadas 4 repetições de 50 sementes por tratamento e os resultados expressos em porcentagem de plântulas normais ao 14º dia. Paralelamente ao teste de emergência foi realizado o índice de velocidade de emergência, computando-se diariamente o número de plântulas emergidas, calculado pela fórmula proposta por Maguire (1962).

Na metodologia do teste de envelhecimento as sementes foram distribuídas em camada única sobre bandeja de tela acoplada a caixa plástica tipo gerbox, contendo no fundo 40 mL de água destilada, em seguida as caixas foram fechadas e embaladas em sacos plásticos com 0,05 mm de espessura e mantidas a 41°C em câmara tipo B.O.D. durante 24, 48 e 72 horas. Após o período de exposição foi determinado o teor de água das sementes e o vigor das mesmas, utilizando-se o mesmo procedimento do teste de germinação, com a contagem realizada no quarto dia.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições e fatorial 6 x 3, correspondendo a 6 lotes e 3 períodos de exposição, respectivamente. Os dados obtidos foram submetidos ao teste de normalidade e homogeneidade. Em seguida procedeu-se à análise de variância pelo teste F e as médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

3 - Resultados e Discussão

O teor de água das sementes de crambe estava em torno de 8% (Tabela 1), umidade característica de espécies oleaginosas (BURREL et al., 1980).

Tabela 1. Valores médios de Teor de água (T.O.), Germinação (G), Primeira contagem de germinação (PC), Emergência de plântulas (EM) e Índice de Velocidade de Emergência (IVE)

Lotes	T.O	G	PC	EM	IVE
	---------- % ----------				
1	8,4 a	81 c	33 b	71 a	9,3 a
2	8,5 a	84 c	57 a	67 a	9,1 a
3	8,9 a	76 d	36 b	68 a	8,0 b
4	8,5 a	06 e	26 c	56 b	7,3 b
5	8,5 a	88 b	55 a	69 a	8,2 b
6	8,7 a	94 a	36 b	73 a	9,7 a
CV (%)	8,52	4,51	13,27	4,25	7,34

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferenciam estatisticamente entre si no nível de 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

Pelo teste de germinação, é possível separar os lotes em cinco níveis quanto a qualidade fisiológica. O lote 6 foi o de qualidade superior, enquanto o lote 4 foi o de menor qualidade e o único lote fora do padrão de comercialização (Tabela 1), por estar com porcentagem de germinação inferior a 75% (BRASIL, 1968).

O lote 6, apesar de ter o melhor desempenho germinativo, não foi o mais vigoroso, pela avaliação da primeira contagem, sendo considerado de vigor intermediário, enquanto que o menor desempenho foi atribuído novamente ao lote 4. Assim como emergência e índice de velocidade de emergência.

Quando as sementes foram submetidas a metodologia do envelhecimento tradicional (com água), o ganho de água aumentou conforme o seu período de exposição; o ganho de água das sementes em cada período, particular para cada lote em relação à umidade inicial (Tabela 2).

Tabela 2. Teor de água em lotes de sementes de crambe (%) após o envelhecimento acelerado, após três períodos de exposição, à temperatura de 41°C.

	Teor de água (%)			
Lotes	0 h	24 h	48 h	72 h
1	8,4 aB	32,8 aA	32,3 cA	35,5 bA
2	8,5 aB	33,3 aA	32,5 cA	35,5 bA
3	8,9 aB	33,7 aA	32,5 cA	36,5 aA
4	8,5 aB	28,8 bA	26,6 dA	33,2 dA
5	8,5 aB	30,6 bA	33,4 bA	34,7 cA
6	8,7 aC	29,4 bB	24,7 eB	38,2 bA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferenciam estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Scott Knott.

Os resultados da germinação no teste de envelhecimento acelerado nos diferentes períodos de exposição à temperatura de 41°C estão expostos na Tabela 3. Pelas médias obtidas é possível diferenciar os lotes em níveis de vigor para todos os tratamentos do teste de envelhecimento acelerado.

O tratamento com água durante 72 horas foi o que proporcionou uma melhor distinção quanto a qualidade fisiológica entre os lotes de sementes de crambe, possibilitando a distinção em cinco níveis de vigor com destaque para o lote 6, semelhante ao teste de germinação (Tabela 1).

Tabela 3. Germinação após o teste de envelhecimento acelerado tradicional em lotes de sementes de crambe, diferentes períodos de exposição, à temperatura de 41°C.

Lotes	24 h	48 h	72 h
1	51 dA	55 bA	52 bA
2	55 cA	56 bA	10 eB
3	46 dA	50 bA	44 cA
4	75 aA	53 bB	17 dC
5	61 bA	37 cB	57 bA
6	76 aA	63 aB	67 aB

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferenciam estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Scott Knott.

Werner et al. (2013) e Cruz et al. (2013) também mencionam a eficácia da utilização do envelhecimento acelerado tradicional, como teste para determinação do vigor, com a exposição das sementes por 72 horas na mesma espécie. Cruz et al. (2013) ainda recomendam o tempo de 96 horas para a permanência das sementes em câmara de envelhecimento com água.

4 – Conclusões

No teste de envelhecimento acelerado com a exposição das sementes de crambe pelo período de 72 horas, foi eficiente para distinguir os lotes estudados, quanto à qualidade fisiológica.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes pelo suporte.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria 457. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Seção 1, p.19653, 1986.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regras para Análises de Sementes. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2009. 395p.

BURRELL, N.J.; KNIGHT, G.P.; ARMITAGE, D.M.; HILL, S. T. Determination of the time available for drying rapeseed before the appearance of surface moulds. Journal of Stored Products Research, v.16, n.3/4, p.115-118. 1980.

CARDOSO, R.B.; BINOTTI, F.F.da S.; CARDOSO, E.D. Potencial fisiológico de sementes de crambe em função de embalagens e armazenamento. Pesquisa Agropecuária Tropical. v.42, n.3, p. 272-278, 2012.

CRUZ, S.M.; NERY, M.C.; ROCHA, A.S.; VON PINHO, E.V.R.; ANDRADE, P.C.R.; DIAS, D.C.F.S. Vigor tests for evaluation of crambe (Crambe abyssinica Hochst) seed quality. Journal of Seed Science, v. 35, n. 4, p. 485 – 494, 2013.

PAULOSE, B.; KANDASAMY, S.; DHANKHER, O.P. Expression profiling of Crambe abyssinica under arsenate stress identifies genes and gene networks involved in arsenic metabolism and detoxification. BMC Plant Biology, v. 10, n. 108, pp. 1-12, 2010.

JASPER, S.P.; BIAGGIONI, M.A.M.; SILVA, P.R.A. Comparação do custo de produção do crambe (Crambe abyssinica Hochst) com outras culturas oleaginosas em sistema de plantio direto. Revista Energia na Agricultura, v. 25, n. 4, p. 141 – 153, 2010.

JIANHUA, Z.; MC DONALD, M. B. The saturated salt accelerated aging test for small seeds crops. Seed Science and Techology, Zurich, v.25, n.1, p.123-131, 1996.

TOLEDO, M.Z.; TEIXEIRA, R.N.; FERRARI, T.B.; FERREIRA, G.; CAVARIANI, C.; CATANEO, A.C. Physiological quality and enzymatic activity of crambe seeds after the accelerated aging test. Acta Scientiarum. Agronomy. v. 33, n. 4, p. 687-694, 2011.

WERNER, E.T.; LOPES, J.C.; GOMES JÚNIOR, D.; LUBER, J.; AMARAL, J.A.T. Accelerated aging test to evaluate the quality of crambe (Crambe abyssinica Hochst - Brassicaceae) seed physiology. IDESIA, v. 31, n. 1, 2013.

Retardamento da secagem na qualidade fisiológica de sementes de soja

José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br), Marcella Nunes de Freitas (UFU, cella_nunes@hotmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com).

Palavras Chave: *Glycine max L., retardamento da secagem, germinação, vigor.*

1 - Introdução

No mundo, a soja é o quarto grão mais produzido, sendo o Brasil o segundo maior produtor e exportador mundial, atendendo a mais de 95 mercados, tendo como principal compradora a China. No Brasil a sua produção nacional chegou a 119,282 milhões de toneladas na safra 2017/18 representando cerca de 30% da produção mundial (CONAB, 2019).

A cadeia de produção agroindustrial de sementes de soja possui uma coordenação eficaz das atividades envolvidas permitindo o fornecimento de sementes de alta qualidade e com custo mínimo preservando a competitividade das empresas no mercado sementeiro. Em épocas chuvosas é comum que a semente seja colhida com 18% a 19% de umidade, acima do recomendado que é de 12 a 14%. Necessita-se nessas condições que a secagem seja realizada de imediato (FRANÇA NETO et al., 2007). Assim, o tempo de transporte das sementes do campo para a usina de beneficiamento é um dos pontos de suma importância dentro do processo, buscando preservar a qualidade fisiológica.

Contudo, essa rapidez nesse sempre é observada, seja por falta de estrutura ou planejamento e até mesmo congestionamento na usina de beneficiamento. Enquanto isso, as sementes recém colhidas permanecem em caminhões cobertos com lonas sob incidência de sol intenso, o que aumenta a temperatura a valores altos que atrelado a umidade da semente, torna este ambiente inapropriado para armazenagem, mesmo que por poucas horas (RANGEL et al., 2003). Esse tempo de espera da colheita até iniciar o processo de secagem é conhecido como retardamento de secagem (BORBA et al. 1998), que dependo do período e temperatura de exposição bem como a umidade inicial das sementes, pode acarretar em perda do vigor decorrente da deterioração.

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito de diferentes períodos de exposição das sementes de soja após a colheita na qualidade fisiológica.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no laboratório de análise de sementes da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu (FCA/UNESP). As sementes da cultivar BRS 284 foram produzidas no ano agrícola 2013/2014, e colhidas manualmente com umidade inicial de 14%.

Em seguida, as sementes foram mantidas em sacos plásticos em BOD reguladas à 40°C sem luz (simulando um caminhão), durante 6, 12, 24, 36 e 48 horas, para então serem colocadas em secador até atingir a umidade de 9,5%.

Com as sementes na umidade final, foram realizados os seguintes testes para avaliar a qualidade fisiológica das sementes:

Teste de germinação – Foi realizado com quatro repetições de 50 sementes, acondicionadas em rolos de papel germitest umedecidos com quantidade de água equivalente a 2,5 vezes ao peso da sua massa e mantidas a uma temperatura de 25 ºC. As contagens foram realizadas no quinto (*Primeira contagem de germinação*) e oitavo dia após a semeadura (BRASIL, 2009), e os resultados expressos em porcentagem.

Índice de velocidade de germinação: Foi realizado junto ao teste de germinação com contagem diária durante 8 dias, das sementes que emitissem a radícula e que continham mais de 2 mm de comprimento. Posteriormente foi calculado o Índice de velocidade de germinação adotando-se a fórmula proposta por Maguire (1962).

Teste de condutividade elétrica: O método de condutividade elétrica de massa será utilizado, com quatro repetições de 50 sementes puras para cada tratamento. As sementes foram pesadas com precisão de quatro casas decimais e, em seguida, colocadas em copos plásticos (capacidade de 180 mL), contendo 75 mL de água deionizada, por 24 h a 25 °C. Vencido esse período, a condutividade elétrica da solução de embebição será determinada em condutivímetro DIGIMED - DM 31 e os resultados expressos em $\mu S.cm^{-1}.g^{-1}$ (VIEIRA; KRZYZANOWSKI, 1999).

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e, quando houve diferença significativa entre os fatores, eles foram comparados através do teste de Tukey ($P \leq 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas usando o programa SISVAR.

3 - Resultados e Discussão

Não houve diferença significativa na germinação das sementes submetidas aos diferentes períodos de retardamento da secagem (Figura 1).

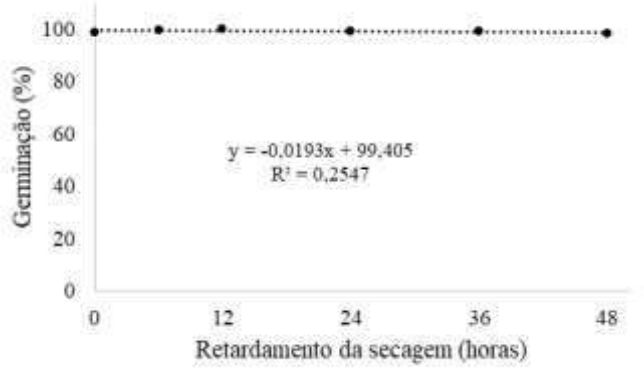


Figura 1. Germinação (%) de sementes de soja expostas a diferentes períodos de retardamento da secagem à 40°C.

O mesmo comportamento foi observado quando foi avaliado o vigor pela teste de primeira contagem de germinação (Figura 2) e o índice de velocidade de germinação (Figura 3).

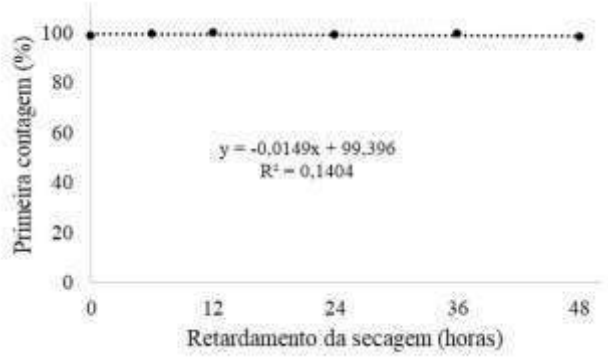


Figura 2. Primeira contagem de germinação (%) de sementes de soja expostas a diferentes períodos de retardamento da secagem à 40°C.

A detecção da perda de vigor de semente por intermédio de testes de vigor pode ser entendida como componente importante na avaliação do potencial fisiológico, contribuindo na solução de problemas da indústria de semente (BERJAK & PAMMANTER, 2000).

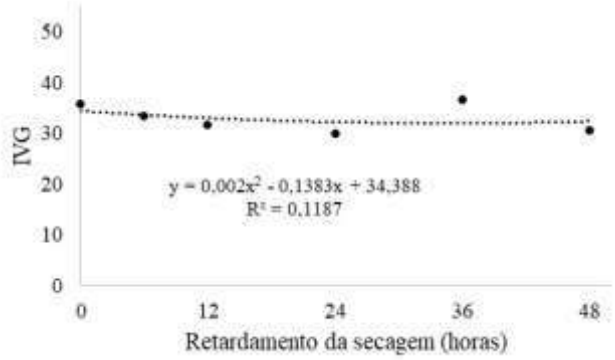


Figura 3. Índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de soja expostas a diferentes períodos de retardamento da secagem à 40°C.

Diferença a nível de vigor foi observada no teste de condutividade elétrica (Figura 4). Percebe-se que a deterioração avança a medida que a semente fica mais tempo exposta na condição de 40°C.

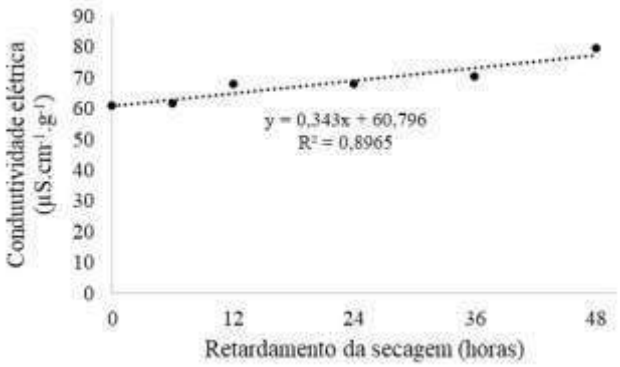


Figura 4. Teste de condutividade elétrica ($\mu S.cm^{-1}.g^{-1}$) de sementes de soja expostas a diferentes períodos de retardamento da secagem à 40°C.

Quanto maior o atraso para realizar a secagem das sementes, maior tende a ser sua deterioração detectada pelo teste de condutividade elétrica da solução, uma vez que a perda da integridade das membranas leva ao aumento da sua permeabilidade e provoca vazamento de solutos celulares (BERJAK; PAMMANTER, 2000). A detecção da perda de vigor de semente por intermédio de testes de vigor pode ser entendida como componente importante na avaliação do potencial fisiológico, contribuindo na solução de problemas da indústria de semente (WILSON & McDONALD, 1986).

4 – Conclusões

Os resultados nos permitem concluir que apesar do maior atraso da secagem não refletir de imediato em redução da germinação, é possível afirmar que já ocorre deterioração mediante o teste de condutividade elétrica.

5 – Agradecimentos

À CAPES pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa.

6 - Bibliografia

BERJAK, P.; PAMMENTER, N. What ultrastructure has told us about recalcitrant seeds. Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, v. 12, p. 22-55, 2000. Edição Especial.

BORBA, C.S. et al. Efeito do retardamento de secagem na qualidade fisiológica de sementes de milho. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 33, n. 1, p. 105 – 108, 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para a análise de sementes*. Brasília, DF, **2009**. 399 p.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, **2019**, 06, 01-50.

FRANÇA NETO, J.B.; KRZYZANOWSKI, F.C.; PÁDUA, G.P.; COSTA, N.P.; HENNING, A.A. Tecnologia da produção de semente de soja de alta qualidade - Série Sementes. EMBRAPA-CNPso, 2007, 22 p. (Circular Técnica 40).

RAGEL, M.A.S.; SILVA, W.M.; NERIS, F. Retardamento de secagem e qualidade estrutural do milho. Ensaio e Ciência, Campo Grande, v. 7, p. 927 – 931, 2003, Edição Especial.

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. (Ed.) Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999. p.4.1–4.26.

WILSON, D.O.; MCDONALD, M.B. The lipid peroxidation model of seed ageing. Seed Science and Technology, v. 14, p. 269-300,1986.

Osmotic adjustment of *Glycine max* plants during water stress acclimation

Renan Henrique Beserra de Sousa (UFPI/CPCE – PPGCA, renanbiologiabomjesus@gmail.com), Larissa Fonseca Neves (UFPI/CPCE, larissafonseca034@gmail.com), José Antonio Freitas Penha (UFPI/CPCE, joseafpenha@outlook.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI/CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Ramilos Rodrigues de Brito (UFPI/CPCE, ramilos@hotmail.com), Beatriz Viana de Castro (UFPI/CPCE, beatrizvianafrp@hotmail.com), Mariana (UFPI/CPCE), Rafael de Souza Miranda (UFPI CPCE, rsmiranda@ufpi.edu.br)

Palavras Chave: *Glycine max, hydrical stress, drought tolerance.*

1 - Introduction

Soybean (*Glycine max*) is an oleaginous crop with elevated potential to biodiesel production. This species widely grown in arid and semiarid areas, exhibiting specific edaphoclimatic demand.

Changes in climatic conditions have been constant throughout the planet, especially high temperatures and low rainfall. Water deficit stress or drought stress, an abiotic stress commonly encountered by plants, is detrimental to plant growth and development, and thus plant productivity, by adversely affecting plant photosynthesis.

Numerous cultivated species are sensitive to low water availability. In general, plants subjected to drought tend to suffer cell dehydration, a condition characterized by primary effects, such as reduced water absorption and reduced soil water potential (Ψw), and secondary effects, including a reduction in cell and leaf expansion, stomatal closure, photosynthetic inhibition, leaf abscission, among others (Kron et al., 2008; Martins, 2008; Rodrigues et al., 2015).

Accumulation inorganic and organic compounds in cytosol and/or vacuole, also named as osmotic adjustment, has been considered an important trait for drought tolerance, because it increases the plant capacity to maintain cell turgor and plant growth. Plants unable to restore osmotic homeostasis invariably suffer more damage under drought than osmotically-adjusted plants (Van Rensburg, 1994; Bianchi et al., 2016).

This study aimed to investigate if organic compounds accumulation reflects in higher water content and drought tolerance in soybean genotypes.

2 - Material and Methods

The experiment was carried in a greenhouse of Federal University of Piauí (UFPI), Bom Jesus city, Piauí state, Brazil, geographical coordinates: 9° 04' south latitude, 44° 21' west longitude, with approximately 277 m of altitude. The climate is warm and semi-humid (Aw) according to the Köppen classification, with a 12 h photoperiod, and maximum and minimum temperatures of 36 and 22 °C, respectively.

Plants were grown in 11 dm^3 plastic pots filled with soil collected in experimental area of UFPI. The experimental was conducted in a completely randomized design, in a 3 × 2 factorial arrangement, consisting of seven soybean genotypes (TMG 1180; M8808 IPRO; BÔNUS IPRO 8579) at two stress levels (control and drought), with four replications.

After sowing, plants were irrigated daily to elevate soil moisture to 60% field capacity (control treatment). Fourteen days after germination, drought stress was imposed by maintain soil moisture at 30% field capacity. Water levels were defined in previous experiments.

Plant material was harvested 21 days after drought imposition. Plant material was firstly weighted to obtain fresh mass and then dried in an oven at 60 ºC until achieve constant weight to obtain dry mass.

Organic compounds were extracted in ethanol solution. The soluble carbohydrate concentrations were measured by the absorbance reading at 490 nm using D-glucose as a standard (Dubois et al. 1956); while amino acid concentrations were estimated at 570 nm with glycine as a standard (Yemm and Cocking 1955).

The data were analyzed by ANOVA, and means were compared by using Student's t test.

3 - Results and Discussion

The present study was carried out to evaluate the role of organic compounds in drought acclimation of soybean genotypes. In general, soluble carbohydrate were increased by water stress, irrespective of cowpea genotype (**Figure 1**); however, in absolute terms, TMG1180 plants displayed soluble carbohydrate contents higher than M8808 and BÔNUS 8579 ones.

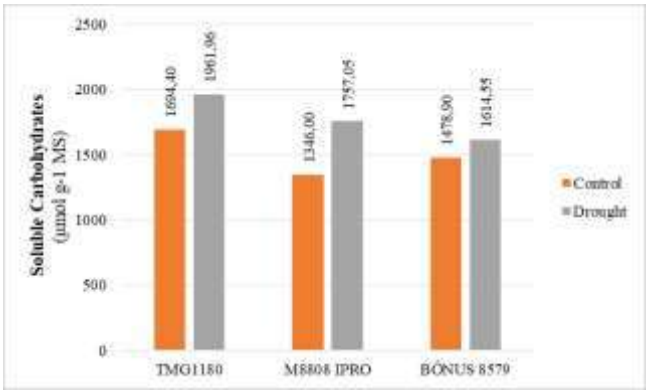


Figure 1. Content of soluble carbohydrates in leaves of soybean genotypes after 21 days of imposition to drought treatments.

On the other hand, the content of free amino acids was increased by water stress only in TMG1180 and BÔNUS 8579 genotypes, whereas it remained unaltered in M8808 plants (**Figure 2**). In presence of drought, a higher accumulation amino acids was registered in water-stressed TMG1180 genotype.

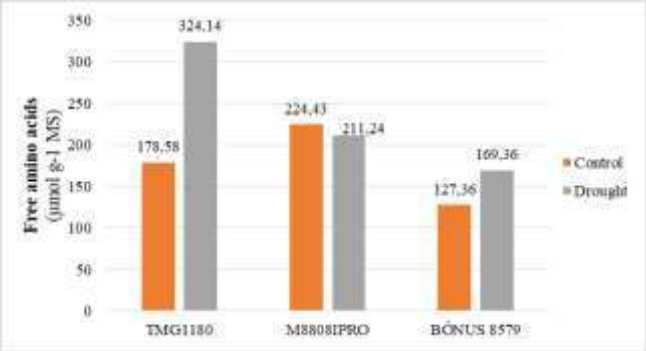


Figure 2. Content of free amino acids in leaves of soybean genotypes after 21 days of imposition to drought treatments.

Surprisingly, the modulation of compatible solutes was not closely related to relative water content (RWC) regulation (**Figure 3**). Herein, an increase in RWC under water stress was observed only in M8808 plants, a genotype that not accumulate significantly organic compounds under drought stress (**Figure 1, 2, 3**).

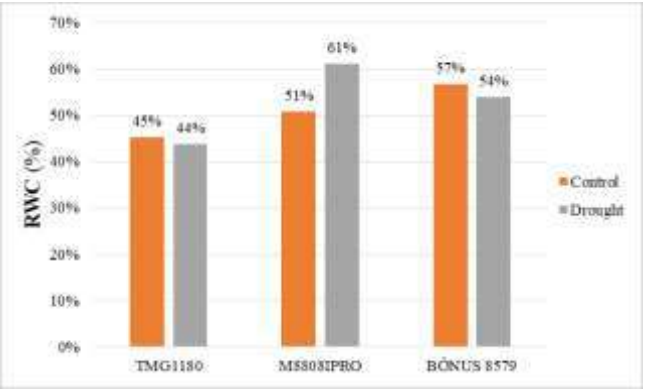


Figure 3. Relative water content (RWC) in leaves of soybean genotypes after 21 days of imposition to drought treatments.

Several studies have shown that an increase in soluble carbohydrate and free amino acids is crucial to maintain turgor pressure and help to uptake water from growth medium, resulting in favorable responses under water deficit (Lobato et al., 2008; Morando et al., 2014).

In this study, dry mass was drastically decreased by water deprivation, with the more pronounced effects in M8808 genotype, characterizing as drought sensitive plants. Thus, the most drought-sensitive soybean plants (M8808) presented the highest RWC values.

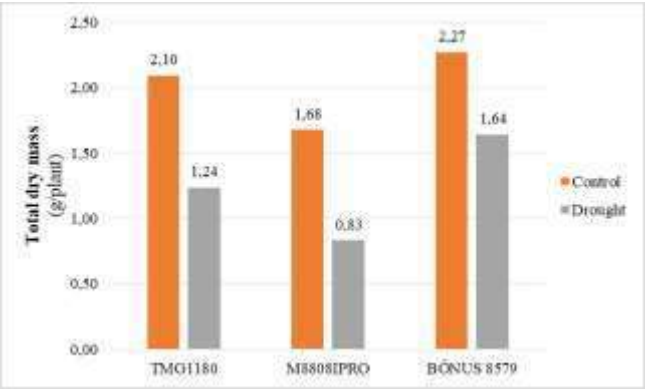


Figure 4. Total dry mass of soybean genotypes after 21 days of imposition to drought treatments.

4 – Conclusions

In conclusion, the tolerance of soybean genotypes is attributed to maintenance of water status. The data indicate that soluble carbohydrates and amino acids do not exert fundamental role for purposes of osmotic adjustment.

5 – Acknowledgments

CNPq, FAPEPI and UFPI.

6 - Bibliography

BIANCHI, Leandro; GERMINO, Gabriel Henrique; DE ALMEIDA SILVA, Marcelo. Adaptação das Plantas ao Déficit Hídrico. Acta Iguazu **2016**, v. 5, n. 4, p. 15-32.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry **1956**, 28, 350-356.

KRON, A. P.; SOUZA, G. M.; RIBEIRO, R. V. Water deficiency at diferente developmental stages of Glycine max can improve drought tolerance. Bragantia **2008**, 67, 43-49.

LOBATO, A. K. S.; OLIVEIRA NETO, C. F.; SANTOS FILHO, B. G.; COSTA, R. C. L.; CRUZ, F. J. R; NEVES, H. K. B.; LOPES, M. J. S. Physiological and biochemical behavior in soybean (*Glycine max* cv. Sambaiba) plants under water deficit. Australian Journal of Crop Science. Amsterdam **2008**, 2, 25-32.

MARTINS, P. K.; JORDÃO, B. Q.; YAMANAKA, N.; FARIAS, J. R. B.; BENEVENTI, M. A.; BINNECK, E.; FUGANTI, R.; STOLF, R.; NEPOMUCENO, A. L. Differential gene expression and mitotic cell analysis of the drought tolerant soybean (*Glycine max* L.) cultivar MG/BR46 (Conquista) under two water deficit induction systems. Genetics and Molecular Biology **2008**, 31, 512-521.

MORANDO, R.; SILVA, A. O. S.; CARVALHO, L. C., PINHEIRO, M. P. M. A. Déficit hídrico: efeito sobre a cultura da soja. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama **2014**, 3, 114-129.

NOGUEIRA, R. J. M. C.; SANTOS, R. C. Alterações fisiológicas no amendoim, submetido ao estresse hídrico. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande **2000**, 4, 41-45.

RODRIGUES; F. A.; FUGANTI-PAGLIARINI, R.; MARCOLINO-GOMES, J.; NAKAYAMA, T. J.; MOLINARI, H. B. C.; LOBO, F. P.; HARMON, F. G.; NEPOMUCENO, A. L. Daytime soybean transcriptome fluctuations during water deficit stress. BMC Genomics **2015**, 16, 505.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I. M.; MURPHY, A. Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal. 6.ed. – Porto Alegre: Artmed, **2017**. 858p.

VAN RENSBURG, L. Adaptive significance of photosynthetic and metabolic regulation in Nicotiana tabacum L. plants during drought stress. Tese (Doutorado), Potchefstroom University for Christian Higher Education, Potchefstroom, South Africa. **1994**.

YEMM, E. W.; COCKING, E. C. The determination of aminoacid with ninhydrin. Analyst **1955**, 80, 209-213.

Screening of soybean genotypes with elevated drought tolerance

Renan Henrique Beserra de Sousa (UFPI/PPGCA, renanbiologiabomjesus@gmail.com), Jennyfer Yara Nunes Batista (UFPI/CPCE, jennyferyaranb@gmail.com), Larissa Fonseca Neves (UFPI/CPCE, larissafonseca034@gmail.com), Cléia do Nascimento Silva (UFPI, cleyah11@gmail.com), Marcos dos Santos Lopes (marcossantos319@gmail.com), Mariana Vieira de Sá Cavalcante (UFPI, marivcavalcante89@gmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI/CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Rafael de Souza Miranda (UFPI/CPCE/PPGCA, rsmiranda@ufpi.edu.br)

Keywords: water deficit; *Glycine max*; water availability

1 - Introduction

Soybean (*Glycine max* L.) is an autogamous species, belonging to the Fabaceae family. The plant is an annual herbaceous with a life cycle of 70 to 140 days depending on the cultivar. Soybean grains has emerged as a potential resource for the production of renewable fuel, once it has a high oil content.

In Brazil, soybean is a very important crop, constituting one of the most cultivated plant species, reaching a planted area of 35,875.8 thousand hectares in the recent year (CONAB, 2019). However, soybean is considered one of the most drought-sensitive crops, with approximately 40% reduction of the yield in the worst years.

Water deficit stress or drought stress has been recognized as one of the main factors adversely affecting soybean production along the world; therefore, the selection and development of drought-tolerant plants has become increasingly important. This study aimed to identify and select soybean genotypes with drought tolerance characteristics.

2 - Material and Methods

The experiment was carried in a greenhouse of Federal University of Piauí (UFPI), Bom Jesus city, Piauí state, Brazil, geographical coordinates: 9° 04' south latitude, 44° 21' west longitude, with approximately 277 m of altitude. The climate is warm and semi-humid (Aw) according to the Köppen classification, with a 12 h photoperiod, and maximum and minimum temperatures of 36 and 22 °C, respectively.

Plants were grown in 11 dm^3 plastic pots filled with soil collected in experimental area of UFPI. The experimental was conducted in a completely randomized design, in a 7 × 2 factorial arrangement, consisting of seven soybean genotypes (AS3810 IPRO; M8644 IPRO; TMG 1180; NS8338 IPRO; BMX 81I81; M8808 IPRO; BÔNUS IPRO 8579; BRS 9130) at two stress levels (control and drought), with four replications.

After sowing, plants were irrigated daily to elevate soil moisture to 60% field capacity (control treatment). Fourteen days after germination, drought stress was imposed by maintain soil moisture at 30% field capacity. Water levels were defined in previous experiments.

Plant material was harvested 21 days after drought imposition. Plant material was firstly weighted to obtain fresh mass and then dried in an oven at 60 ºC until achieve constant weight to obtain dry mass.

Relative water content (RWC) of leaves was calculated using the formula RWC = [(FW − DW)/(TW − DW)] × 100; where FW is the fresh weight, TW is the turgid weight measured after 12 h of saturation in deionized water at 25 ºC, and DW is the dry weight measured after 48 h in an oven at 60 ºC. The electrolyte leakage was determined according to the methods of Blum and Ebercon (1981).

The data were analyzed by ANOVA, and means were compared by using Student's t test.

3 - Results and Discussion

In stress absence, plants from NS 8338 IPRO genotype showed the highest values of fresh and dry mass (**Figure 1A, B**). Drought stress promoted strong reductions in dry mass of soybean plants, with the most severe effects in plants from NS 8338 IPRO and M8808 genotypes.

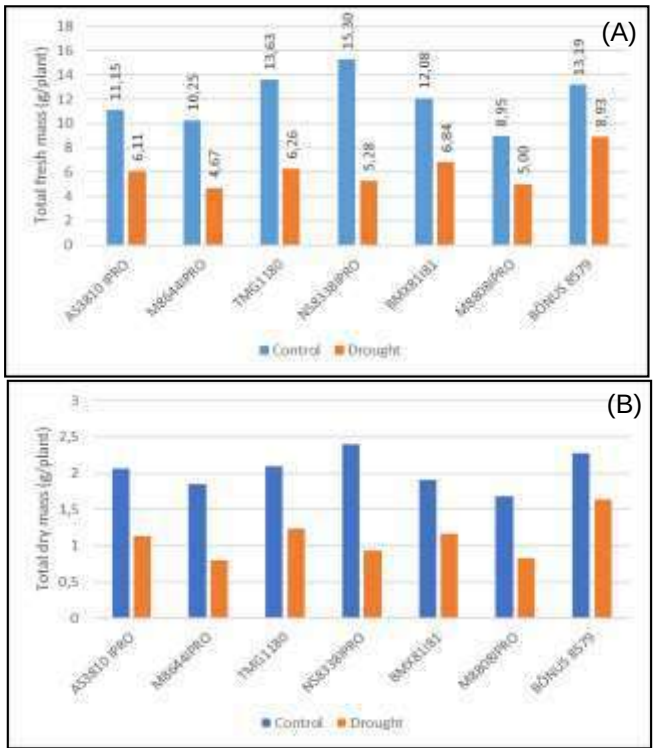


Figure 1. Fresh (**A**) and dry mass (**B**) of soybean genotypes grown in absence and presence of drought stress.

Several reports have demonstrated that drought-stressed plants show decreases in stomatal conductance coupled to low photosynthetic efficiency (Kron et al., 2008; Martins, 2008). Moreover, in response to water stress, plants fluctuate in the pattern of expression of several genes involved in numerous metabolic defense pathways (Rodrigues et al., 2015).

Maintaining water uptake is an important trait for physiological and biochemical functions, constituting a key mechanism for survive in adverse conditions (James et al., 2008). In the current study, increase in Relative Water Content (RWC) was registered only in M8808 genotype, while almost other soybean genotypes almost remained constant (**Figure 2**).

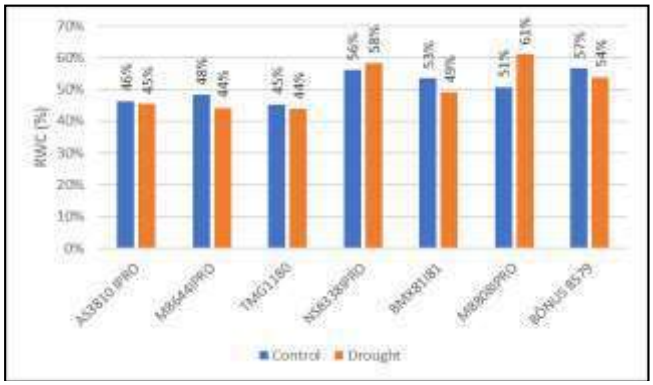


Figure 2. Relative Water Content (RWC) of soybean genotypes grown in absence and presence of drought stress.

Water deficit impose severe damage to membrane (indicated by increased electrolyte leakage) of BMX81I81 and M8808IPRO genotypes (**Figure 3**). The increased electrolyte leakage showed a positive correlation with the drought sensibility of soybean plants, suggesting that the injuries induced in the plasmalemma were, at least in part, reflected in negative effects in plant growth.

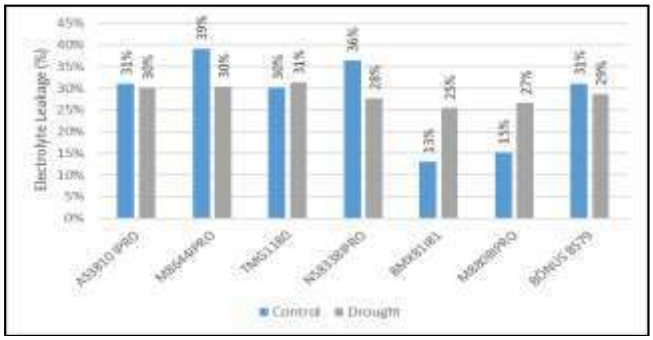


Figure 3. Electrolyte leakage from leaves of soybean genotypes grown in absence and presence of drought stress.

4 – Conclusion

Overall, our findings suggest that soybean plants from BÔNUS 8579 and TMG 1180 are tolerant to drought stress and could be cultivated in soils with low water availability.

5 – Acknowledgments

CNPq, FAPEPI and UFPI.

6 - Bibliography

BLUM, A. and EBERCON, A. Cell membrane stability as a measure of drought and heat tolerance in wheat. *Crop Science* **1981**, 21, 43-47, 21.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO DE ABASTECIMENTO – CONAB. Décimo primeiro levantamento da safra de grãos 2018/2019. Disponível em: < https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos > Acesso em: 29 de agosto de 2019.

JAMES A.T, LAWN R.J; COOPER M. Genotypic variation for drought stress response traits in soybean. II. Inter-relations between epidermal conductance, osmotic potential, relative water content, and plant survival. *Australian Journal of Agricultural Research* **2008**, 59:670-678.

KRON, A. P.; SOUZA, G. M.; RIBEIRO, R. V. Water deficiency at diferente developmental stages of Glycine max can improve drought tolerance. *Bragantia* **2008**, 67, 43-49.

MARTINS, P. K.; JORDÃO, B. Q.; YAMANAKA, N.; FARIAS, J. R. B.; BENEVENTI, M. A.; BINNECK, E.; FUGANTI, R.; STOLF, R.; NEPOMUCENO, A. L. Differential gene expression and mitotic cell analysis of the drought tolerant soybean (*Glycine max* L.) cultivar MG/BR46 (Conquista) under two water deficit induction systems. *Genetics and Molecular Biology* **2008**, 31, 512-521.

RODRIGUES; F. A.; Fuganti-Pagliarini, R.; Marcolino-Gomes, J.; Nakayama, T. J.; Molinari, H. B. C.; Lobo, F. P.; Harmon, F. G.; Nepomuceno, A. L. Daytime soybean transcriptome fluctuations during water deficit stress. *BMC Genomics* **2015**, 16, 505.

Estimativa de diversidade genética entre genótipos da macaúba por meio de análise multivariada

Ana Clara Oliveira Comby (Universidade de Brasília, anacomby.acc@gmail.com), Adriana de Souza Carneiro (Universidade de Brasília, adrianacarneiro95@hotmail.com), Eloisa Silva Gomes (Universidade de Brasília, geloisagomes@gmail.com), Alex Gabriel Cajado Ferreira (Universidade de Brasília, gabriel.cajado.f@gmail.com), Leonardo de Sousa Rocha (Universidade de Brasília, leonardos322@gmail.com), Jhessica Lanna Rodrigues de Carvalho (Universidade Federal do Piauí, jhessica.lanna@hotmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br) Adriano dos Santos (Embrapa Agroenergia, adriano.agro84@hotmail.com), Júlio César Marana (Embrapa Agroenergia julio.marana@embrapa.br), Laíse Teixeira da Costa (Embrapa Agroenergia, laise.costa@embrapa.br), Erina Vitório Rodrigues (Universidade de Brasília, erinavict@hotmail.com).

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata*, *Mahalanobis, Tocher*.

1 - Introdução

A constante preocupação com a escassez dos recursos naturais do planeta implica na procura por sistemas sustentáveis para preservação da natureza e da vida. Um desses processos é o uso de biocombustíveis. Existem diversas fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel, a principal delas é a soja, porém estudos indicam que existem outras culturas viáveis e que apresentam produção mais elevada, como a macaúba (NOBRE et al., 2015).

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é considerada uma alternativa para diversificação da matéria-prima utilizada para produção de biodiesel. Além de possuir alta produtividade de óleo, cerca de 2,5 a 4 t ha $^{-1}$, também apresenta importância na mitigação dos impactos ambientais, como a possibilidade de cultivo em sistemas agroflorestais (DOMICIANO et al., 2015).

A produção de macaúba é considerada inefetiva devido à sua colheita majoritariamente extrativista, tornando-se fundamental estabelecimento de programas de melhoramento genético. Esses, por sua vez, só obtêm sucesso a partir do conhecimento da diversidade de genótipos, assim como o acesso ao germoplasma disponível, e possuem como objetivos o aumento de rentabilidade em questão de produção e garantia da sustentabilidade (MANFIO et al., 2012).

O objetivo do presente trabalho é avaliar a diversidade genética entre genótipos de macaúba por meio de análise multivariada.

2 - Material e Métodos

O experimento foi implantado em março de 2011 na área experimental da Embrapa Cerrados (Planaltina, DF, 15°35'30" S e 47°42'30" W, 1.007 m). De acordo com a classificação de Köppen (1948), o clima que predomina na região é tropical com inverno seco e verão chuvoso (Aw), ou seja, caracteriza-se por apresentar longo período de estiagem e concentração de chuvas durante o verão.

Avaliaram-se 15 famílias de meios-irmãos de macaúba em delineamento experimental blocos ao acaso, com cinco repetições, três plantas por parcela e espaçamento de 5 x 5 m. Os caracteres avaliados foram altura de plantas (AP, m), diâmetro de caule (DC, cm) projeção da copa na linha (PCL, m), projeção da copa na entrelinha (PCEL, m), e produção de grãos (PROD, g planta-1), as avalições correspondem ao ano de 2014.

Realizou-se análise de variância individual para verificar a existência de variabilidade entre os genótipos. Posteriormente, foi estimada a distância de Mahalanobis generalizada de Mahalanobis (D^2), como medida de dissimilaridade, Tocher e ligação média entre grupos *Unweighted Pair-Group Method Arithmetic Average* (UPGMA) para expressar graficamente a distância entre os genótipos. Para determinação do número ótimo de grupos foi utilizado o pacote NbCluster, implementado no software R. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio dos softwares GENES (Cruz, 2013) e R (R Core Team, 2018).

3 - Resultados e Discussão

Observaram-se diferenças significativas entre os genótipos ($p<0,01$) para os caracteres de altura de plantas (AP) e diâmetro de caule (DC), sugerindo que há variabilidade genética para esses caracteres e possibilita a seleção (Tabela 1). O caráter AP é importante, busca-se plantas de porte baixo para facilitar as atividades de manejo, principalmente a colheita de frutos, que é uma das atividades mais onerosas em virtude das plantas serem muito altas.

Para os demais caracteres não houve diferença no período avaliado, no entanto, nas avaliações iniciais esse resultado é esperado, pois as plantas ainda são jovens. Os caracteres que apresentaram diferença significativa foram utilizados para determinar o agrupamento das 15 famílias.

Tabela 1. Resumo da análise de variância para altura de plantas (AP, m), diâmetro do caule (DC, cm) projeção da copa na linha (PCL, m), projeção da copa na entrelinha (PCEL, m) avaliados em 21 famílias de macaúba, Planaltina, DF.

FV	GL	QUADRADOS MÉDIOS			
		AP	DC	PCL	PCEL
Blocos	4	0,53	78,03	0,67	1,32
Genótipos	14	0,58**	271,53**	0,42 ^{ns}	0,24 ^{ns}
Resíduo	56	0,2	121,84	0,34	0,32
Média		3,8	26,53	4,39	4,27
CV (%)		11,83	41,6	13,22	13,25

Foram formados 9 grupos utilizando a distância de Mahalanobis como medida de dissimilaridade e o agrupamento UPGMA, em que as famílias mais divergentes foram a 2 (CPAC- 02) e 3 (CPAC- 03) (Figura 1). Essa separação é de grande interesse e importância, uma vez que o cruzamento entre essas famílias é recomendado, buscando aumentar a heterogozidade entre as progênies.

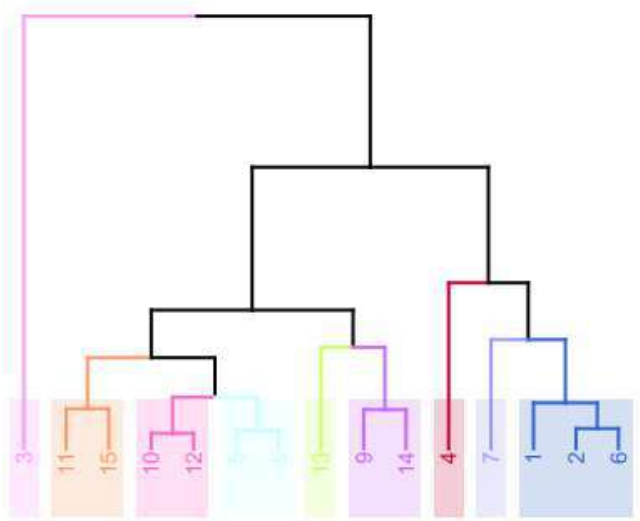


Figura 1. Dendrograma representativo da dissimilaridade genética entre 15 famílias de macaúba, obtido pelo método *Unweighted Pair-Group Method Arithmetic Average* (UPGMA), utilizando a distância de Mahalanobis.

O método de otimização de Tocher, baseado na matriz de dissimilaridade de Mahalanobis (D^2), sobre o qual são identificados os pares de genótipos mais similares com o objetivo da formação do grupo inicial. Para a inclusão de novos genótipos no grupo emprega-se o critério de que a distância média do intragrupo deve ser menor que a distância média intergrupo. Desta forma, formaram-se três grupos, sendo que o grupo I reuniu 12 famílias (Tabela 2).

Tabela 2. Agrupamento de 15 famílias de macaúba com base na distância de Mahalanobis e método de otimização de Tocher.

GRUPOS	Famílias
I	10 11 12 15 9 8 5 14 1 13 2 6
II	3 7
III	4

4 – Conclusões

Houve diversidade genética entre as 15 famílias avaliadas.

Os métodos utilizados formaram números de grupos distintos.

As famílias 2 (CPAC- 02) e 3 (CPAC- 03) podem ser usadas para obter combinações promissoras e elevada variabilidade genética.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, Embrapa Cerrados, CNPq, Finep e Universidade de Brasília.

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. GENES - A software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. Acta *Scientiarum Agronomy* **2013**, 35, 271-276. DOMICIANO, G. P., ALVES, A. A., & LAVIOLA, B. G Parâmetros genéticos e diversidade em progênies de Macaúba com base em características morfológicas e fisiológicas. *Ciência Rural*, **2015**, 45, 9, 1599–1605,. KÖPEN, W. *Climatologia.* Buenos Aires: Gráfica Panamericana, 1948.
MANFIO, C. E., MOTOIKE, S. Y., DE RESENDE, M. D. V., DOS SANTOS, C. E. M., & SATO, A. Y. Avaliação de progênies de macaúba na fase juvenil e estimativas de parâmetros genéticos e diversidade genética. *Pesquisa Florestal Brasileira*, **2012**, 32, 69, 63–68, NOBRE, D. A. C., TROGELLO, E., BORGHETTI, R. A., DE SOUZA DAVID, S., & MÁRCIA, A. Macaúba: Palmeira De Extração Sustentável Para Biocombustível. *Colloquium Agrariae*, **2015**, 10, 2, 92–105, R Core Team. *R: A language and environment for statistical computing.* R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL https://www.R-project.org/. **2018**

Fertilizantes foliares com potencial para indução de resistência no desenvolvimento do crambe

Natália Alves Barbosa (UEM, natalia_a.barbosa@hotmail.com), Katia Kellen Beltrame (UEM, katihbeltrame@hotmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM, polianagouveia61@gmail.com), Mariana Gomes Dias (marianagomes-10@hotmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM, lambrosano2@uem.br)

Palavras Chave: *Crambe abyssinica, Agro-mos®, Ecolife®*

1 - Introdução

O crambe é uma espécie vegetal oleaginosa, pertence à família das Brassicaceae. Tolerante à seca e ao frio. O óleo não serve para consumo humano sendo promissor para o setor de produção de biodiesel. As sementes apresentam alta concentração de óleo, que variam de 30 a 38% (Pitol et al., 2010; Souza et al., 2009). A produtividade está em torno de 1000 a 1400 kg ha-1 (Oliveira et al., 2013).

Devido ao ataque de pragas e doenças, cresce cada vez mais o uso de agrotóxicos, gerando maior custo de produção e possível desequilíbrio ambiental. Dessa forma, medidas alternativas são necessárias, para manter a qualidade e produtividade. A integração do uso racional de defensivos químicos, com outros métodos de controle, como rotação de culturas, resistência genética e recentemente, indutores de resistências, vem sendo estudados no controle de fitopatogênicos (Moraes, 1998; Barros, 2011).

Indução de resistência é a ampliação da capacidade de defesa da planta contra fitopatógenos (Van Loon et al., 1997). Os indutores de resistência, atuam ativando o sistema de defesa das plantas, pois elas possuem formas de defesa eficientes, mas que permanecem inertes, que são ativadas quando exposta ao ataque de pragas e doenças (Resende et al., 2000).

Um dos produtos utilizados é o Ecolife®, que é a base de bioflavonóides. É um fertilizante, que também ajuda a planta em condições adversas e atua na indução de resistência. Seus componentes atuam em sinergismo, para assim se ter melhor aproveitamento (Furtado et al., 2010; Quinabra, 1996).

O outro produto utilizado para esse fim é o Agro-mos®. Ele atua sobre o patógeno no controle de doenças, auxiliando na indução de resistência contra doenças. Seu princípio ativo é monano oligossarídeos fosforilados, extraído da parede celular do fungo Saccharomyces cerevisiae (Silva et al., 2017).

Sabendo que indutores de resistência ajudam no controle de pragas, doenças e no desenvolvimento de espécies vegetais cultivadas, o objetivo desse trabalho foi avaliar doses de fertilizantes foliares com potencial para indução de resistência no desenvolvimento vegetativo do crambe.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido em área experimental da Universidade Estadual de Maringá, Campus Regional de Umuarama - PR. Localizada na latitude 23º47'22,37" sul, longitude 53º 15' 29,98" oeste e altitude de 401 metros, que possui um Latossolo Vermelho distrófico típico (EMBRAPA, 2018).

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco tratamentos e quatro repetições. Os tratamentos utilizados foram: testemunha, doses de 0,5 e 1,0 L ha^{-1} de Agro-mos®, doses de 0,5 e 1,0 L ha^{-1} de Ecolife®.

Cada parcela experimental foi composta por quatro linhas de 6 m de comprimento, espaçadas entre si por 0,25 m. Para correção do solo, foi realizada calagem com calcário dolomítico e adubação de 300 kg ha^{-1} de formulado 12-17-17 (N, P_2O_5 e K_2O). Para o controle de daninhas, foram realizadas capinas manuais.

Foi utilizada a cultivar de crambe FMS Brilhante, semeada no dia 23/05/2018. Trinta dias após a semeadura, foram aplicados os tratamentos. As plantas permaneceram por 120 dias no campo até a colheita, para posterior avaliação. Foi realizada colheita manual de duas linhas centrais da área útil de cada parcela. As avaliações realizadas foram, população de plantas, produtividade e teor de óleo.

A população de plantas, foi avaliada realizando a contagem de plantas na área útil de cada parcela experimental, A produtividade foi obtida pesando-se os grãos oriundos da colheita, com os dados obtidos em kg ha^{-1}. Para determinação da produtividade foi padronizada em 13% de umidade (Brasil, 2009).

O teor de óleo, foi obtido utilizando-se a metodologia de Silva et al. (2015), pela calcinação em forno tipo mufla. Os dados foram expressos em porcentagem.

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância, pelo teste F utilizando o nível de 5% e 1% de significância. As médias serão comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3 - Resultados e Discussão

A aplicação de doses dos indutores de resistência Agro-mos® e Ecolife®, não influenciaram quanto as variáveis avaliadas no presente trabalho (tabela 1).

Os indutores de resistência vêm sendo utilizados como uma alternativa no controle de patógenos. Como já citado, os principais patógenos do cultivo são fungos que se desenvolvem em condições de alta umidade e baixa temperatura.

Ocorreu um período de 45 dias de seca (tabela 2), o que contribuiu para o não desenvolvimento dos patógenos

causadores de danos, não ocasionando a morte de plantas, portanto a população de plantas não se diferiu.

Tabela 1 – População de plantas (mil/ha-¹), produtividade (kg) e teor de óleo (%) de crambe, em função da aplicação de indutores de resistência. Umuarama (PR) – 2018.

Trat.	População de plantas (mil/ha^{-1})	Produtividade (kg)	Teor de óleo (%)
Sem aplicação	19,20 a	166,25 a	26,72 a
Agro-mos (0,5 L ha^{-1})	22,50 a	378,50 a	25,90 a
Agro-mos (1,0 L ha^{-1})	30,50 a	243,75 a	23,60 a
Ecolife (0,5 L ha^{-1})	22,40 a	386,25 a	28,72 a
Ecolife (1,0 L ha^{-1})	22,80 a	337,50 a	29,62 a
C.V. (%)	30,72	55,14	12,22
Teste F	n.s	n.s	n.s

n.s = não significativo e * = significativo a 5% de probabilidade de erro. C.V. = coeficiente de variação

Além disso, o desenvolvimento dos grãos também não apresentou diferença, pois o período de seca começou quando o cultivo entrou no florescimento, aos 35 dias, dessa forma caiu a produtividade e teor de óleo dos grãos, comparado ao que foi observado em trabalhos realizados na mesma região por Silva et al. (2013), que obteve produção de 1.770 kg ha^{-1} e Santos et al. (2013) que observou maior potencial da produção de óleo com aplicação de potássio no crambe.

Tabela 2 – Precipitação (mm), durante os meses de maio a setembro, na cidade de Umuarama (PR), 2018. (Adaptado de IAPAR, 2018).

Meses	Precipitação (mm)
Maio	54,3
Junho	14,8
Julho	0,0
Agosto	174,7
Setembro	231,3

O sistema de defesa natural das plantas é ativado quando expostas a alguma situação de estresse, com a aplicação dos indutores de resistência, o sistema de defesa da planta ficará em alerta, mas só será ativado se as mesmas passarem por um período de estresse (Barros et al., 2010). Contudo, cabe ressaltar que o crambe é tolerante a seca, dessa maneira pode-se dizer que o longo período de seca não tenha sido suficiente para provocar estresse, juntamente com a ausência de patógenos, com isso a planta não obteve estímulos suficientes para ativar seu mecanismo de defesa.

Os tratamentos não diferiram da testemunha, pois seus efeitos não foram ativados devido às condições do meio, diferente do que foi observado por Cavalcanti et al (2006), onde o produto Ecolife obteve resultado positivo no controle da mancha bacteriana no tomateiro. Gomes et al (2009) com o uso de Agro-mos obteve redução da incidência de doenças em videira, como míldio e oídio.

4 – Conclusões

A aplicação de doses de indutores de resistência não obteve influência no cultivo do crambe.

5 - Bibliografia

BARROS, R. Estudo sobre a aplicação foliar de Acibenzolar-S-metil para indução de resistência à ferrugem asiática em soja e cercosporiose em milho. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v.78, n.4, p.519-528, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Brasília: MAPA/ACS, 2009. 399p.

CAVALCANTI, F.R.; RESENDE, M.L.V.; ZACARONI, A.B.; RIBEIRO JÚNIOR, P.M.; COSTA, J.C.B.; SOUZA, R.M. Acibenzolar-S-Metil e Ecolife na indução de respostas de defesa do tomateiro contra a mancha bacteriana (*Xanthomonas vesicatoria*). **Fitopatologia Brasileira**, Brasília, v.31, n.4, p-372-380, 2006.

FURTADO, L.M.; RODRIGUES, A.A.C.; ARAÚJO, V.S.; SILVA, L.L.S.; CATARINO, A. M. Utilização de Ecolife® e Acibenzolar-s-metil (ASM) no Controle da Antracnose da banana em pós-colheita. **Summa Phytopathologica**, Botucatu, v.36, n.3, p.237-239, 2010.

GOMES, E.C.S.; PEREZ, J.O.; BARBOSA, J. Resistência induzida como componente do manejo de doenças da videira. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v.6, n.2, p.114-120, 2009.

MORAES, M.G. Mecanismos da resistência sistêmica adquirida em plantas. **Revisão Anual de Patologia de Plantas**, v.6, p.261-284, 1998.

OLIVEIRA, R.C.; AGUIAR, C.G.; VIECELLI, C.A.; PRIMIERI, C.; BARTH, E.F.; BLEIL JUNIOR, H.G.; SANDERSON, K.; ANDRADE, M.A.A.; VIANA, O.H.; SANTOS, R.F.; PARIZOTTO, R.R. Boletim técnico: **Cultura do crambe**, Cascavel, v.1, 2013, 70p.

PITOL, C.; BROCH, D.L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e produção**: Crambe. Maracaju: Fundação MS, 2010, 60p.

QUINABRA. **Boletim técnico**: Ecolife. São José dos Campos: Quinabra - química natural brasileira Ltda., 1996. 19p. Disponível em: www.quinabra.com.br. Acesso em: 9 Out. 2018.

SANTOS, J.I.; SILVA, T.R.B., ROGÉRIO, F., SANTOS, R.F., SECCO, D. Yield response in crambe to potassium fertilizer. **Industrial Crops and Products**, v.43, n.5, p.297-300, 2013.

SILVA, T.R.B.; REIS, A.C.S.; NOLLA, A.; ARIEIRA, C.R.D.; SILVA, C.A.T.; GOUVEIA, B.T.; MASCARELLO, A.C.; CARRARO, T.V.; ARIEIRA, J.O. Nitrogen top dressing application and growing season of crambe cultivated on two crop year. **Journal of Food, Agriculture e Environment**, v.11, p.1463-1466, 2013.

SILVA, T.R.B.; ROGÉRIO, F.; SANTOS, J.I.; POLETINE, J.P.; GONÇALVES JÚNIOR, A.C. Quantificação de óleo em sementes de crambe pelo método da calcinação em forno tipo mufla. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.4, n.1, p.106,111, 2015.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P., ÍTAVO, L. C.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** Brasília, v.44, n.10, p.1328-1335, 2009.

VAN LOON, L.C. Induced resistance in plants and the role of pathogenesisrelated proteins. **European Journal of Plant Pathology**, v.103, n.9, p.753-765, 1997.

Avaliação de macronutrientes na parte aérea da chia sob doses de calcário

Gessyka Roberti Volpato (UEM – Umuarama, gessyka_volpato@hotmail.com), Katia Kellen Beltrame UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com)

Palavras Chave: *Salvia hispanica L., oleaginosa., macronutrientes.*

1 - Introdução

A chia (*Salvia hispanica L.*) é uma planta herbácea, anual que pertence à família Lamiaceae, que teve origem há 3500 anos a.C e era cultivada pelos povos pré-colombianos do México e Guatemala. Essa espécie vegetal era caracterizada como alimento básico para as civilizações da América Central e México, apresentando grande importância econômica (Rovati et al., 2012).

Esta planta passou a ter grande relevância devido ao seu alto teor nutricional e funcional pois apresenta altas concentrações de ácidos graxos essenciais, fibras alimentares, compostos fenólicos e proteínas (Silva et al., 2019).

Além da aplicação da chia na alimentação, o óleo das suas sementes pode se tornar uma boa alternative na produção de biodiesel, sendo utilizado em blends com outros óleos. Segundo Silva et. al. (2016), o biodiesel produzido de blends de óleo de chia e óleo residual de fritura atingiu os padrões exigidos pela ANP quanto a massa específica e índice de acidez.

Grande parte dos solos brasileiros são ácidos. A calagem é a prática mais utilizada para a neutralização da acidez, restaurar a capacidade produtiva dos solos, aumentando a disponibilidade de nutrientes e diminuindo os elementos tóxicos (Pavan e Oliveira, 2000; Caires et al., 2001). Quando a acidez não é corrigida de forma correta a nutrição e o crescimento radicular das plantas podem ser prejudicados (Caires et al., 2004).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a presença de macronutrientes na parte aérea da chia sob diferentes doses de calcário.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no município de Cidade Gaúcha – PR, no período de Março a Maio de 2018. Já as análises laboratoriais foram feitas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, campus de Marechal Cândido Rondon.

As parcelas foram constituídas de copos com capacidade de 500 mL, preenchidos com 400 mL de Latossolo Vermelho distrófico típico (Embrapa, 2013), de textura média, contendo 760, 180 e 60 g kg^{-1} de areia, argila e silte, respectivamente. O resultado da análise química do solo se encontra na Tabela 1.

Os tratamentos constituíram-se de cinco doses de calcário dolomítico com PRNT de 85%, visando elevar a saturação por bases. As doses utilizadas, de acordo com os tratamentos experimentais, foram calculadas, resultando em 0; 3,0; 3,75; 4,45 e 5,20 t ha^{-1}. A aplicação do calcário foi realizada vinte dias antes da semeadura e o solo foi mantido úmido, com regas diárias, objetivando promover a reação do calcário com o solo.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com cinco tratamentos (sem aplicação de calcário; doses visando elevar a saturação por bases a 60; 70; 80 e 90%, com cinco repetições.

Tabela 1 – Características químicas da camada de 0-20 cm de profundidade.

pH	P	M.O.	Ca	K	Mg	Al
$CaCl_2$	mg dm^{-3}		------- $cmol_c dm^{-3}$--------			
4,1	2,34	13,67	0,82	0,1	0,21	0,9
CTC ($cmol_c dm^{-3}$)				V(%)		
6,16				18,36		

O cálculo da necessidade de calagem para este solo foi realizado através da saturação por bases (V%) como mostra a equação a seguir:

$$NC = \frac{(V_2 - V_1)CTC}{PRNT} \quad (1)$$

Em que:

NC: Necessidade de calagem (t ha^{-1});

V_2: Saturação por bases desejada para a cultura implantada (%);

V_1: Saturação por bases atual do solo (%);

CTC: Capacidade de Troca Catiônica ($cmol_c dm^{-3}$);

PRNT: Poder Relativo de Neutralização Total (%).

Os tratamentos constituíram-se de cinco doses de calcário dolomítico com PRNT de 85%, visando elevar a saturação por bases. As doses utilizadas, de acordo com os tratamentos experimentais, foram calculadas, resultando em 0; 3,0; 3,75; 4,45 e 5,20 t ha^{-1}. A aplicação do calcário foi realizada vinte dias antes da semeadura e o solo foi mantido úmido, com regas diárias, objetivando promover a reação do calcário com o solo.

As sementes tiveram origem das lavouras comerciais do Paraguai e a semeadura foi realizada no dia 10/04/2018, usando-se cultivar comum, pois não há nenhum registro de cultivar dessa cultura. A emergência das plântulas ocorreu três dias após o plantio e cerca de cinco dias depois foi realizado o desbaste, deixando-se apenas uma planta por copo.

Aos 25 dias após a semeadura fez-se a coleta das plantas de chia, sendo separadas a parte aérea e as raízes de cada planta, colocadas em saquinhos identificados e secadas a pleno sol durante 10 dias. Em seguida as amostras foram pesadas, obtendo-se assim a matéria seca da parte aérea e raiz. Após a pesagem, as mesmas foram trituradas e enviadas ao laboratório de análises para determinação dos teores de macro e micronutrientes. Imediatamente após a coleta das plantas, as amostras de solo também foram secas e enviadas

ao laboratório, determinando-se os atributos químicos do solo.

A análise estatística foi efetuada seguindo-se o modelo de análise variância, por intermédio do programa Sisvar, utilizando o nível de 5% de significância. Foi verificado o ajuste das médias em regressões (linear e quadrática), com o mesmo nível de significância (5%).

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra os teores de potássio, cálcio e magnésio (g kg^{-1}) da parte aérea de plantas de chia, em função de doses de calcário dolomítico. Cidade Gaúcha – PR, 2018.

Tabela 2- Teores de potássio, cálcio e magnésio (g kg^{-1}) da parte aérea de plantas de chia, em função de doses de calcário dolomítico. Cidade Gaúcha – PR, 2018

Doses	**Potássio**	**Cálcio**	**Magnésio**
t ha^{-1}	**----------g kg^{-1}----------**		
			(1)
0	44,9	20,3	7,8
3,0	50,7	16,8	9,6
3,7	59,2	18,5	13,2
4,5	47,8	18,4	12,6
5,2	53,7	19,7	14,0
C.V.(%)	15,8	20,2	17,0
Teste F	n.s.	n.s.	*
R.L	n.s.	n.s.	*
R.Q.	n.s.	n.s.	n.s.

C.V. = coeficiente de variação
R.L. e R.Q. = Regressão linear e regressão quadrática, respectivamente.
* e n.s. = significativo e não significativo a 5% de probabilidade.
(1)Y = 1,2061x + 7,4841 $R^2 = 0,85$

Verifica-se na tabela 2 que as concentrações foliares de K e Ca não foram influenciadas significativamente pela calagem.

Em relação ao Mg na parte aérea das plantas de chia, conforme maiores doses de calcário foram aplicadas, os teores deste nutriente aumentaram chegando a concentrações de 14,0 g kg^{-1} (Tabela 2). Sousa (2006) também observou aumento em todas as partes vegetais das plantas de helicônia a partir da aplicação de calcário dolomítico, segundo o autor estes acréscimos são explicados pelo aumento de Mg no solo, pelo fato do calcário dolomítico conter 32% de óxido de magnésio. Segundo Neto (2016), o Mg é um constituinte da molécula de clorofila, indispensável na transformação de energia solar em carboidratos pelas plantas.

4 – Conclusões

Os atributos químicos (K e Ca) da parte aérea das plantas de chia não foram influenciados pela calagem. Já em relação ao Mg o seu conteúdo aumenta quanto maior a dose de calcário.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa.

6 - Bibliografia

CAIRES, E.F.; KUSMAN, M.T.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J.; PADILHA, J.M. Alterações químicas do solo e resposta do milho à calagem e aplicação de gesso. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.28, p.125-136, **2004.**

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPSO, **2013.** 412p.

GRANT, C.A.; FLATEN, D.N.; TOMASIEWICZ, D.J.; SHEPPARD, S.C. A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. Informações Agronômicas. Piracicaba: Potafos, n.95, 5p, **2001**.

PAVAN, M.A.; OLIVEIRA, E.L. Corretivos da acidez do solo: experiências no Paraná. In: KAMINSKI, J., coord. Uso de corretivos da acidez do solo no plantio direto. Pelotas, Núcleo Regional Sul da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, **2000**. p.61-76.

ROVATI, A.; ESCOBAR, E.; PRADO, C. Particularidades de lasemella de chia (*Salvia hispanica* L.) Avance Agroindustrial, Argentina, v.33, n.3, p.33-43, **2012.**

SILVA, B. P.; TOLEDO, R. C. L.; GRANCIERI, M.; MOREIRA, M. E. C.; MEDINA, N. R.; COSTA, N. M. B.; MARTINO, H. S. D. Effects of chia (Salvia hispanica L. on calcium bioavailability and inflammation in Wistar rats. Food Research International, v. 116, p. 592-599, **2019**.

SOUSA, G.O. *Efeito da calagem no crescimento e nutrição de plantas de Helicônia (Heliconia psittacorum L. x Heliconia spathocircinada Arist.) CV. Golden Torch, em Latossolos Amarelos do Estado do Pará.* 2006. 117p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Pará, **2006.**

NETO, J.F. *Qualidade física e química do solo em função do sistema de produção e da aplicação superficial de silicato e calcário em experimento de longa duração.* 2016. 200p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, **2016.**

SILVA, E. L.; SOUZA, D. A.; CASTRILLON, E. M.; ÁVILA, M. C.; SANTOS, D. T. Síntese de biodiesel assistida por banho ultrassom a partir de blendas de óleo residual e óleo de chia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 56, 2016, Belém. **Anais**. Belém: CBQ.

Teor de micronutrientes da chia em função de doses de calcário

Katia Kellen Beltrame (UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com), Gessyka Roberti Volpato (UEM - Umuarama, gessyka_volpato@hotmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com)

Palavras Chave: *Salvia hispanica L., calagem, micronutrientes.*

1 - Introdução

A chia (*Salvia hispanica L.*) pertence à família Lamiaceae e é nativa do México. A semente de chia passou a ter relevância por conter alta teor proteico (15 a 25%), fibras (18 a 30%) e óleo (30 a 40%) com ácidos graxos poliinsaturados, que incluem ácidos graxos ômega-3 (54 a 67%) e ácidos graxos ômega-6 (12–21%). As sementes de chia exalam mucilagem quando imersas em água e formam géis, responsáveis por 6% das sementes e compostas por fibras. O gel tem potencial para uso como espessante, emulsificantes e estabilizadores (Punia e Dhull, 2019).

Além da utilização da chia na alimentação, o óleo das suas sementes pode se tornar uma boa alternativa na produção de biodiesel. O biodiesel produzido de blends de óleo de chia e óleo residual de fritura atingiu os padrões exigidos pela ANP quanto a massa específica e índice de acidez (Silva et. al. 2016).

A acidez do solo é uma das causas mais limitantes a produção agrícola em muitas áreas, no Brasil cerca de 70% dos solos são ácidos (Soratto, 2005). A calagem é uma prática utilizada para corrigir a acidez do solo e recuperar seu potencial produtivo, diminuindo a toxidez e tornando os nutrientes mais disponíveis (Costa, 2015).

Os micronutrientes cloro (Cl), ferro (Fe), boro (B), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn) e molibidênio (Mo) são exigidos em quantidades pequenas pelas plantas e são essenciais ao seu desenvolvimento, pois têm grande participação no metabolismo vegetal (Santos, 2013).

Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi estimar o teor de micronutrientes da chia em função de doses de calcário.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no município de Cidade Gaúcha – PR, no período de março a maio de 2018. Já as análises laboratoriais foram feitas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, campus de Marechal Cândido Rondon.

As parcelas foram constituídas de copos com capacidade de 500 mL, preenchidos com 400 mL de Latossolo Vermelho distrófico típico (Embrapa, 2013), de textura média, contendo 760, 180 e 60 g kg^{-1} de areia, argila e silte, respectivamente. O resultado da análise química do solo se encontra na Tabela 1.

Os tratamentos constituíram-se de cinco doses de calcário dolomítico com PRNT de 85%, visando elevar a saturação por bases. As doses utilizadas, de acordo com os tratamentos experimentais, foram calculadas, resultando em 0; 3,0; 3,75; 4,45 e 5,20 t ha^{-1}. A aplicação do calcário foi realizada vinte dias antes da semeadura e o solo foi mantido úmido, com regas diárias, objetivando promover a reação do calcário com o solo.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com cinco tratamentos (sem aplicação de calcário; doses visando elevar a saturação por bases a 60; 70; 80 e 90%, com cinco repetições.

Tabela 1 - Características químicas da camada de 0-20 cm de profundidade.

pH	P	M.O.	Ca	K	Mg	Al
$CaCl_2$	mg dm^{-3}		------- $cmol_c dm^{-3}$--------			
4,1	2,34	13,67	0,82	0,1	0,21	0,9

CTC ($cmol_c dm^{-3}$)	V(%)
6,16	18,36

O cálculo da necessidade de calagem para este solo foi realizado através da saturação por bases (V%) como mostra a equação a seguir:

$$NC = \frac{(V_2 - V_1)CTC}{PRNT} \qquad (1)$$

Em que:

NC: Necessidade de calagem (t ha^{-1});

V_2: Saturação por bases desejada para a cultura implantada (%);

V_1: Saturação por bases atual do solo (%);

CTC: Capacidade de Troca Catiônica ($cmol_c dm^{-3}$);

PRNT: Poder Relativo de Neutralização Total (%).

Os tratamentos constituíram-se de cinco doses de calcário dolomítico com PRNT de 85%, visando elevar a saturação por bases. As doses utilizadas, de acordo com os tratamentos experimentais, foram calculadas, resultando em 0; 3,0; 3,75; 4,45 e 5,20 t ha^{-1}. A aplicação do calcário foi realizada vinte dias antes da semeadura e o solo foi mantido úmido, com regas diárias, objetivando promover a reação do calcário com o solo.

As sementes tiveram origem das lavouras comerciais do Paraguai e a semeadura foi realizada no dia 10/04/2018, usando-se cultivar comum, pois não há nenhum registro de cultivar dessa cultura. A emergência das plântulas ocorreu três dias após o plantio e cerca de cinco dias depois foi realizado o desbaste, deixando-se apenas uma planta por copo.

Aos 25 dias após a semeadura fez-se a coleta das plantas de chia, sendo separadas a parte aérea e as raízes de cada planta, colocadas em saquinhos identificados e secadas a pleno sol durante 10 dias. Em seguida as amostras foram pesadas, obtendo-se assim a matéria seca da parte aérea e

raiz. Após a pesagem, as mesmas foram trituradas e enviadas ao laboratório de análises para determinação dos teores de macro e micronutrientes. Imediatamente após a coleta das plantas, as amostras de solo também foram secas e enviadas ao laboratório, determinando-se os atributos químicos do solo.

A análise estatística foi efetuada seguindo-se o modelo de análise variância, por intermédio do programa Sisvar, utilizando o nível de 5% de significância. Foi verificado o ajuste das médias em regressões (linear e quadrática), com o mesmo nível de significância (5%).

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra os teores de cobre, zinco, ferro e manganês (mg kg^{-1}) da parte aérea de plantas de chia, em função das doses de calcário dolomítico. Cidade Gaúcha – PR, 2018.

Tabela 2 - Teores de cobre, zinco, ferro e manganês (mg kg^{-1}) da parte aérea de plantas de chia, em função das doses de calcário dolomítico. Cidade Gaúcha – PR, 2018.

Doses t ha^{-1}	**Cobre**	**Zinco**	**Ferro**	**Manganês**
	----------mg kg^{-1}----------			
		(1)	(2)	(3)
0	11,5	99,2	681	1290
3,0	6,0	69,7	537	150
3,7	7,5	60,0	426	69
4,5	6,0	48,0	471	65
5,2	10,3	54,0	379	41
C.V.(%)	39,7	17,5	24,4	51,5
Teste F	ns.	*	*	*
R.L	ns.	*	*	*
R.Q.	ns.	ns.	ns.	ns.

C.V. = coeficiente de variação
R.L. e R.Q. = Regressão linear e regressão quadrática, respectivamente.
* e ns. = significativo e não significativo a 5% de probabilidade.
(1) Y = -9,7265x + 98,083 R^2 = 0,94
(2) Y = -55,771x + 681,71 R^2 = 0,91
(3) Y = -252,42x + 1150,9 R^2 = 0,87

Os resultados de Cu (Tabela 2) obtidos indicam que não ocorreu diferença significativa para as plantas de chia em função da doses de calcário empregadas, o mesmo foi considerado para os teores de Zn e Fe nas raízes das plantas.

De acordo com a análise de variância é possível afirmar que houve efeito significativo ($p<0,05$) dos tratamentos sobre os resultados nas concentrações foliares de Zn, Fe e Mn nas plantas de chia, em que os teores desses micronutrientes diminuíram em função das doses aplicadas.

Sousa (2006) estudou as concentrações de Zn, Fe e Mn nas folhas e raízes de helicônia após aplicação de calcário dolomítico, e observou maiores concentrações na ausência da calagem.

4 – Conclusões

Os resultados de Cu obtidos indicam que não ocorreu diferença significativa para as plantas de chia em função da doses de calcário empregadas, o mesmo foi considerado para os teores de Zn e Fe nas raízes das plantas.

Houve efeito significativo ($p<0,05$) dos tratamentos sobre os resultados nas concentrações foliares de Zn, Fe e Mn nas plantas de chia, em que os teores desses micronutrientes diminuíram em função das doses aplicadas.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa.

6 - Bibliografia

SANTOS, G. A. Formas de adição de micronutrients a um formulado NPK e seu efeito sobre o desenvolvimento do milho. **2013.** 65p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Solos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

PUNIA, S.; DHULL, S. B. Chia seed (Salvia hispanica L.) mucilage (a heteropolysaccharide): Functional, thermal, rheological behavior and its utilization. International Journal of Biological Macromolecules, v. 140, n. 1, p. 1084-1090, **2019.**

COSTA, C.H.M. *Calagem superficial e aplicação de gesso em sistema plantio direto de longa duração: efeitos no solo e na sucessão milho/crambe/feijão-caupi.* **2015**. 109p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Botucatu, 2015.

SORATTO, R.P. *Aplicação de calcário e gesso em superfície na implantação do sistema de plantio direto.* 2005. 189p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Botucatu, **2005.**

SOUSA, G.O. *Efeito da calagem no crescimento e nutrição de plantas de Helicônia (Heliconia psittacorum L. x Heliconia spathocircinada Arist.) CV. Golden Torch, em Latossolos Amarelos do Estado do Pará.* 2006. 117p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Pará, **2006.**

SILVA, E. L.; SOUZA, D. A.; CASTRILLON, E. M.; ÁVILA, M. C.; SANTOS, D. T. Síntese de biodiesel assistida por banho ultrassom a partir de blendas de óleo residual e óleo de chia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 56, 2016, Belém. **Anais**. Belém: CBQ.

Matéria seca de plântula de chia sob o manejo da calagem

Gessyka Roberti Volpato (UEM – Umuarama, gessyka_volpato@hotmail.com), Katia Kellen Beltrame UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com)

Palavras Chave: *Salvia hispanica L., matéria seca, calcário.*

1 - Introdução

A chia (*Salvia hispanica L.)* é uma planta herbácea, cultivada anualmente, sendo nativa do sul do México e norte da Guatemala (Capitani et al., 2012).

O consumo da chia é considerado limitado e regional devido à falta de informação sobre as características da semente que a tornem atraente como alimento (Olivos-Lugo et al., 2010).

As sementes de chia possuem alto teor de proteínas, contém todos os aminoácidos essenciais, é rica em ácidos graxos poliinsaturados, principalmente ácidos graxos ômega 3 e 6 (Sandoval-Oliveros e Paredes-López, 2013). O alto conteúdo de ômega 3 remete o uso da semente de chia como fonte de alimento funcional. Além disso, as grandes quantidades de fibra dietética total das sementes também potencializam a utilização da semente na produção de alimentos funcionais (Marinelli et al., 2014).

Desta forma, devido os benefícios apresentados, o consumo desta semente vem aumentando muito, tornando-se um produto em expansão (Sousa et al., 2017).

A massa seca é a parte que resta do peso de um material após a perda de toda a água que é possível extrair através de aquecimento em laboratório.

Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a matéria seca de plântula de chia sob diferentes doses de calagem.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no município de Cidade Gaúcha – PR, no período de Março a Maio de 2018. Já as análises laboratoriais foram feitas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, campus de Marechal Cândido Rondon.

As parcelas foram constituídas de copos com capacidade de 500 mL, preenchidos com 400 mL de Latossolo Vermelho distrófico típico (Embrapa, 2013), de textura média, contendo 760, 180 e 60 g kg^{-1} de areia, argila e silte, respectivamente. O resultado da análise química do solo se encontra na Tabela 1.

Os tratamentos constituíram-se de cinco doses de calcário dolomítico com PRNT de 85%, visando elevar a saturação por bases. As doses utilizadas, de acordo com os tratamentos experimentais, foram calculadas, resultando em 0; 3,0; 3,75; 4,45 e 5,20 t ha^{-1}. A aplicação do calcário foi realizada vinte dias antes da semeadura e o solo foi mantido úmido, com regas diárias, objetivando promover a reação do calcário com o solo.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com cinco tratamentos (sem aplicação de calcário; doses visando elevar a saturação por bases a 60; 70; 80 e 90%, com cinco repetições.

Tabela 1 – Características químicas da camada de 0-20 cm de profundidade.

pH	P	M.O.	Ca	K	Mg	Al
$CaCl_2$	mg dm^{-3}		------- $cmol_c dm^{-3}$--------			
4,1	2,34	13,67	0,82	0,1	0,21	0,9
CTC ($cmol_c dm^{-3}$)				V(%)		
6,16				18,36		

O cálculo da necessidade de calagem para este solo foi realizado através da saturação por bases (V%) como mostra a equação a seguir:

$$NC = \frac{(V_2 - V_1)CTC}{PRNT}$$

Em que:

NC: Necessidade de calagem (t ha^{-1});

V_2: Saturação por bases desejada para a cultura implantada (%);

V_1: Saturação por bases atual do solo (%);

CTC: Capacidade de Troca Catiônica ($cmol_c dm^{-3}$);

PRNT: Poder Relativo de Neutralização Total (%).

Os tratamentos constituíram-se de cinco doses de calcário dolomítico com PRNT de 85%, visando elevar a saturação por bases. As doses utilizadas, de acordo com os tratamentos experimentais, foram calculadas, resultando em 0; 3,0; 3,75; 4,45 e 5,20 t ha^{-1}. A aplicação do calcário foi realizada vinte dias antes da semeadura e o solo foi mantido úmido, com regas diárias, objetivando promover a reação do calcário com o solo.

As sementes tiveram origem das lavouras comerciais do Paraguai e a semeadura foi realizada no dia 10/04/2018, usando-se cultivar comum, pois não há nenhum registro de cultivar dessa cultura. A emergência das plântulas ocorreu três dias após o plantio e cerca de cinco dias depois foi realizado o desbaste, deixando-se apenas uma planta por copo.

Aos 25 dias após a semeadura fez-se a coleta das plantas de chia, sendo separadas a parte aérea e as raízes de cada planta, colocadas em saquinhos identificados e secadas a pleno sol durante 10 dias. Em seguida as amostras foram pesadas, obtendo-se assim a matéria seca da parte aérea e raiz. Após a pesagem, as mesmas foram trituradas e enviadas ao laboratório de análises para determinação dos teores de macro e micronutrientes. Imediatamente após a coleta das plantas, as amostras de solo também foram secas e enviadas ao laboratório, determinando-se os atributos químicos do solo.

A análise estatística foi efetuada seguindo-se o modelo de análise variância, por intermédio do programa Sisvar, utilizando o nível de 5% de significância. Foi verificado o ajuste das médias em regressões (linear e quadrática), com o mesmo nível de significância (5%).

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra a massa seca da parte aérea e raiz de plantas de chia, em função de doses de calcário dolomítico. Cidade Gaúcha – PR, 2018.

Tabela 2 – Massa seca (g) da parte aérea e raiz de plantas de chia, em função de doses de calcário dolomítico. Cidade Gaúcha – PR, 2018.

Doses	**Matéria seca**	
	Aérea	**Raiz**
t ha^{-1}	**G**	
	(1)	(2)
0	0,18	0,36
3,0	0,20	1,06
3,7	0,24	2,17
4,5	0,23	2,40
5,2	0,27	2,45
C.V.(%)	29,6	46,5
Teste F	*	*
R.L	*	*
R.Q.	n.s.	n.s.

C.V. = coeficiente de variação
R.L. e R.Q. = Regressão linear e regressão quadrática, respectivamente.
* e n.s. = significativo e não significativo a 5% de probabilidade.

(1) $Y = 0,0157x + 0,1722$ $R^2 = 0,80$
(2) $Y = 0,4365x + 0,2563$ $R^2 = 0,88$

Verifica-se na Tabela 2 que as doses de calcário proporcionaram efeito linear estatisticamente significativo ($P<0,05$), sobre a produção de massa seca da parte aérea e raíz das plantas de chia. Este aumento pode ser devido à aplicação de calcário, que levou a maior absorção de Ca pela caramboleira beneficiando o acúmulo de matéria seca da raiz (Prado e Natale, 2004). Desta forma, a calagem exerce grande influência na produção de matéria seca das plantas (Caires et al., 2001).

4 – Conclusões

A calagem aumentou significativamente a produção de matéria seca das plantas de chia, estando as maiores produtividades associadas a um valor de pH ($CaCl_2$) 7,0.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa.

6 - Bibliografia

CAIRES, E.F.; KUSMAN, M.T.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J.; PADILHA, J.M. Alterações químicas do solo e resposta do milho à calagem e aplicação de gesso. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.28, n.1, p.125-136, **2004**.

CAPITANI, M. I.; SPOTORNO, V.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Physycochemical and functional characterization of by-products from chia (Salvia hispanica L.) seeds from Argentina. *Food Science and Technology*, v. 45, p. 94-102, **2012.**

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos*. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPSO, **2013**. 412p.

MARINELI, R.S.; MORAES, E.A.; LENQUISTE, S.A.; GODOY, A.T.; EBERLIN, M.N.; MARÓSTICA, M.R. Chemical characterization and antioxidant potential of Chilean chia seeds and oil (Salvia hispanica L.). LWT - *Food Science and Technology*, v. 59, p. 1304- 1310, **2014**.

OLIVOS-LUGO, B.L.; VALDIVIA-LÓPEZ, M.A.; TECANTE, A. Thermal and Physicochemical Properties and Nutritional Value of the Protein Fraction of Mexican Chia Seed (Salvia hispanica L.). *Food Science and Technology International*, v. 16, n. 1, p. 89- 96, **2010.**

PRADO, R.M.; NATALE, W. A calagem na nutrição e no desenvolvimento do sistema radicular da caramboleira. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, Lages, v.3, n.1, p.3-8, **2004**.

SANDOVAL-OLIVEROS, M.R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Isolation and Characterization of Proteins from Chia Seeds (Salvia hispanica L.*). Journal Agriculture Food Chemistry*, v. 61, p. 193−201, **2013.**

SOUSA, G.O. Efeito da calagem no crescimento e nutrição de plantas de Helicônia (*Heliconia psittacorum* L. *x Heliconia spathocircinada Arist*.) CV. Golden Torch, em Latossolos Amarelos do Estado do Pará. 2006. 117p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Pará, **2006**.

Teor de óleo de chia em função de épocas de semeadura e doses de fósforo no segundo ano agrícola

Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Andressa Bezerra Nascimento (UEM – Umuarama, andressa.bnascimento@hotmail.com), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Katia Kelen Beltrame UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com), Jaqueline Calzavara Bordin (UEM – Umuarama, jaqueline.bordin@hotmail.com)

Palavras Chave: *Salvia hispânica L.., adubação fosfatada, segunda safra.*

1 - Introdução

A chia (*Salvia hispanica* L.) pertencente à família das lamiaceas, tem se tornado cada vez mais popular entre pessoas que buscam alimentação saudável, sendo a semente a parte mais utilizada da planta, possuindo alto teor de óleo variando de 30-33%, incluindo-se aqui o ácido α-linolênico, ácido graxo insaturado ômega-3, e ômega-6 que são óleos essenciais para a saúde humana, diminuindo os riscos de doenças cardiovasculares (Ayerza et al., 2002). Além dos óleos citados, ainda em sua composição a semente, possui alto teor de proteína, fibras, antioxidantes e minerais como cálcio, fósforo, potássio, zinco, magnésio e cobre. Por ser uma planta livre de glúten e possuir baixo teor de sódio é crescente a inclusão da chia em dietas por pessoas que buscam uma alimentação equilibrada um estilo de vida saudável (Chicco et al., 2009). A composição da semente de chia pode sofrer variações, dependendo da área onde a planta é cultivada, condições climáticas, disponibilidade de nutrientes, ano de cultivo e as condições que o solo se apresenta (Migliavacca et al., 2014).

A cultura da chia mostra potencial de desenvolvimento em solos com disponibilidade de nutrientes, os principais requeridos pela cultura são, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, zinco, cobre e manganês, solos pobres em nutrientes essenciais para o desenvolvimento da planta limitam a sua produção (Coates, 2011). No Brasil a implantação da cultura tem se deparado com limitações, principalmente em regiões onde o suprimento dos solos em nutrientes não é satisfatório, resultando em baixas produtividades (Chan, 2016). O fósforo é elemento essencial as plantas, pois está envolvido no metabolismo e em muitos processos vitais das culturas, e as mesmas não completam seu ciclo em sua ausência. Muitas vezes esse elemento se encontra em baixas concentrações no solo, limitando a produtividade das plantas cultivadas, fazendo se então necessária a adubação fosfatada (Bochicchio, 2015). Para a cultura da chia ainda não se tem dados estabelecidos quanto a fertilização, as informações sobre esse parâmetro são poucas e imprecisas, por esta razão é necessários estudos sobre técnicas agronômicas para a cultura (Candelaria, 2017). Outro fator importante no estabelecimento da cultura é a época de semeadura da mesma, que quando realizada nas condições favoráveis de germinação, resultam em bom desenvolvimento de plantas e alta produtividade (Nunes, 2017). A época adequada pode ainda contribuir com a redução dos gastos durante o ciclo das culturas, o ciclo da chia pode variar de 90 a 150 dias (Bornhofen et al., 2015).

Portanto, objetivou-se com esse trabalho avaliar doses de fósforos e épocas de semeadura no teor de óleo da cultura da chia.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido em condições de campo, na Fazenda da Universidade Estadual de Maringá no Campus de Umuarama, localizada a 23º47'de latitude Sul e 53º14' de longitude Oeste.

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados em esquema de parcelas subdivididas, com três repetições. Os tratamentos foram compostos por quatro épocas de semeadura, com intervalos de 15 dias entre uma época e outra, sendo a primeira semeadura no dia 29/03/2018, com quatro doses de P_2O_5 aplicados na semeadura, sendo respectivamente 0, 40, 80 e 120 kg ha^{-1}, totalizando 48 parcelas. Como não há recomendação de adubação da chia, foi utilizado como base as recomendações para a menta, pois pertence à mesma família botânica, a qual consistiu em 20 e 30 kg ha^{-1} de nitrogênio na semeadura e cobertura, respectivamente e 60 kg ha^{-1} de K_2O na semeadura (Maia e Furlani, 1997).

Após serem colhidas, as amostras foram levadas ao laboratório para a avaliação do teor de óleo nas sementes o qual foi quantificado no laboratório de sementes da UEM, pela metodologia de extração com hexano em aparelho do tipo Soxhlet.

A análise estatística dos dados obtidos foi efetuada por meio da análise de variância e pelo teste F utilizando o nível de 5% de significância. As médias do fator época foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade e para o fator doses foi verificado ajuste significativo em regressão linear ou quadrática. As avaliações foram realizadas no programa estatístico SISVAR – Versão 5.6.

3 - Resultados e Discussão

As épocas de semeadura não influenciaram o teor de óleo (Tabela 1), isso pode ser explicado pela localização geográfica do local onde foi conduzido o experimento, tanto a época como as condições climáticas não interferiram nessa variável. Em um estudo conduzido por Ayerza (1995), em cinco regiões no nordeste da Argentina, o autor concluiu que a localização influenciou no percentual e composição do óleo, onde nos locais que a cultura cresce naturalmente pode ser observado maior percentagem de produção de óleo. Além da localização geográfica e condições climáticas, fatores como, temperatura, luz, tipo de solo, e nutrição podem

influenciar no teor de óleo de diversas culturas de interesse agronômico (Ayerza, 1995). E se tratando de um produto natural o método de extração também pode interferir no rendimento do óleo (Rodriguez, 2016).

Tabela 4. Teor de óleo (%) nos grãos de chia, em função da época de semeadura. Umuarama (PR) – 2018

Tratamentos	Teor de óleo %
Épocas (E)	
E1	6,4 a
E2	5,6 a
E3	6,4 a
E4	5,9 a
C.V. parcela (%)	17,7
C.V. subparcela (%)	19,2
Teste F	
E	n.s.
D	**
ExD	n.s.
R.L.	**
R.Q.	n.s.

E1, E2, E3 e E4 = 29/03, 12/04, 26/04 e 10/05/2018, respectivamente.

Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

C.V. = Coeficiente de Variação

*, ** e n.s. = significativo a 5, 1% e não significativo, respectivamente

O teor de óleo expressado na Figura 1, mostra que houve incremento em função do aumento das doses de fósforo, com ajuste significativo em regressão linear (Y = 0,053x + 2,67), ou seja, aumentando se as doses de fósforo, se aumentou também o teor de óleo, isso pode ser atribuído ao fato de que o fósforo é elemento essencial para produzir sementes com alto vigor, além de ser um dos elementos presente na composição de moléculas de energia como, ATP (Adenosina trifosfato), ADP (Adenosina difosfato), NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato), energia que é então utilizada na síntese de lipídios e outros compostos orgânicos (Nikolova e Kozhuharova (1999), na cultura da camomila (*Chamomilla recutita* L.) relataram que a dose de 120 kg ha^{-1} de P_2O_5, aumentou 92% a produção de óleo quando comparada a testemunha.

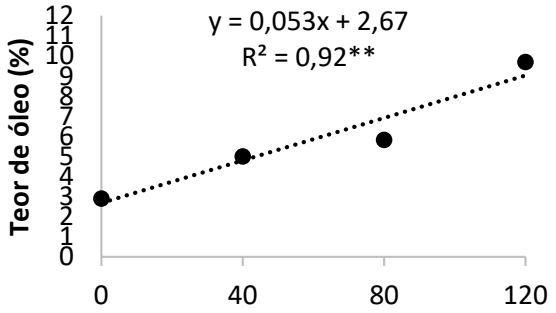


Figura 1. Teor de óleo (%) em plantas de chia em função de doses de fósforo. Umuarama (PR) – 2018. ** = significativo a 1% de probabilidade.

4 – Conclusões

Com os resultados apresentados pode se concluir que a melhor época de plantio para a cultura da chia é final do mês de março, e a dose de fósforo ideal para aumentar o teor de óleo da cultura seria entre 120 kg ha^{-1} de P_2O_5.

5 – Agradecimentos

To CNPq by the research productivity scholarship.

6 - Bibliografia

AYERZA, R.; Oil Content and Fatty Acid Composition of Chia (Salvia hispanica L.) from Five Northwestern Locations in Argentina, *Jaocs*, Catamarca, v.l. 72, n. 9, p. 1079-1081, **1995**.

AYERZA, R.; COATES, W.; LAURIA, M. Chia seed (*Salvia hispanica* L.) as an Ȧ-3 fatty acid source for broilers: influence on fatty acid composition, cholesterol and fat content of white and dark meats, growth performance and sensory characteristics. *Poultry Science*, n.81 p.826-837, **2002**.

BORNHOFEN, E.; BENIN, G.; GALVAN D.; FLORES, M.F. Sowing seasons and qualitative performance of soybean seeds. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, Goiânia, v.45, n.1, p.46-55, **2015**.

CANDELARIA, M.F.; Evaluación agronómica del cultivo de chia (*Salvia hispanica* L.) con dos densidades de siembra y dos tipos de fertilizante orgánico, en la comunidad de manzanayocc- acobamba. 2017. 107p. Tesis Ingeniero Agrónomo. Universidad Nacional de Huancavelica. **2017**.

CHAN, G.A.H. Nitrogênio e fósforo na cultura de chia. 2016. 71p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Universidade Federal do Tocantis, Gurupi, **2016**.

CHICCO A.G.; ALESSANDRO, D.E.M.; HEIN G.J.; OLIVA M.E.; LOMBARDO B.Y. Dietary chia seed (Salvia hispanica L.) rich in alpha-linolenic acid improves adiposity and normalises hypertriacylglycerolaemia and insulin resistance in dyslipaemic rats. Britsh Journal of Nutrition, n.101, p.41-50, **2009**.

MAIA, N.B.; FURLANI, A.M.C. Menta ou hortelã. In: RAIJ B. van, CANTARELA H., QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. 2ªed. Campinas: IAC, **1997**. p.85. (Boletim Técnico, 100).

MIGLIAVACCA, R.A.; SILVA, T.R.B.; VASCONCESOS, A.L.S.; MOURÃO FILHO, W.; BAPTISTELLA, J.L.C. O cultivo da chia no Brasil: futuro e perspectivas. *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v.3, n.especial, p.161-179, **2014**.

NIKOLOVA, A.; KOZHUHAROVA, K. Mineral nutrition of chamomile (*Chamomilla Recutita* (L.) K. *Acta Horticulture*, v. 502, p. 203-208, **1999**.

Índice de velocidade de emergência de sementes de chia em função de épocas de semeadura e doses de fósforo

Sheila Castro de Melo (UNIOESTE, she.castro30@hotmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Katia Kelen Beltrame (UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com)

Palavras Chave: *Salvia hispânica L.., adubação fosfatada, segunda safra.*

1 - Introdução

A *Salvia hispanica* conhecida popularmente como chia, pertence à família Lameaceae, é uma planta herbácea anual originária do Sudoeste do México e Norte da Guatemala (Busilacchi et al., 2013; Di Sapio et al., 2012), e devido às suas propriedades nutricionais, é uma das principais culturas da Mesoamérica (USDA, 2011).

Essa espécie vegetal destaca-se pela adaptação a regiões de climas tropicais e subtropicais (Capitanni et al., 2012), e a principal forma de propagação é pela semente, que apresenta de 1 a 2 mm (Di Sapio et al., 2012).

Por ser uma cultura ainda recente no Brasil, as informações em relação a aspectos agronômicos e tecnológicos como época de semeadura, fertilização e germinação de sementes são escassas na literatura. A produtividade é influenciada pelas condições climáticas e pela data de semeadura, comprovando a importância do ambiente de produção (Coates e Ayerza, 1996), e no Brasil as condições são favoráveis ao desenvolvimento da chia, sendo intolerante a geadas e sensível a baixas temperaturas, o que pode prejudicar a produtividade de grãos (Ayerza e Coates, 2005).

Para esta espécie vegetal, ainda não foi estabelecido manual de adubação e pelo fósforo ser componente estrutural dos ácidos nucléicos de genes e cromossomos, assim como de coenzimas, fosfoproteínas e fosfolipídeos (Grant et al., 2001), buscou-se avaliar esse nutriente no desenvolvimento da chia, pois a baixa disponibilidade de fósforo no solo, em solos ácidos de regiões tropicais e subtropicais, limita a produção de muitas culturas (Novais e Smyth, 1999). Além da importância nutricional, são necessários estudos que possam avaliar a qualidade fisiológica das sementes, com a finalidade de conhecer todo o processo germinativo e produção de sementes com qualidade que possibilite alavancar o cultivo em campo (Stefanello et al., 2015).

Portanto, objetivou-se com esse trabalho avaliar doses de fósforos e épocas de semeadura no índice de velocidade de emergência das sementes de chia.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido a campo, na Fazenda da Universidade Estadual de Maringá, campus regional de Umuarama – PR. Após a colheita das sementes foram realizados os testes em delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 4x4, com 4 repetições.

Avaliou-se a interação de 4 épocas (E) de semeadura: E1 (21/03/17); E2 (04/04/17); E3 (18/04/17) e E4 (02/05/17) com 4 doses de fósforo, sendo elas: 0; 40; 80; 120 kg ha^{-1} P_2O_5.

O Índice de Velocidade de Germinação (IVG) foi calculado durante a condução do teste de germinação, sendo realizadas contagens das sementes germinadas diariamente, a partir do segundo dia após semeadura e no mesmo horário, utilizando como critério de germinação a protrusão radicular de aproximadamente 2 mm. A contagem foi interrompida até a estabilização da emergência das plântulas (oitavo dia), sendo o índice calculado conforme (Maguire, 1962), através da fórmula: IVG = G1/N1 + G2/N2 + ... = Gn/Nn, onde:

IVG = índice de velocidade de germinação.

G1, G2, Gn = número de sementes germinadas computadas na primeira contagem, na segunda contagem e na última contagem.

N1, N2, Nn = número de dias da semeadura à primeira, segunda e à última contagem.

A análise estatística dos dados obtidos foi efetuada por meio da análise de variância e pelo teste F utilizando o nível de 5% de significância. As médias do fator época foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade e para o fator doses foi verificado ajuste significativo em regressão linear ou quadrática. As avaliações foram realizadas no programa estatístico SISVAR – Versão 5.6.

3 - Resultados e Discussão

Para o Índice de Velocidade de Germinação (IVG), houve interação entre os fatores E x D, sendo realizado o desdobramento de época dentro de cada nível de dose de fósforo e de dose dentro de cada nível de época (Tabela 1). Observou-se que as médias para o IVG, de época dentro de cada dose, a E1 e E2 não diferiram entre si, porém foram superiores à E3 e E4 em todas as doses. As sementes provenientes das plantas da E4, além da baixa velocidade de germinação, apresentaram baixa porcentagem de germinação. Esse fato ocorreu possivelmente porque as baixas temperaturas ocorridas a campo nas duas últimas épocas interferiram no desenvolvimento da planta, produzindo sementes menos vigorosas com baixo acúmulo de reserva, e isso pôde ser observado através do teste de IVG em laboratório. O bom desenvolvimento das plantas pode ser influenciado pela variação de temperatura, e isso irá refletir na absorção de água pela semente e nas reações bioquímicas que regulam o processo de germinação e crescimento, que envolve a velocidade, porcentagem e uniformidade (Marcos Filho, 2015).

Tabela 1 – Desdobramento da interação significativa do Índice de Velocidade de Germinação (IVG), de sementes de chia em função da época de semeadura e doses de fósforo. Umuarama (PR) – 2018

Épocas (E)	Doses (kg ha^{-1} de P_2O_5) 0	40	80	120	Regressão
E1	59,4a	61,1a	63,1a	59,6a	$Y=-0,0008x^2+0,1041x+59,169$ *1
E2	65,0a	51,8a	58,2a	69,8a	$Y=0,0032x^2-0,3672x+64,107$ *2
E3	22,5b	34,7b	35,1b	28,2b	$Y=-0,003x^2+0,4021x+22,795$ *3
E4	0,86c	3,2c	0,06c	10,5c	$Y=0,0013x^2-0,0874x+1,826$ *4
C.V. (%)	16,1				

E1, E2, E3 e E4 = 21/03, 04/04, 18/04 e 02/05/2017, respectivamente. Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. C.V. (%) = Coeficiente de Variação
*1 R^2= 0,81
*2 R^2= 0,86
*3 R^2= 0,99
*4 R^2= 0,72

O fósforo foi significativo às plantas em todas as épocas para o IVG e as respostas às doses desse nutriente apresentaram ajuste significativo em regressão quadrática, sendo o ponto de máxima eficiência técnica 65,06 kg ha^{-1} de P_2O_5; 57,37 kg ha^{-1} de P_2O_5; 67 kg ha^{-1} de P_2O_5 e 33,6 kg ha^{-1} de P_2O_5 para a E1, E2, E3 e E4, respectivamente. Pode-se concluir através desse resultado do teste em laboratório, que a maioria das plantas da E4 no experimento a campo, apresentou estatura reduzida pelas temperaturas baixas que as afetaram, demonstrando que essa época não é adequada para a semeadura da chia na região. Por esse motivo, não tiveram condições de utilizar todo o fósforo disponível. Esse nutriente está intimamente ligado com a disponibilização de energia para a planta realizar seu metabolismo, armazenada na forma de ADP e ATP (Malavolta, 1989).

4 – Conclusões

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que, as épocas de semeadura e doses de fósforo influenciaram de forma significativa no índice de velocidade de emergência das sementes de chia, sendo a melhor época de semeadura no final de março com a dose de aproximadamente 60 kg ha^{-1} de P_2O_5.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa concedida ao segundo autor.

6 - Bibliografia

AYERZA, R.; COATES, W.; LAURIA, M. Chia seed (*Salvia hispanica* L.) as an Ȧ-3 fatty acid source for broilers: influence on fatty acid composition, cholesterol and fat content of white and dark meats, growth performance and sensory characteristics. *Poultry Science*, n.81 p.826-837, **2002**.

BUSILACCHI, H.; QUIROGA, M.; BUENO, M.; SAPIO, O.; FLORES, V.; SEVERIN, C. Evaluación de *Salvia hispanica* L. cultivada en el Sur de Santa Fé (República Argentina). *Cultivos Tropicales*, Santa Fé, v.34, n.4, p.55-59, **2013**.

COATES, W.; AYERZA, R. Production potential of chia in northwestern Argentina. *Industrial Crops and Products*, Amsterdã, v.5, n.3, p.229–233, **1996**.

DI SAPIO, O.; BUENO, M.; BUSILACCHI, H.; QUIROGA, M.; SEVERIN, C. Caracterización Morfoanatómica de Hoja, Tallo, Fruto y Semilla de *Salvia hispanica* L. (Lamiaceae). Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas, v.11, n.3, p.249-268, **2012**.

GRANT, C.A.; FLATEN, D.N.; TOMASIEWICZ, D.J.; SHEPPARD, S.C. A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. POTAFOS - Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. Informações Agronômicas, n.95, **2001**.

MALAVOLTA, E. *Abc da adubação*. São Paulo: Agronômica Ceres. **1989**. 304p.

MARCOS-FILHO, J. *Fisiologia de sementes de plantas cultivadas*. 2.ed. Londrina: ABRATES, **2015**. 660p.

NOVAIS, R.F; SMYTH, T.J. *Fósforo em plantas em condições tropicais*. Viçosa: UFV, Departamento de Solos, 1999. p. **399**.

STEFANELLO, R.; NEVES, L.A.S.; ABBAD, M.A.B.; VIANA, B.B. Germinação e vigor de sementes de chia (*Salvia hispanica* L. - Lamiaceae) sob diferentes temperaturas e condições de luz. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, Botucatu, v.17, n.4, **2015**.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - USDA. Washington, Columbia, USA. Food Composition Databases Show Foods - Seeds, chia seeds. 2011. Disponível em: <http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>. Acesso em: 07 out. **2018**.

Teor de macronutrientes na cultura da chia em função do manejo de adubação

Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com), Jaqueline Calzavara Bordin (UEM, jaqueline.bordin@hotmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Katia Kelen Beltrame UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com),), Maria Eduarda Santos Monteiro (UEM – Umuarama, maria_eduarda.s@hotmail.com), Heittila Sindy Paccor Rodrigues (UEM- Umuarama, heitty.p@hotmail.com).

Palavras Chave: *exigência nutricional, adubação remanescente, feijão, Salvia hispanica.*

1 - Introdução

Pertence a família Lameacea, a chia apresenta características herbácea, é cultivada em regiões tropicais e subtropicais, por apresentar originada do sul do México e do norte da Guatemala, apresenta pouca tolerância ao frio (Ixtaina et al., 2008; Capitani et al., 2012).

A cultura apresenta exigência em adubação fosfatada que se torna essencial para o crescimento e produtividades da cultura (Malavolta, 2006; Guerra et al., 2006), além de outro elemento essencial como o nitrogênio, que se em baixas quantidades pode prejudicar o desenvolvimento da cultura (Chan, 2013).

Para suprir toda a demanda, são necessários cuidados no cultivo como a realização de uma adubação correta para suprir as necessidades em suas diferentes fases do desenvolvimento (Silva et al., 2019; Toso, 2012).

Com a realização da adubação tanto no plantio como de cobertura ao longo do cultivo, os nutrientes podem ter efeito imediato no solo e parte irá permanecer como efeito residual, por meio de um processo lento de decomposição (Santos et al., 2001; Santos et al., 2011; Stone et al, 1994; Finger e Fontes, 1995; Silva et al., 2001). Diversas plantas estão sendo testadas para o aproveitamento destes nutrientes no solo remanescentes da cultura (Goviden, 1990; Iman et al., 1990).

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o teor de macronutrientes da cultura da chia em função do manejo de adubação.

2 - Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no campus regional da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no município de Umuarama, estado do Paraná, nas coordenadas geográficas 23°47'30.7" de latitude Sul e 53°15'23.3" de longitude Oeste, a uma altitude de 407 m. A região apresenta clima Cfa ou subtropical, segundo a classificação de Köppen (IAPAR, 2014).

O solo da área é classificado como Latossolo Vermelho distrófico (EMBRAPA, 2018) de textura arenosa. Antes da instalação do experimento foi realizada análise química do solo da área, na profundidade de 0,0-0,20 m, representada na tabela 1.

O experimento foi conduzido em condições de campo, com o delineamento experimental de blocos casualizados, com 4 repetições, a unidade experimental foi constituída de quatro ruas de dois metros de comprimento, sendo que as ruas foram espaçadas com 0,45 m entre elas.

Tabela 1 – Atributos químicos do solo do local antes da implantação do experimento, na camada de 0-20 cm.

pH $CaCl_2$	P mg dm^3	M.O. g dm^{-3}	Ca	K	Mg	Al	CTC	V %
			----------$cmol_c$ dm^{-3}---------					
4,9	9,7	12,99	1,57	0,12	0,70	0,45	5,37	44,54

P e K extraídos com resina; Matéria Orgânica extraída pelo método de Walkley-Black; Ca, Mg e Al extraídos com KCl 1 cmol L^{-1}.

Os tratamentos foram iniciados na cultura do feijão para o estudo de aproveitamento da adubação residual na cultura da chia. Com continuidade do experimento de aproveitamento da adubação residual pela segunda espécie vegetal, ou seja, a chia, as parcelas foram instaladas no mesmo local do cultivo anterior do feijoeiro.

O experimento foi conduzido com delineamento experimental de blocos casualizados com 4 repetições e 6 tratamentos.

Os tratamentos empregados foram compostos pela adubação residual do feijão (AB; AB + 20%; AB + 40%; AB + 60%; AB + 80%), porém com um tratamento adicional, a adubação residual mais a adubação de base recomendada para chia (AB + AB chia), constituindo-se em 20, 60 e 60 kg ha^{-1} de N, P_2O_5 e K_2O na semeadura.

Aos 64 dias após o plantio foram coletadas três plantas por parcela. Após secas e pesadas, as amostras foram trituradas no moedor de material vegetal e acondicionadas em sacos de papel e encaminhadas para o laboratório para a determinação do macro e micronutriente.

A análise estatística deu-se através do modelo de análise variância, por intermédio do programa Sisvar (Ferreira, 2011), utilizando o nível de 5% de significância. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao mesmo nível de significância.

3 - Resultados e Discussão

Ao avaliar as os resultados de macronutriente da parte aérea da chia, foi possível observar que, para nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) e matéria seca da parte aérea (Tabela 2), através da análise estatística pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade não sofreram influência significativa do efeito residual da adubação presente no solo.

Tabela 2 – Teores foliares de nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), na parte aérea de chia em função do manejo de adubação. Umuarama (PR), 2019

Tratamentos	N	P	K	Ca	Mg
	----------g kg^{-1}----------				
AB	33,8 a	2,53 b	19,1 a	11,1 a	2,9 a
AB + AB chia	37,0 a	6,67 a	18,6 a	10,9 a	2,9 a
AB + 20%	29,7 a	2,82 a	18,5 a	9,3 a	3,0 a
AB + 40%	29,5 a	3,39 a	18,8 a	11,3 a	3,0 a
AB + 60%	29,9 a	2,46 a	19,3 a	11,9 a	2,9 a
AB + 80%	32,8 a	2,63 a	18,3 a	9,9 a	2,7 a
Teste F	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.
CV (%)	26,1	18,6	3,1	24,3	10,9

AB = adubação de base no feijoeiro; AB + AB chia = adubação de base no feijoeiro + adubação de base na chia; n.s e * = não significativo e significativo a 5% de probabilidade de erro, respectivamente; Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro; C.V. = coeficiente de variação.

Somente o fósforo apresentado na Tabela 2, foi significativo, sendo que AB + AB chia, e AB + 20%, 40%, 60% e 80% apresentaram diferença significativa quando comparados com o tratamento AB sem incremento. Este nutriente dentro das necessidades da planta é considerado um dos requeridos em maior quantidade, desempenhando papel fundamental na transferência e utilização de energia (Fornasieri Filho 2007).

4 – Conclusões

Somente o P na parte aérea da chia sofreu influência pelo efeito residual da adubação utilizada nos tratamentos.

5 – Agradecimentos

A Universidade Estadual de Maringá (UEM) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6 – Bibliografia

CAPITANNI, M. I.; SPORTORNO, V.; NOLASCO, S.M.; TOMÁS, M.C. Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Argentina. **Food Science and Technology**, Campinas, v.45, n.1, p.94-102, 2012.

CHAN, G.A.H. **Nitrogênio e fósforo na cultura de chia**. 2016. 71p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos.** Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPSO, 2018. 532p.

FAGERIA, N.K.; FERREIRA, E.P.B.; MELO, L.C.; KNUPP, A.M. Genotypic differences in dry bean yield and yield components as influenced by nitrogen fertilization and rhizobia. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.45, n.12, p.1583-1604, 2014.

FAGERIA, N.K.; MELO, L.C.; OLIVEIRA, J. Nitrogen use efficiency in dry bean genotypes. **Journal of Plant Nutrition**, v.36, n.14, p.2179-2190, 2013.

FERREIRA, D.F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.35, n.6, p.1039-1042, 2011.

FINGER, F.L.; FONTES, P.C.R. Efeito residual da adubação de P e K da batata sobre a produção e conservação pós-colheita de cebola. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.13, n.1, p.82, 1995.

FORNASIERI FILHO, D. **Manual da cultura do milho**. Jaboticabal, SP: UNEP, 2007. 576p.

GOVIDEN, N.; Intercropping of sugar-cane with potato in Mauritius: A successful, cropping system. **Field Crop Research**, Amsterdan, v.25, n.1-2, p.99-110, 1990.

IAPAR. Instituto Agronômico do Paraná. Agrometeorologia. **Redes de Estações Meteorológicas do Paraná.** Estações Meteorológicas Convencionais. Umuarama. 2014.

IMAN, S.A.; HOSSAIN, A.H.M.D.; SIKKA, L.C.; MIDMORE, D.J. Agronomic management of potato/sugarcane intercropping and its economic implications. **Field Crop Research**, Amsterdan, v.25, n.1-2, p.111-122, 1990.

IXTAINA, V.Y.; NOLASCO, S.M.; TOM, M.C. Physical properties of chia (*Salvia hispanica* L .) seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v.28, n.3, p.286–293, 2008.

PAULETTI, V.; MOTTA, A.C.V. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. Curitiba: SBCS/NEPAR, 2017. 482p.

SANTOS, M.R.; SEDIYAMA, M.A.N; SANTOS, I.C.; SALGADO, L.T.; VIDIGAL, A.M. Produção de milho-verde em resposta ao efeito residual da adubação orgânica do quiabeiro em cultivo subsequente. **Revista Ceres**, Viçosa, v.58, n.1, p.77-83, 2011.

SANTOS, R.H.S.; SILVA, F.; CASALI, V.W.D.; CONDE, A.R. Efeito residual da adubação com composto orgânico sobre o crescimento e produção de alface. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, n.11, p.1395-1398, 2001.

SILVA, E.C.; SILVA FILHO, A.V.; ALVARENGA, M.A.R. Efeito residual da adubação da batata sobre a produção do milho-verde em cultivo sucessivo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, n.11, p.2151-2155, 2001.

SILVA, N.R.S.; SILVA, N.R.S.; DUTRA, R.B.; ROQUIM, R.J.; FREITAS, A.S. Influência do enxofre na produção do feijoeiro. **Revista de Iniciação Científica da Universidade Vale do Rio Verde**, Pouso Alegre, v.8, n.2, p.11-22, 2019.

STONE, L.F.; SILVEIRA, P.M.; ZIMMERMAN, F.J.P.; Características fisico-hídricas e químicas de um Latossolo após a adubação e cultivos sucessivos de arroz e feijão, sob irrigação por aspersão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.18, n.3, p.533-539, 1994.

TOSO, V. **Growth and yield of common bean under different nitrogen availabilities**. 2012. 34p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

Influência da adubação no teor de micronutrientes da chia

Jaqueline Calzavara Bordin (UEM,jaqueline.bordin@hotmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM-Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM-Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM-Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Katia Kelen Beltrame UEM-Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com),), Maria Eduarda Santos Monteiro (UEM – Umuarama, maria_eduarda.s@hotmail.com), Heittila Sindy Paccor Rodrigues (UEM- Umuarama, heitty.p@hotmail.com).

Palavras Chave: *Oleaginosa, adubação remanescente, feijão, Salvia hispanica.*

1 - Introdução

A *Salvia hispanica* L. é conhecida popularmente por salvia espanhola, artemisa espanhola, chia mexicana, chia negra ou simplesmente como chia (Garcés, 2013; Capitanni et al., 2012). A chia é uma espécie oleaginosa originaria das regiões montanhosas do oeste, centro e sul do México até o norte da Guatemala, se destaca pela sua adaptação a regiões de climas tropicais e subtropicais (Capitanni et al., 2012; Busilacchi et al., 2013).

Em um trabalho de Silva et al. (2016) objetivando avaliar a produção de biodiesel assistida por banho de ultrassom a partir de blendas de óleo de soja e chia, constatou-se que os resultados obtidos nas análises de massa especifica (densidade) do biodiesel produzido, apresentaram-se adequado, pois estão dentro do limite estabelecido pela ANP, que varia entre 0,850 a 0,900 g mL^{-1}. A utilização do óleo de chia torna-se promissora alternativa ao processo convencional de confecção de biodiesel, uma vez que pode favorecer elevadas conversões reacionais, menor tempo de reação e diminuição de custos de produção.

Apesar de observado um aumento das áreas brasileiras que cultivam chia, o que representa futuro promissor ao seu cultivo, ainda são escassas informações de manejo cultural para essa espécie vegetal, principalmente a respeito de adubação (Migliavacca et al., 2014).

Com a realização da adubação tanto no plantio como de cobertura em culturas antecessoras ao cultivo da chia, os nutrientes podem ter efeito imediato no solo e parte irá permanecer como efeito residual, por meio de um processo lento de decomposição (Santos et al., 2001; Santos et al., 2011; Stone et al, 1994; Finger e Fontes, 1995; Silva et al., 2001). Diversas plantas estão sendo testadas para o aproveitamento destes nutrientes no solo remanescentes da cultura (Goviden, 1990; Iman et al., 1990).

É de suma importância a quantificação do teor nutricional em tecidos vegetais, haja vista que a planta nutrida adequadamente irá florescer, frutificar, sintetizar e acumular metabólitos em seus tecidos de reserva, como por exemplo, o óleo. Observa-se que o micronutriente boro por exemplo, influencia diretamente na frutificação das plantas (Malavolta, 2006).

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência da adubação no teor de micronutrientes da chia.

2 - Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no campus regional da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no município de Umuarama, estado do Paraná, nas coordenadas geográficas 23°47’30.7” de latitude Sul e 53°15’23.3” de longitude Oeste, a uma altitude de 407 m. A região apresenta clima Cfa ou subtropical, segundo a classificação de Köppen.

O solo da área é classificado como Latossolo Vermelho distrófico (EMBRAPA, 2018) de textura arenosa. Antes da instalação do experimento foi realizada análise química do solo da área, na profundidade de 0,0-0,20 m, representada na Tabela 1.

Tabela 1 – Atributos químicos do solo do local antes da implantação do experimento, na camada de 0-20 cm

pH $CaCl_2$	P mg dm^3	M.O. g dm^{-3}	Ca	K	Mg	Al	CTC	V %
			----------$cmol_c$ dm^{-3}---------					
4,9	9,7	12,99	1,57	0,12	0,70	0,45	5,37	44,54

P e K extraídos com resina; Matéria Orgânica extraída pelo método de Walkley-Black; Ca, Mg e Al extraídos com KCl 1 cmol L^{-1}.

O experimento foi conduzido em condições de campo, com o delineamento experimental de blocos casualizados, com 6 tratamentos e 4 repetições, a unidade experimental foi constituída de quatro ruas de dois metros de comprimento, sendo que as ruas foram espaçadas com 0,45 m entre elas.

Os tratamentos foram constituídos da adubação básica do feijão, segundo a recomendação de Pauletti e Motta (2017) para a cultura, com a utilização de adubação simples N (Ureia), P_2O_5 (Superfosfato Triplo), K_2O (Cloreto de Potássio), sendo 20-90-50 respectivamente, os tratamentos do feijão foram: adubação básica, ou seja, a dose recomendada ao feijoeiro (AB); adubação básica + 20% da adubação (AB + 20%); adubação básica + 40% da adubação (AB + 40%); adubação básica + 60% da adubação (AB + 60%) e adubação básica + 80% da adubação (AB + 80%).

Após a colheita do feijão, foram realizadas amostragens de solo em cada parcela experimental para realização de análise dos atributos químicos do solo.

Com continuidade do experimento de aproveitamento da adubação residual pela segunda espécie vegetal, sendo a chia, as parcelas foram instaladas no mesmo local do cultivo anterior do feijoeiro.

Os tratamentos empregados na chia foram compostos pela adubação residual do feijão (AB; AB + 20%; AB + 40%; AB + 60%; AB + 80%), porém com um tratamento adicional, a adubação residual mais a adubação de base recomendada para chia (AB + AB chia), constituind0-se em 20, 60 e 60 kg ha^{-1} de N, P_2O5 e K_2O na semeadura.

Aos 64 dias após a semeadurta da chia, foram coletadas três plantas por parcela experimental. Após secas e pesadas, as amostras foram trituradas no moedor de material vegetal e acondicionadas em sacos de papel e encaminhadas para o laboratório para a determinação de micronutrientes.

A análise estatística deu-se através do modelo de análise variância, por intermédio do programa Sisvar (Ferreira, 2011), utilizando o nível de 5% de significância. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao mesmo nível de significância.

3 - Resultados e Discussão

Ao avaliar os resultados de micronutriente da parte aérea da chia, foi possível observar que para cobre (Cu), zinco (Zn), ferro (Fe) e manganês (Mn) não sofreram influência significativa dos tratamentos utilizados (Tabela 1).

Tabela 1 – Teores foliares de cobre (Cu), zinco (Zn), ferro (Fe) e manganês (Mn), na cultura da chia e em função do manejo de adubação. Umuarama (PR), 2019

Tratamentos	Cu	Zn	Fe	Mn
	----------mg kg $^{-1}$----------			
AB	10,5 a	53,7 a	353 a	112,0 a
AB + AB chia	10,0 a	68,7 a	485 a	120,0 a
AB + 20%	11,2 a	64,7 a	664 a	92,5 a
AB + 40%	11,2 a	76,1 a	511 a	96,0 a
AB + 60%	12,0 a	57,2 a	528 a	72,7 a
AB + 80%	9,7 a	67,5 a	518 a	79,2 a
Teste F	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
CV (%)	18,5	29,7	34,2	28,9

AB = adubação de base no feijoeiro; AB + AB chia = adubação de base no feijoeiro + adubação de base na chia

Em estudos com espécies da família Lameacea, (*Mentha arvensis*), obteve teores foliares de macronutrientes de N: 44,30; P: 3,70; K: 42,10; Ca: 14,90; Mg: 6,70 g kg^{-1} e micronutriente Cu: 9,00; Fe: 432,00; Mn: 56,00 e Zn: 46,00 mg kg^{-1} (Maia 1998). Ao comparar tais dados com os resultados encontrados para a chia, verifica-se que os teores foliares de Cu e Fe apresentaram valores semelhantes e Mn e Zn foram superiores aos encontrados por Maia (1998).

Essas variações ocorrem, pois estes nutrientes sofrem influência de fatores externos e internos que interferem na absorção iônica, a variação da tensão de oxigênio na solução e da temperatura, diminui a absorção de nutrientes, o que acarreta menor concentração na celular vegetal (Malavolta, 2006).

4 – Conclusões

Para os micronutrientes, não houve influência significativa dos tratamentos utilizados.

5 – Agradecimentos

A Universidade Estadual de Maringá (UEM) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6 – Bibliografia

BUSILACCHI, H.; QUIROGA, M.; BUENO, M.; DI SAPIO, O.; FLORES, V.; SEVERIN, C. Evaluacion de *Salvia hispanica* L. cultivada en el sur de Santa Fe (República Argentina). **Cultivos Tropicales**, San José de las Lajas, v.34, n.4, p.55–59, 2013.

CAPITANNI, M. I.; SPORTORNO, V.; NOLASCO, S.M.; TOMÁS, M.C. Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Argentina. **Food Science and Technology**, Campinas, v.45, n.1, p.94-102, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos.** Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPSO, 2018. 532p.

FERREIRA, D.F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.35, n.6, p.1039-1042, 2011.

FINGER, F.L.; FONTES, P.C.R. Efeito residual da adubação de P e K da batata sobre a produção e conservação pós-colheita de cebola. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.13, n.1, p.82, 1995.

GOVIDEN, N.; Intercropping of sugar-cane with potato in Mauritius: A successful, cropping system. **Field Crop Research**, Amsterdan, v.25, n.1-2, p.99-110, 1990.

IMAN, S.A.; HOSSAIN, A.H.M.D.; SIKKA, L.C.; MIDMORE, D.J. Agronomic management of potato/sugarcane intercropping and its economic implications. **Field Crop Research**, Amsterdan, v.25, n.1-2, p.111-122, 1990.

MAIA, N.B. Efeito da nutrição mineral na qualidade do óleo essencial da menta (*Mentha arvensis* L.) cultivada em solução nutritiva. In: MING, L.C. (Coord.) **Plantas medicinais, aromáticas e condimentares: avanços na pesquisa agronômica**. Botucatu: UNESP, 1998. p.81-95.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 2006, 638p.

MANOS, M.G.L.; OLIVEIRA, M.G.C.; MARTINS, C.R. **Informações Técnicas para o Cultivo do Feijoeiro Comum na Região Nordeste Brasileira 2013-2014**. Aracaju: Embrapa Tabuleiro Costeiro, 2012. 201p. (Embrapa Tabuleiro Costeiro. Documento, 181). Disponível em: 'http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2013/doc_181.pdf'. Acesso em: 20 abr. 2019.

MIGLIAVACCA, R.A.; VASCONCELOS, A.L.S.; SANTOS, C.L.; APTISTELLA, J.L.C. Uso da cultura da chia como opção de rotação no sistema de plantio direto. In: ENCONTRO NACIONAL DE PLANTIO DIRETO NA PALHA, 14, 2014, Bonito. **Anais**. Brasília: Embrapa, 118p.

PAULETTI, V.; MOTTA, A.C.V. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. Curitiba: SBCS/NEPAR, 2017. 482p.

SILVA, E.C.; SILVA FILHO, A.V.; ALVARENGA, M.A.R. Efeito residual da adubação da batata sobre a produção do milho-verde em cultivo sucessivo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, n.11, p.2151-2155, 2001.

SILVA, E.L.; SOUZA, D.A.; CASTRILLON, E.M.; ÁVILA, M.C.; SANTOS, D.T. Síntese de biodiesel assistida por banho de ultrassom a partir de blendas de óleo residual e óleo de chia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 56, 2016, Belém. Anais. Belém: ABQ, 1p.

Teor de óleo da chia em função de doses de nitrogênio

Maria Gabriela Gurtler Tiburcio (UEM, gabriela_gurtler@hotmail.com), Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Katia Kelen Beltrame UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com)

Palavras Chave: *Salvia hispânica L.., adubação nitrogenada, teor de óleo.*

1 - Introdução

A chia (*Salvia hispanica*) é uma planta herbácea anual pertencente à família Lameaceae, originária do Sudoeste do México e Norte da Guatemala (Busilacchi et al., 2013; Di Sapio et al., 2012), e já era usada pelos Astecas e Maias na Era Pré-Colombiana devido às suas propriedades nutricionais (Coelho e Salas-Mellado, 2014). Destaca-se pela adaptação a regiões de climas tropicais e subtropicais, no Brasil as condições são favoráveis ao desenvolvimento da chia, sendo intolerante a geadas e sensível a baixas temperaturas, o que pode prejudicar a produtividade de grãos (Ayerza e Coateset al., 2002).

Apesar de observado um aumento das áreas brasileiras que cultivam chia, o que representa futuro promissor ao seu cultivo, ainda são escassas informações de manejo cultural para essa espécie vegetal, principalmente a respeito de adubação (Migliavacca et al., 2014).

Em geral, o nitrogênio é o elemento que as plantas mais requerem, no entanto podem ocorrer perdas desse nutriente dependendo das condições climáticas, tipo de solo bem como da tecnologia empregada (Malavolta, 2006). Para aumentar a viabilidade do cultivo de chia, o ideal é que a produtividade seja elevada, haja vista o alto retorno econômico existente pela venda de suas sementes. Portanto, a adoção de técnicas com esse objetivo tornam-se interessante, sendo a adubação nitrogenada uma delas.

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o teor de óleo da chia em função de diferentes doses de nitrogênio.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido em um Latossolo Vermelho Distrófico Típico na área Experimental da Universidade Estadual de Maringá Campus Regional de Umuarama-PR.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco tratamentos e cinco repetições. Cada parcela experimental foi composta por cinco linhas com cinco metros de comprimento, espaçadas entre si por 0,45 m, com aproximadamente 25 sementes por metro e 3 kg ha^{-1} de sementes.

Realizou-se análise de solo por meio de amostras coletadas 90 dias antes da implantação do experimento, na profundidade de 0 a 20 cm, onde foram determinados os atributos químicos do solo cuja caracterização está descrita na Tabela 1.

A área experimental foi conduzida em sistema de plantio direto desde 2012, com últimos cultivos de milho, no verão, e crambe, no inverno. Aplicou-se calcário para elevar a saturação por bases a 70%, conforme indicação de Pauletti e Motta (2017).

Tabela 1 – Atributos químicos do solo, antes da correção com calcário dolomítico.

pH $CaCl_2$	P mg dm^3	M.O. g dm^{-3}	Ca	K	Mg	Al	CTC	V %
			----------$cmol_c$ dm^{-3}---------					
4,55	1,5	15,04	1,62	0,1	0,31	1,15	4,98	40,76

P e K extraídos com resina; Matéria Orgânica extraída pelo método de Walkley-Black; Ca, Mg e Al extraídos com KCl 1 cmol L^{-1}.

Os tratamentos foram compostos por cinco doses de nitrogênio (0, 40, 80, 120 e 160 kg ha^{-1}) aplicadas em cobertura. A fonte utilizada foi a uréia, desse modo, foram abertos sulcos ao lado da linha de semeadura, para a aplicação do fertilizante nitrogenado, enterrando-o na sequência, objetivando eliminar perdas por volatilização.

Após o término do ciclo da cultura efetuou-se colheita manual de três linhas centrais da área útil de cada parcela, através do corte da parte aérea das plantas. Após isso, procedeu-se com a debulha dos grãos e limpeza por meio de peneiras, retirando as impurezas provenientes da colheita para realização das análises.

A quantificação do teor de óleo nas sementes foi obtida em laboratório pela metodologia de extração com éter de petróleo em aparelho do tipo Soxhlet (IAL, 2008).

A análise estatística deu-se através do modelo de análise variância, por intermédio do programa Sisvar, utilizando o nível de 5% de significância. As médias foram comparadas por regressão linear ou quadrática, com o mesmo nível de significância (Ferreira, 2008).

3 - Resultados e Discussão

O teor de óleo não diferiu, pelo teste F a 5% de significância, para as diferentes doses de nitrogênio aplicadas (Tabela 2). Observou-se que os valores de média não ajustaram-se aos modelos de regressão, não apresentando diferença significativa para as diferentes doses de nitrogênio aplicadas.

Tabela 2 – Teor de óleo nos grãos (%) de chia em função de doses de nitrogênio aplicados em cobertura. Umuarama (PR) – 2016/17

	Doses (kg ha^{-1} de N)				
	0	**40**	**80**	**120**	**160**
Teor de óleo (%)	6,2	6,9	6,8	6,2	6,7
C.V. (%)	8,9				
Teste F	n.s				
R.L.	n.s				
R.Q	n.s				

R.L e R.Q. = regressão linear e quadrática, respectivamente. C.V. = coeficiente de variação. n.s = não significativo. (1)y = 2,7975x + 276 R^2 = 0,94

Resultados semelhantes foram encontrados por Silva et al. (2013), onde doses crescentes de nitrogênio não aumentaram o teor de óleo nas sementes de crambe.

Um elemento de grande importância na síntese de óleo é o fósforo. Para a mamona, por exemplo, as diferentes doses de fósforo foram eficientes em elevar o teor de óleo das sementes como encontrado por Severino et al., (2006). Assim, os teores de óleo podem ter sido semelhantes pela baixa quantidade de fósforo existente.

4 – Conclusões

As doses de nitrogênio não influenciaram de forma significativa no teor de óleo dos grãos de chia.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa.

6 - Bibliografia

AYERZA, R.; COATES, W.; LAURIA, M. Chia seed (*Salvia hispanica* L.) as an Ȧ-3 fatty acid source for broilers: influence on fatty acid composition, cholesterol and fat content of white and dark meats, growth performance and sensory characteristics. *Poultry Science*, n.81 p.826-837, **2002**.

BUSILACCHI, H.; QUIROGA, M.; BUENO, M.; SAPIO, O.; FLORES, V.; SEVERIN, C. Evaluación de *Salvia hispanica* L. cultivada en el Sur de Santa Fé (República Argentina). *Cultivos Tropicales*, Santa Fé, v.34, n.4, p.55-59, **2013**.

COELHO, M.S.; SALAS-MELLADO, M.M. Composição química, propriedades funcionais e aplicações tecnológicas da semente de chia (*Salvia hispanica* L) em alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v.17, n.4, p.259-268, **2014**.

FERREIRA, D.F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. *Revista Científica Symposium*, Lavras, v.6, n.2, p.36-41, **2008**.

IAL. *Instituto Adolfo Lutz*. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: Ministério da Saúde, 4 Ed., 1 Ed. digital, 1020p, **2008**.

MALAVOLTA, E. *Abc da adubação*. São Paulo: Agronômica Ceres. 304p, **1989**.

MIGLIAVACCA, R.A.; SILVA, T.R.B.; VASCONCESOS, A.L.S.; MOURÃO FILHO, W.; BAPTISTELLA, J.L.C. O cultivo da chia no brasil: futuro e perpectivas. *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v.3, n. especial, p.161-179, **2014**.

PAULETTI, V.; MOTTA, A.C.V. Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná. Curitiba: SBCS/NEPAR,, 482p, **2017**.

SEVERINO, L.S.; FERREIRA, G.B.; MORAES, C.R.A.; GONDIM, T.M.S.; FREIRE, W.S.A.; CASTRO, D.A.; CARDOSO, G.D.; BELTRÃO, N.E.M. Crescimento e produtividade de mamoneira adubada com macronutrientes e micronutrientes. *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira***,** Brasília, v.41, n.4, p.563-568, **2006**.

SILVA, T.R.B.; REIS, A.C.S.; NOLLA, A.; ARIEIRA, C.R.D.; SILVA, C.A.T.; GOUVEIA, B.T.; MASCARELLO, A.C.; CARRARO, T.V.; ARIEIRA, J.O. Nitrogen top dressing application and growing season of crambe cultivated on two crop year. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, Finland, v.11, p.1463-1466, **2013**.

Doses de nitrogênio na produtividade da cultura da chia

Poliana Tomé Gouveia (UEM - Umuarama, polianagouveia61@gmail.com), Maria Gabriela Gurtler Tiburcio (UEM, gabriela_gurtler@hotmail.com), Tiago Roque Benetoli da Silva (UEM - Umuarama, trbsilva@uem.br), Lucas Ambrosano (UEM - Umuarama, lucasambrosano@gmail.com), Katia Kelen Beltrame UEM - Umuarama, katihbeltrame@hotmail.com), Mariana Gomes Dias (UEM - Umuarama, marianagomes-10@hotmail.com)

Palavras Chave: *Salvia hispânica L.., nitrogênio, produtividade.*

1 - Introdução

A *Salvia hispânica*, conhecida como chia, é uma planta originária do Sudoeste do México e Norte da Guatemala (Busilacchi et al., 2013; Di Sapio et al., 2012), e já era usada pelos Astecas e Maias na Era Pré-Colombiana devido às suas propriedades nutricionais (Coelho e Salas-Mellado, 2014). Planta herbácea anual pertencente à família Lameaceae, destaca-se pela adaptação a regiões de climas tropicais e subtropicais, no Brasil as condições são favoráveis ao desenvolvimento da chia, sendo intolerante a geadas e sensível a baixas temperaturas, o que pode prejudicar a produtividade de grãos (Ayerza et al., 2002).

Para aumentar a viabilidade do cultivo de chia, o ideal é que a produtividade seja elevada, haja vista o alto retorno econômico existente pela venda de suas sementes. Sua produtividade é influenciada pelas condições climáticas e pela data de semeadura, comprovando a importância do ambiente de produção (Coates e Ayerza, 1996). No entanto, segundo Malavolta (2006), para a aproximação da produtividade de uma espécie vegetal ao seu patamar produtivo, é fundamental o fornecimento de nutrientes. O nitrogênio é o elemento que as plantas mais requerem, importante no crescimento das plantas, para a produção de novas células e tecidos.

Tem se observado um aumento das áreas brasileiras que cultivam chia, o que representa futuro promissor ao seu cultivo (Migliavacca et al., 2014). Entretanto, por ser uma cultura recente no país, são escassas informações em relação a aspectos agronômicos e tecnológicos, principalmente a respeito de adubação. Assim, buscou-se com esse trabalho avaliar diferentes doses de nitrogênio na produtividade da cultura da chia.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido em um Latossolo Vermelho Distrófico Típico na área Experimental da Universidade Estadual de Maringá Campus Regional de Umuarama-PR.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco tratamentos e cinco repetições. Cada parcela experimental foi composta por cinco linhas com cinco metros de comprimento, espaçadas entre si por 0,45 m, com aproximadamente 25 sementes por metro e 3 kg ha^{-1} de sementes. Realizou-se análise de solo por meio de amostras coletadas 90 dias antes da implantação do experimento, na profundidade de 0 a 20 cm, onde foram determinados os atributos químicos do solo cuja caracterização está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Atributos químicos do solo, antes da correção com calcário dolomítico

pH $CaCl_2$	P mg dm^3	M.O. g dm^{-3}	Ca	K	Mg	Al	CTC	V %
			----------$cmol_c$ dm^{-3}---------					
4,55	1,5	15,04	1,62	0,1	0,31	1,15	4,98	40,76

P e K extraídos com resina; Matéria Orgânica extraída pelo método de Walkley-Black; Ca, Mg e Al extraídos com KCl 1 cmol L^{-1}.

A área experimental foi conduzida em Sistema de Plantio Direto desde 2012, com últimos cultivos de milho, no verão, e crambe, no inverno. Aplicou-se calcário para elevar a saturação por bases a 70%, conforme indicação de Pauletti e Motta (2017).

Os tratamentos foram compostos por cinco doses de nitrogênio (0, 40, 80, 120 e 160 kg ha^{-1}) aplicadas em cobertura. A fonte utilizada foi a uréia, desse modo, foram abertos sulcos ao lado da linha de semeadura, para a aplicação do fertilizante nitrogenado, enterrando-o na sequência, objetivando eliminar perdas por volatilização.

Após o término do ciclo da cultura efetuou-se colheita manual de três linhas centrais da área útil de cada parcela, através do corte da parte aérea das plantas. Após isso, procedeu-se com a debulha dos grãos e limpeza por meio de peneiras, retirando as impurezas provenientes da colheita para realização das análises.

A produtividade foi obtida por meio da pesagem dos grãos colhidos na área útil e posterior conversão para kg ha^{-1}, tendo seus valores padronizados a 13% de umidade (Brasil, 1992).

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância, por intermédio do programa Sisvar, utilizando o nível de 5% de significância. As médias foram comparadas por regressão linear ou quadrática, com o mesmo nível de significância (Ferreira, 2008).

3 - Resultados e Discussão

A produtividade diferiu, pelo teste F a 5% de significância, para as diferentes doses de nitrogênio aplicadas (Tabela 2). As médias ajustaram-se em um modelo de regressão linear crescente, incrementando a produtividade de acordo com o aumento das doses de nitrogênio aplicadas.

O nitrogênio quando em baixas quantidades pode prejudicar a produtividade da planta (Chan, 2016). Em outras culturas, como o milho, diferentes doses de nitrogênio também apresentaram respostas positivas quanto a produtividade, sendo a sua máxima produção encontrada na dose de 71,5 kg ha^{-1} de N (Goes et al., 2013).

Na região sul do Brasil, a produtividade média de chia atingida na colheita realizada no mês de maio é de 800 kg ha^{-1}, enquanto que na colheita realizada no final do mês

de agosto a produção encontrada é de 200 a 300 kg ha^{-1} (Migliavacca et al., 2014). A produtividade máxima se deu no tratamento com maior dose de nitrogênio, ou seja, 160 kg ha^{-1}, aproximando-se da maior média produtiva da região sul do país.

Tabela 2 – Produtividade da cultura da chia em função de diferentes doses de nitrogênio aplicadas em cobertura. Umuarama (PR) – 2016/17.

	Doses (kg ha^{-1} de N)				
	0	**40**	**80**	**120**	**160**
Produtividade (kg.ha^{-1})	233	448	518	567	733
C.V. (%)	15,4				
Teste F	*				
R.L	*				
R.Q	n.s				

R.L e R.Q. = regressão linear e quadrática, respectivamente. C.V. = coeficiente de variação. n.s. e * = não significativo e significativo a 5% de probabilidade, respectivamente. (1)y = 2,7975x + 276 R^2 = 0,94

4 – Conclusões

A produtividade da cultura da chia aumentou de acordo com o aumento das doses de nitrogênio, até a dose de 160 kg.ha^{-1} de nitrogênio.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa.

6 - Bibliografia

AYERZA, R.; COATES, W.; LAURIA, M. Chia seed (*Salvia hispanica* L.) as an Ȧ-3 fatty acid source for broilers: influence on fatty acid composition, cholesterol and fat content of white and dark meats, growth performance and sensory characteristics. *Poultry Science*, n.81 p.826-837, **2002**.

BRASIL. DNPV. Regras para análises de sementes. Brasília: DVNP-DISEN, 365p, **1992**.

BUSILACCHI, H.; QUIROGA, M.; BUENO, M.; SAPIO, O.; FLORES, V.; SEVERIN, C. Evaluación de *Salvia hispanica* L. cultivada en el Sur de Santa Fé (República Argentina). *Cultivos Tropicales*, Santa Fé, v.34, n.4, p.55-59, **2013**.

CHAN, G.A.H. Nitrogênio e fósforo na cultura da chia. 2016, 87p. *Dissertação Mestrado Universidade Federal do Tocantins*. Gurupi, **2016**.

COATES, W.; AYERZA, R. Production potential of chia in northwestern Argentina. *Industrial Crops and Products*, Amsterdã, v.5, n.3, p.229–233, **1996**.

COELHO, M.S.; SALAS-MELLADO, M.M. Composição química, propriedades funcionais e aplicações tecnológicas da semente de chia (*Salvia hispanica* L) em alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v.17, n.4, p.259-268, **2014**.

FERREIRA, D.F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. *Revista Científica Symposium*, Lavras, v.6, n.2, p.36-41, **2008**.

GOES, R.J.; RODRIGUES, R.A.F.; TAKASU, A.T.; ARF, O. Características agronômicas e produtividade do milho sob fontes e doses de nitrogênio em cobertura no inverno. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, Sete Lagoas, v.12, n.3, p 250-259, **2013**.

MALAVOLTA, E. *Manual de nutrição mineral de plantas.* São Paulo: Editora Agronômica Ceres. 638p, **2006**.

MIGLIAVACCA, R.A.; SILVA, T.R.B.; VASCONCESOS, A.L.S.; MOURÃO FILHO, W.; BAPTISTELLA, J.L.C. O cultivo da chia no brasil: futuro e perpectivas. *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v.3, n. especial, p.161-179, **2014**.

PAULETTI, V.; MOTTA, A.C.V. Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná. Curitiba: SBCS/NEPAR,, 482p, **2017.**

Redução da perda de rendimento de óleo de canola cultivada em solo com excesso hídrico drenado

Leidiana da Rocha (Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, leidi-r1@hotmail.com), Arno Bernardo Heldwein (UFSM, heldweinab@smail.ufsm.br), Andressa Janaína Puhl (UFSM, andressa.puhl@hotmail.com), Mateus Leonardi (UFSM, mateus-leonardi@hotmail.com), Jocélia Rosa da Silva (UFSM, joceliarosa.s@gmail.com), Paulo Eugênio Schaefer (UFSM, pauloeugenioschaefer@gmail.com), Astor Henrique Nied (UFSM, astor.nied@ufsm.br)

Palavras Chave: *Brassica napus* L., híbridos, planossolos, produtividade.

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus* L., var. oleífera) é uma planta oleaginosa com alto potencial produtivo pouco explorado no Brasil para a produção de matéria prima para obter biodiesel. Atualmente, seu cultivo no Brasil se concentra quase que totalmente na região Sul, na qual o Rio Grande do Sul é o estado com maior área semeada, abrangendo cerca de 97% da área total (CONAB, 2019).

As indicações técnicas recomendam evitar o cultivo da canola em áreas de lavoura propensas ao excesso hídrico, pelo fato de ser considerada uma cultura relativamente sensível ao encharcamento do solo. No entanto, trabalhos realizados na China tem mostrado que a cultura da canola é passível de ser inserida como alternativa em áreas cujo principal cultivo é o arroz irrigado.

Nas regiões onde o principal cultivo é o arroz irrigado, como em grandes áreas da região central, oeste, leste e sul do Rio Grande do Sul predominam solos que apresentam baixa drenagem natural e/ou lençol freático muito próximo à superfície, resultando em períodos relativamente longos de saturação do solo, principalmente no inverno. Dessa forma, grande parte da área de cultivo de arroz neste período do ano apresenta-se em estado de pousio, sem a implantação de nenhuma cultura.

Assim, uma alternativa ao uso de áreas que apresentam alto teor de umidade, é a realização de drenagem artificial do solo, que atualmente é viabilizada por meio de semeadoras em camalhões. Outra forma de minimizar o problema e possibilitar a inserção da canola nessas áreas com menores custos é a utilização de genótipos que apresentem tolerância ao excesso de umidade no solo e que se desenvolvam nessas condições sem perdas significativas na produtividade e no teor de óleo dos grãos.

Nesse sentido, objetivou-se com esse estudo, avaliar o teor e o rendimento de óleo de genótipos de canola cultivados em área propensa ao excesso hídrico drenado e não drenado.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido em condições de campo no ano de 2016 na área experimental do Departamento de Fitotecnia da UFSM, situada na Depressão Central do estado do Rio Grande do Sul (29° 43' 23" S; 53º 43' 15" W; 95 m). O clima da região é do tipo Cfa, de acordo com a classificação de Köppen, com um regime pluviométrico isoígro e média anual de 1712 mm. O solo da área experimental é classificado como Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico úmbrico (SiBCS, 2013). O local do experimento é caracterizado pela ocorrência de lençol freático superficial, o qual aflora na superfície durante o inverno e/ou em períodos chuvosos.

Para a instalação dos tratamentos com drenos artificiais, utilizou-se uma encanteiradora automotriz para confeccionar canteiros com cerca de 0,20 m de altura, 1,0 m de largura e 5,0 m de comprimento Já para o tratamento sem dreno foi realizada a semeadura após a preparação solo com aração e gradagem.

O delineamento experimental utilizado foi blocos ao acaso com parcelas subdivididas, com 4 repetições, em esquema fatorial 4 x 2, sendo os níveis do fator genótipos de canola (Hyola 433, Hyola 76, Diamond e Alht B4) alocados na subparcela e os níveis do fator drenagem do solo (solo com drenos e solo sem drenos) na parcela principal. Cada unidade experimental constou de 1,20 m de largura x 5 m de comprimento, com 3 linhas de semeadura, espaçadas em 0,4 m entre linhas e 0,06 m entre plantas. No entanto, foi considerado como a área útil de cada parcela somente a linha central de plantas, o que correspondeu a 2 m², e as demais linhas de plantas utilizadas como bordadura. A semeadura foi realizada no dia 13/04. Foi gerado o balanço hídrico sequencial para caracterização das condições hídricas do solo. Houve excesso hídrico no solo 5, 40, 90 e 105 dias após a semeadura.

A colheita foi realizada quando os grãos atingiram a maturação fisiológica. As plantas colhidas e embaladas foram alocadas em um galpão para secagem e posteriormente realizada a debulha. Para realizar as determinações do teor de óleo foram separados e pesados 100 g de grãos em cada tratamento, com 4 repetições cada, totalizando 32 amostras, as quais foram analisadas via metodologia NIR no laboratório da EMBRAPA Trigo de Passo Fundo. O rendimento de óleo (kg de óleo ha^{-1}) foi obtido por meio da equação (teor de óleo x produtividade de grãos)/100.

Os dados foram submetidos ao teste de normalidade dos erros e homogeneidade das variâncias dos tratamentos, via Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente. Posteriormente foram submetidos à análise de variância e quando verificado efeito significativo os mesmos foram comparados pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro, utilizando o programa estatístico SISVAR.

3 - Resultados e Discussão

A análise da variância apontou interação significativa entre os níveis dos fatores avaliados para a variável teor de óleo, enquanto que para o rendimento de óleo houve influencia dos fatores isolados. O teor de óleo foi reduzido quando as plantas de canola foram cultivadas

em condições de excesso hídrico, sem o uso de drenos, para os híbridos Diamond, Hyola 433 e Hyola 76, enquanto que o híbrido Alht B4 não apresentou alteração, Tabela 1.

A média geral para o teor de óleo nos grãos foi de 46,0%, acima da média nacional, que segundo Tomm et al. (2009) se encontra próximo a 38%. O uso de dreno possibilitou uma média de 46,7% enquanto que para o cultivo sem dreno a média foi de 45,3%, evidenciando uma possível tendência do excesso hídrico reduzir o teor de óleo dos grãos na canola. Entre os genótipos, o híbrido Hyola 76 apresentou maior teor de óleo nos dois tratamentos, com e sem dreno.

A redução no teor de óleo da canola pode estar relacionada ao estresse causado pelo excesso hídrico, confirmado no tratamento sem dreno para todos os híbridos (Tabela 1), que limita o crescimento das plantas, provoca redução nas taxas de fotossíntese e no acúmulo de massa seca de raízes e parte aérea, bem como afeta o metabolismo secundário, resultando em menor teor de óleo dos grãos (MELGAREJO et al., 2014). Krüger et al. (2014), trabalhando com diferentes espaçamentos entre linhas de semeadura, também encontrou grande variação (desde 16,6 até 37,4%) no teor de óleo da canola. A redução do teor de óleo parece estar relacionada também às condições térmicas durante o período de excesso hídrico. Cannell e Belford (1980) verificaram uma redução de rendimento de óleo em 17% quando o excesso hídrico aplicado entre janeiro e março ocorreu sob uma temperatura média do ar de apenas 6 °C.

Tabela 1. Teor de óleo (TO, %) de grãos de quatro genótipos de canola em função da utilização de drenos.

	TO (%)			
	Alht B4	Diamond	Hyola 433	Hyola 76
Com dreno	44,8 Ca	46,9 Ba	47,0 Ba	47,8 Aa
Sem dreno	44,6 Ca	45,4 Bb	44,7 Cb	46,5 Ab

Médias seguidas por letras iguais minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem pelo teste de Skott-Knott a 5% de probabilidade de erro.

O rendimento de óleo (kg ha^{-1}) foi afetado tanto pelo fator genótipo (Tabela 2), quanto pelo fator drenagem do solo (Tabela 3). Mesmo não sendo o genótipo que apresentou maior teor de óleo, o híbrido Diamond apresentou o maior rendimento de óleo. Como o rendimento de óleo é uma função da produtividade de grãos e do teor de óleo e como houve diferença significativa, porém não muito acentuada do teor de óleo entre os genótipos, os resultados de rendimento de óleo derivaram principalmente dos resultados da produtividade de grãos.

Tabela 2. Rendimento de óleo (RO, kg ha^{-1}) de quatro genótipos de canola.

Genótipos	RO (kg ha^{-1})
Diamond	545,09 a
Hyola 433	407,72 b
Hyola 76	399,57 b
Alht B4	252,34 c

Médias seguidas por mesmas letras nas colunas não se diferenciam pelo teste de Skott-Knott a 5% de probabilidade de erro.

A não utilização de drenos influenciou no rendimento de óleo, reduzindo-o em 49,5% em relação ao tratamento com dreno (Tabela 3). Neste caso o estresse causado pelo excesso de água às plantas reduziu significativamente a produtividade de grãos e também o teor de óleo, resultando, consequentemente, em menor rendimento de óleo.

Tabela 3. Rendimento de óleo (RO, kg ha^{-1}) de canola em função da utilização ou não de drenos.

Condição do solo	RO (kg ha^{-1})
Com dreno	536,67 a
Sem dreno	265,69 b

Médias seguidas por mesmas letras nas colunas não se diferenciam pelo teste de Skott-Knott a 5% de probabilidade de erro.

Maior rendimento de óleo é o principal objetivo a ser alcançado na cultura da canola, visto que o óleo é a fração comercial mais importante, tanto para o consumo humano, quanto para a obtenção de biodiesel. Genótipos que atinjam elevado teor de óleo e produtividade de grãos são desejáveis, visto que resultam em maior rendimento de óleo.

4 – Conclusões

O híbrido Hyola 76 apresentou maior teor de óleo, tanto no tratamento com dreno quanto no sem dreno.

O híbrido Diamond apresentou maior rendimento de óleo.

A redução do excesso hídrico pela utilização de drenos diminui seus efeitos adversos no rendimento em óleo da canola.

5 – Agradecimentos

UFSM, EMBRAPA-Trigo, CAPES, CNPq

6 - Bibliografia

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, v. 6 - Safra 2018/189, n. 11 – 11° levantamento, **2019** Brasília, DF, 107p.

CANNELL, R. Q.; BELFORD, R. K. Effects of waterlogging at different stages of development on the growth and yield of winter oilseed rape (*Brassica napus* L.). *Journal of the Food and Agriculture*, **1980,** 31, 963-965.

KRÜGER, C. A. M. B.; SILVA, J. A. G da; MEDEIROS, S. L. P ; DALMAGO, G. A.; SILVA, A. J. da; RENHARDT, E. G.; GEWEHR, E. Relações de variáveis ambientais e subperíodos na produtividade e teor de óleo em canola. *Ciência Rural*, **2014**, 44, 1671-1677.

MELGAREJO A. M.; JÚNIOR, J. B. D.; COSTA, A. C. T. DA; MEZZALIRA, É. J.; PIVA, A. L.; SANTIN, A. Características agronômicas e teor de óleo da canola em função da época de semeadura. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **2014**, 18, 934-938.

SiBCS (Sistema brasileiro de classificação de solos), 3ª edição, Embrapa solos, **2013**, 353 p.

TOMM, G. O.; WIETHÖLTER, S.; DALMAGO, G. A.; SANTOS, H. P. dos. Tecnologia para produção de canola no Rio Grande do Sul, Embrapa Trigo. Documentos Online, 113, **2009**, Passo Fundo, RS, 15p.

Accumulation of photosynthetic pigments in oleaginous crops under water deprivation

Larissa Fonseca Neves (UFPI-CPCE, larissafonseca034@gmail.com), Renan Henrique Beserra de Sousa (UFPI-CPCE, renan.filhodedeusasdd@hotmail.com), Ramilos Rodrigues de Brito (UFPI-CPCE, ramilos@hotmail.com), Cléia do Nascimento Silva (UFPI-CPCE, cleyah11@gmail.com), Jennyfer Yara Nunes Batista (UFPI-CPCE, jennyferyaranb@gmail.com), José Antonio Freitas Penha (UFPI-CPCE, joseafpenha@outlook.com), Bruno Sousa Figueiredo da Fonseca (UFPI-CPCE, Brunothegame_@hotmail.com), Amanda Soares Santos (UFPI-CPCE, amandasoares_santos95@hotmail.com), Rafael de Souza Miranda (UFPI-CPCE, rsmiranda@ufpi.ed.br).

Keywords: *Water stress, chlorophyll, soybean, cowpea.*

1 - Introducion

Water deficit in plants is known as low water availability, which is insufficient to uptake through roots in order to attend the evapotranspiration demand (Steduto, 2012). Stress tolerance may vary with plant species, and plant response to drought include several regulations in intricate metabolic pathways (Jaleel, 2009).

Drought negatively affects physiological and biochemical processes, disturbing plant metabolism (Ferreira, 2015), such as the energy production (ATP), accumulation of photosynthetic pigments, cell growth, among others (Kluge, 2015). Lately, water stress disrupts structure of membranes and cellular components and, finally, promotes severe effects in development and productivity.

Photosynthetic pigments are key molecules for photosynthesis, once they absorb light energy for water molecule oxidation, releasing oxygen and producing NADPH and ATP in electron transporter chain from thylakoid. Chlorophylls a and b, and carotenoids are the most important pigments for photosynthetic process (Taiz; Zeiger, 2017).

The importance of soybean oil in biodiesel production has led to increased industrial use of soybean oil in the countries Argentina, Brazil and the USA by 187%, 208% and 101%, respectively, where it has an expansive increase every year, beans also fit this parameter as it is also a product used for oil extraction.
(Dweved, 2011).

Our working hypothesis was that the accumulation of photosynthetic pigments is closely related to drought tolerance in oleaginous crops. To test this hypothesis, we cultivated cowpea and soybean genotypes with contrasting tolerance to water stress and quantify the contents of chlorophylls and carotenoids.

2 - Material and Methods

The experiment was carried out in a greenhouse of Federal University of Piauí (UFPI), Campus Professora Cinobelina Elvas (CPCE), Bom Jesus city, Piauí state. The experiment was conducted in completely randomized design, in a 2 × 2 factorial arrangement, consisting of two cowpea [Xique-xique (tolerant) and TVU (sensitive)] or soybean [BMX81I81 (tolerant) and AS3810IPRO (sensitive)] and two levels of stress (control and drought), with four replications. One plant per plot was considered one repetition.

During all experiment, the irrigation was done daily elevating water level in soil at 75% of field capacity (FC) for cowpea plants and 60% for soybean plants, constituting the control treatments. Fifteen days after germination, water stress was imposed by decreasing the water level in soil by 45% for cowpea plants and 30% for soybean plants. All values of FC were defined in previous experiments.

The harvests were done after 21 days of drought treatments. Discs (1 cm^3) from leaves were kept in the dark for 72 h at room temperature in $CaCO_3$ saturated in dimethyl sulfoxide (DMSO). Contents of chlorophyll a, b and total, and carotenoids were estimated by absorbance reading at A_{480}, A_{649} and A_{665}, and concentrations were calculated using equations outlined by Wellburn (1994).

The plant material was dried in a forced air circulation oven at 75°C for 48 h to provide the total dry mass (dry mass of shoot + root).

3 - Results and Discussion

In general, under normal irrigation, control plants presented elevated growth during all evaluated time (**Figure 1**). In absolute values, cowpea plants showed total dry mass (TDM) higher than soybean plants. Water stress severely decreased the TDM of plants, irrespective of genotype and plant species (**Figure 1**). However, stressed soybean plants from BMX81I81 genotype presented greater TDM as compared to AS3810IPRO one. Similarly, water-stressed cowpea plants from Xique-xique genotype displayed elevated growth in comparison to TVU genotype.

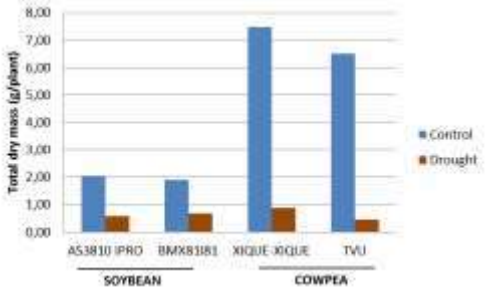


Figure 1. Total dry mass of soybean and cowpea genotypes after 21 days of imposition to water stress treatments.

Chlorophyll a (Chl a) content was found to be decreased by drought in all oleaginous crops, with similar reductions in both cowpea and soybean genotypes (**Figure 2**). On the contrary, contents of Chlorophyll b (Chl b) were differentially regulated when the plants grew under water deficit (**Figure 3**). Tolerant-soybean genotype (BMX81I81) exhibited increase in Chl b concentrations, whereas

sensitive-soybean one (AS3810IPRO) showed reductions under water stress. Yet, water-stressed cowpea plants displayed decreased Chl b contents in comparison to respective controls, with the most conspicuous effects in sensitive genotype (TVU) (**Figure 3**).

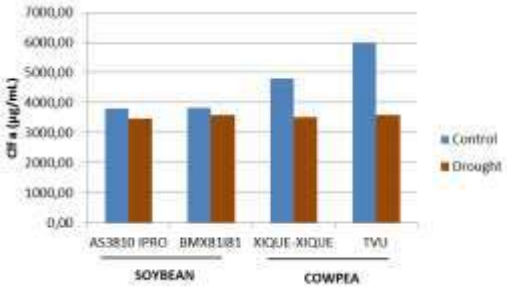


Figure 2. Chlorophyll a content of soybean and cowpea genotypes after 21 days of imposition to water stress treatments.

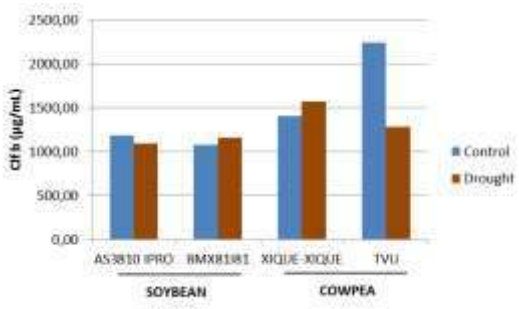


Figure 3. Chlorophyll b content of soybean and cowpea genotypes after 21 days of imposition to water stress treatments.

Chlorophyll total (Chl_{total}) content was reduced by water deprivation, except for tolerant-soybean genotype (BMX81I81) (**Figure 4**). These findings suggest that accumulation of photosynthetic pigments is closely related with drought tolerance in soybean plants.

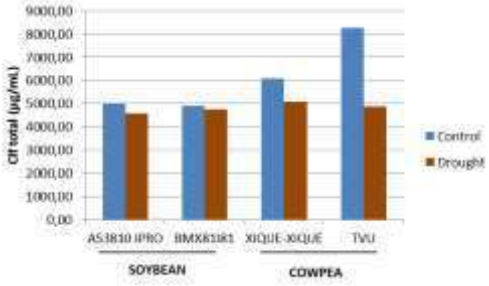


Figure 4. Chlorophyll total content of soybean and cowpea genotypes after 21 days of imposition to water stress treatments.

An interesting result was that TVU plants increased carotenoids contents under water stress, whereas Xique-xique, BMX81I81 and AS3810IPRO plants showed similar decrease when subjected to low water availability (**Figure 5**). The bigger carotenoids accumulation in drought-sensitive cowpea genotype indicates oxidative damage caused by stress. This hypothesis is corroborated by previous reports, in which the carotenoids acted as non-enzymatic antioxidants to scavenging reactive oxygen species (ROS) in plants growing under adverse conditions (Miranda et al. 2014; Miura; Tada, 2014).

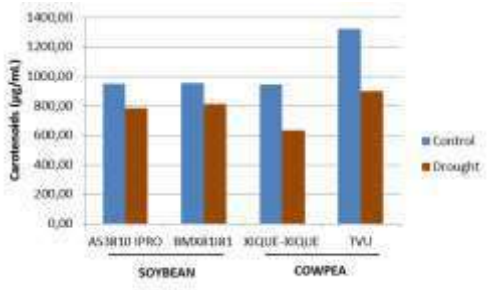


Figure 5. Carotenoids concentrations of soybean and cowpea genotypes after 21 days of imposition to water stress treatments.

4 – Conclusions

In conclusion, cowpea and soybean plants display differential mechanisms for tolerance to water stress. Our findings suggest that sensibility of TVU plants is result of high degradation of photosynthetic pigments coupled to elevated oxidative damage. Drought tolerance of BMX81I81 plants is attributed to maintenance of photosynthetic pigments, mainly Chl b.

5 – Acknowledgments

FAPEPI, CNPq and UFPI.

6 - Bibliography

DWEVED, A., KAYASTHA, A, M, (2011). Soybean: a Multifaceted Legume with Enormous Economic Capabilities, Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology, Prof. Tzi-Bun Ng (Ed.), ISBN: 978-953-307- 219-7.

FERREIRA, W, N; LACERDA, C, F; COSTA, R, C; FILHO, S, M. Effect of water stress on seedling growth in two species with different abundances: the importance of Stress Resistance Syndrome in seasonally dry tropical forest; Acta Bot. Bras. vol.29 no.3 Belo Horizonte July/Sept, 2015.

JALEEL, C. A., P. MANIVANNAN, A. WAHID, M. FAROOQ, R. SOMASUNDARAM AND R. PANNEERSELVAM. (2009). Drought stress in plants: a review on morphological characteristics and pigments composition. Int. J. Agric. Biol., 11: 100–105.

KLUGE, R. A.; TEZOTTO-ULIANA, J. V; DA SILVA, P. P. M. Aspectos Fisiológicos e Ambientais da Fotossíntese Rev. Acta Botânica Brasílica Virtual Quim., 2015, 7 (1), 56-73.

MIRANDA, R. S., MESQUITA, R. O., FREITAS, N. S., PRISCO, J. T., & GOMES-FILHO, E. (2014). Nitrate: ammonium nutrition alleviates detrimental effects of salinity by enhancing photosystem II efficiency in sorghum plants. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, *18* (Suplement), 8–12.

MIURA, K., & TADA, Y. (2014). Regulation of water salinity, and cold stress responses by salicylic acid. *Frontiers in Plant Science*, *5*, 1–12.

TAIZ, L; ZEIGER, E; MOLLER, I, M; MURPHY, A. Fisiologia e desenvolvimento vegetal. 6. ed – Porto Alegre: Artmed, 2017.

STEDUTO, P., HSIAO, T. C., FERERES E., RAES D. (2012). Crop yield response to water; Fao irrigation and drainage paper. Food and agriculture organization of the united nations, Rome.

Water demand of *Vigna unguiculata* plants under drought in soils from Piauí state

Jennyfer Yara N. Batista (UFPI, Jennyferyaranb@gmail.com); Bruno Sousa F. da Fonseca (UFPI, brunothegame_@hotmail.com); Beatriz Viana de Castro (UFPI, beatrizvianafrp@hotmail.com); Larissa Fonseca Neves (UFPI, larissafonseca034@gmail.com); José Antônio F. Penha (UFPI, joseafpenha@outlook.com); Davielson S. Pinho (UFPI, davielson5@gmail.com); Diego Felipe Ciccheto (UFPI, diegociccheto@hotmail.com); Elaine Martins da Costa (UFPI, elainemartinsdacosta@gmail.com); Rafael de Souza Miranda (rsmiranda@ufpi.edu.br).

Keywords: *Cowpea, genotypic variety, water deficit*

1. Introduction

Cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) is an excellent source of protein (23% -25% on average) with all essential amino acids, carbohydrates and other compounds. Cowpea may be employed as a potential renewable and sustainable energy source, mainly cowpea grains, as well as a component of crop rotation scheme of castor oil plant and cowpea (Sánchez et al. 2018). In all cases, the cowpea crop has emerging as important feedstock in wide world.

In Brazil, cowpea is widely cultivated in semiarid and arid areas, especially in Northeast region and some areas of Amazon, with economic importance for small farmers. Crop productivity in environments with low water availability is drastically affected, but some genotypes may display characteristics that allow the maintenance of water status during the stress period (Blum, 2005).

How far plants are able to maintain their leaf water demand is therefore an important trait to drought tolerance, which may vary among genotypes. Thus, understanding how plants respond to water deficit and identifying drought tolerance mechanisms is crucial to avoid and predicting impacts on crop yield (Bartels and Sunkar, 2005; Atkin & Macherel, 2009). This study aimed to investigate the hydric status of drought-contrasting cowpea genotypes and its relationship with tolerance to water deficit.

2 - Material and Methods

The experiment was carried out in a greenhouse with an area of 75 m² of Federal University of Piauí (UFPI), Bom Jesus city, Piauí state, Brazil (9°04'S, 44°21'W, and 277 m in altitude). The climate classification according to Köppen (1948) characterizes the region as type Aw, hot and semi-humid.

The experimental design was completely randomized, in a 4 × 3 factorial arrangement, consisting of four cowpea genotypes [two tolerant (Xique-xique and Novaera) and two sensitive (Pitiúba and TVU) to drought] and three levels of water stress (control, moderate drought and severe drought), with four replications.

The plants were grown in plastic pots of 10 dm³ with soil collected at the UFPI experimental area. The soil samples were analyzed and chemically corrected when necessary. During all experiment, the irrigation was done daily by elevating water level in soil at 75% (control treatment), 60% (moderate drought) and 45% (severe drought). Water deficit was imposed fifteen days after germination. Water replacement values were daily recorded by measure the amount of water (g per plastic pot) put in each treatment.

Cowpea seeds were sown on July 18, 2019; while the drought treatments were imposed on July 27, 2019, and the harvests were done on August 17, 2019 (21 days after imposing water stress). During the harvest, the plant material was dried in an oven at 60 ºC until achieve constant weight, and dry mass of shoot and roots was measured. The relative water content (RWC) was determined according to Blum and Ebercon (1981).

3 - Results and Discussion

In this study, water deprivation promoted decrease in total dry mass (DM_{total}) of all cowpea genotypes; nevertheless, the effects was dependent of stress level and plant genotype. In general, under moderate drought, the damage in DM_{total} was less drastic in drought-tolerant genotypes (Xique-xique and novaera) (a main reduction of 65.8%) than in drought-sensitive genotypes (Pitiúba and TVU) (main reduction of 88.1%) (**Figure 1**). On the other hand, the severe drought similarly reduced the dry mass production from all cowpea genotypes.

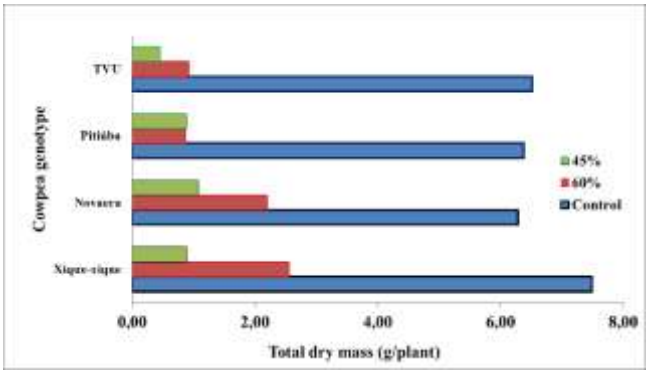


Figure 1. Total dry mass of cowpea genotypes after 21 days of water deficit.

Our findings showed that the tolerance to drought does not seem closely related to water retention in leaves (**Figure 2**). Herein, xique-xique genotype displayed progressive decrease of RWC in leaves, whereas novaera and Pitiúba genotypes exhibited a little decrease only at severe drought. Yet, TVU plants showed a strong increase in RWC at moderate drought and a drastic decrease at severe drought (**Figure 2**).

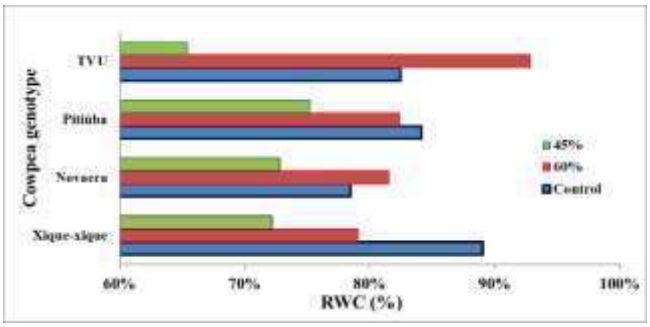
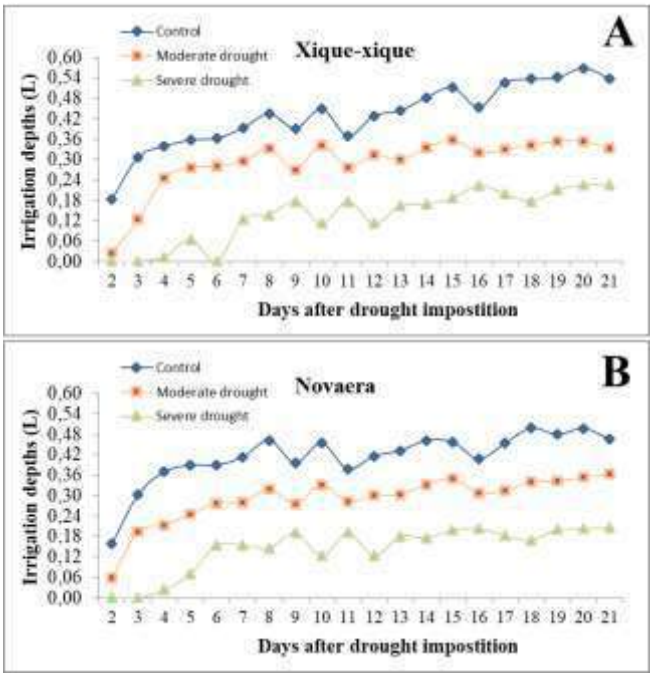


Figure 2. Relative water content (RWC) of cowpea genotypes after 21 days of water deficit.

RWC is an excellent reference of hydric status of plants under stress, especially during drought periods. In this case, the water content may reflect a dehydration of the protoplasm from leaves, which can impair the vital processes for cell growth (Blum 2005).

The first line of defense against water deficit is stomatal closure, since diffusive resistance to water vapor reduces transpiration. In a condition of severe drought, the stomatal closure injury the photosynthetic machinery, including low CO_2 supply for Rubisco enzyme and damage structural components of thylakoidal CTE (Nogueira et al., 1998b; Nogueira and Silva, 2002, Larcher, 2004).



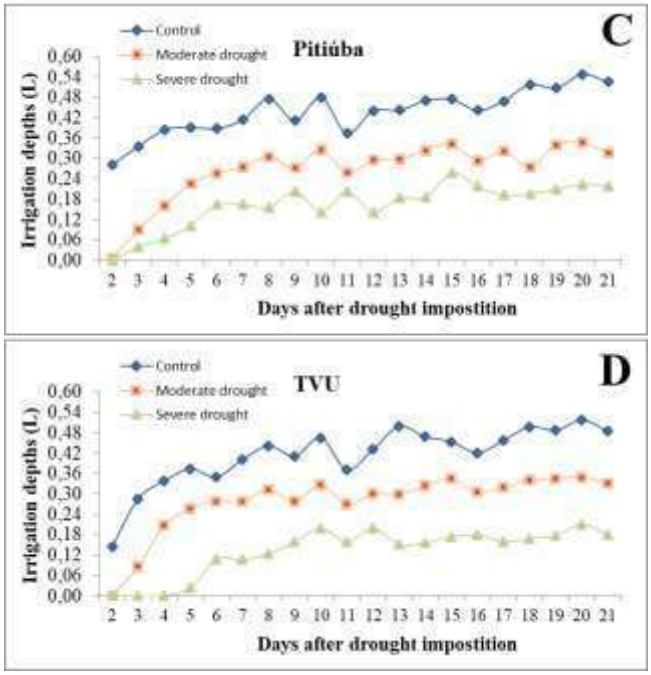


Figure 3. Irrigation depths of Xique-xique (**A**), Novaera (**B**), Pitiúba (**C**) and TVU (**D**) cowpea genotypes over time of experiment.

Evapotranspiration reflects the water lost by evaporation from soils + plant transpiration. Herein, variations in evapotranspiration rates were observed throughout the experimental period. In general, the highest irrigation depths were registered in control plants, followed by plants under moderate drougth and severe drougth, respectively (**Figure 3**). In addition, water requirement increased over time in the experiment in both sensitive and tolerant cowpea genotypes.

4 – Conclusion

In conclusion, hydric status of cowpea plants is not closely related to drought tolerance. Thus, further analyzes are necessary to elucidate mechanisms underlying plant growth under water deprivation ir order to cultivate cowpea plants in semiarid regions.

5 – Acknowledgments

CNPq, FAPEPI and UFPI.

6 - Bibliography

BONFIM-SILVA, E. M., et al. Desenvolvimento inicial de gramíneas submetidas ao estresse hídrico. *Revista Caatinga* v. 24, p.180-186, **2011**.

PELOSO, A. F., et al. Teor relativo de água e danos celulares em folhas de *Coffea arabica* L. submetidas ao déficit hídrico." Anais do Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras, **2017**.

ATKIN, O. K.; MACHEREL, D., The crucial role of plant mitochondria in orchestrating drought tolerance. *Annals of Botany, Oxford*, v. 103, n. 4, p. 581-597. **2009**.

BARTELS, D.; SUNKAR, R. Drought and salt tolerance in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences, Boca Raton*, v. 24, p. 23-58, **2005**.

BLUM, A. Drought resistance, water-use efficiency, and yield potential – are they compatible, dissonant, or mutually exclusive? *Australian Journal of Agricultural Research*, v.56, n.11, p.1159-1168, **2005**.

BRASIL, E., VILLAÇA, G., PITTA, E., & CARVALHO, J. G. **2007**. *Seca e Acúmulo de Água*. 704–712.

CASAGRANDE, E. C. et al. Expressão gênica diferencial durante déficit hídrico em soja. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, v. 13, n. 2, p. 168-184, **2001**.

ANDRADE, C. A. B. et al. Produtividade, crescimento e partição de matéria seca em duas cultivares de feijão. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 31, p. 683-688, **2009**.

KÖPPEN, William. Climatologia. México. *Fundo de Cultura Econômica*, **1948**.

LARCHER, W. Ecofisiologia vegetal. *São Carlos: Rima*, **2004**. 531p.

NOGUEIRA, R. J. M. C. et al. Curso diário do potencial hídrico foliar em cinco espécies da caatinga. Revista Ecossistema. v.23, n.1, p.73-77, **1998**.

NOGUEIRA, R. J. M. C.; SILVA, E. C. Comportamento estomático em plantas jovens de Schinopsis brasiliensis Engl. Cultivadas sob estresse hídrico. Iheringia, *Série Botânica*, v.57, n.1, p.31-38, **2002**.

RIBEIRO, Valdenir Queiroz. Cultivo do feijão-caupi (Vigna unguiculata (L.) Walp). *Embrapa Meio-Norte-Sistema de Produção (INFOTECA-E)*, **2002**.

SÁNCHEZ, A. S.; ALMEIDA, M. B.; TORRES, E. A.; KALID, R. A.; COHIM, E.; GASPARATOS, A. Alternative biodiesel feedstock systems in the Semi-arid region of Brazil: Implications for ecosystem services. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p.2744–2758, **2018**.

Babaçu: do biocombustível às comunidades tradicionais

Thoya Masako Bahia Yoshikawa (UFMA, thoyayoshikawa@gmail.com), Hilton Costa Louzeiro (UFMA, louzeiro.hc@gmail.com), Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com) e Mikele Cândida Sousa de Sant'Anna (UFMA, mikelecandida@gmail.com)

Palavras Chave: *biodiesel, babaçu, attalea speciosa, biocombustível.*

1 - Introdução

Diante da vasta biodiversidade do Brasil, as palmeiras ganham destaque no setor de agroenergia, atraindo os olhares do mundo para uma opção econômica e ecologicamente correta para a substituição do combustível de origem fóssil. A região Norte e Nordeste concentra em seu território uma variedade de oleaginosas aptas a produção do biocombustível, dentre elas o Babaçu (*Attalea speciosa*).

A Mata dos Cocais, um bioma de transição entre o subúmido amazônico e o semiárido nordestino, é o responsável por abrigar os mais de 25 milhões de hectares de babaçuais, com maior concentração no estado do Maranhão. A sua ampla disponibilidade fez com que essa palmeira se tornasse símbolo de diversas lutas sociais envolvendo as comunidades tradicionais, que passaram a sofrer violência a partir do avanço da monocultura do eucalipto e soja através do estado.

A atividade extrativista do babaçu engloba cerca de 300 mil mulheres catadoras, 500 jovens, além de todo o restante de pessoas que desempenham uma função na cadeia produtiva (MOVIMENTO INTERESTADUAL DAS QUEBRADEIRAS DE COCO BABAÇU, 2018). A importância social dessa espécie se deve ao seu aproveitamento integral, o que possibilita a fabricação de diversos produtos, que variam desde alimentos, artesanato, fármacos, até à bioenergia.

O babaçu tem como potencial a produção de biodiesel, diesel verde e bioquerosene a partir do seu óleo, bem como a produção de carvão a partir do mesocarpo. Seu óleo, com composição predominantemente láurica, abre as portas para diversas pesquisas com a finalidade de suprir a busca por fontes renováveis de energia, desenvolvendo uma cadeia produtiva de forma eficiente e sustentável, valorizando o trabalho daqueles que tanto dependem da natureza para extrair o seu sustento.

2 - Material e Métodos

A metodologia aplicada ao desenvolvimento deste breve trabalho foi de natureza qualitativa, buscando uma melhor compreensão sobre o babaçu e seu potencial para a fabricação de biocombustível, bem como a sua importância social, econômica e estratégica para o estado do Maranhão.

Para a coleta dos dados foi realizada revisão literária em artigos, trabalhos acadêmicos e sites. Após a coleta das informações, deu-se início ao processo de escrita do trabalho.

3 - Resultados e Discussão

Para a produção de um biocombustível de qualidade, alguns fatores devem ser levados em consideração na hora da escolha da matéria-prima, como por exemplo, maior adensamento enérgico, não sobrecarga do solo e as reservas de água e rusticidade; tais características, quando positivas, podem diminuir o custo de produção em até 60%. Outro fator que vem sendo levado em consideração no cenário atual, é a possibilidade de cultivo do babaçu em consórcio com outras espécies de vegetais e animais. O cultivo agrosilvopastoril facilita a fixação simbiótica do nitrogênio, fertilizando a terra de maneira natural, além de poder prover uma renda extra a quem o produz. A resistência do babaçu à queimadas, faz com que sua proliferação em áreas degradas seja mais ágil do que de outras espécies, facilitando o seu cultivo em larga escala, Figura 1:

Figura 1. Mata dos Cocais.



Fonte: Google, 2019.

O babaçu tem se tornado alvo de pesquisas como matéria-prima para a produção de biocombustível devido a composição química do óleo de sua amêndoa, Tabela 1, o qual possui em torno de 44% de ácido láurico (C12) (SANTOS, 2008), sendo que pode existir uma variação nesse valor de acordo com a safra, tipo de matéria-prima e posição do triaglicerol (CAVALCANTE, 2016). A cada safra a palmeira produz cerca de 1.600 cocos, o que leva a uma produção de 4 mil quilos de óleo por ano/ha (YOSHIKAWA *et al*., 2019)

Tabela 1. Composição química do óleo de babaçu.

Ácidos graxos	(%)
C8:0	05,0
C10:0	06,0
C12:0	44,0
C14:0	17,0
C16:0	08,0
C18:0	04,5
C18:1	14,0

A rota de produção do biodiesel utilizada para o babaçu é a transesterificação, processo do qual as

características físico-químicas devem atender a um padrão. Desta forma, a acidez do óleo deve estar em um valor abaixo de 2,0 mg $KOH.g^{-1}$ óleo, na Tabela 2, encontram-se alguns índices do babaçu.

Tabela 2. Características físico-químicas do óleo de babaçu.

PARÂMETRO	UNIDADE	ÓLEO DE BABAÇU
ÍNDICE DE ACIDEZ	MG KOH.G^{-1}	0,04
ÁCIDOS GRAXOS LIVRES	%	0,06
ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	%	128,7

Fonte: SANTOS, 2008.

Segundo a tabela acima, o óleo de babaçu está apto a passar pelo processo de transesterificação para a produção de biodiesel, sem necessitar de um refinamento para diminuir o índice de acidez, encurtando o processo de fabricação. Já o índice de cetano presente no óleo de babaçu, Tabela 3, comparado a outros óleos, como o de soja e o de palma, faz com que o babaçu se destaque, visto que esta propriedade está relacionada a qualidade da ignição, influenciando para uma combustão completa, ou seja, quanto maior o índice de cetano, melhor será a combustão no motor, fazendo com que o mesmo atinja a temperatura de trabalho mais rapidamente (ZUNIGA et al., 2011).

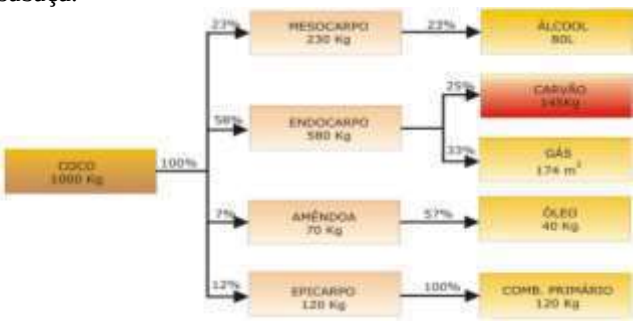
Tabela 3. Propriedades dos óleos de Babaçu, Soja e Palma.

	BABAÇU	SOJA	PALMA
VISCOSIDADE (cSt)	4,2	5,19	4,56
DENSIDADE (KG/M³)	870	874	855,5
NÚMERO DE CETANO	63,7	49	61

Fonte: SILVA, 2014

Além do óleo, que representa cerca de 7% do peso total do fruto e 67% do peso total da amêndoa, o babaçu ainda pode ser matéria prima de cerca de 60 outros subprodutos comerciais. O coque do babaçu surge como um dos destaques desses subprodutos, visto que esse carvão vegetal apresenta 80% de carbono em sua composição, tornando-se mais vantajoso ao do eucalipto, com 70% de carbono (PUTTI, 2012). Diante das inúmeras formas de aproveitamento, Nascimento (2004) utiliza um fluxograma para exemplificar a potencialidade do babaçu para a produção de energia limpa e outros produtos:

Figura 2. Fluxograma dos rendimentos dos subprodutos do babaçu.



Apesar de seu notável potencial para a produção de biocombustível, apenas a extração do óleo e o não aproveitamento do restante da palmeira, faz com que a produção em larga escala dessa palmeira fique inviável, portanto, juntamente com a extração do óleo, deve-se ajustar uma linha de produção eficiente, na qual as comunidades possam ter o maior aproveitamento possível, aumentando a renda e gerando maior estabilidade financeira.

4 – Conclusões

De acordo com os dados obtidos na literatura, fica evidente a possibilidade de se trazer um maior desenvolvimento socioeconomico para a região da baixada maranhense através da produção de biocombustível de babaçu, assim como dar uma oportunidade diferenciada para que as comunidades tradicionais obterem renda e desenvolvimento, não mais ficando a mercê da violência que assombra a região devido o avanço da fronteira agrícola.

Incentivar a produção de biodiesel a partir de palmeiras nativas é uma forma de reforçar o potencial da região diante das demais, trazendo novos investimentos em pesquisa e tecnologia, valorizando a população local e acreditando na capacidade daqueles que, atualmente, não estão recebendo o apoio necessário.

5 – Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA e Rede Brasileira de Bioquerosene.

6 - Bibliografia

CAVALCANTE, G. H. R. Estudos de óleos nativos da Amazônia (Babaçu e Andiroba): modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante. UFMA, São Luis, 2016.

Movimento Interestadual das Quebradeiras de Coco Babaçu, disponível em <https://www.miqcb.org/>. Acesso em 01/09/2019.

NASCIMENTO, U. S.; Carvão de Babaçu como Fonte Térmica para Sistema de Refrigeração por Absorção no Estado do Maranhão; Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

SANTOS, N. A. dos; Propriedades Termo-oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (Orbignya phalerata). UFPB, Jõao Pessoa, 2008.

PUTTI, F. F.; LUDWIG, R.; RAVAZI, A. M.; Análise da viabilidade e rentabilidade do uso do Babaçu para a produção do biodiesel. Fórum Ambiental, vol. 8, nº 7, 2012.

SILVA, M. G. S.; FERREIRA, K. J. N.; TEIXEIRA, M. M.; SILVA, F. C.; MACIEL, A. P.; Estudo de viabilidade técnica da produção de biodiesel de Babaçu: uma revisão crítica. Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações, v. 12, n. 2, p. 434-443, ago. /dez. 2014.

ZUNIGA, A. D. G.; PAULA, M. M.; COIMBRA, J. S. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X.; TELIS-ROMERO, J. Revisão: Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel. Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente, V.21, p.55-72, 2011.

Potencialidades do Tucumã e Inajá para a produção de Biocombustíveis

Thoya Masako Bahia Yoshikawa (UFMA, thoyayoshikawa@gmail.com), Ilsyleen Jullo Pereira Rodrigues (UFMA, jullo.rodrigues@hotmail.com), Hilton Costa Louzeiro (UFMA, louzeiro.hc@gmail.com), Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com) e Mikele Cândida Sousa de Sant'Anna (UFMA, mikelecandida@gmail.com)

Palavras Chave: : *Inajá, Tucum, biodiesel, biocombustível.*

1 - Introdução

A região nordeste do Brasil destaca-se com grande potencial para o cultivo de oleaginosas com o intuito de produção de biocombustíveis, em especial o estado do Maranhão, devido a sua extensa variedade de culturas aptas a produção do biocombustível. Dentre as várias espécies regionais, encontram-se o Babaçu (*Orbignya speciosa*) e a Macaúba *(Acromia aculeata)*, já citados em diversas pesquisas sobre bioquerosene e biodiesel. Dessa forma, este trabalho busca chamar a atenção para duas outras palmeiras, o Inajá (*Maximiliana maripa*) e o Tucum ou Tucumã (*Atrocaryum tucuma*), devido as suas composições químicas e possível utilização na produção de biodiesel, diesel verde e bioquerosene.

O inajá ou inajazeiro pertencente à família Arecaceae, e tem sua distribuição por toda a Amazônia, passando pelos Estados do Pará, Amazonas, chegando até o Maranhão (Cavalcante, 1991). Essa palmeira é capaz de produzir até 4 mil litros de óleo por hectare ao ano, outro aspecto positivo do inajá é a fácil adaptação aos vários tipos de solo e tolerância a inundações por períodos curtos, além de sua resistência a solos secos (Costa, 2018), podendo também ser utilizada para extração do palmito ou até mesmo para a produção de ração animal, e tanto a amêndoa como a polpa, podem ser aproveitadas para a indústria química ou alimentícia (Miranda *et al.* 2001).

O Tucumã, por sua vez, é uma espécie encontrada em terrenos secos, produz frutos em cachos e sua safra perdura de dezembro a abril. O rendimento do óleo extraído a partir da amêndoa pode variar de 40 a 50% do peso seco da amêndoa, e é formado por ácidos graxos de cadeias carbônicas médias e curtas (C_8-C_{14}), o seu alto rendimento e características do óleo favorecem a utilização dessa palmeira para a produção de biodiesel, bioquerosene e diesel verde.

Na região nordeste, existe a possibilidade de exploração manejada e sustentável de diversas espécies oleaginosas através das comunidades tradicionais que ocupam a área e encontram no extrativismo dessas palmeiras uma forma de desenvolvimento socioeconômico. Não existe um registro com o número exato de pessoas que dependem desse tipo de extrativismo, porém, segundo o Instituto de População, Sociedades e Natureza (IPSN), somente de quebradeiras de coco babaçu, são em torno de 300 mil mulheres em todo o Nordeste que dependem dessa atividade, em relação aos quilombolas, o número alcança 734 comunidades, somente no estado do Maranhão. É importante ressaltar também, que com o avanço da fronteira agrícola, o estado passou a ocupar o topo da lista de violência contra pessoas que tem o extrativismo como principal fonte de renda. Diante desses dados, é notável a necessidade de investimentos em pesquisas que visem o desenvolvimento da cadeia produtiva dessas oleaginosas da região, permitindo novas fontes de renda para essas pessoas que dependem da natureza para se manter.

2 - Material e Métodos

Para a realização deste trabalho seguiu-se pela linha metodológica da revisão literária, com um levantamento bibliográfico feito através das palavras-chaves: biodiesel, óleo de tucum e óleo de inajá. Foram utilizados como base de dados: artigos publicados em revistas, resumos de trabalhos e sites.

Os dados cromatográficos referentes ao inajá, foram obtidos através da monografia "Extração e determinação do perfil cromatográfico dos óleos do mesocarpo e da amêndoa do fruto da *Attalea maripa* (Inajá)" (Rodrigues, 2019), onde a extração do óleo aconteceu no Laboratório de Química Ambiental da Universidade Federal do Maranhão, via Sohxlet, utilizando hexano como solvente. A determinação do perfil cromatográfico foi realizada após o processo de transesterificação do óleo de inajá extraído tanto da polpa como da amêndoa.

Para a obtenção do óleo de Tucum, foi realizada uma extração utilizando solvente hexano, em um extrator de bateria Soxhlet. Pesou-se 5g da amostra de polpa, em um cartucho de papel filtro e amarrou-se com fio de lã previamente desengordurado. Após a transferência do cartucho para o aparelho extrator, uniu-se ao balão de fundo chato tarado a 105°C, adicionando hexano e mantendo sob aquecimento na chapa elétrica, a extração seguiu por 8 horas, seguindo para análise cromatográfica dos óleos extraídos.

3 - Resultados e Discussão

Tem sido demonstrado através de pesquisas, o potencial dessas espécies como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, principalmente devido a sua alta produtividade de óleo, como pela aptidão agroclimática, o que possibilita o seu cultivo sem comprometer as áreas atualmente cultivadas com culturas tradicionais e/ou alimentícias (Embrapa Agroenergia, 2011), assim como também a possibilidade de utiliza-las para o reflorestamento de áreas degradadas pela agropecuária, plantando-as dentro do sistema de cultivo agrosilvopastoril, o que poderia gerar ainda mais renda para as comunidades tradicionais, implantando o sistema de consorcio com outras espécies de plantas e animais.

O óleo da polpa de tucum, analisado através de cromatografia gasosa, com o resultado apresentado na tabela 1 abaixo, confirmou a indicação da literatura para a possibilidade de produção de biodiesel, tendo em vista a predominância do ácido láurico e mirístico:

Tabela 1. Análise cromatográfica do óleo de tucum.

Ácidos graxos saturados	%
C8:0	01,45%
C10:0	00,29%
C12:0	39,92%
C13:0	00,20%
C14:0	26,15%
C16:0	09,33%
C18:0	04,00%
C18:2n:O	03,20%
C18:1n9c	15,46%

Outro ponto importante para a produção de biodiesel é o índice de acidez, o qual não deve ser muito elevado, pois tende a dificultar o processo de transesterificação, assim como requerer uma quantidade maior de catalisador. Porém, a alta acidez das palmeiras amazônicas é explicada pela composição do solo, rico em material em decomposição, o que exige, dependendo da espécie, um refinamento do óleo antes da produção do biodiesel, assim como um processamento antes de 48h após a extração. Na tabela 2 abaixo, que foi retirada do trabalho de Stachiw (2016) estão dispostos os índices de acidez de diversas palmeiras, dentre elas o tucum:

Tabela 2. Índice de acidez do tucum.

Espécie	(% ácido oleico)	(mg NaOH g^{-1} óleo)
Andiroba (*Carapa guianensis*)	16,84	23,90
Babaçu (*Orbignya phalerata*)	0,21	0,29
Urucuri (*Attalea phaleata Mart. Ex Speng.*)	6,21	8,81
Copaíba (*Copaifera multijuga Hayne*)	12,64	17,93
Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa Bonpl.*)	0,33	0,48
Tucumã (*Astrocaryum tucuma*)	4,58	6,49

Segundo a análise encontrada em Rodrigues (2019), o óleo de inajá extraído da amêndoa, apresentou predominância de ácidos graxos saturados, principalmente o Láurico, Oleico e Mirístico, se aproximando da faixa ideal para a produção de biodiesel e bioquerose, como mostra a tabela 3 a seguir:

Tabela 3. Análise cromatográfica do inajá.

Ácidos graxos saturados	Polpa	Amêndoa
C8:0	00,19%	02,90%
C10:0	00,29%	03,01%
C12:0	08,40%	14,00%
C14:0	12,50%	22,02%
C16:0	23,00%	09,62%
C18:0	01,40%	03,41%
C18:1	39,10%	12,10%
C18:2	05,30%	03,20%

A análise do óleo extraído do mesocarpo mostrou que os ácidos mais abundantes foram o Oleico e o Palmítico. Outro dado relevante, segundo Rodrigues (2019), foi a presença dos Ômegas 3(ácido linolênico), Ômega 6 (ácido linoleico) e Ômega 9 (ácido oleico),como mostra a tabela 4 a seguir, o que possibilita a utilização do mesocarpo para a produção de bioprodutos contendo tais ácidos graxos essenciais, o que acaba por agregar valor comercial a palmeira.

Tabela 4. Composição de ácidos graxos essenciais do Inajá.

Ácidos graxos essenciais	Polpa	Amêndoa
Ômega 3 (ácido linolênico)	04,89%	04,89%
Ômega 6 (ácido linoleico)	09,74%	09,74%
Ômega 9 (ácido oleico)	56,23%	53,23%

Em relação ao índice de acidez do inajá, o valor encontrado em Rodrigues (2019) é 1,1% para amêndoa e de 2,3% para o mesocarpo, indicando a necessidade de um refinamento antecedente a produção do biodiesel, se for por rota de trasesterificação.

4 – Conclusões

Concluiu-se a partir deste trabalho a possibilidade de fabricação de biocombustível, seja biodiesel, diesel verde ou bioquerosene, a partir das palmeiras do Inajá e do Tucum. Para o Inajá, destacam-se a alta produção de óleo, assim como a composição química, com forte presença de ácido láurico, oleico e mirístico. Semelhante ao inajá, a composição química do óleo de tucum também apresentou resultados satisfatórios, com a predominância de ácido láurico e mirístico, assim como o rendimento de extração do óleo a partir da amêndoa.

Somado aos resultados acima, ainda existe a importância sociocultural dessas palmeiras para as comunidades da região, que tem o extrativismo como sua principal fonte de renda. O investimento no melhoramento da cadeia produtiva dessas espécies é de grande impacto para o desenvolvimento socioeconômico das comunidades tradicionais do nordeste.

5 – Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – **FAPEMA** e Rede Brasileira de Bioquerosene.

6 - Bibliografia

CAVALCANTE, P. B. Frutas comestíveis da Amazônia. 5 ed. Belém: Edições CEJUP: CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1991, 279 p.

COSTA, W. Amazônia de A a Z: Inajá. Portal Amazônia. 22 de Janeiro de 2018. Disponível em: . Acesso em: 28 de maio de 2019.

EMBRAPA AGROENERGIA. Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas. Editos Técnico Silvio Vaz Jr. Brasilia, DF. 2011.

MIRANDA, I. P. de A. et al. (2001). Frutos de palmeiras da Amazônia. Manaus: INPA. 118 p.

RODRIGUES, Y. J. P.; Extração e determinação do perfil cromatográfico dos óleos do mesocarpo e amêndoas do fruto da Attalea maripa (Inajá). Universidade Federal do Maranhão, Pinheiro, MA, 2019.

STACHIW, R.; Potencial de produção de biodiesel com espécies oleaginosas nativas de Rondônia, Brasil. ACTA AMAZONIA, Vol. 46(1), p. 81 – 90, 2016.

Uso de soluções saturadas no teste de envelhecimento acelerado em sementes de crambe

Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br), Marcella Nunes de Freitas (UFU, cella_nunes@hotmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com).

Palavras Chave: *Crambe abyssinica*, vigor, qualidade fisiológica.

1 - Introdução

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma espécie membro da família brassicáceae, tolerante a seca e ao frio (CARDOSO et al., 2012). Além desses atributos, outros fatores como sua rusticidade, ciclo curto, baixo custo de produção e seu teor de óleo superior a 40% (SOUZA et al. (2009), contribuem para tornar o crambe uma opção de cultura no inverno nas condições climáticas de algumas regiões brasileiras (Sudeste, Sul e Centro Oeste).

Pesquisas relacionadas a cultura do crambe ainda apesar de recentes, ainda são escassas e inconclusivas, principalmente sobre o controle de qualidade de suas sementes que pode ser avaliado pelos testes de vigor. Dentre os testes de vigor disponíveis, o teste de envelhecimento acelerado. Na metodologia tradicional do teste de envelhecimento acelerado é recomendado o uso de água na mini câmara de envelhecimento (JIANHUA; MCDONALD, 1996).

Soluções saturadas com sais também podem ser empregadas neste teste com a finalidade de reduzir a umidade relativa no interior das caixas plásticas, ocasionando numa redução na velocidade de hidratação das sementes. Santos e Rosseto (2013) avaliando a qualidade fisiológica de sementes de crambe pelo teste de envelhecimento acelerado afirmaram que o uso de solução saturada de cloreto de sódio durante 48 horas, é eficiente.

Embora existam pesquisas visando à adequação da metodologia dos testes de envelhecimento acelerado para sementes de crambe, até o momento, os resultados são divergentes. Neste sentido, a pesquisa foi conduzida com o objetivo de adequar a metodologia do teste de envelhecimento acelerado, com diferentes soluções salinas da detecção da qualidade fisiológica.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório Central de Análise de Sementes da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se sete lotes de sementes de crambe da cultivar FMS Brilhante.

Foi determinado o teor de água pelo método da estufa a 105°C durante 24 horas com quatro repetições de 4,5g (BRASIL, 2009). O teste de germinação foi realizado conforme Brasil (2009) utilizando substrato areia umedecido com nitrato de potássio (KNO_3) a 0,2% na quantidade de 60% da capacidade de retenção. Quatro subamostras de 50 sementes foram semeadas em caixas plásticas tipo gerbox entre areia lavada e esterelizada. As avaliações ocorreram aos 7 dias após a semeadura, e os resultados foram expressos em média das porcentagens de plântulas normais (BRASIL, 2009). Ao quarto dia do teste de germinação foi realizada a contagem de plântulas normais, expressas em porcentagem como índice de primeira contagem de germinação.

Foi conduzido o teste de emergência de plântulas, realizando a semeadura em caixas plásticas com substrato terra:areia na proporção 1:2 e capacidade de campo de 60% mantidas em câmara de crescimento vegetal a 25°C e fotoperíodo de 12 horas. Foram utilizadas 4 repetições de 50 sementes por tratamento e os resultados expressos em porcentagem de plântulas normais ao 14º dia. Paralelamente ao teste de emergência foi realizado o índice de velocidade de emergência, computando-se diariamente o número de plântulas emergidas, calculado pela fórmula proposta por Maguire (1962).

A metodologia do teste de envelhecimento acelerado foi estudada com a utilização de três soluções distintas: água destilada que proporciona 100% UR; solução saturada de cloreto de potássio proporcionando 87% UR e solução saturada de cloreto de sódio obtendo 76% UR conforme JIANHUA; MCDONALD (1996). As sementes foram distribuídas em camada única sobre bandeja de tela acoplada a caixa plástica tipo gerbox, contendo no fundo 40 mL de água destilada ou solução saturada correspondente, em seguida as caixas foram fechadas e embaladas em sacos plásticos com 0,05 mm de espessura e mantidas a 41°C em câmara tipo B.O.D. durante 48 horas. Após o período de exposição foi determinado o teor de água das sementes e o vigor das mesmas, utilizando-se o mesmo procedimento do teste de germinação, com a contagem realizada no quarto dia.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições e fatorial 6 x 3, correspondendo a 6 lotes e 3 soluções, respectivamente. Os dados obtidos foram submetidos ao teste de normalidade e homogeneidade. Em seguida procedeu-se à análise de variância pelo teste F e as médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

3 - Resultados e Discussão

O teor de água das sementes de crambe estava em torno de 8% (Tabela 1), umidade característica de espécies oleaginosas (BURREL et al., 1980).

O lote 6, apesar de ter o melhor desempenho germinativo, não foi o mais vigoroso, pela avaliação da primeira contagem, sendo considerado de vigor intermediário, enquanto que o menor desempenho foi atribuído novamente ao lote 4. Assim como emergência e índice de velocidade de emergência

Quando as sementes foram submetidas a metodologia do envelhecimento tradicional (com água), o ganho de água aumentou conforme o seu período de

exposição; o ganho de água das sementes em cada uma das soluções saturadas foi particular para cada lote em relação à umidade inicial (Tabela 2).

Tabela 1. Valores médios de Teor de água (T.O.), Germinação (G), Primeira contagem de germinação (PC), Emergência de plântulas (EM) e Índice de Velocidade de Emergência (IVE)

Lotes	T.O	G	PC	EM	IVE
	---------- % ----------				
1	8,4 a	81 c	33 b	71 a	9,3 a
2	8,5 a	84 c	57 a	67 a	9,1 a
3	8,9 a	76 d	36 b	68 a	8,0 b
4	8,5 a	06 e	26 c	56 b	7,3 b
5	8,5 a	88 b	55 a	69 a	8,2 b
6	8,7 a	94 a	36 b	73 a	9,7 a
CV (%)	8,52	4,51	13,27	4,25	7,34

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferenciam estatisticamente entre si no nível de 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

.

Sendo o maior teor de água obtido quando as sementes foram submetidas o teste apenas com água. Jianhua e Mc Donald (1996) afirmaram que o uso de soluções salinas no teste de envelhecimento acelerado ocasiona numa redução da umidade relativa no interior das caixas plásticas.

Tabela 2. Teor de água em lotes de sementes de crambe (%) após o envelhecimento acelerado em água, solução saturada de cloreto de potássio (KCl) e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), à temperatura de 41°C por 48 horas.

Lotes	Água	KCl	NaCl
1	35,5 bA	13,4 aA	9,7 bA
2	35,5 bA	13,1 aA	10,5 aA
3	36,5 aA	13,7 aA	9,5 bA
4	33,2 dA	11,4 cA	9,7 bA
5	34,7 cA	13,4 aA	9,9 bA
6	38,2 bA	13,1 aA	9,4 bA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferenciam estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Scott Knott.

Os resultados da germinação após o envelhecimento acelerado em água, solução saturada de cloreto de potássio (KCl) e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), à temperatura de 41°C por 48 horas estão expostos na Tabela 3. Pelas médias obtidas é possível diferenciar os lotes em níveis de vigor para todos os tratamentos do teste de envelhecimento acelerado. Na metodologia do envelhecimento tradicional e com solução salina nos períodos estudados, nenhum lote se destacou da mesma forma, no entanto, o tratamento com água durante 72 horas foi o que proporcionou uma melhor distinção quanto a qualidade fisiológica entre os lotes de sementes de crambe, possibilitando a distinção em cinco níveis de vigor com destaque para o lote 6, semelhante ao teste de germinação (Tabela 1).

Nery et al. (2009) mencionam que é possível distinguir lotes de sementes de nabo forrageiro após 72 horas quando foi utilizada solução saturada de NaCl. Nesta pesquisa, o uso do NaCl possibilitou a diferenciação dos lotes de sementes de crambe após 72 horas, no entanto, o envelhecimento tradicional foi mais rigorosa, propiciando a maior diferenciação dos lotes.

Tabela 3. Germinação após o teste de envelhecimento acelerado em lotes de sementes de crambe, utilizando água ou solução salina saturada de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl) em diferentes períodos de exposição, à temperatura de 41°C.

Lotes	Água	KCl	NaCl
1	52 bA	57 bA	51 aC
2	10 eB	20 db	46 bC
3	44 cA	41 cA	33 dB
4	17 dC	56 bC	49 cC
5	57 bA	43 cB	46 bC
6	67 aB	67 aA	52 aB

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferenciam estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Scott Knott.

4 – Conclusões

O teste de envelhecimento acelerado conduzido com água, NaCl e KCl foram eficientes para distinguir os lotes estudados, quanto à qualidade fisiológica.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes pelo suporte.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regras para Análises de Sementes. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2009. 395p.

BURRELL, N.J.; KNIGHT, G.P.; ARMITAGE, D.M.; HILL, S. T. Determination of the time available for drying rapeseed before the appearance of surface moulds. Journal of Stored Products Research, v.16, n.3/4, p.115-118. 1980.

CARDOSO, R.B.; BINOTTI, F.F.da S.; CARDOSO, E.D. Potencial fisiológico de sementes de crambe em função de embalagens e armazenamento. Pesquisa Agropecuária Tropical. v.42, n.3, p. 272-278, 2012.

JIANHUA, Z.; MC DONALD, M. B. The saturated salt accelerated aging test for small seeds crops. Seed Science and Techology, Zurich, v.25, n.1, p.123-131, 1996.

NERY, M.C.; CARVALHO, M.L.M.; GUIMARÃES, R.M. Testes de vigor para avaliação da qualidade de sementes de nabo forrageiro. Informativo Abrates. v.19, n.1, 2009.

SANTOS, L.A.S.; ROSSETO, C.A.V. Testes de vigor em sementes de Crambe abyssinica. Ciência Rural, v. 43, n. 2, p. 233 – 238, 2013.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P., ÍTAVO, L. C.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 44, n. 10, p. 1328 – 1335, 2009

Germinação e vigor de sementes de algodão sob estresse salino

Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE. darcj234@gmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Milane Sales Lobato (UFPI-CPCE, milane.lobato@gmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Alcione de Miranda Brito (UFPI-CPCE, agroalcione@gmail.com), Hyury Freitas Santos Ferreira (UFPI-CPCE, hyury7@gmail.com), Raimundo Wesley Fonseca Nunes (wes1ley2rai3@gmail.com), Jardiel da Silva Machado (UFPI-CPCE, jardielmachado32@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *Gossypium, salinidade, qualidade de sementes*

1 - Introdução

A semente de algodão, constitui importante matéria prima para a indústria de óleos comestíveis e para a produção de biodiesel. Isso faz com que o Brasil ocupe o terceiro lugar na produção de biodiesel atrás apenas da soja e sebo (CREMONEZ et al., 2015; BIODIESELBR, 2006; MOTTA, 2014).

Para o produtor de biodiesel o algodão tem uma vantagem por ter um preço abaixo da soja e possuir a mesma disponibilidade. Ao longo dos anos o Brasil passou de importador para exportador de algodão, ocupando uma boa colocação entre os países que cultivam cultura no mundo (COSTA et al. , 2008).

Um dos principais atributos da qualidade fisiológica é o vigor das sementes. Sementes com um alto vigor, asseguram uma população nas culturas, onde haverá variações de condições ambientais e proporcionar aumento na produção quando a quantidade de plantas for menor que a requerida (TEKRONY & EGLI 1991). O vigor da semente é afetado pelas condições ambientais. Um dos problemas mais sérios que resultam na redução do vigor de sementes são os danos mecânicos a que elas estão sujeitas (CARVALHO & NAKAGAWA, 2012).

O uso de água salina para a produção vegetal vem sendo um grande desafio que vem superando diversas partes do mundo com a adequação de práticas de manejo das culturas, do solo e da água de irrigação (RHOADES et al., 2000). Com isso, o objetivo do trabalho foi avaliar a qualidade de sementes de algodão submetidas a estresse salino.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado na Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, na cidade de Bom Jesus – PI.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado composto por cinco tratamentos. Os tratamentos foram os seguintes potenciais de estresse salino com cloreto de sódio (NaCl): 0; -0,2; -0,4; -0,6 e -0,8 MPa. As concentrações de NaCl foram calculadas por meio da curva de calibração por Braccini et al. (1996), ou seja, yos = 0,194699 + 0,750394 C, em que: yos = potencial osmótico (Mpa); e C = concentração (g L^{-1}).

As sementes de algodão utilizadas foram da cultivar 4280.

Foram realizados os seguintes testes para avaliar a germinação e vigor das sementes:

Teste de germinação: foi realizado com quatro repetições de 50 sementes colocadas em substrato de papel germitest umedecidos com 2,5 vezes o seu peso. Ao final do período de germinação, foram contabilizados a quantidade de plântulas normais e os resultados foram expressos em porcentagem (BRASIL, 2009).

Índice de velocidade de germinação: foi realizado junto ao teste de germinação onde foram contabilizadas diariamente e no mesmo horário as sementes que emitissem a radícula com tamanho superior a 2mm. Logo após foi calculado o índice de velocidade de germinação utilizando a fórmula proposta por Maguire (1962).

Comprimento de plântulas: ao final do teste de germinação foi selecionado aleatoriamente dez plântulas normais por repetição e estas foram mensuradas com o auxilio de uma régua milimetrada, e o resultado expresso em cm/plântula.

Peso de matéria seca: após ser mensurado o comprimento das plântulas, estas foram colocadas em sacos de papel e colocadas em estufa a 65 ºC até estabilizar o seu peso, e os resultados expressos em gramas por plântula.

Os resultados foram submetidos a análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e se houve diferença significativa esses resultados foram submetidos a análise Regressão. Análise estatística foi realizada por meio do software estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011).

3 - Resultados e Discussão

O dados médios de porcentagem de germinação em função da salinidade podem ser observados na Figura 1.

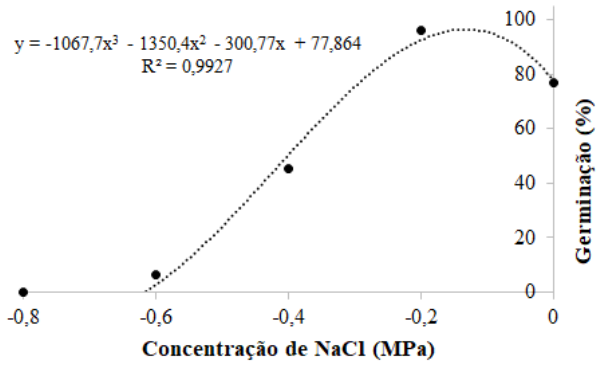


Figura 1. Germinação (%) de sementes de algodão submetidas a diferentes níveis de salinidade.

Os resultados apresentados no gráfico referente ao estresse salino, indicou uma maior porcentagem com a concentração de NaCl de -0,2 MPa representado por

tratamento 2. Já na concentração de -0,8 MPa que é representado pelo tratamento 5, não houve um número significativo de sementes germinadas. Porém observando o tratamento 3 e 4 de concentrações -0,4 e -0,6 MPa, observou-se que apresentaram resultados semelhantes entre si.

A porcentagem de plântulas anormais é mostrado na Figura 2. Os dados indicaram que houve um maior número de plântulas anormais no tratamento 4 de concentração -0,6 MPa e no tratamento 5 com concentração de -0,8 MPa. Já no tratamento 2 de concentração -0,2 MPa e tratamento 3 de concentração -0,4 MPa, não apresentou resultado significativo em relação as plântulas anormais. Essa anormalidade nos dois últimos tratamentos, pode ter sido causado pela dosagem ser mais alta de NaCl em relação aos outros tratamentos .

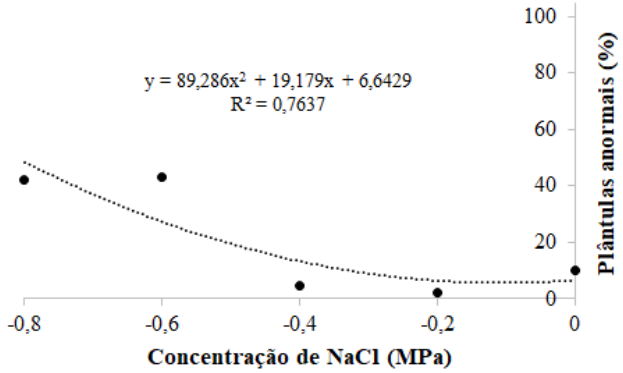


Figura 2. Plântulas anormais (%) de sementes de algodão submetidas a diferentes níveis de salinidade.

Em relação ao comprimento médio de plântulas (Figura 3), apresentaram respectivamente um comprimento maior em -0,2 MPa, tratamento 2 e um menor comprimento no tratamento 5 com concentração -0,8 MPa. Diferiu-se bastante entre si estatisticamente dos demais tratamentos. Isso significa que a melhor germinação de semente para representar o comprimento da plântula foi com a concentração de -0,2 MPa. Em relação as outras porcentagens de comprimentos referentes as outras concentrações, também pode indicar uma melhor condição de germinação.

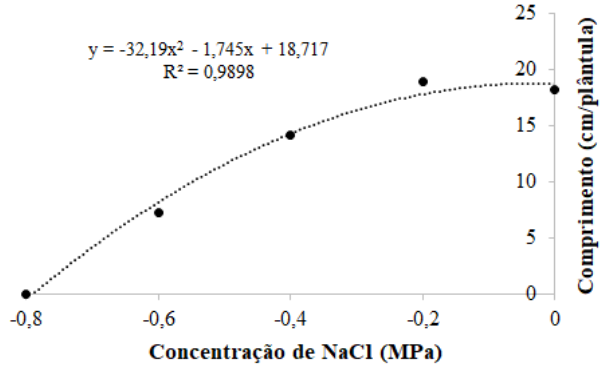


Figura 3. Comprimento de plântulas de algodão submetidas a diferentes níveis de salinidade

Observa-se na Figura 4 a massa seca que diminuiu de acordo com a maior concentração salina. Houve uma diferença significativa de massa seca na concentração de -0,4 MPa do tratamento 3. A exposição ao NaCl a partir da concentração de -0,8 MPa reduziu a germinação e o comprimento de plântulas fazendo com que tivessem uma porcentagem maior de anormais e com menor massa seca. Pois os sais inibem a germinação de sementes.

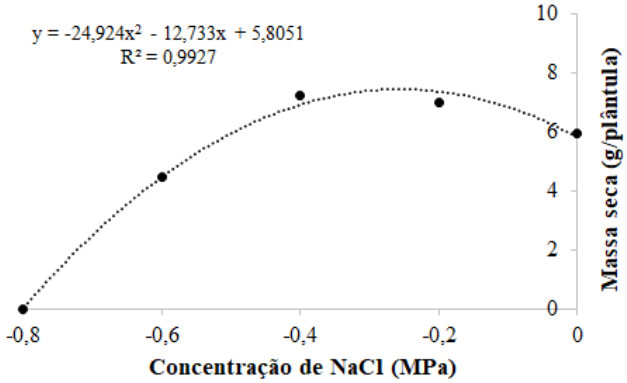


Figura 4. Massa seca de plântulas de algodão submetidas a diferentes níveis de salinidade

4 – Conclusões

Houve uma redução na germinação da semente e no comprimento da plântula quando submetida a solução de concetração de NaCl de -0,8 MPa.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal do Piauí – UFPI , Campus Professora Cinobelina Elvas- CPCE, Grupo de Pesquisa em Tecnologia de Sementes.

6 - Bibliografia

BIODIESELBR. Algodão. Curitiba, **2006**. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/plantas/algodao/algodao.htm>. Acesso em: 28 ago. 2019.

BRACCINI , (1996)

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para a análise de sementes*. Brasília, DF, **2009**. 399 p.

COSTA, A. C. P. *et al.* Algodão. *In:* **Agronegócio brasileiro**, São Paulo: Sonopress Gráfica, 2008. p. 24-29

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; DE CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy ReviewsGolden* **2015,** 42, p. 415-428.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. *Ciência Agrotécnica* **2011**, 35, 1039-1042.

MAGUIRE, J.D. Speeds of germination-aid selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Crop Science**, Madison, v.2, p. 176-177, 1962.

MOTTA, F. G. Algodão. *Perspectiva para a Agropecuária* **2014**, 2, 11-24. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_10_18_03_00_perspectivas_2014-15.pdf> Acesso em: 28 ago. 2019.

TEKRONY, D.M.; EGLI, D.B. Relationship of seed vigor to crop yield: A review. Crop Science, v.31, p.816-822, 1991.

CARVALHO & NAKAGAWA. Sementes: Ciência tecnologia e produção. Jaboticabal: Funep, 2012, 590 p.

Estresse térmico pós-colheita e a qualidade fisiológica de sementes de soja

Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com).

Palavras Chave: *Glycine max L., retardamento da secagem, germinação, vigor.*

1 - Introdução

No mundo, a soja é o quarto grão mais produzido, sendo o Brasil o segundo maior produtor e exportador mundial, atendendo a mais de 95 mercados, tendo como principal compradora a China. No Brasil a sua produção nacional chegou a 119,282 milhões de toneladas na safra 2017/18 representando cerca de 30% da produção mundial (CONAB, 2019).

Nas etapas de produção de sementes de soja, a colheita é umas das operações mais delicadas e que exige um maior cuidado e planejamento (FRANÇA NETO et al., 2010), para garantir a obtenção de sementes de alta qualidade fisiológica.

No entanto, em épocas chuvosas é comum que a semente seja colhida com 18% a 19% de umidade. Necessita-se nessas condições que a secagem seja realizada de imediato (FRANÇA NETO et al., 2007). Assim, o tempo e a temperatura de transporte das sementes do campo para a usina de beneficiamento é um dos pontos de suma importância dentro do processo, buscando não acelerar o processo de deterioração dessas sementes para manter a qualidade fisiológica.

Contudo, essa rapidez nesse sempre é observada, seja por falta de estrutura ou planejamento e até mesmo congestionamento na usina de beneficiamento. Enquanto isso, as sementes recém colhidas permanecem em caminhões cobertos com lonas sob incidência de sol intenso, o que aumenta a temperatura a valores altos que atrelado a umidade da semente, torna este ambiente inapropriado para armazenagem, mesmo que por poucas horas (RANGEL et al., 2003).

Diante do exposto, o objetivo foi avaliar o efeito a exposição das sementes de soja à diferentes temperaturas após a colheita na qualidade fisiológica.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no laboratório de análise de sementes da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu (FCA/UNESP). As sementes da cultivar BRS 284 foram produzidas no ano agrícola 2013/2014, e colhidas manualmente com umidade inicial de 14%.

Em seguida, as sementes foram mantidas a 20, 30, 40 e 50ºC sem luz (simulando um caminhão), durante 24 horas, para então serem colocadas em secador até atingir a umidade de 9,5%.

Com as sementes na umidade final, foram realizados os seguintes testes para avaliar a qualidade fisiológica das sementes:

Teste de germinação: foi realizado com quatro repetições de 50 sementes, acondicionadas em rolos de papel germitest umedecidos com quantidade de água equivalente a 2,5 vezes ao peso da sua massa e mantidas a uma temperatura de 25 ºC. As contagens foram realizadas no quinto (*Primeira contagem de germinação*) e oitavo dia após a semeadura (BRASIL, 2009), e os resultados expressos em porcentagem.

Índice de velocidade de germinação: foi realizado junto ao teste de germinação com contagem diária durante 8 dias, das sementes que emitissem a radícula e que continham mais de 2 mm de comprimento. Posteriormente foi calculado o Índice de velocidade de germinação adotando-se a fórmula proposta por Maguire (1962).

Teste de condutividade elétrica: o método de condutividade elétrica de massa foi utilizado, com quatro repetições de 50 sementes puras para cada tratamento. As sementes foram pesadas com precisão de quatro casas decimais e, em seguida, colocadas em copos plásticos (capacidade de 180 mL), contendo 75 mL de água deionizada, por 24 h a 25 °C. Vencido esse período, a condutividade elétrica da solução de embebição será determinada em condutivímetro DIGIMED - DM 31 e os resultados expressos em $\mu S.cm^{-1}.g^{-1}$ (VIEIRA; KRZYZANOWSKI, 1999).

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e, quando houve diferença significativa entre os fatores, eles foram comparados através do teste de Tukey ($p \leq 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas usando o programa SISVAR.

3 - Resultados e Discussão

Não houve diferença significativa na germinação das sementes submetidas à diferentes temperaturas durante 24 horas antes da secagem (Figura 1).

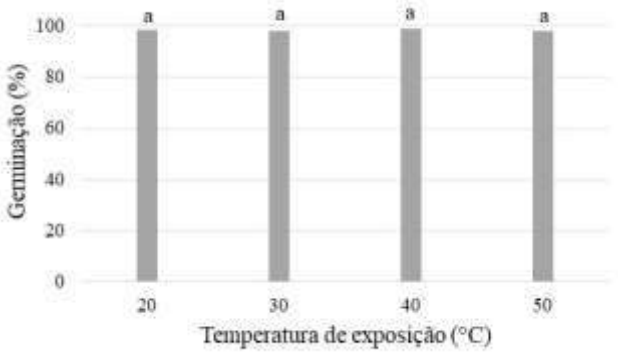


Figura 1. Germinação (%) de sementes de soja submetidas a diferentes temperaturas durante 24 horas após a colheita. *Médias seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

O mesmo comportamento foi observado quando foi avaliado o vigor pela primeira contagem de germinação

(Figura 2) e o índice de velocidade de germinação (Figura 3).

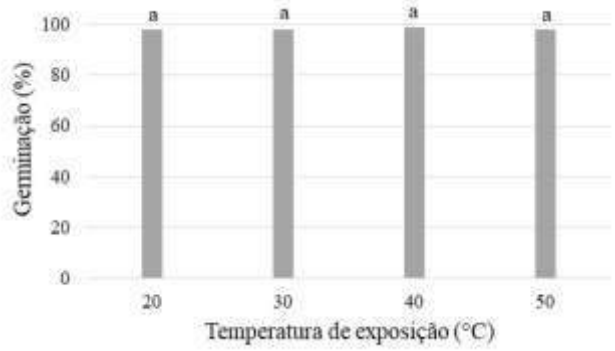


Figura 2. Primeira contagem de germinação (%) de sementes de soja submetidas a diferentes temperaturas durante 24 horas após a colheita. *Médias seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Diferença a nível de vigor foi observada no teste de condutividade elétrica (Figura 4). No início do processo de deterioração ocorre na membrana a perda da integridade levando ao aumento da sua permeabilidade e provocando vazamento de solutos celulares durante o processo de embebição da semente (BERJAK; PAMMANTER, 2000).

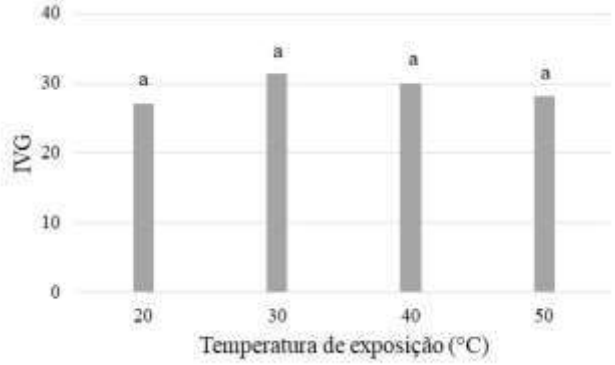


Figura 3. Índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de soja submetidas a diferentes temperaturas durante 24 horas após a colheita. *Médias seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

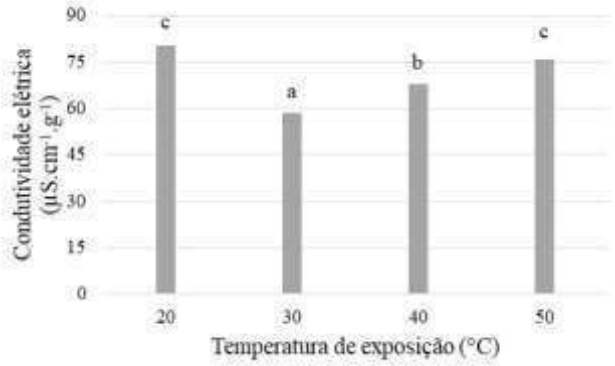


Figura 4. Teste de condutividade elétrica ($\mu S.cm^{-1}.g^{-1}$) de sementes de soja submetidas a diferentes temperaturas durante 24 horas após a colheita. *Médias seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Figura 4, percebe-se que quando as sementes foram expostas por 24 horas a 20 e 50°C, houve um maior dano no sistema de membranas, devido a maior quantidade de lixiviados no teste de condutividade elétrica, que é um teste de vigor. A detecção da perda de vigor de semente por intermédio de testes de vigor pode ser entendida como componente importante na avaliação do potencial fisiológico, contribuindo na solução de problemas da indústria de semente (WILSON & McDONALD, 1986).

4 – Conclusões

Os resultados nos permitem concluir que as sementes de soja não sofreram redução da germinação imediata, mesmo expostas a temperatura de 50°C por 24 horas, entretanto o vigor pelo teste de condutividade elétrica detectou maior deterioração na condição de 20 e 50°C.

5 – Agradecimentos

À CAPES pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa.

6 - Bibliografia

BERJAK, P.; PAMMENTER, N. What ultrastructure has told us about recalcitrant seeds. Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, v. 12, p. 22-55, 2000. Edição Especial.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para a análise de sementes*. Brasília, DF, **2009**. 399 p.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, **2019**, 06, 01-50.

FRANÇA NETO, J.B.; KRZYZANOWSKI, F.C.; PÁDUA, G.P.; COSTA, N.P.; HENNING, A.A. Tecnologia da produção de semente de soja de alta qualidade - Série Sementes. EMBRAPA-CNPso, 2007, 22 p. (Circular Técnica 40).

FRANÇA NETO, J.B.; KRZYZANOWSKI, F.C.; HENNING, A.A.; PÁDUA, G.P. Tecnologia da produção de semente de soja de alta qualidade. Informativo ABRATES, v. 20, n.3, 2010.

RANGEL, M.A.S.; SILVA, W.M.; NERIS, F. Retardamento de secagem e qualidade estrutural do milho. Ensaio e Ciência, Campo Grande, v. 7, p. 927 – 931, 2003, Edição Especial.

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. (Ed.) Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999. p.4.1–4.26.

WILSON, D.O.; MCDONALD, M.B. The lipid peroxidation model of seed ageing. Seed Science and Technology, v. 14, p. 269-300,1986.

Qualidade fisiológica e sanitária de cultivares de soja

Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Milane Sales Lobato (UFPI-CPCE, milane.lobato@gmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Alice Maria Gonçalves Santos (UFPI-CPCE, alicemgsantos@yahoo.com.br), Helane França Silva (UFPI-CPCE, helane.engflo@gmail.com), Raimundo Wesley Fonseca Nunes (wes1ley2rai3@gmail.com), Ana Paula Neres Oliveira (UFPI-CPCE, anapaulaoliveira@hotmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras Chave:.*Glycine max (L.) Merril, sementes, patógenos.*

1 - Introdução

Segundo Rozina et al. (2017), a população humana mundial atingiu 7,324 bilhões até 2015, e devido a esse aumento populacional as demendas de energia mundial vem se ampliando significativamente, buscando assim fontes alternativas de energia.

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) é uma cultura de grande interesse econômico para o Brasil, ocupando o segundo lugar em produção, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Tal relevância é consequência do investimento em pesquisas, em particular para a aquisição de conhecimentos que possibilitem aumento na produtividade (Santos *et al.*, 2016).

Para maior rendimento por área, é importante, além de técnicas culturais apropriadas, a utilização de sementes de alta qualidade, expressa pelos atributos genéticos, físicos, fisiológicos e sanitários, os quais são encarregados por induzir a capacidade de originar plantas de alta produtividade (Peske *et al.*, 2012).

Vários fatores são responsáveis pela redução da qualidade das sementes, principalmente, os fatores bióticos. Quando se relaciona sementes com microrganismos fitopatogênicos, podem comprometer a qualidade das mesmas em todas as etapas de produção. Os fungos estão entre os principais microrganismos associados às sementes, causando diversos danos, tanto na fase de campo, como na fase de pós-colheita e durante o armazenamento. Nesta última fase, a deterioração pode ocorrer pela ação específica de fungos, afetando assim a qualidade fisiológica das sementes (Medeiros *et al.*, 2016).

Sendo assim, diversos testes de sanidade e germinação têm-se constituído como possibilidade de identificar e avaliar o desempenho das sementes em diversas condições ambientais. Com isso, o objetivo desse trabalho foi estimar a sanidade de diferentes cultivares de soja, bem como a sua qualidade fisiológica.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi conduzido no laboratório de fitotecnia da Universidade Federal do Piauí – Campus Professora Cinobelina Elvas, localizado no município de Bom Jesus-PI.

O delineamento experimental utilizado foi o DIC (delineamento inteiramente casualizado) com três tratamentos com quarto repetições. Foram avaliados a qualidade sanitária e fisiológica das sementes de três cultivares de soja: TMG 1180 RR, NS 8338 IPRO e RSF 8579 IPRO.

Para avaliar a qualidade sanitária das sementes foi realizado teste final de sanidade onde primeiro, após os papeis serem autoclavados a 121 ºC por 20 minutos sob pressão de 1,5 atm., e as sementes serem desinfestadas por imersão em Hipoclorito de Sódio (NaClO a 2,5%) por cinco minutos, semeou-se cinquenta sementes por repetição em caixas do tipo gerbox cobertas com o papel germitest, umidecendo-os com água destilada 24h após a semeadura. Os caracteres avaliados para sanidade foram observados a partir da emergência das plântulas ao sétimo dia, observando se houve incidência de patógeno alvo.

Para avaliar a qualidade fisiológica das sementes realizou-se o teste de germinação, onde foram semeadas cinquenta sementes em folhas de papel do tipo *Germitest* pré-umedecidos com água destilada na proporção de 2,5 vezes o peso do papel seco. Após a semeadura os rolos de papel foram colocados para germinar com temperatura de 25˚C (BRASIL, 2009). Foram avaliadas ao oitavo dia a contagem de plântulas normais, anormais e sementes mortas, para se obter a porcentagem das mesmas. Depois, selecionou-se aleatoriamente dez plântulas normais, colocou-se em saquinhos de papel e em seguida na estufa a 60ºC com a finalidade de se obter o peso em gramas por plântula de massa seca.

Para comparação entre as médias, utilizou-se o software SISVAR e para as médias comparadas o teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade (P<0,05).

3 - Resultados e Discussão

Na tabela 1 mostra os resultados do teste de germinação. Foi possível observar que não houve diferença significativa entre as cultivares estudadas.

Tabela 1: Teste de germinação de sementes de diferentes cultivares de soja.

Cultivares		
TMG 1180 RR	NS 8338 IPRO	RSF 8579 IPRO
83,00 a	81,00 a	87,00 a
CV (%) =	8,69	

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para a variável peso de matéria seca (Figura 1) por plântula observou-se que a cultivar RSF 8579 IPRO apresentou uma maior média em relação às demais cultivares.

Com a análise sanitária das sementes foram identificados quatro gêneros de fungos *Aspergillus* sp,

Cercospora spp, *Colletotrichum* sp e *Penicillium* spp nas cultivares analisadas (Figura 2).

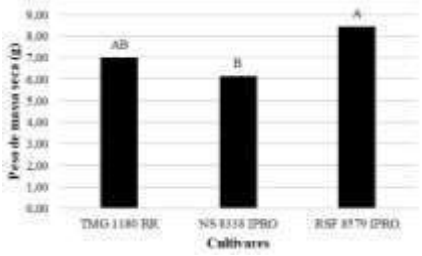


Figura 2: Peso de massa seca (g) de plântulas de diferentes cultivares de soja. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observando-se que a cultivar TMG 1180 RR apresentou maior incidência dos gêneros de fungos *Aspergillus* sp, *Colletotrichum* sp e *Penicillium* spp em relação as demais cultivares (Figura 2), porém houve também incidência considerável de *Colletotrichum* sp na cultivar RSF 8579 IPRO. Já em relação à incidência do fungo *Cercospora* spp pode-se perceber que a incidência maior se apresentou na cultivar NS 8338 IPRO.

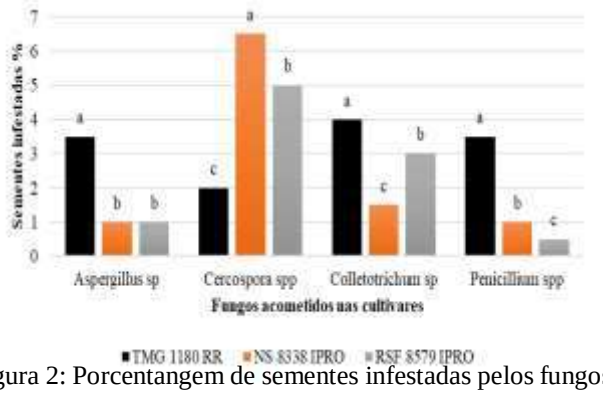


Figura 2: Porcentagem de sementes infestadas pelos fungos *Aspergillus* sp., *Cercospora* spp., *Colletotrichum* sp. e *Penicillium* spp. nas cultivares de soja. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A espécie de *Aspergillus* mais encontrado em sementes de soja é *A. flavus*. Sementes que são colhidas com uma umidade elevada ou cuja secagem ocorreu de forma tardia possui sua qualidade reduzida. Além do mais, esse fungo pode produzir toxinas carcinogênicos chamados aflatoxinas (PEREIRA et al., 2002).

De acordo com Ono et al. (2006), pode haver a contaminação das espécies de *Aspergillus* e *Penicillium* no campo ou durante o armazenamento ou, além disso, após o processamento da produção. Vários motivos podem favorecer a infecção pelos fungos: genótipo, época da colheita, condições ambientais, danos mecânicos, tempo entre colheita, secagem e condições de armazenagem (Paterson & Lima, 2009).

A incidência do agente causal da antracnose, *Colletotrichum dematium* var. *truncata*, pode ocasionar deterioração da semente, morte de plântulas e infecção nas plantas adultas. O meio mais rápido de disseminação é pelas sementes infectadas.

De acordo com Henning et al. (2014), uma das doenças que vem preocupando os produtores de soja, é a ocasionada pelo fungo *Cercospora kikuchii*, conhecida como crestamento foliar de cercospora, onde o patógeno pode incidir nos folíolos causando necrose e desfolha precoce. Nas sementes a infecção ocorre na maioria das vezes superficialmente, porém, em infecções severas, o fungo penetra o hilo, acomodando-se no parênquima estelar, no embrião e no sistema vascular da semente, permanecendo a coloração púrpura na camada externa do tegumento (AGROFIT, 2018).

4 – Conclusões

Em relação a qualidade fisiológica, foi observado que a cultivar RSF 8579 IPRO apresentou um maior peso (g) de massa seca por plântula, enquanto a NS 8338 IPRO obteve menor peso. Conclui-se então que as cultivares com maior peso possui um maior vigor.

Em relação à sanidade das sementes, conclui-se que o fungo *Cercospora* spp. apresentou o maior nível de infestação em duas cultivares, caracterizando como o patógeno mais incidente neste trabalho.

5 – Agradecimentos

À Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas pelo apoio na execução da pesquisa. E aos membros do Grupo de Estudos em Grandes Culturas e Tecnologia de Sementes.

6 - Bibliografia

AGROFIT. Cercospora kikuchii, 2018 . Disponível em : http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso 26.mar.2018.

ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R.. Production, Characterization and Performance of Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel

NAKAGAWA, J. Testes de vigor baseados na avaliação de plântulas. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA-NETO, J.B. (Ed.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999. p.2:1- 2:21.

ONO, E.Y.S.; BIAZON, L.; SILVA, M. da; VIZONI, E.; SUGIURA, Y.; UENO, Y.; HIROOKA, E.Y. Fumonisins in corn: correlation with Fusarium sp. count, damaged kernels, protein and lipid content. Brazilian Archives of Biology and Technology, v.49, p.63-71, 2006.

PATERSON, R.R.M.; LIMA, N. How will climate change affect mycotoxins in food? Food Research International. v.43, p.1902-1914, 2010. DOI: 10.1016/j.foodres.2009.

PEREIRA, M. L.G.; CARVALHO, E.P.; PRADO, G. Crescimento e produção de aflatoxinas por Aspergillus flavus e Aspergillus parasiticus. B. Ceppa. v.20, n.1, p.141-156, 2002.

PESKE, S.T.; ROSENTHAL, M.D. & ROTA, G.R.M. (2012) - *Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos*. 3.ª ed. Pelotas: Editora rua Pelotas. 573 p. Renewable and Sustainable Energy Reviews

SANTOS, L.A.; FARIA, C.M.D.R.; MAREK, J.; DUHATSCHEK, E. & MARTINICHEN, D. Radioterapia e Termoterapia como tratamentos de sementes de Soja. *Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias*, vol. 9, n. 2, p. 37-44. 2016.

Influência de diferentes regimes de cultivo na produção de biomassa da microalga *Scenedesmus obliquus* em um sistema laminar de cultivo de algas

Camila Nader (AQI/UFSC, camilanader1@gmail.com), Bruna Pessoa Lobo Dias (LCA/UFSC, brunalobodias@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (LCA/UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Henrique Cesar Venâncio (LCA/UFSC, henrcesar@gmail.com), Roberto Bianchini Derner (LCA/UFSC, roberto.derner@ufsc.br)

Palavras Chave: *Microalga., biomassa, regimes de cultivo, sistema laminar.*

1 - Introdução

As microalgas, reconhecidas como matéria-prima alternativa à produção de biodiesel, apresentam rápida taxa de crescimento, alta produtividade e facilidade de produção (DELRUE et al., 2012). Muitos são os fatores os quais podem influenciar o desenvolvimento das culturas, sua composição bioquímica, bem como a biomassa que irão atingir. Logo, torna-se evidente a necessidade da otimização da produção da biomassa, tornando necessário o desenvolvimento de sistemas de cultivo, bem como análises comparativas entre diferentes regimes de cultivo no crescimento de microalgas.

Os sistemas de cultivo para a produção de microalgas podem ser classificados basicamente em dois grupos, sistemas de cultivo abertos - menor custo, porém submetidos a variáveis ambientais - e sistemas de cultivo fechados - maior custo e menos variáveis ambientais. (BOROWITZKA, 1999; RICHMOND, 2004).

O Sistema Laminar de Cultivo de Algas (SLCA) caracteriza-se como um sistema de cultivo aberto e outdoor, de custo intermediário, capaz de alcançar ótima produtividade e elevada biomassa.

Outro fator de influência no crescimento da cultura microalgal é o regime de cultivo a ser empregado. O regime de batelada simples, por exemplo, não recebe a adição de nutrientes ao longo do período de cultivo. Assim, a biomassa permanece na cultura até o final do processo de cultivo, onde acompanha-se o crescimento microalgal até que os nutrientes se esgotem e a cultura atinja a fase estacionária, ou até que alcance a fase da curva de crescimento desejada (LAVENS; SORGELOOS, 1996). Já o regime semicontínuo consiste em retirar um volume preestabelecido da cultura de microalga e substituí-lo pelo mesmo volume de meio de cultura, fazendo com que as células microalgais permaneçam na fase de crescimento exponencial por um período prolongado. Neste regime de cultivo a cultura mantém-se crescendo, sem fatores limitantes (SANTOS, 2016). O cultivo geralmente é encerrado quando há a contaminação da cultura.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi determinar o efeito de dois regimes de cultivo: batelada simples e regime semicontínuo; sobre o crescimento da microalga *Scenedesmus obliquus* em um Sistema Laminar de Cultivo de Algas (SLCA).

2 - Material e Métodos

No experimento, foi utilizada a microalga *Scenedesmus obliquus*, espécie promissora para produção de biocombustíveis, uma vez que apresenta um interessante perfil lipídico para a produção de biodiesel. As culturas utilizadas como inóculo (8 frascos de 5L = 40L) foram mantidas por 10 dias em condições constantes de temperatura a 22 ºC, fotoperíodo de 24h de luz (24:0), sob irradiância de 690µmol fótons.m^{-2}.s^{-1} e agitação constante por borbulhamento de ar enriquecido de CO_2 (0,5 vvm). Ao serem inoculadas, as culturas apresentavam elevadas concentrações de biomassa, entre 3,0 a 4,0 g.L^{-1}, de forma a evitar fotoinibição e longas fases de adaptação.

Foram realizados dois experimentos no Sistema Laminar de Cultivo de Algas: um em regime de batelada simples, que consistiu na adição de nutrientes na cultura apenas no primeiro dia de cultivo e no acompanhamento do crescimento da cultura microalgal até a fase estacionária; e um segundo experimento em regime semicontínuo, que consistiu na retirada periódica de um volume da cultura e adição do mesmo volume de meio de cultura – visando manter a cultura em fase exponencial da curva de crescimento. A injeção de CO_2 foi sob demanda e controlada automaticamente através do pH, devendo esse se manter em uma faixa entre 8,0 e 8,5.

Durante todo o período de cultivo foram coletadas alíquotas de 50 mL da cultura no início da manhã e fim da tarde para análises de turbidez, densidade celular e concentração de biomassa em peso seco.

3 - Resultados e Discussão

No primeiro experimento, em regime de batelada simples, a concentração de biomassa em peso seco do inóculo foi de 0,93 g.L^{-1}. Após 8 dias de cultivo no SLCA a cultura atingiu a fase estacionária, onde a biomassa máxima alcançada foi de 3,13 g.L^{-1} (Figura 1). O fator limitante para o crescimento da cultura neste caso foi a privação de nutrientes, já que na batelada simples os nutrientes foram adicionados apenas no primeiro dia de cultivo (T0).

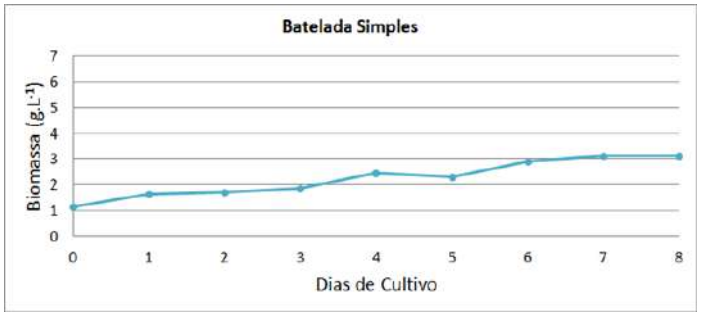


Figura 1. Curva de crescimento da microalga *A. obliquus* no SLCA em batelada simples

No segundo experimento, em regime semicontínuo, a concentração de biomassa em peso seco do inóculo foi de 3,88 $g.L^{-1}$, onde foram realizados 4 ciclos de cultivo, intercalados por 3 diluições (cada vez que a cultura atingiu a biomassa de corte, correspondente a 6,0 $g.L^{-1}$ ±0,2 $g.L^{-1}$), onde a primeira diluição foi de 34% durante o dia (T7), a segunda de 36% durante a noite (entre o T11 e o T12) e a terceira de 32% também durante a noite (entre o T16 e o T17) (Figura 2).



Figura 2. Curva de crescimento da microalga *A. obliquus* no SLCA em batelada simples.

Ao final dos 4 ciclos de cultivo o experimento foi encerrado (21 dias). Neste caso parece não ter havido um fator limitante para o crescimento.

Em relação à produtividade, o cultivo em regime de batelada simples obteve uma produtividade líquida média de 0,23 $g.L^{-1}.d^{-1}$, onde a maior produtividade observada foi 0,77 $g.L^{-1}.d^{-1}$, no T6 de cultivo, e a menor produtividade foi de -0,22 $g.L^{-1}.d^{-1}$, no T5 de cultivo. Já no regime semicontínuo a produtividade líquida média foi de 0,32 $g.L^{-1}.d^{-1}$, onde a maior produtividade líquida observada foi 0,59 $g.L^{-1}.d^{-1}$, no T14 de cultivo, e a menor produtividade foi de -0,15 $g.L^{-1}.d^{-1}$, no T4 de cultivo. A ocorrência de valores negativos de produtividade líquida deve-se ao fato da perda noturna da biomassa ter sido maior do que a produtividade da fase clara, em virtude de dias nublados e/ou chuvosos, onde têm-se uma baixa variação da irradiância, ocasionando então em uma produtividade líquida negativa.

Comparando-se os dois regimes de cultivo, foi possível notar que a menor produtividade e menor produção de biomassa foram obtidos no regime de batelada simples, mesmo quando comparado proporcionalmente aos dias de cultivo. Isso pode ser devido a uma limitação nutricional da cultura, fato inerente a este regime de cultivo. O modo semicontínuo mostrou-se o mais eficiente regime de cultivo para a obtenção de biomassa. Esse resultado foi possível porque a biomassa obtida com esse cultivo foi resultante do somatório das biomassas separadas durante cada uma das três diluições com a biomassa da cultura ao final do período de cultivo.

4 – Conclusões

O regime cultivo semicontínuo no SLCA mostrou melhor desempenho, permitindo maior produção de biomassa em comparação com o regime de batelada simples.

A biomassa máxima alcançada na cultura de *Scenedesmus obliquus* em batelada simples foi 3,13 $g.L^{-1}$ (peso seco) em 8 dias de cultivo, com a produtividade liquida média de 0,23 $g.L^{-1}.d^{-1}$, obtendo uma produção de 400,64g de biomassa em peso seco. A disponibilidade de nutrientes mostrou-se um fator limitante para o crescimento da cultura em batelada simples.

No cultivo em regime semicontínuo a biomassa variou entre 4,0 $g.L^{-1}$ (±0,2 $g.L^{-1}$, biomassa inicial) e 6,0 $g.L^{-1}$ (±0,2 $g.L^{-1}$, biomassa de corte) para cada ciclo de cultivo, com produtividade líquida média de 0,32 $g.L^{-1}.d^{-1}$, obtendo uma produção de 1.551,24 g de biomassa (peso seco) em 21 dias de cultivo.

As condições ambientais de cultivo tiveram influência na produtividade volumétrica das culturas, com irradiâncias altas promovendo maiores produtividades na fase clara, e baixas temperaturas propiciando menores perdas noturnas da biomassa. A produção de biomassa da microalga *Scenedesmus obliquus* em regime semicontínuo no SLCA mostrou-se vantajosa tanto a nível econômico, quanto em termos de qualidade da biomassa obtida.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações – MCTIC, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisa.

6 - Bibliografia

BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. Journal of Biotechnology, n. 70, p. 313- 321, **1999**.

DELRUE, F.; SETIER, P. A.; SAHUT, C.; COURNAC, L.; ROUBAUD A.; PELTIER, G.; FROMENT, A. K.; An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. Bioresource Technology, v. 111, p. 191-200, **2012**.

LAVENS, P.; SORGELOOS, P. (eds.) Manual on the production and use of live food for aquaculture. FAO Fisheries Technical Paper, n. 361. Rome, FAO. 1996. 295 p.

RICHMOND, A. Biological Principles of Mass Cultivation. In: RICHMOND, A. (ed.) Handbook of Microalgal Culture: biotechnology and applied phycology. Oxford: Blackwell Science, 2004. p. 125-177.

SANTOS, B. Estratégias para Aumentar a Produtividade de Biomassa de Microalgas com Carbono Orgânico. 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

Desenvolvimento de fotobiorreatores tipo *Flat Panel* para o cultivo superintensivo de microalgas

Herculano Cella (LCA/UFSC, hercu.ufsc@yahoo.com.br), Marco Dellian Zanetta (LCA/UFSC, marco_zanetta@hotmail.com), Rafael da Fonseca Arantes (LCA/UFSC, arantesr75@yahoo.com.br), Rafael Garcia Lopes (LCA/UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Roberto Bianchini Derner (LCA/UFSC, roberto.derner@ufsc.br).

Palavras Chave: Passo Óptico, Produtividade, Relação Superfície/Volume.

1 - Introdução

O desenvolvimento de técnicas adequadas de cultivo e de sistemas de cultivo de alta eficiência são essenciais para o aperfeiçoamento da produção das microalgas, uma vez que se busca o aumento da sobrevivência dos organismos cultivados, assim como, a redução no custo de produção (Derner, 2016).

Para a produção de microalgas, os fotobiorreatores fechados são projetados para potencializar a produtividade, ou seja, são habitualmente construídos com elevada relação S/V - o que maximiza a exposição das células à luz - permitindo maior controle das condições de cultivo e reduzindo o risco de contaminação (Sierra et al., 2008)

De maneira geral, esses sistemas são classificados de acordo com o seu design, e devem ser adequados aos requisitos característicos das espécies de microalgas cultivadas ou ao produto a ser obtido.

Por esse motivo, esse trabalho teve por objetivo desenvolver um sistema eficiente para a produção de microalgas – fotobiorreatores tipo *Flat Panel* (FBR-FP) – visando alcançar maiores biomassas no sistema de cultivo.

2 - Material e Métodos

O FBR-FP foi construído em uma estrutura metálica que consistiu de quatro armações em ferro galvanizado, onde foram fixados painéis de tela (Belgo Durafor). Cada estrutura tem 2,60 m de altura x 1,50 m de largura, com espessura de 10 cm. No espaço entre os painéis foram inseridas bolsas plásticas incolores (estéreis e vedados de fábrica) com dimensões de 2,30 m x 0,75 m x 0,40 mm e volume útil de 150 L (Figura 1). Cada estrutura suporta quatro bolsas plásticas, totalizando oito FBR-FP e volume total de produção de 1200 L.

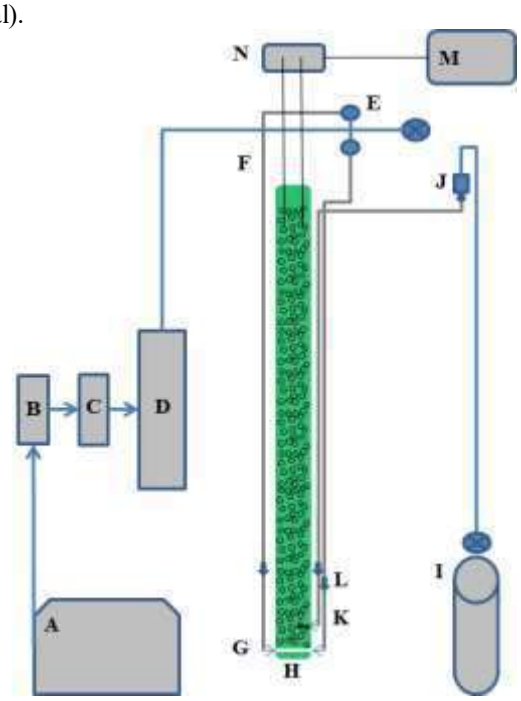
Para maior controle do cultivo, foi implantado um sistema automatizado – APEX Neptune System, com monitoramento em tempo real dos sensores de pH (injeção de CO_2) e temperatura. Além disso, foi instalado um compressor de ar isento de óleo para garantir uma mistura eficiente da cultura com baixo risco de contaminação

As culturas experimentais da microalga marinha *Nannochloropsis oculata* foram desenvolvidas com meio LCA-AM e biomassa inicial de 0,22 g L^{-1}, fotoperíodo 24:0 e irradiância de 400 µmol de fótons m^{-2} s^{-1}. A fim de avaliar o efeito da relação da superfície iluminada pelo volume da cultura (S/V), duas relações superfície/volume foram empregadas: S/V = 10,5 m^{-1} (iluminação de um lado) e S/V = 21,0 m^{-1} (iluminação pelos dois lados do FBR-FP), ambas em triplicata.

O coeficiente de extinção da luz foi verificado nas culturas com relação S/V = 10,5 m^{-1} utilizando um sensor de medição de irradiância subaquática (PAR Neptune System) instalado em cinco posições (distâncias) em relação a fonte luminosa inicial (0; 1,5; 4,0; 5,0; 7,5 e 9,0 cm). Ademais, foram coletadas amostras (50 mL) de cada cultura experimental para o monitoramento da concentração de biomassa em peso seco (g L^{-1}).

Para a análise de dados foi utilizado o programa GraphPad Prism 7.00, e foi aplicada análise estatística (ANOVA unifatorial, $p<0,05$), e quando detectada diferença significativa foi aplicado o Teste de Tukey para comparação entre as médias dos tratamentos.

Figura 1. Desenho esquemático de um FBR-FP (vista lateral).



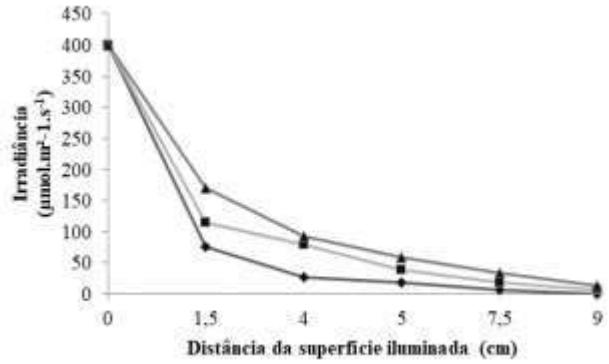
A - Compressor de ar; B e C - Filtros de ar; D - Rebatedor de umidade; E - Regulador de pressão; F - Mangueira de ar comprimido de 6 mm; G - Engate rápido; H - Tubo teflon perfurado; I - Cilindro de CO_2; J – Válvula solenoide; K - Mangueira porosa para injeção de CO_2; L - Válvula de retenção de fluidos (antirretorno); M - Central de comando APEX; N - Módulo Apex de monitoramento de pH e Temperatura.

3 - Resultados e Discussão

A partir das concentrações de biomassa 0,21; 0,34 e 0,51 g L^{-1} pode-se observar que o coeficiente de extinção da luz atinge aproximadamente 80% para a biomassa de 0,51 g L^{-1} e 57% para 0,21 g L^{-1} (Figura 2) com 1,5 cm de distância. Por essa razão, a atenuação da luz está diretamente relacionada ao aumento da biomassa, a qual chega a atingir quase 100% em 9,0 cm, o que limita a fotossíntese.

Com estes resultados é possível compreender que em apenas 1,5 cm de distância, metade da cultura se encontra iluminada, evidenciando a importância do passo óptico e da taxa de mistura do sistema. Por este motivo, de acordo com Sierra et al. (2008) e Bahadar e Khan (2013), o aumento da relação S/V maximiza a exposição das células algais à luz.

Figura 2. Coeficiente de extinção da luz no interior do FBR-FP em função da concentração de biomassa. (▲) 0,21 g L^{-1}; (■) 0,34 g L^{-1}; (♦) 0,51 g L^{-1}.



Com o emprego da iluminação pelos dois lados, é possível observar um maior acúmulo de biomassa em 144 h para a S/V 21,0 m^{-1} (0,4 g L^{-1}) em relação a S/V 10,5 m^{-1} (0,21 g L^{-1}) (Figura 3). Em relação a biomassa máxima alcançada, houve diferenças significativas ($p<0,05$) entre os tratamentos quando utilizada a relação S/V de 21,00 m^{-1}, com 1,91 ± 0,15 g L^{-1} e produtividade total de 7,23 mg L^{-1} h^{-1}, enquanto o tratamento com a relação S/V de 10,50 m^{-1} atingiu 1,13 ± 0,08 g L^{-1} e produtividade total de 4,24 mg L^{-1} h^{-1} (Tabela 1).

Figura 3. Curvas de crescimento de *N. oculata* em biomassa sob diferentes relações S/V.

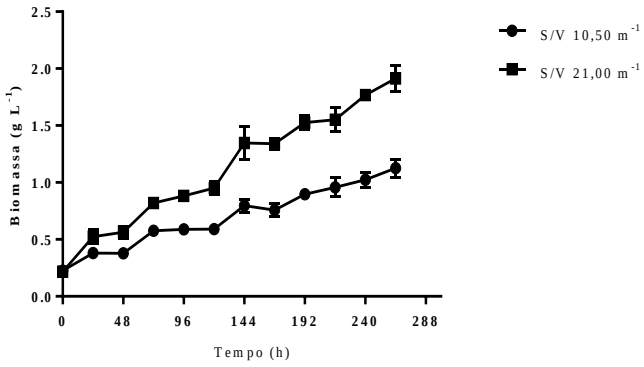


Tabela 1. Biomassa máxima alcançada (Bmax), Produtividade total em biomassa (P total) sob diferentes relações S/V no FBR-FP.

Relação S/V (m^{-1})	Bmax (g L^{-1})	P total (mg L^{-1} h^{-1})
10,50	1,12 ± 0,08a	4,24a
21,00	1,91 ± 0,15b	7,23b

Valores expressos como média ± desvio padrão.
Letras diferentes nas colunas indicam diferenças significativas ($p<0,05$).

Esses resultados indicam que, por conta da estreita coluna d'água e consequente diminuição do passo óptico, a disponibilidade de luz neste sistema é mais eficiente e permite que sejam alcançadas maiores biomassas e produtividades, assim como reportado por Converti et al. (2009).

4 – Conclusões

A estrutura de suporte dos FBR-FP foi instalada e funcionou de maneira satisfatória para o desenvolvimento das culturas de microalgas.

O sistema automatizado APEX Neptune System permitiu o controle do pH pela injeção de CO_2 sob demanda, mostrando-se adequado e eficiente.

O coeficiente de extinção de luz aumenta de acordo com a concentração de biomassa e, em apenas 1,5 cm, o volume de cultura foi considerado 50% limitante.

A iluminação pelos dois lados do FBR-FP (S/V de 21,0 m^{-1}) permitiu que fosse alcançada maior biomassa (em comparação com a iluminação somente por um lado (S/V de 10,5 m^{-1}).

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações – MCTIC, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisa.

6 - Bibliografia

BAHADAR, A.; KHAN, M. B. Progress in energy from microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 27, 128-148.

CONVERTI, A. et al. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2009**, 48, 1146-1151.

DERNER, R. B. A. Importância das microalgas na aquicultura. *Aquaculture Brasil*, **2016**, 1, 62.

SIERRA, E. et al. Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 138, 136-147.

Estudo da transferência de CO_2 por borbulhamento para o cultivo de microalgas em laboratório

Herculano Cella (LCA/UFSC, hercu.ufsc@yahoo.com.br), Francisco Rodrigues da Fonseca Pchara (LCA/UFSC, francisco_pchara@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (LCA/UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Roberto Bianchini Derner (LCA/UFSC, roberto.derner@ufsc.br).

Palavras Chave: *Scenedesmus obliquus*, Biofixação, Transferência de massa gás-líquido.

1 - Introdução

A transferência de CO_2 para o cultivo de microalgas é um processo chave para o desempenho de um fotobiorreator, que pode ser divido em três etapas: dissolução do gás para o liquido, difusão deste gás na cultura e consumo do CO_2 pelas microalgas (Schmidell, 2001). A soma de todas essas etapas é definida como o coeficiente de transferência de massa gás-liquido (k_La), o qual descreve a capacidade de transferência de massa do CO_2 dentro de um reator.

Devido a baixa pressão parcial de CO_2 na atmosfera (0,04% v/v), o transporte de CO_2 para o meio líquido, normalmente, não consegue manter a demanda necessária para assimilação de carbono inorgânico durante o crescimento intensivo das microalgas, causando limitação no crescimento e aumento considerável no pH da cultura.

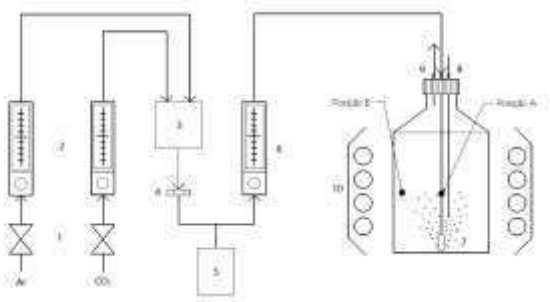
Apesar de avanços em métodos que aumentem a capacidade de transporte do CO_2 para o cultivo de microalgas, o método da injeção direta através de borbulhamento de ar enriquecido com CO_2 é a estratégia mais amplamente utilizada principalmente em escala laboratorial. Além de ser uma forma barata de ser implementada na maioria de modelos de reatores, este método é frequentemente usado pois promove outros benefícios ao cultivo.

Com o propósito de disponibilizar carbono para o crescimento ótimo da microalga *Scenedesmus obliquus* cultivada em um fotobiorreator utilizado para fins laboratoriais, este estudo teve como objetivo avaliar o tamanho de bolhas e a taxa de aeração visando aumentar a capacidade de transferência e fixação do CO_2 de forma eficiente, assim como a produtividade em biomassa.

2 - Material e Métodos

Para alcançar diferentes tamanhos de bolhas foram aplicados um difusor construído em vidro sinterizado, com porosidade desconhecida, diâmetro de 1 cm e altura de 2,7 cm e uma pipeta de vidro com diâmetro interno de 0,3 mm, ambos feitos de materiais autoclaváveis (Figura 1). Diferentes fluxos de aeração (0,5, 1 e 2 L min) foram aplicados para cada aspersor proporcionando as taxas de aeração de 0,125, 0,25 e 0,5 vvm.

Figura 1. Esquema do sistema de fornecimento de CO_2.



(1) Válvulas abre/fecha; (2, 6) rotâmetros com reguladores; (3) misturador de gases; (4) filtro para bactérias; (5) medidor de gases; (7) difusor; (8) amostrador; (9) tampa rosqueável, com entrada e saída de gases; (10) refletor com lâmpadas.

O coeficiente global de transferência de massa gás-líquido ($k_L a$) para oxigênio foi determinado por meio do método dinâmico, conforme (Schmidell, 2001). Além disso, a eficiência de captura do CO_2 foi determinada nos ensaios de k_La de acordo com Ying et al. (2013) (Figura 2).

Figura 2. Equações para a avaliação da transferência de CO_2 no reator.

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(C^* - C)$$

$$k_L a(CO_2) = k_L a(O_2)\left[\frac{D_{CO_2}}{D_{O_2}}\right]^{0,5}$$

$$E_{CO2} = \frac{\text{Massa de } CO_2 \text{ transferida / tempo}}{\text{Massa de } CO_2 \text{ injetada / tempo}}\ 100\%$$

$$\text{Massa de } CO_2 \text{ transferida} = k_L a(CO_2) \cdot C^* \cdot V_L$$

Os cultivos experimentais de *Scenedesmus obliquus* foram desenvolvidos durante 15 dias em frascos de borossilicato de 5 L, com volume útil de 4,5 L empregando diferentes concentrações de CO_2: 0,004; 0,5; 1 e 2% (v/v), em triplicata. As unidades experimentais foram inoculadas com biomassa inicial de 0,23 g L^{-1}, com temperatura de 24 °C e 618 µmol fótons m^{-2} s^{-1}.

Foram coletadas amostras (20 mL) de cada cultura experimental para o monitoramento da concentração de biomassa em peso seco (g L^{-1}). A avaliação da fixação de carbono foi determinada de acordo com Tang et al. (2011)

Para a análise de dados foi utilizado o programa GraphPad Prism 7.00, e foi aplicada análise estatística (ANOVA unifatorial, $p<0,05$), e quando detectada diferença significativa foi aplicado o Teste de Tukey para comparação entre as médias dos tratamentos.

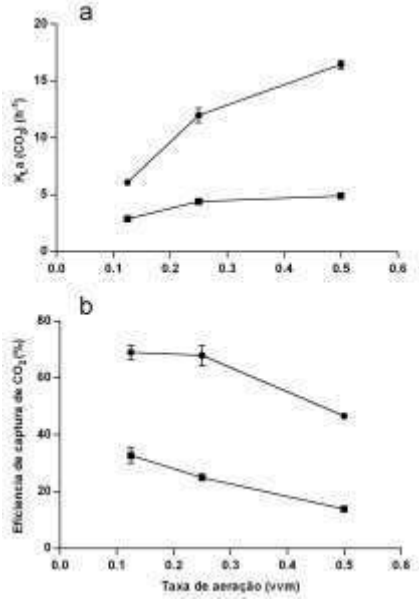
3 - Resultados e Discussão

Conforme pode ser observado na (Figura 3a) , o aumento na taxa de aeração provocou maiores valores de $k_L a$ CO_2, tanto para o uso do difusor quanto para o uso da pipeta. Quando comparados entre si, o uso do difusor promoveu maiores valores de $k_L a$ CO_2 do que o uso da pipeta, chegando a um valor máximo de $16,45 \pm 0,36$ h^{-1} obtido na maior taxa de aeração aplicada. O valor máximo de $k_L a$ CO_2 para a pipeta foi de $4,90 \pm 0,19$ h^{-1} na taxa de aeração de 0,5 vvm.

Comumente os valores de $k_L a$ para fotobiorreatores que usam borbulhamento de ar estão na faixa de 5 a 100 h^{-1} Langley et al (2012). O baixo tempo de retenção das bolhas na coluna d´água, devido à pequena coluna no fotobiorreator, demonstrou limitações quanto a transferência de massa de CO_2 no sistema estudado.

No entanto, aumentar a taxa de aeração também tende a aumentar a velocidade de passagem das bolhas geradas, provocando maiores perdas de CO_2 para atmosfera, consequentemente reduzindo a eficiência de captura do CO_2 Ying et al. (2013)

Figura 3. $k_L a$ CO_2 em função da taxa de aeração para (+) pipeta e () difusor (b), e eficiência de captura de CO_2 em função da taxa de aeração para (+) pipeta e () difusor.



Conforme pode ser observado na (Tabela 1), o aumento nas concentrações de CO_2 provocou melhores condições para o crescimento da microalga quanto ao ganho em biomassa, slcançando uma biomassa máxima (B_{max}) com valores médios de $3,93 \pm 0,09$, $4,22 \pm 0,02$ e $4,35 \pm 0,06$ g L^{-1} e Produtividade total (P_{total}) com valores médios de $10,99 \pm 0,31$, $12,00 \pm 0,07$ e $12,39 \pm 0,19$ mg L^{-1} h^{-1} nas concentrações de 0,5%, 1% e 2%, respectivamente.

Valores de P_{total} para *S. obliquus* têm sido reportados na literatura entre uma faixa de 5,83 a 35,17 mg L^{-1} h^{-1} sobre emprego de altas concentrações de CO_2 (5 a 50%) e aplicando irradiâncias com valores de 35 a 420 µmol fótons m^{-2} s^{-1} (Tang et al. 2011). Entretanto, o excesso de CO_2 no meio de cultura pode causar diminuição dos valores de pH e consequentemente acidificação intracelular o que gera efeitos negativos ao crescimento celular (Satoh et al, 2001).

Tabela 1. Biomassa máxima alcançada (B max), Produtividade total em biomassa (P total), Produtividade máxima (P max) determinada a partir de regressão linear da curva de crescimento e a taxa de fixação máxima (RF CO_2 max) para *S. obliquus* sob diferentes concentrações de CO_2.

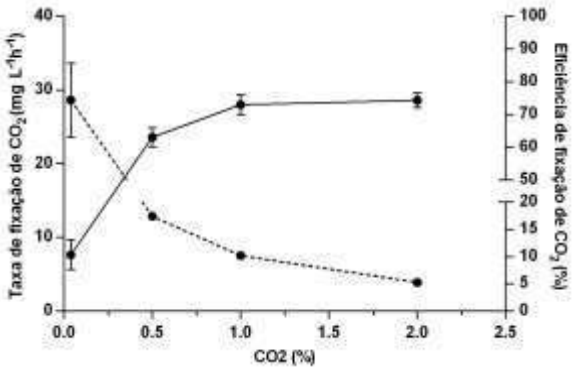
Concentração de CO_2 (%)	B_{max} (mg L^{-1})	P_{total} (mg L^{-1} h^{-1})	P_{max} (mg L^{-1} h^{-1})	R^2	$RF_{CO2\ max}$ (mg L^{-1} h^{-1})
0,04	1,45 ± 0,10 c	03,75 ± 0,31 c	04,89± 0,41	0,9145	07,66 ± 2,00
0,5	3,93 ± 0,09 b	10,99 ± 0,18 b	12,96± 0,67	0,9733	23,58 ± 1,30
1	4,22 ± 0,02 a	12,00 ± 0,07 a	15,29± 1,00	0,9587	28,00 ± 1,33
2	4,35 ± 0,06 a	12,39 ± 0,19 a	15,51± 0,84	0,9718	28,61 ± 1,01

Valores expressos como média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas. Os valores obtidos para P_{max} foram calculados por regressão linear das curvas de crescimento durante fase de crescimento exponencial.

Considerando tanto a maior produtividade quanto a maior eficiência na fixação de CO_2, a suplementação de 1% foi considerada a concentração mais efetiva, definida como concentração de CO_2 crítica a ser aplicada nas culturas de *S. obliquus* desenvolvidas neste trabalho.

Devido à baixa taxa de transferência de massa gás-líquido no sistema, apesar do desejado aumento na produtividade com o emprego de maior concentração de CO_2 um efeito negativo ocorreu em relação à eficiência de fixação de CO_2 (Figura 4). A mesma relação foi observada em outros estudos onde foi avaliada a remoção de CO_2 sobre emprego de baixas concentrações de CO_2 (Cheng et al. 2006; Langley et al. 2012).

Figura 4. Relação entre a taxa máxima e a eficiência de CO_2 no cultivo de *S. obliquus*.



4 – Conclusões

A aplicação de um fluxo continuo de ar enriquecido com CO_2 demonstrou baixos valores de eficiência de fixação de CO_2.

Aumentar o fluxo de aeração no reator demonstrou aumento dos valores de $k_L a$ CO_2 e paralelamente aumento das perdas de CO_2 para atmosfera.

O aumento da concentração causou um efeito negativo em relação à eficiência de fixação do CO_2.

O emprego de 1% de CO_2 ao gás de entrada nas culturas é a concentração crítica a ser aplicada no sistema estudado.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações – MCTIC, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e

Tecnológico - CNPq e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisa.

6 - Bibliografia

CHENG, L. et al. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separation and Purification Technology*, **2006**, 50, 324-329.

LANGLEY, N. et al. A critical evaluation of co_2 supplementation to algal systems by direct injection. *Biochemical Engineering Journal*, **2012**, 68, 70– 75.

SCHMIDELL, W. Biotecnologia Industrial, 1 ed., vol. 2, **2001**.

TANG, D. et al. CO_2 biofixation and fatty acid composition of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* in response to different CO_2 levels. *Bioresource Technology*, **2011**, 102, 3071–3076.

YING, K. et al. Enhanced mass transfer in microbubble driven airlift bioreactor for microalgal culture. *Engineering*, **2013**, 5, 735–743.

Sementes de algodão deslintadas com ácido sulfúrico concentrado

Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Doutorando Fitotecnia/UFLA, douglaspelegrini@hotmail.com), Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisa.osantos@ufla.br), Renato Mendes Guimarães (DAG/UFLA, renatomg@ufla.br) Geovani Marques Laurindo (Mestrando Eng. Agrícola/UFLA, geovanni_marques@yahoo.com.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEG/UFLA, oleo@ufla.br).

Palavras Chave: Descaroçamento, beneficiamento, línter, pós-colheita.

1 - Introdução

Dentre várias espécies exploradas economicamente no Brasil, a cultura do algodoeiro representa uma das atividades mais importantes do país, não somente no âmbito da produção de matéria prima para a indústria têxtil e na cadeia produtiva do biodiesel, como também pela utilização de seus subprodutos, que possuem outras importantes finalidade.

No momento do beneficiamento do algodão, onde é a realizado a separação da fibra das sementes, denominado descaroçamento, não é possível remover toda a porção de fibras curtas aderidas nas sementes. Essa porção de fibras, denominada línter, pode prejudicar a qualidade das sementes, dificultar o manuseio no momento de semeadura, e também dificultar a extração de óleo das sementes.

Devido à importância da cultura do algodão para o mundo e principalmente para o Brasil, e a ligação direta entre a qualidade da semente e a produtividade esperada no campo pelo produtor, objetivou-se com este trabalho avaliar diferentes proporções de ácido sulfúrico no processo de deslintamento químico voltado à agricultura familiar, ou seja, em pequena escala.

2 - Material e Métodos

O presente estudo foi desenvolvido na Universidade Federal de Lavras, no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais, Gorduras e Biodiesel, no período de janeiro a junho de 2018.

Para a realização do trabalho foi utilizado um lote de sementes de algodão com a presença de línter, produzidas na safra 2016/2017, na cidade de Catuti, localizada na região norte do estado de Minas Gerais, sendo a cultura conduzida seguindo as recomendações técnicas normalmente recomendadas para a cultura do algodão.

Os tratamentos foram compostos das seguintes condições:

- Tratamento 1: 33g de ácido sulfúrico (98%) para 100g de sementes com línter, proporção 1/3;
- Tratamento 2: 20g de ácido sulfúrico (98%) para 100g de sementes com línter, proporção 1/5;
- Tratamento 3: 14,3g de ácido sulfúrico (98%) para 100g de sementes com línter, proporção 1/7.

Para a realização do deslintamento químico foram utilizadas 4 repetições de 100g de sementes com línter, que foram colocadas em um becker de vidro, e logo, foi adicionada a quantidade pertinente de cada tratamento de ácido sulfúrico (98%). Essa mistura foi agitada com o auxílio de um bastão de vidro durante o tempo de três minutos. Passados os três minutos, a mistura de sementes com ácido sulfúrico foi colocada em uma peneira, tipo coador, e lavada em água corrente durante um minuto. Para a neutralização do ácido remanescente na semente, logo após terem sido lavadas na pia com água corrente, as mesmas foram mergulhadas em uma solução de hidróxido de cálcio {$Ca(OH)_2$}. No final as sementes foram separadas e espaçadas em camadas finas, sobre folhas de jornal em uma mesa, para a secagem a sombra.

Os resultados dos deslintamentos foram expressos visualmente, em uma escala diagramática, desenvolvida especialmente para esta pesquisa. A nota média foi composta pela avaliação de quatro analistas, que deram suas notas em locais e datas diferentes, onde:

- Nota 5: acima de 90% das sementes deslintadas;
- Nota 4: 70-90% das sementes deslintadas;
- Nota 3: 40-70% das sementes deslintadas;
- Nota 2: 10-40% das sementes deslintadas;
- Nota 1: até 10% das sementes deslintadas.

3 - Resultados e Discussão

No processo de deslintamento químico com a utilização do ácido sulfúrico 98% (H_2SO_4), os resultados obtidos foram expressos em notas, onde a maior nota representa o maior percentual de sementes deslintadas.

Na Figura 1 está apresentada a escala de notas utilizadas para a avaliação do deslintamento, no qual permitiu uma avaliação eficaz do processo.

No tratamento 1, na proporção de 1/3, o processo de deslintamento recebeu uma nota média de 5,00, isto representa que mais de 90% das sementes foram deslintadas.

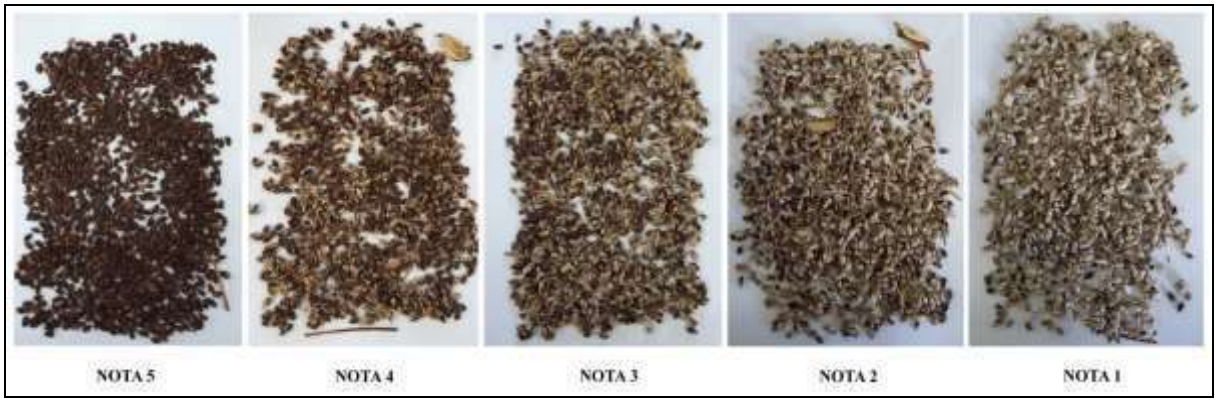


Figura 1 - Escala de notas utilizada para avaliação do processo de deslintamento químico.

Para o tratamento 2, na proporção de 1/5, o processo de deslintamento obteve nota média de 3,25, ou seja, de 40 a 70% das sementes foram deslintadas.

Já no tratamento 3, na proporção de 1/7, o processo de deslintamento recebeu uma nota média de 2,00, indicando que de 10 a 40% das sementes foram deslintadas.

Na consulta bibliográfica realizada, não há relatos científicos de métodos e resultados de avaliações do processo de deslintamento químico por ácido sulfúrico 98% (H_2SO_4), conforme realizado neste trabalho.

4 – Conclusões

A maior eficiência no processo de deslintamento foi observada no tratamento 1, na proporção de 1/3, com mais de 90% das sementes deslintadas.

O tratamento 2, na proporção de 1/5, obteve um resultado intermediário no processo de deslintamento, com o percentual de sementes deslintadas entre 40 e 70%.

Já o tratamento 3, na proporção 1/7, foi observado o pior resultado comparado aos demais tratamentos no processo de deslintamento, com o percentual de sementes deslintadas entre 10 e 40%.

5 – Agradecimentos

A CAPES, CNPq, FINEP, FAPEMIG, G-ÓLEO, RBTB, OLEA, IBA, AMIPA, ABC/MRE, COOPERCAT e UFLA.

6 - Bibliografia

BELTRÃO, N. E. de M.; AZEVEDO, D. M. P. **O Agronegócio do Algodão no Brasil.** 2. ed. Brasília: Embrapa, 2008. 309 p.

CHITARRA, L. G. **Aspectos bioquímicos, fisiológicos e sanitários de sementes de algodoeiro (*Gossypium hirsutum L.)* deslintadas quimicamente.** 1996. 113 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. v. 1, n.3. Brasília: Conab, 2013.

MCDONALD, D; FIELDING, W. L.; RUSTON, D. F. **Experimental methods with cotton. Sulphuric acid treatment of cottonseed and its effects on germination, development and yield.** v.37. Cambridge: Agricultural Science, 1947. 291-296 p.

MEDEIROS FILHO, S. **Avaliação da qualidade de sementes de algodão submetidas ao deslintamento químico, beneficiamento e armazenamento.** 1995. 115 p. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1995.

Potencial produtivo de variedades de algodão colorido (*Gossypium hirsutum* l.)

Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Doutorando Fitotecnia/UFLA, douglaspelegrini@hotmail.com), Marília Mendes dos Santos Guaraldo (Graduanda Agronomia/UFLA, mah_guaraldo@hotmail.com), Ana Luiza Theodoro Ferreira Barreto (Graduanda Eng. Química/UFLA, analuizatfbarreto@gmail.com), Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisa.osantos@ufla.br), Lucas Ambrosano (DAG/UEM, lucasambrosano@gmail.com), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEG/UFLA, oleo@ufla.br)

Palavras Chave: Matérias prima, fibra colorida, caroço, algodão

1 - Introdução

A fibra do algodão é considerada a mais importante fibra têxtil natural, considerando o aparecimento de inúmeras fibras sintéticas. Essa importância deve-se a fatores como a multiplicidade dos produtos deles originados, ou a posição de destaque no setor socioeconômico, uma vez que se encontra entre as principais culturas, na maioria dos países nos quais se explora o seu cultivo comercial.

Um novo mercado que está em ascensão é a utilização de fibras coloridas naturalmente para confecção de roupas. Estas novas fibras, são provenientes de materiais de algodão desenvolvidos pela EMBRAPA Algodão, são coloridas naturalmente e tem as cores marrom, marrom claro e verde.

Estas novas variedades são da espécie Gossypium hirsutum, uma variedade de algodão herbáceo de ciclo anual que apresenta uma boa produtividade nas regiões semiáridas. Isto se deu por uma intensa pesquisa em materiais genéticos do CNPA EMBRAPA. Estas variedades possuem características boas em termos de qualidade de fibras, tendo fibras de médias a longas, com boa finura e alta resistência.

A adoção de tecnologias que visam à elevação dos atuais níveis de produtividade da cultura torna-se bastante importante, em razão dos constantes aumentos nos custos de produção em nosso país. Este objetivo pode ser alcançado, por exemplo, mediante a utilização de sementes melhoradas, população ajustada, tratos culturais adequados, época de plantio apropriada e fertilização equilibrada. Todos esses fatores variam de região para região e de ano para ano, necessitando sempre de experimentação, visando à melhoria e à adequação das técnicas a determinadas situações específicas.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de variedades de algodão colorido na região de Lavras - MG.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Departamento de Agricultura da Universidade Federal de Lavras (UFLA), setor de grandes culturas. A classificação climática de Lavras de acordo com Köpen é Cwa, e está situada a 21o14' de latitude sul, 45o00' de longitude oeste, a 918,8 metros de altitude, em solo originariamente sob vegetação de cerrado, classificado como Latossolo Vermelho Distroférrico (EMBRAPA, 1999).

Foram utilizadas as cultivares de algodão BRS 200 marrom, Rubi e Safira. Essa cultivares foram semeadas em parcelas dispostas num delineamento de blocos casualizados, com 10 repetições por tratamento. Avaliações de campo foram: número de frutos por planta, peso total de fibra por planta, peso médio do capulho e produtividade.

3 - Resultados e Discussão

As cultivares utilizadas apresentaram um bom crescimento de altura que é uma característica desejável na planta de algodão, ou seja, um porte proxime de 140 cm, o que facilita os tratos culturais e principalmente a colheita. As plantas das variedades estudadas não precisaram ter a sua altura controlada com hormônio o que certamente reduz custo de produção.

A Figura 1 mostra o maior número de frutos no cultivar BRS 200 marrom. Este fator de produção é essencial para que uma variedade possa produzir maiores produtividades.

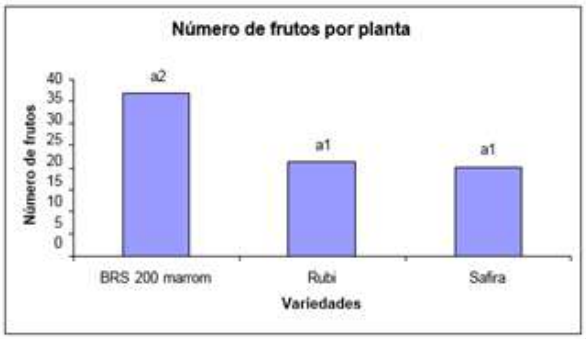


Figura 1 - Número de frutos por planta.

A Figura 2 mostra a produção de fibra por planta, onde se destacou a variedade BRS 200 marrom obtendo um peso maior de fibra em relação as demais cultivares.

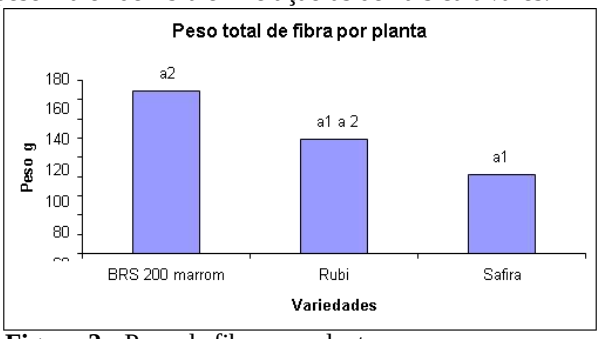


Figura 2 - Peso de fibra por planta

Apesar de um menor peso total de fibra por planta a fibra da cultivar Rubi se mostrou um fruto mais pesado, e

a cultivar BRS 200 marrom é estatisticamente igual a cultivar rubi, como mostra a Figura 3.

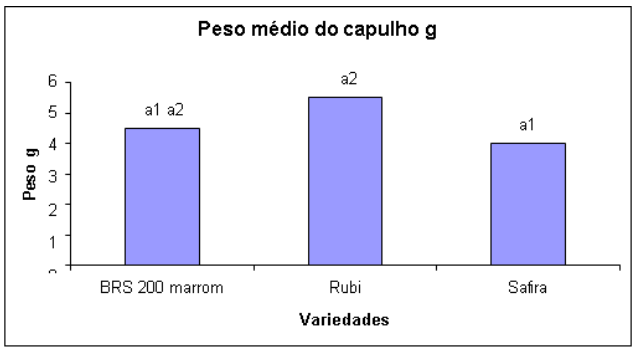


Figura 3 - Peso médio do capulho.

A Figura 4 mostra a produtividade das cultivares onde a cultivar BRS 200 marrom obteve uma maior produtividade, em kg/há, em razão da sua maior quantidade de fruto por planta e do maior peso de fibra por planta.

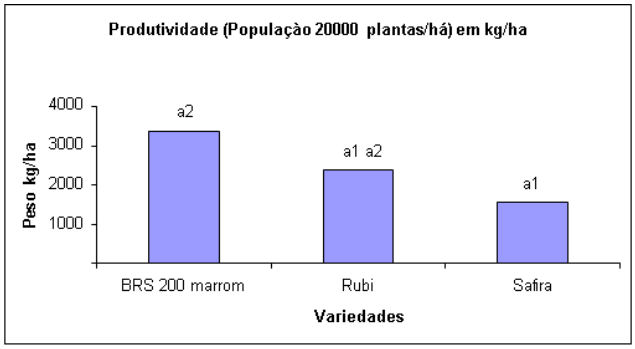


Figura 4 - Produtividade Kg/ha de 3 cultivares de algodão colorido

4 – Conclusões

A cultivar BRS 200 marrom se mostrou interessante devido ao seu potencial produtivo e por se destacar nas análises realizadas, já que estes são parâmetros exigidos em uma boa cultivar de algodão.

5 – Agradecimentos

A CAPES, CNPq, FINEP, FAPEMIG, G-ÓLEO, RBTB, OLEA, IBA, AMIPA, ABC/MRE, COOPERCAT e UFLA.

6 - Bibliografia

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de solo (Rio de Janeiro, RJ). **Sistema Brasileiro de classificação de solo. - Brasília: Embrapa Produção de Informações**; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. XXVI, 412p. iiL.

COSTA, M. T. P. M. da; OLIVEIRA, A. C. S. de. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, 8(92):3-7, ago 1982.

FERRAZ, C. A. M. **Produção de sementes do algodoeiro**. O Agronômico, 27/28:154-93, jan/dez. 1975/76.

Evolução do número de frutos do algodoeiro submetidos a diferentes espaçamentos e densidades

Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Doutorando Fitotecnia/UFLA, douglaspelegrini@hotmail.com), Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisa.osantos@ufla.br), Rafael Peron Castro (Doutorando Fitotecnia/UFLA, peron@oleo.ufla.br), Marília Mendes dos Santos Guaraldo (Graduanda Agronomia/UFLA, mah_guaraldo@hotmail.com), Lucas Nogueira de Siqueira (Graduando Eng. Química/UFLA, lucas.siqueira1@estudante.ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEG/UFLA, oleo@ufla.br)

Palavras Chave: Algodão, espaçamento, densidade, frutos.

1 - Introdução

A maior rentabilidade econômica da cultura está condicionada principalmente a uma perfeita interação entre ao elementos ambientais e o cultivar. O florescimento e frutificação são considerados como as fases críticas da cultura em relação ao clima, uma vez que dele vai depender, em grande parte, a precocidade e o número de flores e frutos a se formar. A produção final é determinada durante o primeiro mês de florescimento, isto porque durante este período ocorre o pegamento de 80 a 90% das flores. De acordo com FREIRE (1983), as pesquisas a respeito de população e espaçamento, desenvolvidas continuamente, objetivam encontrar um sistema adequado de plantio que maximize a taxa de fotossintese liquida por unidade de área, aumentando, dessa forma, a produtividade da cultura.

Para GRIDI-PAPP et al. (1992), a distância entre fileiras é de fundamental importância para se estabelecer o estande ideal de plantas e é função da fertilidade de solo e do porte e do hábito de crescimento da variedade. Segundo esse autor, em terras menos férteis e no caso do uso de variedade de menor porte, a distância entre fileiras deve ser menor.

O maior número de plantas por hectare reduz a produção individual das plantas, porém, essa perda é compensada pelo aumento no rendimento por área. LAMAS (1988) e BANCI (1992) revelaram que a redução do espaçamento entre fileiras promoveu menor altura das plantas e menor diâmetro do caule e maior altura de inserção do primeiro ramo frutífero, além da redução no número de capulhos por planta, no peso de capulho e no peso de 100 sementes.

Assim, é objetivo principal deste trabalho avaliar a evolução do número de frutos do algodoeiro, submetidos a diferentes espaçamentos e densidades.

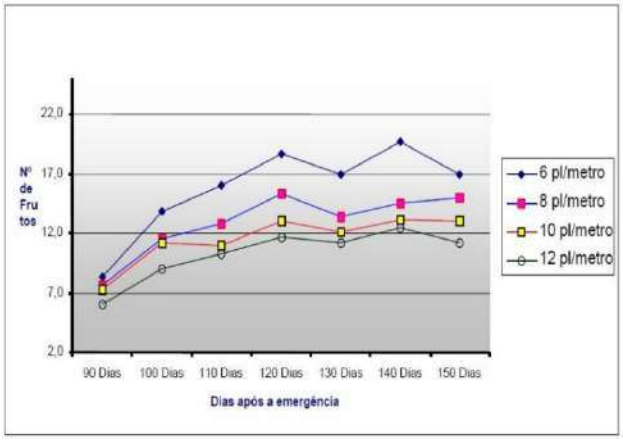
2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Departamento de Agricultura no "Campus" da Universidade Federal de Lavras-MG, em solo sob vegetação de cerrado, classificado como Latossolo Roxo Distrófico.

Foi utilizado o delineamento estatístico em blocos ao acaso, em esquema de fatorial, em que os espaçamentos (76; 86; 96 e 106 cm) é o fator A, e as densidades (4, 8, 12 e 16 plantas por metro), o fator B. O experimento teve, portanto, 16 tratamentos e quatro repetições, totalizando 64 parcelas. As parcelas foram constituídas de 4 linhas de 6m e a área útil foi formada pelas duas linhas centrais de 5m de comprimento. A característica determinada foi a contagem do numero de botões florais e maças por planta: contagens realizadas durante o aparecimento dos botões florais até o desenvolvimento do ciclo da cultura diariamente, nas fases de florescimento e frutificação (que dura em torno de 60 dias).

3 - Resultados e Discussão

GRÁFICO 1 – Evolução da formação de frutos no espaçamento de 76 cm entre linhas e com diferentes densidades.



Nos dois primeiros gráficos podemos observar que, com o aumento da densidade de plantas nas parcelas houve uma queda maior de frutos e de flores, devido aos espaçamentos serem pequenos.

GRÁFICO 2 - Evolução da formação de frutos no espaçamento de 86 cm entre linhas e com diferentes densidades.

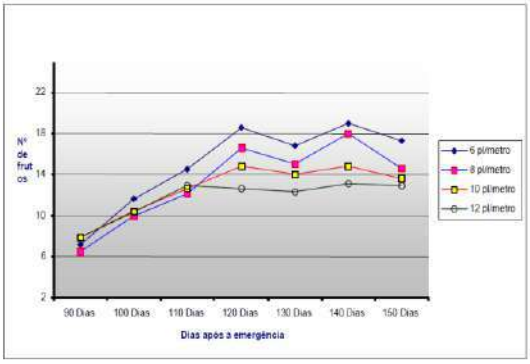


GRÁFICO 3- Evolução da formação de frutos no espaçamento de 96 cm entre linhas e com diferentes densidades.

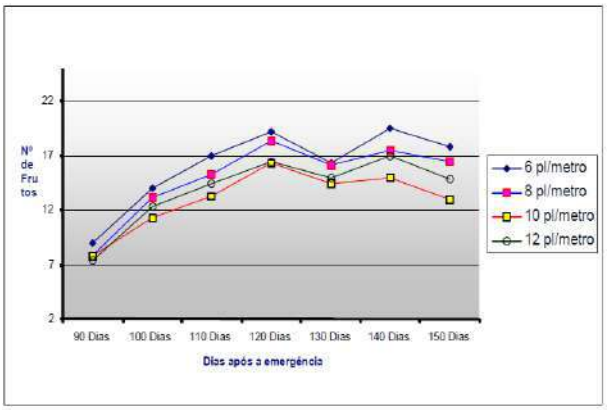
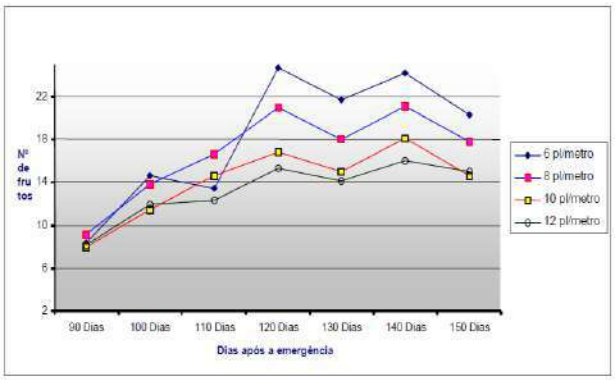


GRÁFICO 4 - Evolução da formação de frutos no espaçamento de 106 cm entre linhas e com diferentes densidades.



Pelos resultados pode-se inferir que nos maiores espaçamentos a formação de frutos se deu em maior quantidade, pois este apresentou plantas com parte aérea mais desenvolvida e vigorosa, e como o espaçamento foi maior tornou-se possível a penetração da luz através do dossel das plantas atingindo as estruturas reprodutivas que se localizavam no baixeiro da planta.

4 – Conclusões

Os espaçamentos maiores, proporcionaram a formação de um maior número de frutos por plantas, e o máximo de frutos formados ocorreu aos 120 dias após a emergência. Para as populações mais elevadas ocorreu um menor número de frutos por planta, mas trabalhando dentro de um limite usual de densidade, ou seja, 8 a 10 plantas por metro, pois esta combinação é a que melhor resultado mostrou. Com isto pode-se maximizar a produção utilizando apenas do manejo cultural com a lavoura.

5 – Agradecimentos

A CAPES, CNPq, FINEP, FAPEMIG, G-ÓLEO, RBTB, OLEA, IBA, AMIPA, ABC/MRE, COOPERCAT e UFLA.

6 - Bibliografia

ABRAHÃO, J.T.M. **Influência da energia solar sobre a fase reprodutiva do algodão (*Gossypium hirsutum* L.).Piracicaba: ESALQ, 1979. 14p. (Dissertação - Livre Docência).

BANCI, C A. **Espaçamento entre fileiras e doses do regulador de crescimento cloreto de mepiquat, em três épocas de plantio, na cultura do algodoeiro herbáceo.** Viçosa, MG: UFV, 1992. 81p. (Dissertação - Mestrado em fitotecnia).

FREIRE, E.C. **Efeitos de altas densidade populacionais nas características das plantas do algodoeiro.** Piracicaba: ESALQ, 1983. 34p. (Mimeografado).

GRIDI-PAPP, I.L.; et al. **Manual do produtor de algodão.** São Paulo: Bolsa de Mercadoria & Futuros, 1992. 179p.

LAMAS, F.M. **Estudo da interação espaçamento entre fileiras x época de plantio na cultura do algodoeiro herbáceo (*Gossypium hirsutum* L.).** Viçosa, MG: UFV, 1988. 64p. (Dissertação - Mestrado em Fitotecnia).

Deslintamento de sementes de algodão por via química e sua influência na quantidade e qualidade do oléo

Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Doutorando Fitotecnia/UFLA, douglaspelegrini@hotmail.com), Luana de Castro Barboza (Graduanda Eng. Química/UFLA, luanabarbooza@gmail.com), Maria Isabela Ravani Ferreira Correa (Graduanda Eng. Química/UFLA, maria.correa@estudante.ufla.br), Paula Fernanda Andrade (Graduanda Eng. Química/UFLA, paula.andrade1@engenharia.ufla), Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisa.osantos@ufla.br), Renato Mendes Guimarães (DAG/UFLA, renatomg@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@dag.ufla.br), Pedro Castro Neto (DEG/UFLA, oleo@deg.ufla.br)

Palavras Chave: *Línter, Gossypium hirsutum, ácido sulfúrico, beneficiamento.*

1 - Introdução

Várias espécies oleaginosas são utilizadas no mundo para a produção de biodiesel. No Brasil a oleaginosa com maior participação na produção nacional de biodiesel é a soja, seguido do sebo bovino, e em terceiro contribuindo com cerca 2% da produção está o algodão.

O algodão (*Gossypium hirsutum L.*) é uma planta oleaginosa, com um enorme potencial para a produção de biodiesel, devido à alta qualidade do óleo e por também ser uma planta produzida em larga escala no Brasil.

O principal objetivo da produção algodoeira é a comercialização da fibra, que possui diversos fins, como: indústria têxtil, farmacêutica, hospitalar, cosmético, dentre outros. Contudo, no beneficiamento do algodão para obtenção da fibra, têm-se como subproduto o caroço de algodão, que é a semente de algodão com um pequeno residual de fibras curtas aderidas a ela. Esse caroço também possui diversos fins, como: uso direto na alimentação animal de ruminantes, fabricação de ração animal, e no aproveitamento do óleo para indústria em geral, como também na produção de biodiesel.

Pouco se sabe sobre a relação entre processo de deslintamento e qualidade de óleo, o que justifica este trabalho onde objetivou-se estudar a relação entre tempo e dose de ácido sulfúrico no deslintamento e quantidade e qualidade de óleo de sementes de algodão.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais, Gorduras e Biodiesel e no Laboratório Central de Sementes da Universidade Federal de Lavras. Foram utilizadas sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2018/2019, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região norte do estado de Minas Gerais.

Para o processo de deslintamento foi utilizado um protótipo mecânico deslintador de sementes de algodão.

Foram utilizadas as doses de 40, 50, 60 e 70 mL de ácido sulfúrico 98% em 500 gramas de sementes com línter, e os tempos de revolvimento ácido/sementes foram de 7, 14, 21 e 28 minutos.

As sementes foram pesadas e colocadas dentro do deslintador, e logo foi adicionado o ácido sulfúrico. A mistura ácido/sementes foi revolvida por diferentes tempos, em sistema rotativo automatizado. Depois, foi adicionado 1 litro de solução concentrada de hidróxido de cálcio [Ca(OH)2] a 3% e pH igual a 13,5 para paralisar a reação ácida do deslintamento, com revolvimento durante 1 minuto.

Em sequência, foi adicionado 1 litro de água para efetuar a lavagem das sementes. Ao final, estas foram retiradas do deslintador e dispostas sobre peneira para retirada do excesso de água, ao sol, durante 20 minutos, e em seguida foram colocadas em secador estacionário com temperatura controlada de 36º C, com fluxo de ar de 36 m3/cm/h, por 18 horas.

Após a secagem das sementes, essas foram trituradas formando a massa para extração do óleo. Foram utilizadas 4 repetições por tratamento de 20 g de sementes trituradas. Estas foram inseridas em um cartucho confeccionado com papel de filtro. Posteriormente o cartucho foi adicionado ao extrator.

O processo de extração do óleo das sementes pelo método Soxhlet foi conduzido durante um período de 3 horas, com cerca de 250 mL de solvente hexano (CORTEZ et al., 2013). Após as 3 horas de ciclo, as misturas óleo/hexano foram levadas a um rotoevaporador, onde o solvente foi recuperado. Os óleos obtidos ainda permaneceram em estufa por 24h para eliminação de líquidos indesejáveis. Após completa separação determinou-se o rendimento de óleo, acidez e refração.

A acidez foi determinada por titulação simples em triplicatas. Para determinar o índice de refração foi utilizado o refratômetro. (3 repetições na temperatura de 24,6 ºC) e o rendimento do óleo por diferença gravimétrica.

3 - Resultados e Discussão

Tabela 1 - Teor de óleo (%) nas sementes de algodão em função das doses de ácido sulfúrico e tempo de revolvimento ácido/semente.

Tempo de revolvimento (Min)	Dose de ácido (mL/500g)	
	60	70
7	12,87Bb	13,84Ab*
14	11,76Bb	12,03Ab
21	13,32Ba*	14,61Aa*
28	12,35Ab	9,33Bc*
Controle	12,64	
Cv (%)	1,50	

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. *médias diferem do controle, no nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Dunnett.

Foi observado um aumento do teor de óleo na dose de 70 mL em comparação com a dose de 60 mL, com o tempo de revolvimento de 21 minutos se destacando dos demais tempos, e o tempo de 28 minutos não obteve resultados satisfatórios em ambas as doses para o teor de óleo.

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. O índice de acidez é definido como massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. Quanto maior o índice de acidez maior será o grau de decomposição do lipídio.

Tabela 2 - Acidez (mg de NaOH/g de óleo) do óleo de algodão em função das doses de ácido sulfúrico e tempo de revolvimento ácido/semente.

Tempo de revolvimento (Min)	Dose de ácido (mL/500g)	
	60	70
7	3,50Bb	3,01Aa*
14	3,67Bc	3,22Ab*
21	3,67Bc	3,36Ab*
28	3,40Aa*	3,53Ac
Controle	3,63	
Cv (%)	4,6	

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. *médias diferem do controle, no nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Dunnett.

Em todos os tempos de revolvimento, exceto no tempo de 28 minutos, foi observado valores de acidez inferiores na dose de 70 mL de ácido sulfúrico, se comparado com a dose de 60 mL.

Óleos brutos e não refinados, como de soja e algodão, por exemplo, devem possuir um valor máximo de 4,0 mg de NaOH/g de óleo. Acima deste valor em uma reação para a síntese de Biodiesel, seria necessário utilizar maior quantidade de catalisador, além de afetar a estabilidade térmica do combustível e propagar a corrosão do motor.

Na análise de refração não houve diferença significativa entre os tratamentos, onde obtiveram um índice médio de 1,47.

4 – Conclusões

O deslintamento químico com ácido sulfúrico influenciou no teor de óleo, com valores superiores com a dose de 70 mL de ácido e o tempo de 21 minutos de revolvimento.

A acidez do óleo de algodão foi reduzida com o aumento da dose utilizada de ácido sulfúrico no deslintamento das sementes de algodão.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, LAS/UFLA, FINEP, RBTB e COOPERCAT.

6 - Bibliografia

BELTRÃO, N. E. de M.; AZEVEDO, D. M. P. O Agronegócio do Algodão no Brasil. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2008. 309 p.

CHITARRA, L. G. Aspectos bioquímicos, fisiológicos e sanitários de sementes de algodoeiro (Gossypium hirsutum L.) deslintadas quimicamente. 1996. 113 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996

CORTEZ, K. R., CABRAL, R., BARROS R., ASLEY, M. Estudo de biocidas no controle da biodeterioração das misturas de Diesel e biodiesel. IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN. p. 0666 – 0672, 2013.

Potencial de produção de biodiesel por *Chlorella fusca* LEB 111 cultivada em água do mar

Tarcísio Nogueira Mudadu Silva (FURG, tarcisionogms@gmail.com), Priscilla Quenia Muniz Bezerra (FURG, pri_munizb@hotmail.com), Luiza Moraes (FURG, luiza21moraes@gmail.com), Itaciara Larroza Nunes (UFSC, itaciara@yahoo.com), Jorge Alberto Vieira Costa (FURG, jorgealbertovc@terra.com.br)

Palavras Chave: *Biocombustível, microalgas, produtividade de lipídios*

1 - Introdução

A biomassa de espécies de microalgas, como *Chlorella*, pode ser fonte alternativa de lipídios para produção de biodiesel (Mathimani et al., 2018). Quando comparado aos organismos superiores, o cultivo de microalgas apresenta vantagens como: menor tempo de crescimento; não utiliza terras aráveis; e podem ser realizados em água doce e marinha sob menor demanda hídrica (Barbosa e Wijffels, 2013).

Estudos anteriores demonstraram a capacidade de espécies de *Chlorella* em acumular lipídios em sua biomassa, quando cultivadas em meios com alta salinidade (Kim et al., 2016; Mathimani et al., 2018). Nesse sentido, o presente estudo se concentrou em avaliar o incremento de lipídios em *Chlorella fusca* LEB 111, cultivada em água do mar, visando a produção de biomassa com potencial para a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A microalga utilizada no estudo foi *Chlorella fusca* LEB 111. A água do mar (AM) foi coletada na Estação Marinha de Aquacultura Prof. Marcos Alberto Marchiori (EMA) da FURG. A água coletada foi filtrada (em membrana de acetato 0,45 µm) e esterilizada em autoclave (121 °C, 1,1 atm manométrico, 30 min).

Para a realização dos ensaios, foram adicionadas as concentrações integrais de nitrogênio ($NaNO_3$), fósforo (K_2HPO_4), ferro ($C_6H_5FeO_7.H_2O$), EDTA dissódico e ácido cítrico do meio de cultivo BG-11 (Rippka et al., 1979) na água do mar (AM100) e no outro ensaio foi reduzido a adição desses nutrientes na AM em 50% (AM50). Além destes ensaios, também foi realizado um ensaio controle, cultivado em meio BG-11 padrão. Os experimentos foram realizados em duplicata, modo descontínuo, em fotobiorreatores tubulares verticais de 1,8 L (volume útil de 1,5 L), a 30 °C, iluminância de 48,2 µmol m^{-2} s^{-1}, fotoperíodo de 12 h claro: 12 h escuro, por 15 d. A concentração inicial de biomassa utilizada foi 0,2 g L^{-1} e a agitação foi realizada mediante borbulhamento de ar comprimido estéril a uma vazão de 450 mL_{ar} min^{-1} (Moraes et al., 2018).

Ao final dos cultivos, a biomassa de *C. fusca* LEB 111 foi recuperada por centrifugação (Hitachi Himac CR-GIII, Tóquio, Japão) a 15200*g*, 20 °C por 10 min, ressuspendida em água destilada e novamente centrifugada sob as mesmas condições. A biomassa foi então congelada a -80 °C, liofilizada por 48 h e então armazenada a -20 °C para posterior caracterização.

A concentração de lipídios na biomassa foi determinada de acordo com o método de Folch et al. (1957). A produtividade de lipídios ($P_{Lipídios}$, g L^{-1} d^{-1}) nos cultivos foi calculada a partir da Equação $P_{Lipídios} = P_{final} * f_{Lipídios}$, onde P_{final} (g L^{-1} d^{-1}) é a produtividade final de biomassa, $f_{Lipídios}$ ($g_{lipídios}$ $g_{biomassa}^{-1}$) é a fração de lipídios na biomassa final.

Os lipídios totais extraídos da biomassa liofilizada foram esterificados em ésteres metílicos (metil ésteres de ácidos graxos) por saponificação com solução contendo 2% (m v^{-1}) de NaOH em metanol P.A (99,8%), seguido de metilação com catalisador trifluoreto de boro-dietil-eterato (BF3 – 12% (v v^{-1}) em metanol). A separação dos ésteres metílicos foi realizada em cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar de sílica fundida DB-FFAP (30 m × 0,32 mm × 0,25 mm), com temperaturas de injetor e detector de 250 °C e 280 °C, respectivamente. O hélio foi usado como o gás de arraste uma taxa de fluxo de 1,3 mL min^{-1}. A identificação dos ácidos graxos foi realizada comparando os tempos de retenção relativos dos picos de ésteres metílicos das amostras com os de padrões autênticos (C4-C24, 18, 919-AMP; Sigma-Aldrich®, EUA). A quantificação de ácidos graxos, expressa em porcentagem (%, m m^{-1}), foi realizada pela adição do padrão interno de tricosanoato de metila (C23:0; Sigma Aldrich®, EUA) (Jesus et al., 2018).

Os resultados obtidos foram avaliados mediante análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey com 95% de confiança.

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 1 foi possível observar aumento significativo ($p < 0,05$) de 41,2% e 27,7% no teor de lipídios dos ensaios AM100 e AM50, respectivamente, em relação ao ensaio controle. Segundo Church et al. (2017), a elevada salinidade pode induzir o acúmulo de lipídios nas células da microalga. No presente estudo, também foi observado incremento da produtividade lipídica dos ensaios realizados em água do mar, sendo estes valores estatisticamente superiores ($p < 0,05$) em relação ao ensaio controle. Esse é um importante parâmetro a ser avaliado, pois demonstra a viabilidade da biomassa microalgal como matriz biológica na produção de biodiesel (Chu et al., 2013).

Tabela 1 - Resultados da concentração total de lipídios (%, m m^{-1}, em base seca) e produtividade de lipídios ($P_{lipídios}$, g L^{-1} d^{-1}) em *C. fusca* LEB 111 nos cultivos controle, AM100, AM50

	Controle	**AM100**	**AM50**
Lípidios	$14,8^{b} \pm 0,9$	$20,9^{a} \pm 0,9$	$18,9^{a} \pm 1,7$
$P_{lipídios}$	$0,01^{b} \pm <0,01$	$0,02^{a} \pm <0,01$	$0,02^{a} \pm <0,01$

Letras iguais sobrescritas na mesma linha indicam que as médias não foram diferentes significativamente com nível de confiança de 95% (p > 0,05).

Estudos que realizaram experimentos em condições de cultivo semelhantes às do presente trabalho, destacam a capacidade de espécies de *Chlorella* em acumular lipídios em sua biomassa em condições de estresse salino (Kim et al., 2016; Mathimani et al., 2018). O ensaio AM50 se destacou por conferir aumento na produtividade lipídica frente à redução em 50% das fontes de N, Fe, P, EDTA dissódico e ácido cítrico. Assim, essa condição apresenta-se como importante alternativa para cultivo de microalgas com as vantagens de utilizar água do mar e menor quantidade de nutrientes, quando comparado aos sistemas de cultivo tradicionais.

Podemos observar na Tabela 2 a alteração do perfil de ácidos graxos nos ensaios realizados em água do mar, sendo verificado aumento significativo (p < 0,05) do teor de ácidos graxos insaturados (18:2ω6c e 18:3ω6) e redução da concentração de saturados (p < 0,05) (16:0 e 18:0), em comparação aos resultados verificados no ensaio controle. De acordo com Ramos et al. (2009), é preciso que haja um balanceamento nas concentrações de ácidos graxos saturados e insaturados, para produção de biodiesel de boa qualidade. Nesse sentido, o ensaio AM50, por apresentar maior produtividade de lipídios com menor redução na quantidade de ácidos graxos saturados na biomassa de *Chlorella fusca* LEB 111 mostrou-se como a melhor condição para a produção de lipídios destinados a produção de biodiesel.

Tabela 2 – Perfil de ácidos graxos (%, m m^{-1}) da biomassa de *C. fusca* LEB 111 nos cultivos controle, AM100, AM50.

AG	Controle	AM100	AM50
16:0	14,9 ± 2,42	9,1 ± 1,23	10,9 ± 1,57
18:0	12,9 ± 0,97	5,24 ± <0,01	5,59 ± 0,17
18:2ω6c	17,6 ± 2,19	27,5 ± 0,82	28,3 ± 1,16
18:3ω6	n.d.	1,59 ± 0,06	1,54 ± 0,04
18:3ω3	39,9 ± 2,75	40,0 ± 1,18	35,4 ± 2,05
S	$34,1^{a}$	$21,1^{c}$	$23,4^{b}$
Mi	$8,42^{b}$	$9,87^{a}$	$11,4^{a}$
Pi	$57,5^{c}$	$69,0^{a}$	$65,3^{b}$

Letras iguais sobrescritas na mesma linha indicam que as médias não foram diferentes significativamente com nível de confiança de 95% (p > 0,05); n.d.: não detectado; AG: Ácido Graxo; S: Saturado; Mi: Monoinsaturado; Pi: Poli-insaturado.

4 – Conclusões

O cultivo de *Chlorella fusca* LEB 111 realizado em água do mar suplementada com 50% das concentrações das fontes de nitrogênio, fósforo, ferro, EDTA dissódico e ácido cítrico apresentou maior acúmulo e produtividade de lipídios na biomassa. Portanto, foi possível constatar que a condução do cultivo em água do mar, associada a redução de nutrientes, favoreceram o incremento de lipídios em *C. fusca*, demonstrando assim que a biomassa apresenta potencial de aplicação para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

FAPERGS, CNPq, Capes, FURG, EMA, MCTIC

6 - Bibliografia

BARBOSA, M. J.; WIJFFELS, R. H. Biofuel from Microalgae. In: RICHMOND, A.; WU, Q. **Handbook of Microalgal Culture** Applied Phycology and Biotechnology. Second Edition. Nova Delhi: Wiley Blackwell, 2013, p. 566-578.

CHU, F.; CHU, P.; CAI, P.; LI, W.; LAM, P. K. S.; ZENG, J.R. Phosphorus plays an important role in enhancing biodiesel productivity of *Chlorella vulgaris* under nitrogen deficiency. **Bioresource Technology**, v. 134, 2013, p. 341-346.

CHURCH, J.; HWANG J. H.; KIM, K. T.; MCLEAN, R.; OH, Y. K.; NAM, B.; JOO, J. C.; LEE, W. H. Effect of salt type and concentration on the growth and lipid content of *Chlorella vulgaris* in synthetic saline wastewater for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 243, 2017, p. 147–153.

FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANE-STANLEY G. H. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. **Journal of Biological Chemistry**, v. 226, 1957, p. 497–509.

JESUS, C. S.; UEBEL, L. S.; COSTA, S. S.; MIRANDA, A. L.; MORAIS, E. G.; MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V.; NUNES, I. L. N.; FERREIRA, E. S.; DRUZIAN, J. I. Outdoor pilot-scale cultivation of *Spirulina* sp. LEB-18 in different geographic locations for evaluating its growth and chemical composition. **Bioresource Technology**, v. 256, 2018, p. 86–94.

KIM, B. H.; RAMANAN, R.; KANG, Z.; CHO, D. H.; OH, H. M.; KIM, H. S. *Chlorella sorokiniana* HS1, a novel freshwater green algal strain, grows and hyperaccumulates lipid droplets in seawater salinity. **Biomass and Bioenergy**, v. 86, 2016, p. 300-305.

MATHIMANI, T.; UMA, L.; PRABAHARAN, D. Formulation of low-cost seawater medium for high cell density and high lipid content of *Chlorella vulgaris* BDUG 91771 using central composite design in biodiesel perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, 2018, p. 575-586.

MORAES, L.; ROSA, G. M.; SOUZA, M. R. A. Z.; COSTA, J. A. V. Carbon Dioxide Biofixation and Production of *Spirulina* sp. LEB 18 Biomass with Different Concentrations of $NaNO_3$ and NaCl. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 61, 2018, p. 1–10.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, 2009, p. 261-268.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y.; Generic Assignments, Strain Histories and Properties of Pure Cultures of Cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, v. 111, 1979, p. 1–61.

Condicionamento fisiológico em sementes de soja na tolerância ao estresse salino durante a germinação

Rovenia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras-chaves: tolerância à salinidade, vigor, condicionamento fisiológico

1 - Introdução

A salinidade no solo ou na água é um dos principais estresses abióticos. É mais difundido em regiões áridas, semiáridas e costeiras. Altos níveis de salinidade retiram 1,5 milhões de hectares de terra a cada ano (Munns e Tester, 2008). A maioria das culturas é altamente suscetível ao solo salino, portanto, o estresse de salinidade parece ser um grande obstáculo à produtividade das culturas (Kaya et al., 2003).

A germinação das sementes e o crescimento das plântulas são os dois estágios críticos para o estabelecimento das lavouras (Hubbard et al., 2012). A germinação de sementes de alta qualidade pode ser retardada ou evitada por vários estresses abióticos (Jamil et al., 2005). A salinidade pode afetar a germinação das sementes, seja criando um estresse osmótico, impedindo assim a absorção de água pela semente ou através dos efeitos tóxicos dos íons sódio e cloretos na semente germinativa (Jamil et al., 2005).

Os processos envolvidos na germinação expandiram-se e métodos para alterar esses processos foram desenvolvidos para produzir sementes em aplicações agrícolas. O método mais utilizado é conhecido como "priming de sementes" (Bewley et al, 2013). O priming envolve essencialmente a embebição parcial (por oposição à hidratação total) das sementes por várias estratégias, como encurtar a duração da embebição (hidropriming), ouexpor as sementes a um potencial hídrico externo relativamente baixo (osmopriming) emergência não ocorre (Chen & Arora, 2012).

O objetivo desta pesquisa foi estudar a tolerância de sementes de soja hidro e osmocondicionadas ao estresse salino durante a germinação.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no laboratório de análise de sementes da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu (FCA-UNESP). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado e utilizou-se sementes de soja da cultivar BRS 238.

Osmocondicionamento e hidrocondicionamento: Para o hidrocondicionamento em água destilada (hidropriming; 0 MPa) e o osmocondicionamento em PEG 6.000 para criar as soluções de diferentes potenciais hídricos (-1,0 e -1,2 MPa); as sementes foram colocadas em placas de petri entre papel de germinação embebido com as soluções de condicionamento fisiológico e mantidas no condicionamento até a umidade das sementes atingir próximo à 20%. A cada 3 horas as sementes eram colocadas em novas placas de petri com nova solução, para garantir que o potencial não fosse alterado.

Estresse com NaCl: Em seguida as sementes condicionadas e não condicionadas foram submetidas a embebição em solução de estresse de NaCl nos potenciais de 0; -0,2; -0,4; -0,6 e -0,8 Mpa, calculados de acordo com Braccini et al. (1996), ou seja, yos = 0,194699 + 0,750394 C, em que: yos = potencial osmótico (Mpa); e C = concentração (g L^{-1}).

Foram realizados os seguintes testes:

Teste de germinação: Foram utilizadas 4 repetições de 50 sementes; colocadas em papel toalha umidecido com as soluções de estresse em 2,5x a quantidade do peso do papel. Em seguida foram condicionadas em B.O.D. a temperatura constante de 25°C em ausência de luz. Contagens de plântulas normais para posterior expressão dos resultados em porcentagem foram realizadas ao oitavo dia após a instalação do teste, conforme Brasil (2009). Juntamente com o teste de germinação foram computadas diariamente as sementes germinadas para cálculo do **Índice de Velocidade de Germinação** (IVG), com emprego da fórmula proposta por Maguire (1962).

Peso seco de plântulas: Utilizou-se de cada repetição dos respectivos tratamentos, 10 plântulas normais que foram colocadas em sacos de papel e em seguida submetidas à secagem em estufa a 65ºC até a secagem total do material; por fim, foi feito a pesagem e a média das repetições com os resultados expressos em gramas (NAKAGAWA, 1999).

Foi verificada a homogeneidade dos dados (Teste de Shapiro-Wilk), para proceder a análise de variância pelo teste F sendo as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância e feita regressão polinomial e sigmoidal.

3 - Resultados e Discussão

Sob condições de estresse salino simulado pelas soluções de NaCl, as sementes osmocondicionadas e não condicionadas, mostraram-se tolerantes em condições de potencial osmótico do meio germinativo igual a -0,2 Mpa, com valores acima de 80% para o paramentro de germinação, o mesmo foi observado para as sementes hidrocondicionadas, porém, com porcentagens inferiores aos demais tratamentos (Figura 1).

O aumento do potencial osmótico para -0,4 Mpa não afetou a tolerância das sementes hidrocondicionadas, em contra partida, os demais tratamentos aprensentaram uma redução desta, portanto, menor numero de sementes germinadas; sendo que, as semente osmocondicionadas com solução de PEG 8000 a -1,0 Mpa foram as que apresentaram menor tolerância com valores inferiores a 80% de germinação para o lote de sementes. Quando submetidas a condições de estresse salino maior que -0,6 MPa, tanto as sementes condicionadas como não, apresentaram perda da capacidade germinativa. (Figura 1).

Os beneficios do osmocondicionamento sobre o desempenho germinativo e tolerancia ao estresse salino tambem foram verificados em experimento com sementes de *Brassica napus* Kubala et al. (2015).

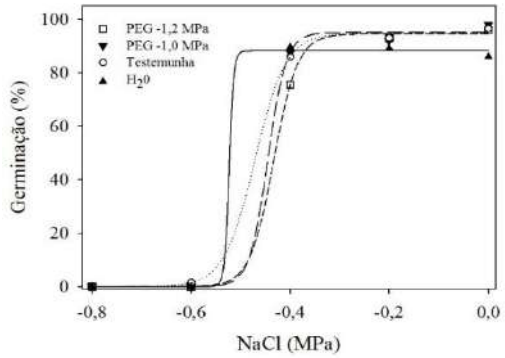


Figura 1. Relação da porcentagem de germinação de sementes hidrocondionadas em H2O, sementes osmocondicionadas em soluções de PEG 8000 a -1,2 Mpa e -1,0 Mpa, submetidas à diferentes concentrações de estresse salino simuladas por solução de NaCl.

Para o maior valor de estresse salino (-0,8 MPa), verificou-se os menores valores de IVG (Figura 2) para todos os tratamentos. O hidrocondicionamento das sementes conferiu valores superiores na velocidade de germinação em todas as concentrações de estresse salino, quando comparado as sementes osmocondicionadas. De acordo com Chen e Arora (2012) o condicionamento fisiológico em água invoca um sistema de memorias que ativam a resposta ao estresse abiótico

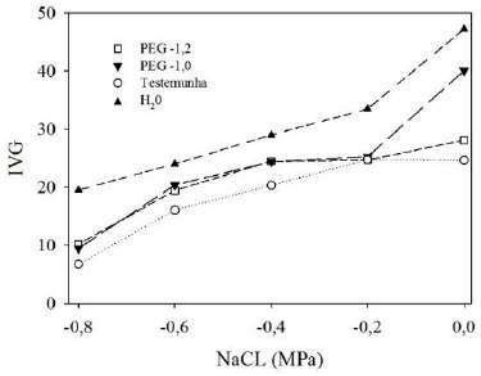
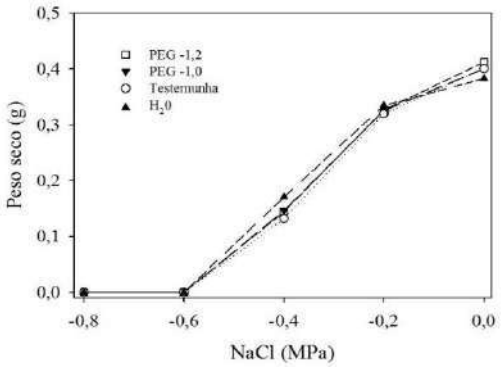


Figura 2. Velocidade de germinação de sementes hidrocondionadas e osmocondicionadas em soluções de PEG 8000, submetidas à diferentes concentrações de estresse salino simuladas por solução de NaCl.

Assim como observado Kubala et al. (2015), o condiocionamento das sementes conferiu melhora a germinação de sementes e ao desempenho de plântulas sob estresse salino.

Observa-se queda gradativa dos valores em gramas para o peso de massa seca das plântulas de sementes previamente condicionadas, à medida que se aumenta as condições de estresse salino a quais são submetidas. Em valores de potencial osmótico maiores que -0,6 Mpa o peso seco chega a 0,0 g, uma vez que se tem a perda da capacidade germinativa de todos os lotes em função do estresse.



.

Figura 3. Peso de massa seca de plântulas oriundas de sementes hidro e osmocondicionadas, após serem submetidas à diferentes concentrações de estresse salino por solução de NaCl.

4 – Conclusões

Para um estresse salino induzido por NaCl que possibilite a germinação, as sementes de soja osmocondicionadas a -1,2 MPa se mostram menos tolerantes a esse estresse. Sementes de soja hidrocondicionadas e osmocondicionadas à -1,2 MPa tem PEG 8000 tem a mesma tolerância ao estresse salino por NaCl durante a germinação que as sementes não condicionadas.

5 – Agradecimentos

À CAPES pelo suporte na pesquisa.

6 - Bibliografia

BRACCINI, A. L. et al. Germinação e vigor de sementes de soja sob estresse hídrico induzido por soluções de cloreto de sódio, manitol e polietilenoglicol. Revista Brasileira de Sementes, Londrina, v. 18, n. 1, p. 10-16, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Departamento Nacional de Defesa Vegetal. Coordenação de Laboratório Vegetal. Regras para análise de sementes. Brasília, DF, 2009. 399p.

CHEN, K., ARORA, R.: Priming-memory invokes seed stress tolerance. — Environ. exp. Bot. Volume 94, October 2013, P. 33-45, 2012.

JAMIL, M.; C.C. LEE; S.U. REHMAN; D.B. LEE; M. ASHRAF; E.S. RHA. Salinity (NaCl) tolerance of Brassica species at germination and early seedling growth. Electr. J. Environ. Agric. Food Chem., 4: 970-976, 2005.

KUBALAA,H, S.; WOJTYLAA, L.; QUINETC, M.; LECHOWSKAA, K.; LUTTSC,S.; GARNCZARSKAA,, M. Enhanced expression of the proline synthesis gene P5CSA in relation to seed osmopriming improvement of Brassica napus germination under salinity stress. Journal of Plant Physiology 2015.

MUNNS, R.; TESTER, M. Mechanisms of Salinity Tolerance. Annual Review of Plant Biology, 59, 651-681, 2008.

NAKAGAWA, J. Testes de vigor baseados no desempenho das plântulas. In: KRZYZANOSWKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇA NETO, J. B. (Ed.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999.

Temperatura e luz na germinação e vigor de sementes de *Crambe abyssinica* Hochst

Rovenia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Marcella Nunes de Freitas (UFU, cella_nunes@hotmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras-chaves: Comportamento germinativo, Fotoblastismo, Plantio direto.

1 - Introdução

O crambe (*Crambe abyssiniva* Hochst) é uma planta com alto teor de óleo, em torno de 44,1%, com quantidade expressiva de ácido erúcico (ácido graxo de cadeia longa), em torno de 37%, tornando à inadequada para alimentação humana, (Deleon Martins et al., 2012), porém, com potencial como matéria-prima para a obtenção de biodiesel (Carlsson, 2009).

Com isso, torna-se necessário conhecer mais da espécie e o comportamento germinativo de suas sementes (Ruas et al., 2010, Deleon Martins et al., 2012, Lima et al 2015). Dentre os fatores que afetam a germinação, os principais são a temperatura e a luz (Marcos Filho, 2005, Bewley et al., 2012).

A temperatura modifica a velocidade das reações químicas que irão acionar o desdobramento e transporte das reservas e a ressíntese de substâncias para a plântula (Bewley et al, 2012). Afeta ainda, o processo germinativo no número de plântulas germinadas e na velocidade e uniformidade de germinação (Carvalho & Nakagawa, 2012). Temperaturas altas estimulam inicialmente a germinação, até determinado ponto, quando o efeito inverte e a germinação decresce. A luz é um dos principais fatores controladores da germinação de sementes, sendo o seu efeito dependente do genótipo e dos fatores ambientais durante a sua formação, induzindo a dormência ou promovendo a germinação (Válio & Scarpa, 2001).

Diante do exposto, objetivou-se com esta pesquisa avaliar a capacidade germinativa e o vigor de sementes de crambe sob diferentes condições de temperatura e luz.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório Central de Análise de Sementes da Universidade Federal de Lavras, utilizando sementes de crambe da cultivar FMS Brilhante; com uso do delineamento experimental inteiramente casualizado.

Os testes foram realizados utilizando câmara germinativa do tipo B.O.D em temperaturas constantes de 15, 25 e 35°C. As condições de luminosidade impostas foram luz constante e ausência de luz. A luz constante foi fornecida por quatro lâmpadas fluorescentes brancas de 15W cada (GE, "daylight"). Foram conduzidos os seguintes testes:

Teste de germinação - foi conduzido em caixas de plástico (11,0 x 11,0 x 3,0cm) transparentes. Para cada repetição do teste, foram dispostas 50 sementes sobre duas folhas de papel mata-borrão (10,5 x 10,5cm) previamente umedecidas com quantidade de nitrato de potássio a 0,2% (KNO_3) correspondente a 2,5 vezes a massa do papel seco (Brasil, 2009). Para os testes com ausência de luz, as parcelas foram semeadas apenas na presença de luz verde, para evitar interferência da luz no processo de germinação (Noronha et al., 1978). Em seguida, as caixas foram acondicionadas no interior de sacos plásticos transparentes, a fim de evitar a perda de água, e colocadas nas câmaras B.O.D.s com controle de temperatura e de disponibilidade de luz, de acordo com cada tratamento. Ao final do teste, ao sétimo dia após a instalação, as plântulas normais, anormais e sementes não germinadas foram separadas e contabilizadas para o cálculo de porcentagem de germinação (total de plântulas normais), de plântulas anormais e de sementes não germinadas (mortas e/ou dormentes). Foram consideradas plântulas normais àquelas que continham todas as estruturas essenciais intactas e bem desenvolvidas.

Índice de velocidade de germinação - Diariamente e no mesmo horário, foi observada e anotada a protrusão da radícula (2 mm) até a estabilização do número de sementes germinadas para calcular o Índice de velocidade de germinação (IVG) segundo formula descrita por Maguire (1962).

Os tratamentos foram distribuídos em esquema fatorial 3 x 2, sendo três temperaturas (15, 25 e 35°C) e duas condições de luminosidade (luz constante e ausência de luz), com 4 repetições de 50 sementes. Os dados obtidos foram submetidos ao teste de normalidade seguido da análise de variância pelo teste F. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância e foi realizada análise de regressão.

3 - Resultados e Discussão

Nas sementes de crambe foi observado um maior estimulo da germinação em ausência de luz na temperatura ótima de 25°C (Figura 1).

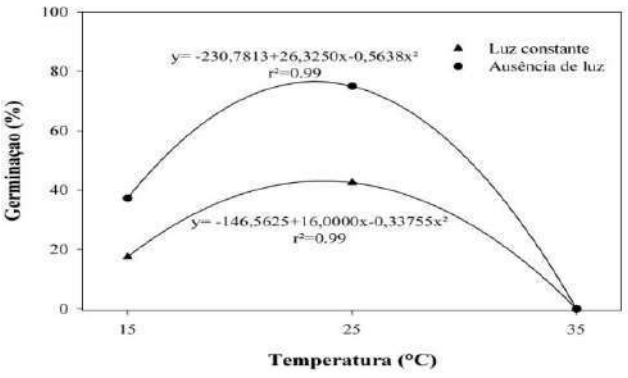


Figura 1. Gráfico de regressão da germinação de sementes de crambe submetidas à presença ou ausência de luz em diferentes temperaturas.

Diante disso e sabendo que a potencialidade desta cultura está em seu alto teor de óleo associado ao ciclo curto, (Souza et al., 2009; Carlsson, 2009) esse conhecimento germinativo nos permite inferir que essa espécie pode ter sucesso em cultivos agrícolas pelo sistema de plantio direto, pois a semeadura abaixo da cobertura vegetal favorece a germinação em decorrência da ausência de luz, atrelado a temperatura do solo que se mantém constante e não varia abruptamente de acordo com a incidência solar.

De maneira geral o IVG (Figura 2) foi maior em ausência de luz quando as sementes foram submetidas a 15 e 25°c e em ausência de luz, comportamento similar à germinação. Yamashita et al. (2010) estudaram duas espécies de daninhas do gênero *Coniza*, sendo elas *C. canadensis* e *C. Bonariensis*. Ambas as espécies são estimuladas a germinar na presença de luz a 25°C. Os autores citados afirmam que a adesão do uso do sistema de plantio direto nos cultivos agrícolas pode auxiliar no controle de plantas daninhas com fotoblastismo positivo, tendo em vista que a cobertura vegetal não permite a passagem de luz para desencadear o processo germinativo.

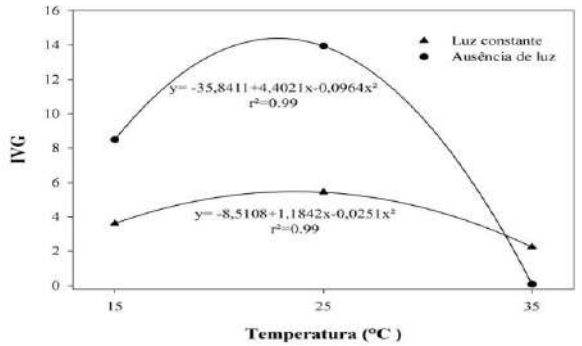


Figura 2. Gráfico de regressão do Índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de crambe submetidas à presença ou ausência de luz em diferentes temperaturas.

Considerando a protrusão da radícula das sementes avaliada diariamente, observou-se que, a maior velocidade de germinação é na temperatura de 25°C em ausência de luz, seguido pela temperatura de 15°C também em ausência de luz (Figura 3).

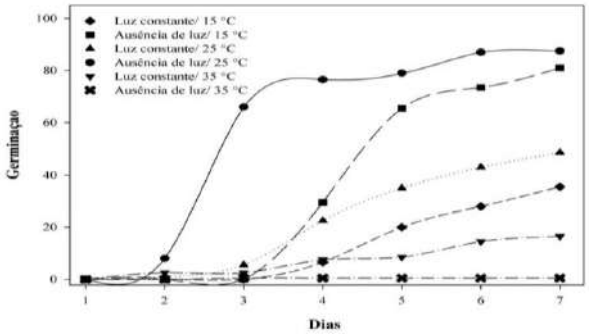


Figura 3. Germinação diária acumulada de sementes de crambe, considerando a protrusão da radícula com 2 mm, submetidas a diferentes temperaturas e luminosidades.

A presença de luz em ambas as temperaturas de 15 e 25°C induzem a uma baixa germinação. Segundo Válio & Scarpa (2001) um dos principais fatores controladores da germinação de sementes é a luz, induzindo a dormência ou promovendo a germinação. Levando-se a crer que existe um fotoblastimo negativo em sementes de crambe.

Temperatura elevada de 35°C teve efeito prejudicial evidente em ambas as condições de luminosidade em sementes de crambe, condicionando a uma redução significativa da germinação.

4 – Conclusões

A temperatura de 25°C e ausência de luz promove maior germinação e vigor de sementes de crambe. A presença de luz reduziu a germinação e o vigor das sementes a 15 e 25°C. A temperatura de 35°C não favorece a germinação nessa espécie.

5 – Agradecimentos

À CAPES.

6 - Bibliografia

BEWLEY JD, BRADFORD KJ, HILHORST HWM, NONOGAKI H Seeds: Physiology of Development, Germination and Dormancy 2012.

BRASIL Ministério da Agricultura e da Reforma Agrária. Regras para análises de sementes 1992.

CARVALHO NM, NAKAGAWA J Sementes: ciência, tecnologia e produção 2012.

CARLSSON AS (2009) Plant oils as feedstock alternatives to petroleum: a short survey of potential oil crop platforms. Biochimie, 91:665-670. doi: 10.1016/j.biochi.2009.03.021

DELEON MARTINS L, PIANNA COSTA F, CARLOS LOPES J, NUNES RODRIGUES W Influence of pre-germination treatments and temperature on the germination of crambe seeds (Crambe abyssinica Hochst) 2012.

LIMA JJP, FREITAS MN, GUIMARÃES RM, VIEIRA AR, ÁVILA MAB. Accelerated aging and electrical conductivity tests in crambe seeds. Ciência e Agrotecnologia 2015.

MARCOS FILHO J. Fisiologia de sementes de plantas cultivadas 2005.

MAYER AC, POLJAKOFF MAYBER. A The germination of seeds 1989.

MAGUIRE JD. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedlig emergence and vigor 1962.

NORONHA A, VICENTE M, FELIPPE GM. Photocontrol of germination of *Cucumis anguria* L. Biologia Plantarum 1978.

RUAS RAA, NASCIMENTO GB, BERGAMO EP, DAUR JÚNIOR RH, ARRUDA RG. Embebição e germinação de sementes de crambe (*Crambe abyssinica*). Pesquisa Agropecuária Tropical 2012.

SOUZA ADV, FÁVARO SP, ÍTAVO LCV, ROSCOE R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. PesquisaAgropecuáriaBrasileira 2009.

VÁLIO IFM, SCARPA FM Germination of seeds of tropical pioneer species under controlled and natural conditions.Revista Brasileira de Botânica 2001.

YAMASHITA OM, GUIMARÃES SC, CAVENAGHI AL Germinação das sementes de *Conyza canadensis* e *Conyza bonariensis* em função da qualidade de luz. Planta Daninha 2011.

Efeito do estresse salino na germinação de sementes de girassol

Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Alcione de Miranda Brito (UFPI-CPCE, agroalcione@gmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Priscila Vieira Santiago (UFPI-CPCE, priscilasantiago22@hotmail.com), Hyury Freitas Santos Ferreira (UFPI-CPCE, hyury7@gmail.com), Raimundo Wesley Fonseca Nunes (wes1ley2rai3@gmail.com), Ana Paula Neres Oliveira (UFPI-CPCE, anapaulaoliveira@hotmail.com), Jardiel da Silva Machado (UFPI-CPCE, jardielmachado32@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *Helianthus annuus* L.*, estresse salino, germinação.*

1 - Introdução

O girassol (*Helianthus annuus* L.) pertencente à família *Asteraceae,* é uma dicotiledônea anual cultivada em todos os continentes, sendo amplamente adaptada às diferentes condições climáticas. Possui grande importância na economia mundial, apresentando alto potencial para a produção de biodiesel, pois gera sementes com teor de óleo de excelente qualidade (ARAÚJO et al., 2018).

Algumas condições de estresse no ambiente afetam o desenvolvimento das plantas, tais como temperatura, salinidade, e água, dentre estes destaca – se o estresse salino, uma vez que os efeitos da salinidade em quantidade moderada no solo provocam alterações morfológicas, anatômicas, celulares, bioquímicas e moleculares que limitam o crescimento e o desenvolvimento das plantas (NOGUEIRA et al., 2005).

Em solos fertilizados a presença de sais pode atingir níveis elevados e influenciar significativamente a germinação das sementes, prejudicando assim o estabelecimento da cultura no campo, afetando sua produtividade final (GORDIN et al, 2012).

Mediante isto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do estresse salino na germinação de sementes de girassol submetidas a diferentes níveis de cloreto de sódio (NaCl).

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Propagação de Plantas, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Professora Cinobelina Elvas (CPCE), em Bom Jesus – PI, no período de 13 a 23 de agosto de 2019. Foram utilizadas sementes de Girassol, cultivar Multissol.

As sementes foram semeadas em papel germitest o qual foi umedecido com soluções de cloreto de sódio (NaCl) nas concentrações de 0,0 (água destilada); -0,2; -0,4; -0,6 e -0,8 MPa. As concentrações de NaCl foram calculadas por meio da curva de calibração por Braccini et al. (1996), ou seja, yos = 0,194699 + 0,750394 C, em que: yos = potencial osmótico (Mpa); e C = concentração (g L^{-1}). O desempenho germinativo e vigor foi avaliado pelos seguintes testes:

Teste de germinação : foi realizado utilizando quatro repetições de 50 sementes, distribuídas em papel germitest umedecidas 2,5 vezes o peso do substrato seco com a solução de cloreto de sódio. Posteriormente, os rolos foram colocados em sacos plásticos e mantidos em câmara de germinação tipo BOD, regulada à temperatura constante de 25ºC, por dez dias,(BRASIL, 2009), ao final, foi contabilizado as plantulas normais e os resultados expressos em porcentagem.

Indice de velocidade de germinação (IVG) – Juntamente com o teste de germinação foi realizada a leitura diária para contagem das sementes germinadas, computando-se aquelas com comprimento de radícula a partir de 2mm, para em seguida fazer o calculo do IVG de acordo com Maguire (1962).

Comprimento de plântulas - Ao final do teste de germinação, as 10 (dez) plântulas normais de cada repetição foram selecionadas aleatoriamente e medidas com auxílio de uma régua graduada, e os resultados expressos em centímetros.

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado, composto por cinco tratamentos, com quatro repetições cada. Os dados foram submetidas à análise de variância e quando significativa pelo teste F a 5%, procedeu-se a análise de regressão utilizando programa de análises estatísticas SISVAR .

3 - Resultados e Discussão

Em relação a germinação, observou-se no tratamento com concentração -0,2 Mpa uma máxima porcentagem de germinação (68%), sendo que a partir de -0,4 MPa houve uma redução no percentual, promovida pela redução do potencial osmótico, chegando a um percentual mínimo de 0% no tratamento com concentração -0,8 Mpa (figura 1).

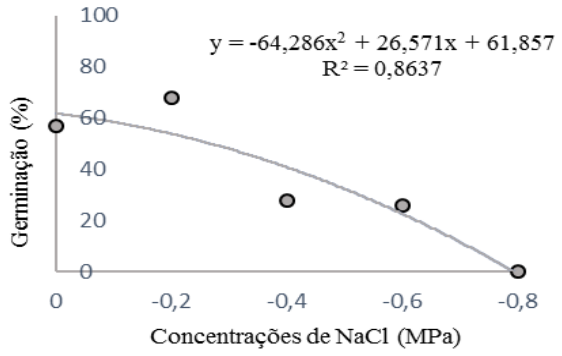


Figura 1. Porcentagem de germinação de sementes de girassol (*Helianthus annuus* L) submetidas a diferentes concentrações de NaCl (MPa).

Mediante estes resultados pode se inferir que, as sementes de girassol provavelmente apresentam maiores

habilidades para germinar em ambientes onde a concentração salina seja menor ou igual a -0,2 MPa, sendo que concentrações iguais ou superiores a -0,4 MPa de NaCl no meio germinativo gera um decréscimo na porcentagem de germinação.

Relacionado ao índice de velocidade de germinação das sementes (figura 2), obteve-se maior velocidade de germinação para a testemunha permanecendo constante até a concentração -0,2 MPa, havendo um decréscimo na velocidade a partir do tratamento com concentração -0,4 MPa.

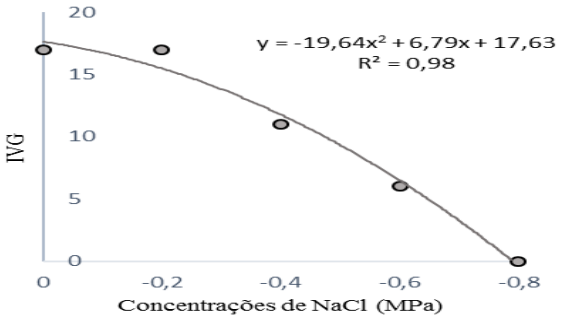


Figura 2. Índice de velocidade de germinação (IVG) das sementes de girassol (*Helianthus annuus* L) submetidas a diferentes concentrações de NaCl (MPa).

Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de que, o aumento da concentração de sais determina a redução no potencial hídrico facilitando a entrada de íons em quantidades tóxicas durante a embebição, influenciando assim na capacidade germinativa e no desenvolvimento das plântulas (SANTOS et al., 1992).

Para o comprimento de plântulas (figura 3), verificou-se um máximo comprimento na concentração -0,2 MPa ficando em torno de 15 cm, havendo decréscimo nos demais tratamentos, observando-se redução no tamanho das plântulas de girassol até sua completa inibição com a redução drástica do potencial osmótico na concentração salina de -0,8 MPa de NaCl, demonstrando assim que o comprimento foi afetado negativamente pelo aumento das concentrações de cloreto de sódio.

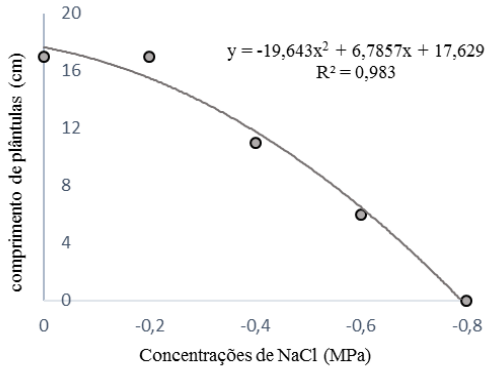


Figura 3. Comprimento de plântula de girassol (*Helianthus annuus* L) submetidas a diferentes concentrações de NaCl (Mpa).

Carneiro et al, (2011) analisando o comportamento de sementes de girassol submetidos ao estresse hídrico e salino, obtiveram resultados semelhantes; observaram uma redução no comprimento das plântulas com o aumento das concentrações, havendo total inibição do crescimento no potencial osmótico de -0,8 MPa.

4 – Conclusões

O estresse salino provocado pelas diferentes concentrações de NaCl utilizadas nas sementes de girassol, reduz a porcentagem de plântulas normais, IVG e o comprimento de plântulas.

Para todas as variáveis analisadas foi considerado critico a partir da concentração -0,4MPa.

5 – Agradecimentos

Á Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas pela infraestrutura e suporte necessário, e ao GETEC, Grupo de estudos em tecnologia de sementes e grandes culturas.

6 - Bibliografia

ARAÚJO, M. S. da.; SILVA, D. J. da.; SILVA, A. V. S. de.; MAGALHÃES, I. C. S.; BARROS, R. P. de. Analysis of Sunflower phenology Helianthus annuus L. dwarf variety. Diversitas Journal, v.3, n.2, p.184-190, 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Departamento Nacional de Defesa Vegetal. Coordenação de Laboratório Vegetal. Regras para análise de sementes. Brasília, DF, 2009. 399p.

BRACCINI, A. L. et al. Germinação e vigor de sementes de soja sob estresse hídrico induzido por soluções de cloreto de sódio, manitol e polietilenoglicol. Revista Brasileira de Sementes, Londrina, v.18, n.1, p.10-16, 1996.

CARNEIRO, M. M. L. C.; DEUNER, S.; OLIVEIRA, P. V. de.; TEIXEIRA, S. B; SOUZA, C. P.; BACARIN, M. A.; MORAES, D. M. de. Atividade antioxidante e viabilidade de sementes de girassol após estresse hídrico e salino. Revista Brasileira de Sementes, vol.33, n.4 p.755-764, 2011.

GORDIN, C. R. B.; MARQUES, R. F.; MASETTO, T. E.; SOUZA, L. C. F. Estresse salino na germinação de sementes e desenvolvimento de plântula de niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.). Acta Botanica Brasilica, v.26, n.4, p.966-972, 2012.

NOGUEIRA, R.J.M.C.; MORAES, J.A.P.V.; BURITY, H.A. Alterações na resistência à difusão de vapor das folhas e relações hídricas em aceroleiras submetidas a déficit de água. Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, v.13, p.75-87, 2005.

SANTOS, V.L.M.; CALIL, A.C.; RUIZ, H.A.; ALVARENGA, E.M.; SANTOS, C.M. Efeito do estresse salino e hídrico na germinação e vigor de sementes de soja. Revista Brasileira de Sementes, v.14, n.2, p.189-194, 1992.

Germinação de sementes de soja submetidas ao estresse salino

Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Priscila Vieira Santiago (UFPI-CPCE, priscilasantiago22@hotmail.com), Aldeane Souza Mendes (UFPI-CPCE, aldeanesouza16@gmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Milane Sales Lobato (UFPI-CPCE, milane.lobato@gmail.com), Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), Alcione de Miranda Brito (UFPI-CPCE, agroalcione@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br)

Palavras Chave: *Glycine max L., qualidade fisiológica, cloreto de sódio.*

1 - Introdução

A soja é a principal oleaginosa produzida no mundo, considerada de grande potencial econômico, tanto para o mercado externo quanto ao interno. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, sendo que na safra 2018/2019, a produção alcançou 115.343 milhões de toneladas cultivada em 35.818,8 milhões de hectares. A área semeada com a soja teve um aumento de 1,9%, com redução de 3,6% na produção (CONAB, 2019). É uma importante fonte de proteína, sendo destinada, principalmente no consumo humano e rações animais (EMBRAPA, 2018).

Há fatores ambientais, chamados estresses ou distúrbios ambientais, que limitam a produtividade agrícola, como por exemplo, o estresse salino (ASHRAF; HARRIS, 2004; CARNEIRO et al., 2011). A salinidade é um dos mais importantes fatores de estresse abiótico, afetando vários aspectos da fisiologia e bioquímica das plantas, diminuindo seus rendimentos. Para a cultura da soja, os estresses salino e hídrico provocam efeitos negativos na germinação e vigor das sementes e, em condições de estresses ainda mais severos, as sementes de menor vigor são as mais suscetíveis (BRACCINI et al., 1996).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do estresse salino induzidos por diferentes níveis de salinidade em soluções de cloreto de sódio (NaCl) na germinação de sementes de soja.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Fitotecnia, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Professora Cinobelina Elvas (CPCE). Foram utilizadas sementes de duas cultivares de soja, TMG 1180 RR e NS 8338 IPRO.

As sementes foram semeadas em papel germitest o qual foi umedecido com soluções de cloreto de sódio (NaCl) nas concentrações de 0,0 (água destilada); -0,3; -0,6 e -0,9 MPa. As concentrações de NaCl foram calculadas por meio da curva de calibração por Braccini et al. (1996), ou seja, yos = 0,194699 + 0,750394 C, em que: yos = potencial osmótico (Mpa); e C = concentração (g L^{-1}).

Para o teste de germinação utilizaram-se quatro repetições de 50 sementes, distribuídas em papel germitest umedecidas 2,5 vezes o peso do substrato seco com a solução de NaCl. Em seguida, os rolos foram colocados em sacos plásticos e mantido em um germinador do tipo B.O.D., regulado à temperatura constante de 25ºC, por oito dias, após a semeadura (BRASIL, 2009). Após esse período foi contabilizado a quantidade de plântulas normais e os resultados expressos em porcentagem. Adicionalmente, dez plantulas foram selecionadas aleatoriamente, e colocadas para secar em estufa a 65°C por quarto dias para a obtenção da massa seca de plântulas e o resultado gramas.

Para cálculo do Índice de Velocidade de Germinação (IVG), foi contabilizado diariamente e no mesmo horário, a quantidade de sementes germinadas.

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 4 x 2, sendo quatro concentrações de cloreto de sódio e duas cultivares, com quatro repetições. Os dados foram submetidas à análise de variância e quando significativa pelo teste F a 5%, procedeu-se a análise de regressão utilizando programa de análises estatísticas SISVAR

3 - Resultados e Discussão

Para germinação ocorreu redução na percentagem de plântulas normais com o aumento das concentrações salinas, para ambas as cultivares, à medida que o potencial osmótico do meio se tornou mais negativo (Figura 1).

Quanto aos efeitos do NaCl, observa-se que para as duas cultivares manteve-se o percentual de plântulas normais em torno de 90% até a concentração salina -0,3 Mpa. Quando a mesma atingiu -0,6 MPa houve redução no percentual de plântulas normais promovida pelo redução do potencial osmótico.

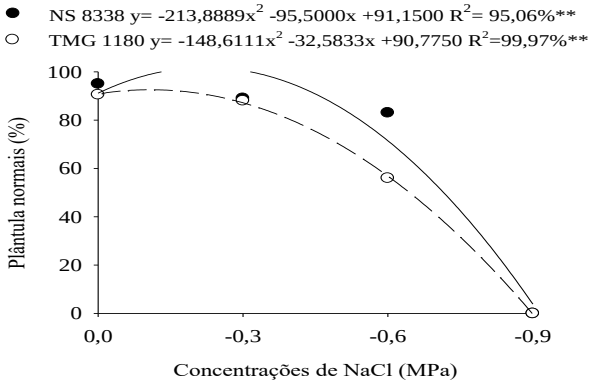


Figura 1. Plântulas normais de soja das cultivares NS 8338 e TMG 1180 oriundas de sementes submetidas ao estresse salino simulado por de NaCl

Braccini et al. (1996), trabalhando com sementes de soja, também verificaram redução na porcentagem de germinação, à medida que os potenciais osmóticos das soluções de NaCl, tornaram-se mais negativos.

A cultivar NS 8338 na concentração salina -0,6 MPa demostrou apresentar maior porcentagem de plântulas normais nessa condição, variando o limite de tolerância ao

sal entretanto apenas na concentração de NaCl -0,9 MPa, ambas apresentaram reduções que tenderam a zero. Os altos teores de sais solúveis, especialmente o NaCl, provocam a redução do potencial hídrico do substrato, induzindo menor capacidade de absorção de água pelas sementes, podendo inibir a germinação, em função dos efeitos osmóticos e tóxicos (SECCO et al., 2010b), provocando assim, redução do percentual de plântulas.

Em relação ao índice de velocidade de germinação (Figura 2), nas diferentes concentrações de NaCl observa-se maior velocidade de germinação para testemunha e, à medida que a concentração de NaCl na solução tornou-se mais negativa, as sementes necessitaram de mais tempo para embeber e germinar, evidenciando menor velocidade de germinação, demonstrando que o estresse salino retarda a germinação das sementes de soja.

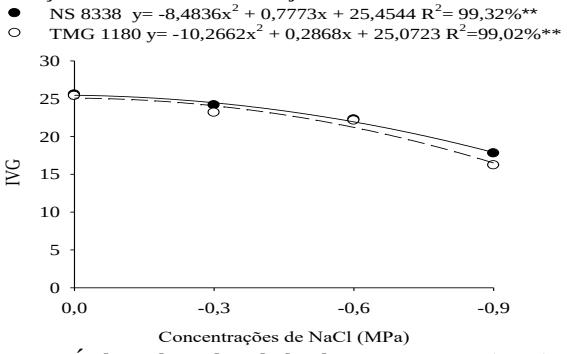


Figura 2. Índice de velocidade de germinação (IVG) das cultivares NS 8338 e TMG 1180 oriundas de sementes submetidas ao estrese salino induzido por quatro concentrações de NaCl (0, -0,3, -0,6 e -0,9 MPa).

A explicação para este comportamento é devido às condições salinas, ocorrendo redução do potencial osmótico do meio, e consequentemente, aumento do tempo de embebição de água pelas sementes, ocasionando o prolongamento do processo germinativo (MARQUES et al., 2011).

A massa seca de plântulas independente da cultivar de soja, foram reduzidas com a redução da concentração salina induzida por NaCl (Figura 9). A cada -0,1MPa que é reduzido da solução salina tem-se a redução de 0,007 g da massa seca das plântulas das cultivares estudadas.

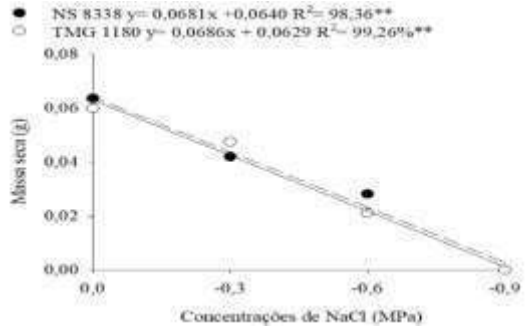


Figura 3. Massa seca (g) de plântulas das cultivares NS 8338 e TMG 1180 submetidas ao estresse salino induzido por quatro concentrações de NaCl (0, -0,3, -0,6 e -0,9 MPa).

Resultados semelhante foram observados por Carvalho et al. (2012) em que a massa seca de genótipos de soja apresentaram redução na massa seca induzida por NaCl.

4 – Conclusões

O estresse salino nas concentrações utilizadas nas de sementes de soja reduz o percentual de plântulas normais, IVG e a massa de material seca.

Foi considerado crítico para a germinação das sementes e o desenvolvimento das plântulas severamente afetado a partir da concentração -0,3MPa.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas pelo suporte.

6 - Bibliografia

ASHRAF, M.; HARRIS, P.J.C. Potential biochemical indicators of salinity tolerance in plants. Plant Science, v.166, n.1, p.3-16, 2004.

BACARIN, M. A.; MORAES, D. M. Atividade antioxidante e viabilidade de sementes de girassol após estresse hídrico e salino. Revista Brasileira de Sementes, Londrina, v. 33, n. 4, p.752-761, 2011.

BRACCINI, A. L. et al. Germinação e vigor de sementes de soja sob estresse hídrico induzido por soluções de cloreto de sódio, manitol e polietilenoglicol. Revista Brasileira de Sementes, Londrina, v. 18, n. 1, p. 10-16, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Departamento Nacional de Defesa Vegetal. Coordenação de Laboratório Vegetal. Regras para análise de sementes. Brasília, DF, 2009. 399p.

CARNEIRO, M. M. L. C.; DEUNER, S.; OLIVEIRA, P. V.; TEIXEIRA, S. B.; SOUSA, C. P.; BACARIN, M. A.; MORAES, D. M. Atividade antioxidante e viabilidade de sementes de girassol após estresse hídrico e salino. Revista Brasileira de Sementes, Londrina, v. 33, n. 4, p.752-761, 2011.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira de grãos. Décimo levantamento, v. 6, safra 2018/2019, n. 5. Brasília: Conab, 2019, p. 1-125; Julho 2019.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em:<httpst://www.embrapa.br/soja/cultivo/soja1>.Acesso em: 15 maio 2018.

PEREZ, S.C.J.G.A.; TAMBELINI, M. Efeito dos estresses salino e hídrico e do envelhecimento precoce na germinação de algarobeira. Pesquisa Agrope-cuária Brasileira, v.30, p.1289-1295, 1995.

SECCO, L.B.; QUEIROZ, S.O.; DANTAS, B.F.; SOUZA, Y.A.; SILVA, P.P. Germinação de sementes de melão (Cucumis melol.) em condições de estresse salino. Revista Verde, v.4, n.4, p.129–135, 2010.

VAN DER MOEZEL, P.G.; BELL, D.T. The effect of salinity on the germination of some Western Aus-tralian Eucalyptus and Melaleuca species. **Seed Sci-ence and Technology**, v.15, p.239-246, 1987.

Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de algodão

Marcela Santos Moreira (G-óleo/UFLA, marcela.moreira96@gmail.com), Juliana de Xisto Silva (G-óleo/UFLA, julianaxisto20@gmail.com), Geovani Marques Laurindo (G-óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Gabriel Araújo e Silva Ferraz (DEA/ UFLA, gabriel.ferraz@ufla.br), Carlos Eduardo Silva Volpato (DEG/UFLA, volpato@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum, qualidade, biodiesel.*

1 - Introdução

A semente de algodão (*Gossypium hirsutum* L.) é rica em óleo (entre 18 e 25%) e contém entre 20 e 25% de proteína bruta. O óleo extraído da semente, após a refinação, é utilizado na fabricação de margarina para consumo humano, assim como biodiesel e sabão. O revestimento de semente é usado para fazer certos tipos de plásticos e borracha sintética. Além disso, o óleo de algodão tem uma alta porcentagem de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico) e uma menor proporção de ácidos saturados, o caso do ácido palmítico, o que lhes confere uma excelente opção para a produção de biodiesel.

A busca por combustíveis alternativos que reduzam o efeito negativo dos combustíveis fósseis é uma necessidade mundial que, no entanto, deve ser implementada de forma gradual, sem radicalizações que comprometam a eficiência energética. Essa busca por sistemas de produção de energia mais sustentáveis deve ser uma das prioridades mundiais nos próximos anos e décadas (BENITEZ et al., 2016).

O biodiesel tomou relevância internacional em razão da crise ocasionada pelo aumento dos preços dos combustíveis fósseis que, por sua vez, é motivada pelo risco de sua escassez e de problemas ambientais causados por tal fonte de combustível (BARBOSA et al., 2008). Inúmeras matérias primas para a obtenção de biodiesel são estudadas, priorizando-se aquelas que fortalecem o sistema de produção de alimentos e o aproveitamento de coprodutos de cadeias produtivas já estabelecidas.

O objetivo deste trabalho é averiguar a qualidade do biodiesel de óleo de algodão baseado nos parâmetros de qualidade determinados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Núcleo de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras - G-Óleo/UFLA.

Inicialmente fez-se a extração mecânica do óleo das sementes de algodão na prensa tipo *expeller* presente no galpão piloto.

Posteriormente realizou-se o pré-tratamento do óleo, que corresponde a filtração, degomagem (processo químico para retirada do material rico em fosfolipídios), clarificação (processo físico no qual se aplica carvão ativado e argila) e secagem na estufa à vácuo.

Após o tratamento, foi realizado a transesterificação no reator encamisado. No meio reacional foi adicionado óleo de algodão purificado, metanol (25% v/v), metilato de potássio (2% v/v), á 50°C por 40 minutos.

Com o término da reação, realizou-se a purificação do biodiesel para retirada do catalisador com auxílio de ácido clorídrico 0,5 mol/L. Por fim, secou-o e fez-se a caracterização físico-química

3 - Resultados e Discussão

Após a realização das análises laboratoriais, fez-se a comparação em relação aos parâmetros exigidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) para o B100, a fim de averiguar a qualidade do biodiesel produzido.

Tabela 1. Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de algodão e parâmetros estipulados pela ANP

Análises	**Valores Experimentais**	**Parâmetros ANP[1]**
Viscosidade (mm^2/s)	5,5	3,0 – 6,0
Massa Específica (kg/m^3)	876	850 - 900
Acidez (mg KOH/g)	0,57	0,50 (máx.)
Ponto de Fulgor (°C)	161,3	100,0 (mín.)
Poder Calorífico (kcal/kg)	9.454,00	-

[1] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Parâmetros advindos da RESOLUÇÃO ANP Nº 45/2014 (RT nº 3/2014).

Baseado na tabela 1, observa-se a viscosidade cinemática se encontra dentro do intervalo exigido pela ANP. Resultado satisfatório, pois a viscosidade do combustível influencia na lubrificação da bomba e bicos injetores (atomização) e no processo de queima na câmara de combustão do motor.

Já em relação à massa específica obteve-se um valor experimental coerente ao se esperado pela norma, o que implica na massa de combustível injetado pelo sistema de alimentação do motor por volume. Em seguida, nota-se também um valor experimental coerente ao ponto de fulgor. Fator que interfere diretamente na temperatura na qual o biocombustível torna-se inflamável, além disso indica se há presença de álcool residual proveniente da transesterificação.

Em relação ao índice de acidez, notou-se uma ligeira extrapolação ao parâmetro da ANP. Isso pode ser decorrente tanto da condição de armazenamento da unidade amostral (semente de algodão) quanto do processo de

purificação do biodiesel. Alta acidez pode causar deposição de sedimentos no motor e desgaste de bomba e filtro de combustível.

Por fim, o poder calorífico determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, por reação química (KNOTHE, 2008). É uma propriedade de suma importância, na determinação da viabilidade de um combustível, ao passo que influencia diretamente a saída de potência do motor (SHAHIR et al., 2014).

4 – Conclusões

O biodiesel a partir de óleo de algodão é uma boa alternativa para geração desse biocombustível, baseado nos valores encontrados em relação aos parâmetros na ANP.

5 – Agradecimentos

FAPEMIG, RBTIB, CNPq, Capes, Finep, G-Óleo, Olea.

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Dados estatísticos produção de biodiesel no Brasil. Rio de Janeiro: ANP, 2018. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 31 jun. 2019.

BARBOSA, R. L. et al. Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel. Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, out. 2008.

BENITEZ, J. B. de L. et al. Diseño de una planta de obtención de Biodiesel a partir de un residual de la industria azucarera (cachaza). Centro Azúcar, Santa Clara, v. 43, n. 1, p. 1-9, Enero/Mar. 2016.

KNOTHE, G. Propriedades do combustível. In: . Manual do biodiesel. Curitiba: Editora Blucher, 2008. p. 83-177.

SHAHIR, S. A. et al. Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: an assessment of properties, material compability, safety and combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Oxford, v. 32, p. 379-395, Apr. 2014.

Condutividade elétrica em sementes de soja para estimativa da qualidade fisiológica.

Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Milane Sales Lobato (UFPI-CPCE, milane.lobato@gmail.com), Alcione de Miranda Brito (UFPI-CPCE, agroalcione@gmail.com), Gisleno Ramos Bastos (UFPI-CPCE, gislenobastos@outlook.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *Glycine max (L.) Merrill, teste de germinação, teste de vigor*

1 - Introdução

Dentre os segmentos de produção agrícola, a tecnologia de sementes propõe aprimorar os testes de germinação e vigor de sementes para alcançar parâmetros expressivos do potencial de desenvolvimento de lotes de germinação (Viera et al., 2004). Estes têm sido instrumentos de uso progressivo pela indústria sementeira para indicar a qualidade fisiológica.

Nos dias que correm, um dos principais quesitos para avaliação de vigor de sementes refere-se a obtenção de resultados confiáveis em um período relativamente curto, assegurando a agilização das tomadas de decisão na cadeia de produção (Dias, 1996).

Os testes de vigor, visam fornecer índices mais sensíveis do potencial fisiológico, pois, baseiam-se na integridade das membranas celulares, como o teste de condutividade elétrica é digno de destaque, uma vez que possibilita identificar o processo de deterioração em seu estádio inicial (Prado, 2018), avaliando-se indiretamente por meio da determinação da quantidade de lixiviados na solução de embebição das sementes (Vieira et al., 2002), estando diretamente relacionado com a integridade das membranas. À vista disso, membranas defeituosamente estruturadas e células danificadas, estão frequentemente associadas com o processo de deterioração da semente, ou melhor dizendo, com sementes de baixo vigor (Vidigal et al., 2008). Quanto menor os valores correspondentes à liberação de exsudatos, maior o vigor, indicando menor intensidade de desorganização dos sistemas de membranas das células (Vieira et al., 2002).

No presente teste, o período de imersão das sementes apresenta efeito significativo sobre a capacidade do teste para diferenciar a qualidade entre os lotes. O período de referência é de 24 horas de imersão (Vieira e Krzyzanowski, 1999), contudo, para a indústria sementeira a possibilidade de redução é mais vantajosa (Menezes e Pasinatto, 1995).

Assim, o trabalho teve o objetivo de estudar, em sementes de soja (*Glycine max* (L.) Merrill), o período de embebição nos valores de condutividade elétrica e averiguar a eficiência deste teste para a avaliação do vigor das sementes.

2 - Material e Métodos

O estudo foi conduzido no Laboratório de Fitotecnia, da Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Professora Cinobelina Elvas, Bom Jesus-PI. Duas cultivares foram submetidos às avaliações de germinação e vigor para caracterização do seu potencial fisiológico.

Teste de germinação – foi realizado segundo as Regras para Análises de Sementes (Brasil, 2009), utilizando-se quatro repetições de amostras com 50 sementes para cada lote, colocadas em toalhas de papel germitest, umedecidas com água equivalente a 2,5 vezes o peso do substrato e condicionadas a 25 °C. A contagem de plântulas foi realizada aos 5 e 8 dias após a semeadura e o resultado expresso em porcentagem de plântulas normais;

Primeira contagem – realizada conjuntamente com o teste de germinação, avaliada no quinto dia.

Comprimento de plântulas – no final do teste de germinação, foram separadas 10 plântulas normais aleatoriamente, retirados os cotilédones e medidas com régua milimetrada. Os resultados foram expressos em centímetros por plântula.

Massa seca de plântulas - As 10 plântulas normais medidas anteriormente, foram colocadas em sacos de papel e em seguida submetidas à secagem em estufa a 65ºC até a secagem total do material; por fim, foi feito a pesagem e a média das repetições com os resultados expressos em gramas (Nakagawa, 1999).

Condutividade elétrica – medida em quatro repetições de amostras com 50 sementes por cultivar, previamente contadas e pesadas em uma balança analítica (0,001 g) e embebidas em copos plásticos contendo 75 mL de água destilada. Posteriormente, os copos permanecem em câmaras BOD, reguladas a 25 °C, e a leitura foi realizada nos períodos de 4, 8, 12, 24, 32 e 48 horas de embebição, com o condutivímetro (DIGIMED DM 21) sendo os resultados expressos em $\mu S\ cm^{-1}\ g^{-1}$ de sementes.

Procedimento estatístico – o delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições. O dados obtidos nos testes de condutividade elétrica foram analisados em esquema fatorial 2x6 (2 cultivares – FTR 4280 IPRO e M 8644 IPRO e seis períodos de embebição) realizando-se a análise de variância pelo teste F e posteriormente a regressão.

3 - Resultados e Discussão

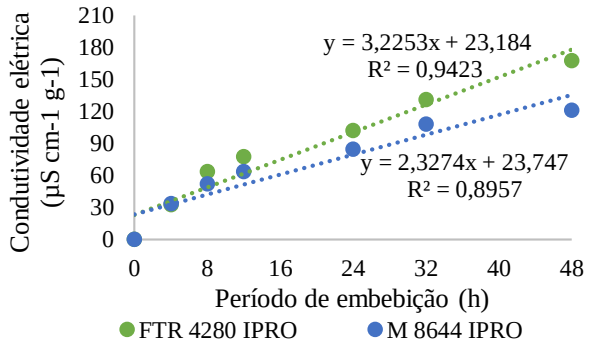
Na tabela 1, estão expostos os resultados do teste de germinação e vigor, utilizados para caracterizar as duas cultivares de soja. Percebe-se que no teste de germinação e na primeira contagem de germinação e no comprimento de plântulas, não houve diferença estatística entre as cultivares.

Tabela 1. Valores médios da primeira contagem (PC) em porcentagem, germinação (G) em porcentagem, massa seca (MS) em miligramas.plântula^{-1} e comprimento de plântulas (CP) em centímetros.plântula^{-1}.

Cultivar	PC	G	MS	CP
FTR 4280 IPRO	95 ns	93 ns	48.67 *	24.46 ns
M 8644 IPRO	96.5 ns	95 ns	39.87 *	26.08 ns
CV	3.79	4.07	3.47	5.43

Quando as membranas celulares apesentam-se mais íntegras, em outras palavras, com maior propensão de reestabelecer sua integridade, durante a embebição, liberam menor quantidade de lixiviados para o meio externo (Menezes, 2007). Sendo assim, os resultados do teste de condutividade elétrica (Figura 1) permitem verificar o aumento de eletrólitos lixiviados no intervalo de 4 a 48 horas.

Figura 1. Condutividade elétrica de sementes de cultivares de soja em função do período de embebição.



Contudo, a classificação das cultivares tornou-se notória após 8 horas de embebição, possibilitando a estratificação das cultivares em diferentes níveis de vigor, com significativa redução no período de condicionamento das sementes. Resultados semelhantes foi encontrado por Marcos Filho et al. (1990), que nos períodos de embebição de 4 ou 8 horas conseguirem distinguir lotes de semente de soja de alto vigor.

No ponto mínimo da regressão da condutividade elétrica, determinou-se o ponto de máximo vigor com destaque para a cultivar M 8644 IPRO, apresentando resultados notáveis quanto a matéria seca de plântula.

Levando em consideração que não houve variação significativa em relação à Primeira contagem (PC), Germinação (G) e Comprimento de plântulas (CP) das cultivares testadas (Tabela 1), pode-se afirmar que o teste de condutividade elétrica (CE) mostrou-se mais sensível na caracterização da qualidade fisiológica e descriminação das cultivares.

4 – Conclusões

O teste de condutividade elétrica é eficiente na determinação da qualidade fisiológica de sementes de *Glycine max.*

Há possibilidade da redução do período de embebição para sementes de soja para condução do teste de condutividade elétrica; com o uso de oito horas de embebição, há identificação de diferenças acentuadas entre cultivares.

5 – Agradecimentos

Á Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas pela infraestrutura e suporte necessário, e ao GETEC, Grupo de estudos em tecnologia de sementes e grandes culturas.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes.** Brasília: DNDA, CLAV, 1992. 365p.

DIAS, D. C. F. S.; MARCOS FILHO, J. Testes de condutividade elétrica para avaliação do vigor de sementes de soja (Glycine max (L.) Merrill). **Scientia Agricola**, v. 53, n. 1, p. 31-42, 1996.

MENEZES, N. L. de et al. Teste de condutividade elétrica em sementes de aveia preta. **Revista Brasileira de Sementes**, 2007.

MENEZES, N. L.; PASINATTO, P. R. Protocolo do teste de condutividade elétrica para avaliação do vigor de sementes de azevém, aveia preta e milheto. **Informativo Abrates, Londrina**, v. 5, n. 2, p. 123, 1995.

NAKAGAWA, J. Testes de vigor baseados no desempenho das plântulas. In: KRZYZANOSWKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇA NETO, J. B. (Ed.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999.

PRADO, J. P. et al. Potencial fisiológico de sementes de soja e sua relação com o teste de condutividade elétrica na avaliação do vigor. In: **Embrapa Soja-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 8., 2018, Goiânia. Inovação, tecnologias digitais e sustentabilidade da soja: anais. Brasília, DF: Embrapa, 2018., 2018.

VIEIRA, R. D.; PENARIOL, A. L.; PERECIN, D.; PANOBIANCO, M. Condutividade elétrica e teor de água inicial das sementes de soja. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 37, n. 9, p. 1333-1338, 2002.

VIEIRA, R. D.; NETO, A.S.; BITTENCOURT, S. R. M.; PANOBIANCO, M. Electrical conductivity of the seed soaking solution and soybean seedling emergence. **Scientia Agricola**, v. 61, n. 2, p. 164-168, 2004.

VIEIRA, R. D.; KRZYZANOWSKI, E.C. Teste de condutividade elétrica. In: VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, E. C.; FRANÇA NETO, J.B. Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999. p.1, 4, 26.

VIEIRA, R. D. Teste de condutividade elétrica. In: VIEIRA, R.D.; CARVALHO, N.M. (Ed.). Testes de vigor em sementes. Jaboticabal: FUNEP, 1994. p.103-132.

VIDIGAL, D. de S.; LIMA, J. S.; BHERING, M. C.; DIAS, D. C. F. S. Teste de condutividade elétrica para semente de pimenta. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, n. 1, p. 168-174, 2008.

Teste de condutividade elétrica em função da quantidade de água para avaliação do vigor em sementes de soja

Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Rovênia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Priscila Vieira Santiago (UFPI-CPCE, priscilasantiago22@hotmail.com), Milane Sales Lobato (UFPI-CPCE, milane.lobato@gmail.com), Alcione de Miranda Brito (UFPI-CPCE, agroalcione@gmail.com), Gisleno Ramos Bastos (UFPI-CPCE, gislenobastos@outlook.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br).

Palavras Chave: Glycine max *(L) Merr., condutividade elétrica, potencial fisiológico.*

1 - Introdução

A soja [*Glycine max* (L) Merr.] é a leguminosa dominante em produção no Brasil e no mundo. É a *commodity* que se sobressai em território brasileiro, conforme a Companhia nacional de abastecimento, 2016 (CONAB). A soja deve alcançar produção de aproximadamente 115,1 milhões de toneladas na safra 2019/2020, com área por volta de 36 milhões de hectares.

Para se garantir um acrescimento na produção, as sementes de soja têm que apresentar atributos físicos, fisiológicos, genéticos e sanitários, como alto percentual de vigor, germinação e sanidade, como também pureza física e varietal (BORGES et al., 2018).

Para tornar a análise da qualidade de sementes precisa, faz-se necessário integrar as informações cedidas pelo teste de germinação com testes de vigor, proporcionando, assim, selecionar os melhores lotes para comercialização e semeadura. Dentre os testes, destaca-se o de condutividade elétrica (ARAUJO et al., 2011), com vantagem adicional, obtenção dos resultados, aproximadamente, 24 horas, isto é, dentro de um período notadamente reduzido em relação aos testes de frio e de envelhecimento (MARCOS FILHO et al., 1990).

Sendo fundamentado na integridade das membranas, e mensurado em função da quantidade de íons lixiviados durante a embebição das sementes (VIDIGAL et al., 2008). A capacidade de reorganização e restauração dos danos pelas membranas celulares é superior em sementes com maior vigor, quando comparado com as de baixo vigor. Entende-se, quanto maior o vigor das sementes mais ligeiro será o reparo dos danos da membrana, assim, reduzindo os eletrólitos lixiviados a solução de imersão (VIEIRA & KRZYZANOWSKI, 1999).

Acredita-se que fatores como qualidade da água, tempo de embebição das sementes tem efeito decisivo nos resultados do teste de condutividade elétrica.

O trabalho teve por objetivo avaliar o efeito de variações na quantidade da solução de imersão sobre a condutividade elétrica da solução, quando usada para avaliar o potencial fisiológico de sementes de soja.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Fitotecnia, da Universidade Federal do Piauí, *Campus* Professora Cinobelina Elvas, Bom Jesus-PI, utilizando-se 2 cultivares de soja, variedades FTR 4280 IPRO e M 8644 IPRO. Foram realizados os seguintes testes e determinações:

Germinação – realizado segundo as prescrições da RAS (Brasil, 1992) realizado com quatro repetições de 50 sementes por lote, em rolo de papel Germitest, umedecido com quantidade de água destilada, na proporção de 2,5 vezes a massa de papel não hidratado e mantido em câmara BOD a 25 °C. As contagens foram realizadas aos cinco e oito dias após a semeadura e os resultados expressos em porcentagem de plântulas normais.

Primeira contagem – realizada na ocasião do teste de germinação, avaliada no quinto dia.

Comprimento de plântulas – no final do teste de germinação, foram separadas 10 plântulas normais aleatoriamente, retirados os cotilédones e medidas com régua milimetrada. Os resultados foram expressos em centímetros por plântula.

Massa seca de plântulas - As 10 plântulas normais medidas anteriormente, foram colocadas em sacos de papel e em seguida submetidas à secagem em estufa a 65ºC até a secagem total do material; por fim, foi feito a pesagem e a média das repetições com os resultados expressos em gramas (NAKAGAWA, 1999).

Condutividade elétrica – foram estudadas variações na quantidade de água para imersão das sementes, sendo 75 e 50 mL de água destilada. Foram avaliadas quatro repetições de 50 sementes, fisicamente puras, pesadas com precisão de 3 casas decimais (0,001 g), mantidas em câmaras do tipo BOD a 25 °C no período de 24 horas. Após a imersão, a condutividade elétrica da solução foi determinada por meio de leituras do condutivímetro DIGIMED, modelo 21, com os resultados expressos em $\mu S.cm^{-1}.g^{-1}$ de semente.

Procedimento estatístico – Os tratamentos constituíram um fatorial (2x2), utilizando duas cultivares, e duas quantidades de água para a embebição das sementes, em delineamento inteiramente casualizado. Os resultados foram submetidos a análise de variância, as médias sofreram comparação de médias pelo teste de Tukey com nível de 5% de probabilidade, utilizando o programa de análise estatísticas SISVAR.

3 - Resultados e Discussão

Pela tabela 1, nota-se que não houve diferença significativa em relação a primeira contagem (PC), germinação (G) e comprimento de plântulas (CP). Já pela Tabela 2, observa-se efeito significativo ($p<0,05$) nos valores de condutividade elétrica entre as cultivares estudadas para as variações na quantidade de solução de imersão aplicadas.

TABELA 1. Valores médios da primeira contagem (PC) em porcentagem, germinação (G) em porcentagem, massa seca (MS) em miligramas.plântula^{-1} e comprimento de plântulas (CP) em centímetros.plântula^{-1}.

Cultivar	PC	G	MS	CP
FTR 4280 IPRO	95 a	93 a	48.67 b	24.46 a
M 8644 IPRO	96.5 a	95 a	39.87 a	26.08 a
CV	3.79	4.07	3.47	5.43

Na coluna, médias seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observou-se grande diferença entre os valores de condutividade, sendo maior valor resultou de 50 mL de água, seguido por 75 mL, devido maior concentração da solução ao reduzir o conteúdo de água (Tabela 2). Concordando com os dados encontrados por Gaspar & Nakagawa (2002), que observaram aumento dos eletrólitos na solução de emersão com 50 mL de água deionizada.

TABELA 2. Dados médios de condutividade elétrica (µS. cm^{-1} .g^{-1}) em função da quantidade de água, para as duas cultivares estudadas.

Cultivar	CE - Quantidade de água (mL)	
	75	50
FTR 4280 IPRO	98.84 b	156.93 a
M 8644 IPRO	62.61 a	121.76 a
CV	4,24	

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si ($p<0,05$) pelo teste de Tukey.

Quando foram utilizadas sementes embebidas em 50 mL de água, não foi possível classificar as cultivares em nível de vigor, enquanto que com 75 mL de água, no período de 24 horas foi possível identificar o maior vigor da cultivar M 8644 IPRO.

Analisando a Tabela 2, observou-se que o teste de condutividade elétrica utilizando 50 sementes, dependentemente da quantidade de água, 75 mL, foi eficiente para distinguir a cultivar de maior qualidade fisiológica. Sendo assim, verifica-se que a cultivar M 8644 IPRO é a de maior vigor, indicada pela diminuição na quantidade de eletrólitos lixiviados no intervalo de 24 horas.

4 – Conclusões

O teste de condutividade em sementes de soja, é eficiente para a avaliação do potencial fisiológico e estratificação das cultivares em níveis de vigor foi obtida quando utilizou 75 mL de água avaliando-se a condutividade elétrica no período de 24 horas de embebição, a 25 °C.

5 – Agradecimentos

Á Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas pela infraestrutura e suporte necessário, e ao GETEC, Grupo de estudos em tecnologia de sementes e grandes culturas.

6 - Bibliografia

ARAUJO, Roberto Fontes et al. Teste de condutividade elétrica para sementes de feijão-mungo-verde. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 33, n. 1, p. 123-130, 2011.

BORGES, Helton Dantas et al. Teste de tratrazólio para detectar a viabilidade e vigor em sementes de soja. 2018.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília, v.1, n.1, p. 97. 2019;

GASPAR, Carolina Maria; NAKAGAWA, João. Teste de condutividade elétrica em função do número de sementes e da quantidade de água para sementes de milheto. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 24, n. 2, p. 70-76, 2002.

MARCOS FILHO, Júlio et al. Estudo comparativo de métodos para a avaliação da qualidade fisiológica de sementes de soja, com ênfase ao teste de condutividade elétrica. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 25, n. 12, p. 1805-1815, 1990.

NAKAGAWA, J. Testes de vigor baseados no desempenho das plântulas. In: KRZYZANOSWKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇA NETO, J. B. (Ed.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999.

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, E.C. Teste de condutividade elétrica. In: VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, E.C.; FRANÇA NETO, J.B. Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999. p.1, 4, 26

VIDIGAL, D. de S. et al. Teste de condutividade elétrica para semente de pimenta. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, n. 1, p. 168-174, 2008.

.

Qualidade de sementes de crambe (*Crambe abyssinica* Hostch) submetidas a diferentes métodos de secagem

Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Magnun Antonio Penariol da Silva (UFRA, penariol@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Rovenia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com).

Palavras Chave: *Germinação, vigor, secagem natural, secagem artificial.*

1 - Introdução

O Crambe abyssinica, conhecido como crambe, é uma oleaginosa da família das brassicáceas. O teor de óleo de 36-38% (JASPER et al., 2010) obtido das sementes desta espécie não é comestível, porém tem utilização como matéria prima na produção de biodiesel. Dentre as características vantajosas desta planta pode-se destacar sua rusticidade a pragas e doenças, precocidade (ciclo de 90 dias), elevada tolerância à deficiência hídrica e ao frio (CARDOSO et al., 2012).

Apesar do destaque alcançado pela cultura do crambe nos últimos anos, são escassas as informações disponíveis na literatura referentes a produção de sementes de elevada qualidade fisiológica. Durante as operações de beneficiamento, quando é realizada o aprimoramento das características dos lotes, sementes com teores elevados de água podem ter a sua qualidade afetada, principalmente devido a danos mecânicos, influenciado ainda no rendimento e na eficiência de separação das máquinas utilizadas (CARVALHO e NAKAGAWA, 2012). O que torna a secagem um processo fundamental nesta etapa.

A secagem possibilita colheitas próximas da maturidade fisiológica, quando o teor de água e a qualidade são elevados. Tem por objetivo reduzir o grau de umidade das sementes a níveis adequados ao armazenamento, preservando-as de alterações físicas e químicas induzidas pelo excesso de água (CAVAIANI, 1996). No entanto, a remoção de água das sementes, durante a secagem, pode causar alterações químicas, físicas e biológicas, razão para a observação das condições de realização da secagem, que deve considerar, primordialmente, possíveis efeitos à qualidade (ROSA et al., 2005).

Considerando a importância da secagem, o objetivo da pesquisa foi avaliar o efeito de diferentes métodos de secagem na qualidade fisiológica de sementes de crambe.

2 - Material e Métodos

As sementes da cultivar FMS Brilhante desenvolvida pela Fundação MS, foram produzidas no ano agrícola de 2012, no inverno, em área da Fazenda Experimental Lageado, da Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus de Botucatu/SP (FCA – UNESP). A semeadura ocorreu em maio e a colheita em agosto de 2012. As avaliações foram realizadas no Laboratório de Análise de Sementes do Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal da FCA – UNESP.

O teor de água das sementes foi monitorado antes, durante e após a secagem empregando-se o método de estufa a 105±3ºC (BRASIL, 2009). As operações de secagem foram encerradas quando 8,0 + 2,0% de água foi atingido pelas sementes. Os seguintes métodos de secagem foram utilizados:

Secagem artificial estacionária com ar aquecido: foi realizada em um secador desenvolvido na Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, destinado à pesquisa que consiste de colunas de PVC de 0,8 m de altura e 0,15 m de diâmetro, com uma tela metálica no fundo. A altura da massa de sementes foi de 0,60 metros e o ar de secagem foi insuflado no sistema por ação de um ventilador acionado por motor elétrico. O aquecimento do ar foi promovido por uma resistência elétrica até a temperatura máxima de 60°C na massa de sementes, monitorada por termômetros digitais localizados a 0,10 m e 0,25 m da base da coluna de secagem. A velocidade média do ar de secagem foi medida na saída das colunas com um anemômetro de hélice e utilizada para cálculo do fluxo de ar médio de secagem.

Secagem artificial estacionária com ar natural: foi realizada em um secador desenvolvido na Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, destinado à pesquisa que consiste de colunas de PVC de 1,5 m de altura e 0,15 m de diâmetro, com uma tela metálica no fundo. A altura da massa de sementes em cada coluna foi de 1,25 metros. Durante o processo de secagem foram monitoradas a temperatura do ar de secagem com termômetro digital localizado no duto de entrada do ar no secador, e a temperatura da massa de sementes por termômetros digitais localizados nas colunas a 0,35 m e 0,75 m da base.

Secagem natural das sementes ao sol em terreiro: as sementes foram espalhados sobre sombrite, numa camada de 5 centímetros de espessura. Houve revolvimento da camada de sementes várias vezes durante o dia, para melhor exposição ao sol e, no final do dia foram amontoadas e cobertas com lona plástica.

Secagem natural das sementes à sombra: as sementes foram espalhadas em camadas com espessura correspondente a apenas uma semente sobre sombrite e mantidos em galpão com ventilação natural.

Secagem natural das sementes no campo: os frutos secaram naturalmente na planta até o teor de água próximo de 8,0 +2,0 %.

Para avaliação da qualidade fisiológica das sementes foram realizados o *Teste de germinação* que foi conduzido com quatro repetições de 50 sementes para cada tratamento. As sementes foram dispostas sobre papel mata borrão, umedecidos com solução de nitrato de potássio (KNO_3) a 0,2% em quantidade equivalente a 2,5 vezes a massa do substrato seco, acondicionados em caixas plásticas

transparentes (11 x 11 x 3,5cm). Em seguida foram colocados em germinadores do tipo B.O.D, na temperatura constante de 25°C. Contagens de plântulas normais para posterior expressão dos resultados em porcentagem foram realizadas ao quarto dia (*Primeira contagem* do teste de germinação) e sétimo dia após a instalação do teste contabilizando inclusive as *plântulas anormais* conforme Brasil (2009). Juntamente com o teste de germinação foram computadas diariamente as sementes germinadas para cálculo do *Índice de Velocidade de Germinação* (IVG), com emprego da fórmula proposta por Maguire (1962).

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado. Foi verificada a homogeneidade dos dados (Teste de Shapiro-Wilk), para procedera análise de variância sendo as médias foram comparadas pelo teste t a 5% de significância.

3 - Resultados e Discussão

Na tabela 1 estão dispostos os valores médios porcentuais do teor de água das sementes antes e após as secagens e o tempo de duração, em horas para reduzi-los de 20,0 + 1,0 para 8,0 + 2,0 (% b.u.).

Tabela 1. Valores médios dos teores de água inicial e final (% b.u.) e do tempo de secagem (h) em sementes de crambe em diferentes condições de secagem.

Tratamentos	Teor de água (% b.u.)		TS (h)
	Inicial	Final	
Secagem com ar aquecido	21,2	9,49	7,4
Secagem com ar natural	21,0	6,12	88
Secagem natural em terreiro	21,4	6,01	74
Secagem a sombra	21,3	6,85	92
Secagem em campo	21,5	7,43	90

Os valores médios da temperatura do ar no duto de entrada, a umidade relativa e o fluxo de ar de secagem registrados durante as secagens artificial com ar aquecido e com ar natural são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores médios das temperaturas do ar de secagem e da massa de sementes, da umidade relativa (UR) e do fluxo de ar durante secagens de sementes de crambe com ar aquecido e com ar natural.

Tratamentos	Temperatura (°C)		UR (%)	Fluxo de ar ($m^3/min.m^2$)
	Ar de secagem	Massa de grãos		
Secagem com ar aquecido	55,6	47,42	10,11	17,6
Secagem com ar natural	27,0	24,05	50,2	15,55

Na tabela 3 são apresentados os resultados médios verificados no teste de germinação e velocidade do processo. A secagem natural das sementes no campo foi desvantajosa à germinação e a velocidade de germinação de sementes de crambe que se relaciona ao vigor delas conforme os testes de primeira contagem de germinação e IVG.

Tabela 3. Valores médios porcentuais de germinação (G), de primeira contagem de germinação (PC), de plântulas anormais (A) e índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de crambe submetidas a diferentes condições de secagem.

Tratamentos	G (%)	PC (%)	A (%)	IVG
Secagem com ar aquecido	80a	72 a	7 a	12,84 a
Secagem com ar natural	73b	53c	13 b	11,05c
Secagem natural em terreiro	78ab	53c	16 c	11,91b
Secagem a sombra	84 a	64b	11 b	12,57ab
Secagem em campo	65c	19d	7 a	7,83d
DMS	6,06	4,57	2,75	0,79
CV(%)	5,29	5,81	16,6	4,67

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste t.

4 – Conclusões

O método de secagem natural à sombra de sementes de crambe é um método passível de utilização para obter melhor qualidade fisiológica, apesar do elevado tempo do processo.

5 – Agradecimentos

À UNESP-FCA, em especial ao Laboratório de Análise de Sementes do Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura e da Reforma Agrária. Regras para análise de sementes. Brasília, DF: SNDA/DNDV/CLAV, 2009. 398 p

CARDOSO, R.B. et al. Potencial fisiológico de sementes de crambe em função de embalagens e armazenamento. Pesquisa Agropecuária Tropical. v.42, n.3, p. 272-278.

CARVALHO, N. M.; NAKAGAWA, J. Sementes: ciência, tecnologia e produção. 5. ed. Campinas: Fundação Cargill, 2012.

CAVARIANI, C. Efeitos da secagem estacionária com distribuição radial do fluxo de ar. 1996. 85 p. Tese (Doutorado) – Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. Crop Science, Madison, v. 2, n. 1, jan./feb. 1962. 176-177p

ROSA, S. D. V. F.; VON PINHO, E.V.R.; VIEIRA, E.S.N.; VEIGA, R.D.; VEIGA, A.D. Enzimas removedoras de radicais livres e proteínas LEA associadas à tolerância de sementes de milho à alta temperatura de secagem. Revista Brasileira de Sementes, vol. 27, nº 2 p. 91-101, 2005.

Métodos de secagem na qualidade do óleo de crambe (*Crambe abyssinica* Hostch)

Angélica Gomes da Rocha (UFPI-CPCE, angelicaagrorocha@hotmail.com), Magnun Antonio Penariol da Silva (UFRA, penariol@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI-CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br), Rovenia Pinto Garcia (UFPI-CPCE, roveniagarcia7@outlook.com), José Bonifácio Alves Guimarães Júnior (UFPI-CPCE, bonifacio.junior08@gmail.com), Joana Ribeiro dos Santos (UFPI-CPCE, darcj234@gmail.com).

Palavras Chave: *Secagem natural, secagem artificial, teor de óleo.*

1 - Introdução

O crambe (*Crambe abyssinica* Hostch) é uma espécie vegetal de ciclo anual, com tolerância a seca e ao frio, sendo cultivada no período de inverno nas condições climáticas do Brasil. O grande interesse pela espécie é decorrente das elevadas concentrações de óleo e proteína dos grãos (SOUZA et at. 2009; MASETTO et al. 2011).

Apesar do destaque alcançado pela cultura nos últimos anos, são escassas as informações disponíveis na literatura referentes a produção de grãos com elevada qualidade de óleo. No processo de produção cuidados devem ser tomados em todas as fases, particularmente as de colheita, de processamento e de armazenamento, para que a qualidade desejada dos grãos seja alcançada.

Os métodos de secagem são empregados conforme as características da espécie, quantidade de grãos e as condições meteorológicas que prevalecem após a colheita (FRANK et al. 2008), e podem ser quanto ao uso de equipamentos naturais e artificiais. A secagem natural consiste da utilização do ar, sem modificações de suas características, e do sol para redução do teor de água das sementes no campo, em terreiro ou em galpões (GARCIAet al. 2004), podendo ser realizada conforme a espécie, com sementes destacadas ou ligadas a planta mãe e mesmo no interior de frutos. O método caracterizado como artificial corresponde a execução do processo com o auxílio de alternativas mecânicas, elétricas ou eletrônicas e o ar, que atravessa a massa de sementes, é forçado (CAVARIANI, 1996).

Considerando a importância da secagem, o objetivo da pesquisa foi avaliar o efeito de diferentes métodos de secagem na qualidade fisiológica de sementes de crambe.

2 - Material e Métodos

As sementes da cultivar FMS Brilhante desenvolvida pela Fundação MS, foram produzidas no ano agrícola de 2012, no inverno, em área da Fazenda Experimental Lageado, da Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus de Botucatu/SP (FCA – UNESP). As adubações foram realizadas de acordo com Oliva et al. (2012) mediante análise de solo. A semeadura ocorreu em maio e a colheita em agosto de 2012. As avaliações foram realizadas no Laboratório de Processamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Rural da FCA – UNESP.

O teor de água das sementes foi monitorado antes, durante e após a secagem empregando-se o método de estufa a 105±3ºC (BRASIL, 2009) para determiná-lo, utilizando-se três repetições, com expressão dos resultados em porcentagem em base úmida. As operações de secagem foram encerradas quando 8,0 + 2,0% de água foi atingido pelas sementes. Os seguintes métodos de secagem foram utilizados:

Secagem artificial estacionária com ar aquecido: foi realizada em um secador desenvolvido na Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, destinado à pesquisa que consiste de colunas de PVC de 0,8 m de altura e 0,15 m de diâmetro, com uma tela metálica no fundo. A altura da massa de sementes foi de 0,60 metros e o ar de secagem foi insuflado no sistema por açãode um ventilador acionado por motor elétrico. O aquecimento do ar foi promovido por uma resistência elétrica até a temperatura máxima de 60°C na massa de sementes, monitorada por termômetros digitais localizados a 0,10 m e 0,25 m da base da coluna de secagem. A velocidade média do ar de secagem foi medida na saída das colunas com um anemômetro de hélice e utilizada para cálculo do fluxo de ar médio de secagem.

Secagem artificial estacionária com ar natural: foi realizada em um secador desenvolvido na Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, destinado à pesquisa que consiste de colunas de PVC de 1,5 m de altura e 0,15 m de diâmetro, com uma tela metálica no fundo. A altura da massa de sementes em cada coluna foi de 1,25 metros. Durante o processo de secagem foram monitoradas a temperatura do ar de secagem com termômetro digital localizado no duto de entrada do ar no secador, e a temperatura da massa de sementes por termômetros digitais localizados nas colunas a 0,35 m e 0,75 m da base.

Secagem natural das sementes ao sol em terreiro: as sementes foram espalhados sobre sombrite, numa camada de 5 centímetros de espessura. Houve revolvimento da camada de sementes várias vezes durante o dia, para melhor exposição ao sol e, no final do dia foram amontoadas e cobertas com lona plástica.

Secagem natural das sementes à sombra: as sementes foram espalhadas em camadas com espessura correspondente a apenas uma semente sobre sombrite e mantidos em galpão com ventilação natural.

Secagem natural das sementes no campo: os frutos secaram naturalmente na planta até o teor de água próximo de 8,0 +2,0 %.

Para avaliação da qualidade do sementes foram realizados o *teste de condutividade elétrica* foi realizado conforme Vieira e Krzyzanowski (1999), utilizando-se quatro repetições de 50 sementes com massa conhecida em balança de precisão de 0,001g, dispostas para embeber em recipientes plásticos com 75 mL de água destilada e deionizada, estes foram acondicionados em BOD a 25°C durante 24 horas. Em seguida procedeu-se a leitura da condutividade elétrica da solução empregando-se condutivímetro Digimed DM-31 e calculados os valores

médios por grama de sementes colocadas para embeber com expressão dos resultados em µS.cm-1.g-1. O *teor de óleo* foi realizado pelo método químico, de extração por solvente (SOXHLET). O *índice de ácidos graxos* foi realizado conforme recomendação de AACC (1995) e determinado pela equação: AG = volume de KOH / peso da amostra seca.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado. Foi verificada a homogeneidade dos dados (Teste de Shapiro-Wilk), para proceder a análise de variância sendo as médias foram comparadas pelo teste t a 5% de significância.

3 - Resultados e Discussão

Na tabela 1 estão dispostos os valores médios porcentuais do teor de água das sementes antes e após as secagens e o tempo de duração, em horas para reduzi-los de 20,0 + 1,0 para 8,0 + 2,0 (% b.u.). Como esperado, o menor tempo demandado para redução do teor de água das sementes de crambe (7,4 horas) foi observado quando empregado a secagem artificial com ar aquecido.

Tabela 1. Valores médios dos teores de água inicial e final (% b.u.) e do tempo de secagem (h) em sementes de crambe em diferentes condições de secagem.

Tratamentos	Teor de água (% b.u.)		TS (h)
	Inicial	Final	
Secagem com ar aquecido	21,2	9,49	7,4
Secagem com ar natural	21,0	6,12	88
Secagem natural em terreiro	21,4	6,01	74
Secagem a sombra	21,3	6,85	92
Secagem em campo	21,5	7,43	90

Conforme a Tabela 2, foi constatada menor condutividade elétrica da solução de embebição quando as sementes foram secas naturalmente no campo. Não foram constatadas diferenças significativas de condutividade elétrica do lixiviado de sementes de crambe submetidas aos demais métodos de secagem.

Tabela 2. Valores médios de condutividade elétrica (CE), acidez graxa (AG) e teor de óleo (TO) em sementes de crambe submetidas a diferentes condições de secagem.

Tratamentos	C.E. ($\mu S\ cm^{-1}g^{-1}$)	AG (ml KOH 0,1N $100g^{-1}$ MS)	TO (%)
Secagem com ar aquecido	479,5 b	6,735 a	22,12c
Secagem com ar natural	482,8 b	8,115b	28,92a
Secagem natural em terreiro	476,7 b	9,112 b	24,43cb
Secagem a sombra	473,7 b	8,930 b	26,39 b
Secagem em campo	387,9 a	9,100 b	29,68a
DMS	50,30	1,38	3,26
CV(%)	5,00	17,86	6,13

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste t

A formação de ácidos graxos livres nas sementes é resultante da hidrólise das gorduras, e o teste de acidez graxa possibilita detectar o processo deteriorativo, ainda nos estágios iniciais (BIAGGIONI; BARROS 2006). Os resultados do índice de acidez graxa (Tabela 4) evidenciam a superioridade da secagem artificial com ar aquecido em relação aos demais métodos avaliados quanto a produção de sementes de crambe de melhor qualidade.

Teor de óleo superior foi obtido das sementes da secagem na planta e com ar natural (Tabela 4), enquanto que o menor foi na secagem artificial com ar aquecido. Resultados semelhantes no teor de óleo foi observado por Furquin et. al. (2010), que verificaram uma diminuição do rendimento de óleo com o aumento da temperatura de secagem.

4 – Conclusões

A secagem artificial estacionária com ar aquecido é o método mais indicado para redução do teor de água de sementes de crambe, porém com redução no teor de óleo.

5 – Agradecimentos

À UNESP-FCA, em especial ao Laboratório de Processamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Rural.

6 - Bibliografia

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Approvedmethodsofthe AACC. 8.ed. Saint Paul : AACC, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura e da Reforma Agrária. Regras para análise de
sementes. Brasília, DF: SNDA/DNDV/CLAV, 2009. 398 p.

CAVARIANI, C. Efeitos da secagem estacionária com distribuição radial do fluxo de ar. 1996. 85 p. Tese (Doutorado) – Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

GARCIA, D.C.; BARROS, A.C.S.A.; PESKE, S.T.; MENEZES, N.L.; A secagem de sementes. Ciência Rural, v.34, n.2, 2004.

MASETTO, T.L.; QUADROS, J.B.; RIBEIRO, D.M.; REZENDE, R.K.S.; SCALON, S.P.Q. Potencial hídrico do substrato e teor de água das sementes na germinação do crambe.Revista Brasileira de Sementes, vol. 33, nº 3 p. 511 - 519, 2011

SOUZA, A.V.D.; FÁVARO, S.P.; ÍTAVO, L.C.V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhao-manso, nabo-forrageiro e crambe.Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.44, n.10, p.1328-1335. 2009.

VIEIRA, R. D.; KRZYZANOWSKI, F. C. Teste decondutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F. C.;VIEIRA, R. D.; FRANÇA NETO, J. B. (Ed.). Vigor desementes: conceitos e testes. Londrina: Abrates, 1999.p. 1-26.

Matérias-primas para a produção de biodiesel no Rio Grande do Sul: uma revisão

Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, Marlon.valentini@hotmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaleti@gmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, biocombustível, oleaginosas, gordura animal.*

1 - Introdução

De acordo com Arnold et. Al. (2019), embora podendo notar-se um aumento constante na utilização de energias alternativas no transporte e outros setores, os combustíveis líquidos ainda são altamente dependentes da energia fóssil. Dessa forma, necessita-se de maior inserção dos biocombustíveis, estes que podem ser definidos como substâncias oriundas de biomassa renovável (como, por exemplo, o biodiesel) com capacidade de substituir parcial ou integralmente, compostos de origem fóssil em motores ou em outros tipos de geração de energia (Arnold et. al, 2019).

No Brasil, a disponibilidade territorial e as condições climáticas favoráveis propiciam o cultivo das matérias-primas necessárias à produção dos biocombustíveis, o que tem incentivado investimentos em políticas públicas no âmbito social para o aproveitamento das potencialidades regionais, focando em geração de renda, empregos e desenvolvimento (ANP, 2019a).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do Governo Federal, criado em 2004, que tem como objetivo a implementação (técnica e econômica) de forma sustentável, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, através da geração de emprego e renda (MAPA, 2019).

Nesse cenário, instituiu-se o Programa Gaúcho de Biodiesel (PROBIODIESEL/RS), visto que a produção e comercialização do biodiesel se configuram em uma oportunidade de desenvolvimento econômico para Estado do Rio Grande do Sul (Frozza e Tatsch, 2014).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019b), no Brasil, a produção em 2018 de biodiesel (B100) foi de 5.350.036 m^3, onde o Estado do Rio Grande do Sul caracterizou-se como maior produtor nacional, tendo alcançado uma produção de 1.479.467 m^3, o que representou cerca de 27,65%, da produção nacional.

Dentre as matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, a soja continua sendo a principal, visto que em 2018 obteve o equivalente a 69,82% da produção nacional, seguida pela gordura animal (16,22%), outros materiais graxos (13,03%) e óleo de algodão (0,93%) (ANP, 2019b).

O desenvolvimento da indústria do biodiesel no Rio Grande do Sul pode ser considerado estratégico por tratar-se de um dos Estados que mais produzem e exportam soja (principal matéria-prima para a produção de biodiesel no país), onde a industrialização do produto representa uma oportunidade para agregar valor, gerar emprego e renda localmente (Feix, 2012).

Visto o potencial do Rio Grande do Sul na produção de biodiesel, o objetivo desse trabalho foi trazer uma revisão sobre as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Estado.

2 - Metodologia

Esta pesquisa consiste numa abordagem exploratória, a qual fundamenta as bases lógicas de investigação a partir de uma revisão bibliográfica e coleta de dados a respeito da agroenergia, proporcionando maior familiaridade com a questão ambiental. Com base na fundamentação teórica, foram descritas as potencialidades das diferentes matérias-primas do biodiesel.

A coleta de dados secundários foi feita através da literatura que trata de agricultura familiar e diferentes sistemas produtivos das culturas para produção de biodiesel, os quais contribuíram para a sustentação do referencial teórico.

3 - Resultados e Discussão

Na produção de biodiesel, os óleos e gorduras reagem com o álcool, formando ésteres de ácidos graxos que constituem o biocombustível e este, quando comparado ao diesel proveniente do petróleo, apresenta menor emissão de dióxido de carbono, contribuindo, desta forma, na amenização de problemas ambientais (MMA, 2019).

Segundo a ANP (2019b), para a produção de biodiesel (B100) a matéria-prima mais utilizada em todo o território nacional continua sendo a soja, a qual alcançou uma produção de 3.703.066 m^3 no ano de 2018, cerca de 17,03% superior ao ano anterior.

Observa-se, na Figura 1, a distribuição nacional do uso de diferentes matérias-primas para a produção de biodiesel (B100) entre 2009 e 2018, onde na classificação "gordura animal" incluem-se gordura bovina, de frango e porco, bem como na classificação "outros" incluem-se óleo de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, fritura usado e outros materiais graxos:



Figura 1. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) entre 2009 e 2018. Fonte: Adaptado da ANP (2019).

Nota-se que a produção de biodiesel (B100) vêm aumentando ao longo dos anos, bem como o uso da principal matéria-prima, a soja.

Segundo o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (2017), no Brasil, com base na Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (2016 - 2022), em relação ao desenvolvimento tecnológico do biodiesel faz-se imprescindível o investimento na diversificação de matérias-primas e em novas rotas tecnológicas que aumentem a competitividade e reduzam os custos de produção.

O Rio Grande do Sul é um dos Estados brasileiros em que a agroenergia está sendo mais pesquisada, devido ao fato de ser um dos líderes nacionais na produção de biodiesel (B100), tendo como matérias-primas de destaque o óleo de soja e o sebo bovino (EMBRAPA, 2019).

Segundo Serrão e Ocácia (2007), a produção de soja do Estado possibilitaria atender além da quantidade prevista pela legislação para a percentagem de óleo diesel que deve ser substituído pelo óleo vegetal transesterificado.

De acordo com a Embrapa Clima Temperado (2019), outras culturas estão sendo estudadas, como o caso da canola, para a qual a Embrapa Trigo (Passo Fundo/RS) coordena extensa rede de pesquisa no Rio Grande do Sul, bem como na Embrapa Clima Temperado (Pelotas/RS), onde realizam-se pesquisas com matérias-primas e sistemas de produção de culturas oleaginosas para produção de biodiesel (soja, pinhão-manso, mamona, tungue, crambe).

Estes resultados indicam que, majoritariamente, utiliza-se a soja como principal fonte para produção de biodiesel não somente no Estado do Rio Grande do Sul, mas em todo o território nacional. Pesquisas devem ser realizadas, portanto, para que se possa diversificar as fontes, propiciando mais segurança ao setor energético.

4 – Conclusões

Com essa revisão, foi possível perceber a importância do Estado do Rio Grande do Sul na produção de biodiesel (B100), bem como pôde-se caracterizar os principais tipos de matérias-primas utilizadas.

Verificou-se, porém, que o material disponível a respeito da produção de biodiesel no Estado do Rio Grande do Sul ainda é incipiente, encontrando-se sua maior referência de informações em sites especializados, de instituições públicas (ministérios) e de pesquisa (Embrapa). Notou-se a representatividade deste biocombustível no setor energético brasileiro, o qual acarreta em benefícios sociais, econômicos, bem como na diminuição dos impactos ambientais causados pela atual conjuntura energética.

5 – Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Federal de Pelotas.

6 - Bibliografia

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANPa). **Produção e fornecimento de biocombustíveis**. 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>. Acesso em: 30 ago. 2019.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANPb). **Anuário Estatístico 2019**. 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>. Acesso em: 30 ago. 2019.

ARNOLD, M.; TAINTER, J. A.; STRUMSKY, D. Productivity of innovation in biofuel technologies. **Energy Policy**, v.124, p.54-62, 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **O que é o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)?**. 2019. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-%C3%A9-o-programa-nacional-de-produ%C3%A7%C3%A3o-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso em: 30 ago. 2019.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC). **Estratégia nacional de ciência, tecnologia e inovação 2016 - 2022**. 2017. Disponível Em: <http://www.mctic.gov.br/mctic/export/sites/institucional/publicaca/ciencia/ENCTI/MCTIC_ENCTI_2016-2022_210x240mm_14.03.2017.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Diagnóstico da produção do biodiesel no Brasil. 2006. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_4.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2019.

Embrapa Clima Temperado. **Agroenergia ganha importância no Rio Grande do Sul**. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1485718/agroenergia-ganha-importancia-no-rio-grande-do-sul>. Acesso em: 30 ago. 2019.

FEIX, R. D. A indústria do biodiesel no Rio Grande do Sul: desafios e oportunidades. **Indicadores Econômicos FEE**, v. 39, n. 4, p. 145-158, 2012.

FROZZA, M. S.; TATSCH, A. L. Sistema setorial do biodiesel no Rio Grande do Sul: caracterização e oportunidades para a consolidação de um sistema inovativo em agroenergia. **Ciência Rural**, v.44, n.12, p.2286-2292, 2014.

SERRÃO, A. A.; OCÁCIA, G. C. Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul. **Revista Educação, Ciência e Tecnologia**, p.35-41, 2007.

Biodiesel de óleo vegetal de farelo de arroz: Uma Revisão

Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com).

Palavras Chave: *Biodiesel, Biocombustível, Óleo de arroz.*

1 - Introdução

Os biocombustíveis se tornaram uma eficiente opção de energia devido o decrescimento do uso do combustível fóssil na matriz energética mundial. O biodiesel empregado no transporte de carregamentos possui benefícios sobre o diesel, por ser de origem renovável, dispor de menor periculosidade na manipulação, estocagem e deslocamento, além da opção do seu uso na forma pura e de misturas. Além da diversidade de matérias-primas, e a aplicação de seus óleos provenientes de cereais. (EVANGELISTA, 2011).

A produção global de arroz é estimada em torno de 674 milhões de toneladas/ano (FAO, 2010b). O Brasil encontra-se na oitava posição mundial representando mais de 2% da produção mundial. A região sul em particular o estado do Rio Grande do Sul (RS) se sobressai com 60% da produtividade (WALTER ET AL., 2009). O óleo de farelo de arroz ou óleo de arroz é adquirido do subproduto da indústria arrozeira. Logo após o procedimento de extração o farelo possui cerca de 15 a 23% de óleo (SILVA, 2008).

O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica do biodiesel de óleo vegetal proveniente do farelo de arroz. Bem como analisar seus processos de obtenção, suas características como: viscosidade, índice de acidez, saponificação e seu rendimento.

2 - Material e Métodos

Entre os trabalhos levantados o meio de obtenção e a caracterização do óleo de arroz foi baseada em metodologias clássicas em oleoquímica e métodos instrumentais. A partir da metodologia proposta por Moreto e Fett (1998) foram estipulados índice de acidez, saponificação, iodo em escala piloto.

Dois processos com proporção mássica de mistura foram feitos (Oliveira, 2012). Processo A, óleo de mamona:óleo de arroz 20:80, e Processo B, óleo de mamona:óleo de arroz 33:67 (Oliveira, 2012).

Em outra literatura a mistura utilizada foi de álcool:óleo:catalisador com a razão 480:100:5

A determinação do índice de acidez das misturas de Processo A e B foram determinadas pesando-se 2 gramas de óleo em um recipiente erlenmeyer, acrescentado 25 ml de solução neutra de éter/etanol (2:1), conseguinte de agitação e titulado com solução de hidróxido de sódio 0,1 N.

Enquanto que a mensuração do índice de acidez da mistura 480:100:5 foi determinada por meio do método Cd 3a-63 da AOCS (SILVA, 2005; AOCS, 1995) mediante a equação 1

$$IA = \frac{56{,}1\ x\ M\ x\ V}{m\ \text{óleo (g)}}$$

Equação 1. Equação do índice e acidez

M é a molaridade da solução de hidróxido de sódio e V é o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação.

O índice de saponificação foi estipulado com 2 gramas do óleo em balão de fundo redondo, adicionados 20 ml de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/v e posto em sistema condensador de refluxo. Após resfriamento foi titulado com ácido clorídrico 0,5 N.

O processo desde a produção do óleo até a aquisição do biodiesel dispões de várias várias etapas (Imagem 1).

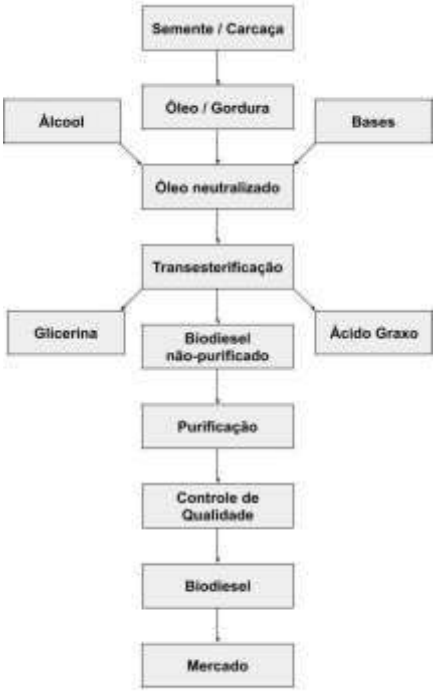


Figura 1. Fluxograma de produção de biodiesel

3 - Resultados e Discussão

O índice de acidez foi mensurado em 0,5 mgKOH/g, esta medida encontra-se abaixo do valor consentido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária de acordo com a

resolução n° 3482 de 23 de Setembro de 1999. A acidez é uma propriedade de grande relevância no farelo do arroz, pois o extenso período de condicionamento induz com que a enzima lipase eleve a acidez, e inibir esta ação é uma das adversidades detectadas na industrialização do óleo de farelo de arroz, o que influencia quantitativamente na extração do óleo.

A faixa de valores indicada pela ANVISA para índice de saponificação é de 181 a 189 mgKOH/g, o valor encontrado foi de 194,5 mgKOH/g. No entanto, visto que o óleo não possui fins alimentares o valor de saponificação não aflige o propósito da pesquisa.

4 – Conclusões

O Processo A (20:80) atingiu maior rendimento de 94,04%, enquanto que o Processo B (33:67) possuiu menor rendimento de 80,36%. Os dois procedimentos mostraram-se proveitosos, sendo preciso somente alterações no ciclo de purificação e/ou na reação de transesterificação.

O índice de acidez da razão 480:100:5 álcool:óleo:catalisador apontou-se viável e elaborou rendimentos aceitáveis com o valor de 0,87 mgKOH/g.

Os parâmetros levantados do biocombustível originado do farelo do arroz indica que suas propriedades em comparação ao diesel originado de combustíveis fósseis é substituível com o mesmo potencial. A utilização dos subprodutos na fabricação de biodiesel é uma possibilidade para diminuição orçamentária deste combustível e torná-lo apto a competir economicamente com o combustível diesel.

5 – Agradecimentos

Aos autores gostaria de agradecer, Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias - Ceng, Laboratório de Engenharia Ambiental e Energia. Programa de Pós graduação em Ciências Ambientais - PPGCAmb.

6 - Bibliografia

EVANGELISTA, J. P. C. Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de farelo de arroz utilizando ki/Al2O3. 2011. 135f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

FAO, FAOSTAT. Top production - Rice, paddy - 2008. Disponível em: http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx

FAO. World rice market at a glande. Disponível em: http://www.fao.org/docrep/011/ai474e/ai474e05.htm#34

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda. 1998. 150p.

OLIVEIRA, P. M. Produção de biodiesel de blendas dos óleos de mamona e arroz em escala piloto. 2012. 112f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

SILVA, C. L. M.; Dissertação de Mestrado: Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Departamento de Química Inorgânica. Campinas, Brasil, 2005.

SILVA, T. O. M. Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados. 2008. 93F. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Avaliação da produção do *Crambe abyssinica Hochst* em diferentes dosagens de adubação orgânica

Alice Bartels Fernandes (UFLA, alicebartels@oleo.ufla.br), Marcela Santos Moreira (UFLA, marcela.moreira96@gmail.com), Gabriela Azevedo Sant'ana Francisco (UFLA, gabrielasantanafrancisco@hotmail.com), Rafael Peron Castro (G-Óleo/UFLA, peron@oleo.ufla.br), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pcn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *plantas oleaginosas, biodiesel, composto orgânico.*

1 - Introdução

O crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) é uma cultura oleaginosa, pertencente à família das Crucíferas, originária da região do Mediterrâneo, que se demonstra adaptável ao Brasil. A oleaginosa se apresenta como uma cultura de inverno, fazendo-se interessante uma vez que é mais uma alternativa para o plantio da safrinha.

Dentre suas vantagens, pode-se citar o baixo custo de produção, elevada resistência à seca, ciclo curto, fácil mecanização e elevada produção, desde que os solos estejam férteis e bem drenados. Além disso, o crambe apresenta diversas aplicações, dentre elas a produção alimento, biomassa para cobertura de solo e matéria prima na produção de óleos e Biodiesel.

A produção do combustível renovável a partir do crambe é interessante, pois suas sementes possuem alto teor de óleo, entre 38-40%, estabilidade à oxidação na produção, não solidifica facilmente e melhora a qualidade do biodiesel. Nesse sentido, a cultura do crambe, antes basicamente utilizada na produção de forragem, apresenta-se em expansão de cultivo, porém ainda carece de estudos, novos materiais genéticos, produtos específicos e otimização do sistema de produção.

O objetivo deste trabalho foi quantificar a produção de grãos, teor de óleo, número de folhas, altura de planta, diâmetro de caule, número de nós e número de ramos secundários da cultura do crambe, utilizando-se diferentes dosagens de composto orgânico.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi realizado na Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, em casa de vegetação, do Laboratório de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel (G-Óleo), situada no Município de Lavras, Estado de Minas Gerais, Brasil.

O experimento foi conduzido no período de junho a setembro/2018, (período caracterizado pela janela de plantio), em regime de casa de vegetação, sob irrigação, em solo classificado como Latossolo Vermelho Distroférrico típico (EMBRAPA, 1999) de textura argilosa, fase cerrado.

O solo utilizado no experimento foi misturado com areia na proporção de três partes de solo para uma de areia e colocados em vasos com capacidade volumétrica de oito litros.

A adubação foi dividida em quatro níveis:

1. Testemunha (sem adubação);
2. 5g composto orgânico por vaso;
3. 5g composto orgânico por vaso;
4. 125g composto orgânico por vaso.

O composto foi obtido com a utilização de vísceras de frango (fontes de nitrogênio), casca de mamona e palha de feijão (fontes de carbono).

No experimento foram avaliadas as seguintes características: número de folhas, altura da planta, diâmetro do caule, número de nós, número de ramos secundários, número de grãos por planta e teor de óleo, ao final do ciclo da cultura.

As avaliações foram feitas durante todo o ciclo da cultura: 30, 37, 44, 51, 58, 65, 72, 79, 86 e 93 após a semeadura, sendo a última avaliação no dia anterior à colheita dos grãos.

O material genético utilizado foi a semente de crambe da cultivar FMS Brilhante cedidas pela empresa Fundação MS®.

O Delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições, sendo cada parcela constituída por uma planta por vaso. As análises estatísticas foram feitas utilizando o software SISVAR®.

3 - Resultados e Discussão

Foi realizada uma análise de variância para as variáveis em questão.

Tabela 1. Resumo da análise de variância para número de folhas (NF), altura de planta (AP), diâmetro de caule (DC), número de nós (NN), número de ramos secundários (NRS), número de grãos por planta (NG) e teor de óleo (TO), em função dos níveis de adubação com composto orgânico.

DOSES (g/vaso)	NF*	AP (cm)	DC (cm)*	NN*	NRS*	NG*	TO
0	4,0	58,50	4,13	7,6	13,50	210,0	17,5
5	4,3	57,01	4,64	7,9	14,60	263,4	16,6
25	5,4	55,56	4,94	9,2	22,00	380,2	16,0
125	5,5	55,93	4,65	9,6	34,10	587,8	15,7

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F

Nota-se pela análise de variância, que as variáveis altura de planta e teor de óleo, em função das doses de composto orgânico, não apresentaram diferença

significativa. Já as demais variáveis apresentaram diferença significativa em relação às doses de composto.

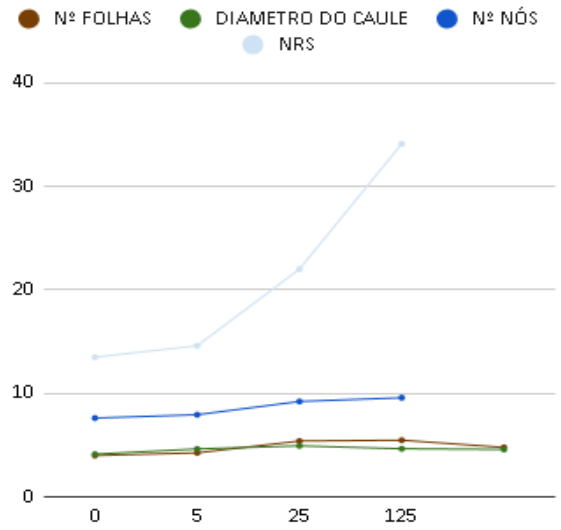


Figura 1. Representação gráfica do número de folhas, diâmetro do caule (cm), número de nós e NRS (número de ramos secundários) em função dos níveis de adubação com composto orgânico (g/vaso).

Nota-se pela figura 1 que a maior dose de composto, 125g/vaso, originou o número de folhas e número de nós mais elevado. Santos et al. (2001), estudando o crescimento e a produtividade do alface notou que doses crescentes de composto orgânico elevaram a produtividade da cultura. As maiores produções obtidas com as doses crescentes de composto orgânico podem ser atribuídas à melhoria das características químicas e físico-químicas do solo, resultados estes que condizem com o presente trabalho, no qual o composto também influenciou de maneira positiva no desenvolvimento do crambe. Entretanto, o diâmetro do caule, apesar de apresentar um crescimento diretamente proporcional ao aumento das doses de composto, apresentou uma redução na maior dose (125g/vaso).

Para analisar a produtividade, foram realizadas análises de regressão para quantificar os resultados referentes ao número de grãos de crambe por planta.

.

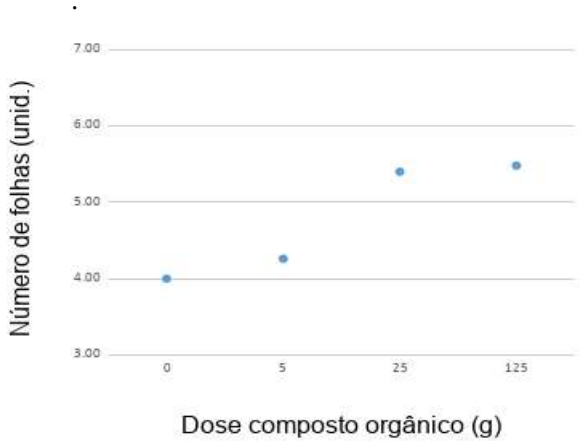


Figura 2. Regressão para NG (número de grãos/planta) em função dos níveis de adubação com composto orgânico.

Nota-se pela figura 2 que a produção, número de grãos por planta, se comportou de maneira quadrática crescente em relação aos níveis de composto, sendo que a maior dose de composto, 125g/vaso, produziu 587 grãos/planta, superior às demais doses.

Frediani (2012), trabalhando com a cultura do crambe, conclui que as doses de composto orgânico influenciam apenas na altura de plantas, resultado este que difere do presente trabalho, pois os níveis de adubação foram benéficos para as outras variáveis analisadas, gerando assim maior produtividade por planta.

4 – Conclusões

Com base no trabalho desenvolvido, observa-se que as variáveis altura e teor de óleo não sofreram alterações em função das doses de adubo orgânico. Porém, houve resposta positiva da produtividade do crambe em função das doses de adubo orgânico, devido ao maior número de nós e ramos secundários nas maiores dosagens, que, consequentemente, geraram uma maior produção de grãos por planta.

Como ocorreu uma resposta crescente para o número de grãos em relação à adubação, infere-se que, para a produção de crambe como matéria prima para a síntese de biodiesel, os resultados são satisfatórios.

Além disso, o crambe tem a vantagem de produzir um biodiesel de boa qualidade, que não compete com o consumo humano, pois o óleo é tóxico devido ao alto teor de ácido erúcico.

De acordo com os resultados apresentados, acredita-se que maiores produtividades possam ser alcançadas a doses superiores a 125 g por vaso.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

DE SOLOS, Classificação. Brasília: EMBRAPA produção de informação. **Rio de**, 1999.

SANTOS, J. I.; ROGÉRIO, F.; MIGLIAVACCA, R. A.; et al. Efeito da Adubação Potássica na Cultura do Crambe. Biosci. J., Uberlândia, v. 28, n. 3, p. 346-350. 2012.

SANTOS, Ricardo Henrique Silva et al. Efeito residual da adubação com composto orgânico sobre o crescimento e produção de alface. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 11, p. 1395-1398, 2001.

FREDIANI, Fredy Ricardo; FERNANDES, Flavia Carvalho Silva. Avaliação de adubação orgânica em crambe. **Cultivando o Saber**, v. 5, p. 7-13, 2012.

Avaliação morfológica e do teor de óleo da semente de cártamo (Carthamus tinctoruis L.)

Alice Bartels Fernandes (UFLA, alicebartels@oleo.ufla.br), Marcela Santos Moreira (UFLA, marcela.moreira96@gmail.com), Bruna Ferreira Carlota (UFLA, bruna.carlota@estudante.com), Maria Luíza Vergani Puntel Garcia (UFLA, maria.garcia@estudante.ufla.br), Gabriel Corrêa de Oliveira (UFLA, Gabriel.oliveira@estudante.ufla.br), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pcn@ufla.br).

Palavras Chave: *biodiesel, sustentabilidade, sementes oleaginosas.*

1 - Introdução

O cártamo (Carthamus tinctoruis L.) é uma oleaginosa da família Asteraceae, pouco conhecida e pesquisada no Brasil, porém muito cultivada mundialmente. Trata-se de uma planta anual, de ciclo curto, tolerante à seca, à salinidade e ao frio. O óleo da semente de cártamo possui propriedades medicinais, usado principalmente no controle de peso e colesterol e, ainda, surge com grande potencial para a produção de biodiesel devido à sua composição.

O aumento da participação do biodiesel na matriz energética brasileira vem gerando cada vez mais necessidade de pesquisas relacionadas a esse biocombustível. Além de ser vantajoso ambientalmente, o biodiesel é também de grande importância para o cenário econômico e social do país.

Nesta perspectiva, estudos relacionados às características morfológicas das sementes oleaginosas tem sua importância, já que o uso de sementes de qualidade expressa o potencial genético da cultura, o melhor desenvolvimento da cultura no campo, maior qualidade e rendimento de óleo.

O presente trabalho teve como objetivo realizar a caracterização morfológica e determinar o teor de óleo de sementes de cártamo (Carthamus tinctoruis L.) a fim de constatar sua viabilidade como matéria prima na produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel (G-óleo) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Foram realizadas quatro repetições para todas as análises, exceto as de teor de óleo, em que foram feitas seis repetições.

Para a caracterização biométrica da semente foram escolhidos lotes aleatórios de 50 sementes de cártamo e cada uma teve medida seu comprimento, largura e espessura, com auxílio de um paquímetro digital.

A densidade foi medida através do peso hectolitro das sementes, determinado através do kit peso hectolitro e depois colocado na balança analítica para ter sua massa analisada.

Na análise da massa das sementes foi utilizada uma balança de precisão, na qual foram pesadas 100 unidades.

O teor de umidade foi feito através da pesagem da semente moída antes e depois da secagem, em uma balança de precisão. Sendo que a secagem foi feita em estufa, a 100 graus por 24h, utilizando cadinhos de porcelanas para introduzir a amostra. E, posteriormente, foi realizado o cálculo fazendo a proporção entre as duas massas.

Para a análise do teor de óleo também foi feita a pesagem da amostra antes e depois da extração. Foi usado o método Soxhlet, durante 3 horas, em que foi usado o solvente orgânico hexano, para extrair o óleo da amostra moída e seca. Posteriormente foi recuperado o solvente no roto-evaporador. Em seguida, o óleo foi levado à estufa para retirada do hexano residual.

3 - Resultados e Discussão

Foi realizada a análise da biometria, densidade, peso de 100 unidades, teor de umidade e teor de óleo das sementes.

Tabela 1. Resultados da análise morfológica das sementes de cártamo.

	Comprimento	Largura	Espessura
Média	8,0784	3,6738	3,2176

As análises biométricas das sementes de cártamo apresentaram a média de 8,08 cm; 3,67 cm; 3,22 cm para as variáveis: comprimento, altura e espessura, respectivamente, como demonstrado na tabela 1.

Tabela 2. Resultados da análise da densidade das sementes de cártamo.

Densidade das Sementes		
Repetição	Densidade (g/mL)	Média
1	0,526264	0,5255
2	0,523191	
3	0,525818	
4	0,526858	

Nota-se pela tabela 2 que a média da densidade das sementes foi 0,53 g/ml.

Tabela 3. Resultados da análise do peso de 100 sementes de cártamo.

Peso de 100 sementes		
Repetição	Peso (g)	Média
1	3,9767	3,9077
2	3,9416	
3	3,8483	
4	3,8640	

De acordo com os resultados demonstrados na tabela 3, a média do peso de 100 sementes foi 3,91g.

Tabela 4. Resultados da análise do teor de umidade das sementes de cártamo.

Repetição	Teor de Umidade (% água)	Média
1	5,396298407	5,296107
2	5,312740164	
3	5,1792828	
4	5,289585743	

Nota-se pela análise do teor de umidade, que o teor médio foi 5,30% de água. Que representa a quantidade de água por unidade de massa do grão úmido.

Tabela 5. Resultados da análise do teor de óleo das sementes de cártamo.

Repetição	Teor	Média
1	38,0813	38,5462
2	38,2147	
3	37,3847	
4	38,4034	
5	38,9512	
6	40,2420	

Observa-se que o teor de óleo médio foi de 38,55g.

As análises feitas em laboratório mostram resultados satisfatórios. Um dos maiores problemas que a produção de biodiesel vem enfrentando é a falta de matéria-prima e seu elevado custo. Neste sentido, algumas matérias-primas, não convencionais, são mais adequadas.

4 – Conclusões

Existe baixa variabilidade entre as sementes de acordo com a análise biométrica, de densidade das sementes e peso de 100 sementes. Essa característica é importante uma vez que propicia uma melhor germinação e uniformidade da cultura, facilitando seu manejo e, consequentemente, gerando maior teor e qualidade de óleo.

A determinação do teor de água e óleo das sementes é de fundamental importância para a avaliação de sua qualidade e armazenamento adequado. O teor de umidade encontrado foi baixo, ao contrário do teor de óleo, que foi bastante elevado. Por apresentar alto teor lipídico, o cártamo pode ser uma alternativa viável como matéria prima na produção de biodiesel. Mas vale ressaltar que deverão ser feitas pesquisas que validam a caracterização físico-química do óleo e seu potencial na geração de biocombustível.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

OLIVEIRA, CHRISTIAN VALCIR KNIPHOFF DE- Análise do cártamo como cultura energética. Cascavel, 2016.

BARBOSA, D. M.; NAOE, L. K.; ZUNIGA, A. D. G. Avaliar o teor de lipídios em sementes de soja cultivadas no Estado de Tocantins. In: 14º Jornada de Iniciação Científica da Unitins. Anais. UNITINS, Palmas TO, p.32-37. 2007.

LUCON, JOSÉ GOLDEMBERG OSWALO. Energias renováveis: um futuro sustentável. REVISTA USP, São Paulo, n.72, p. 6-15, 2007.

Selection of cowpea genotypes with elevated potential to grown under water restriction

Bruno Sousa Figueiredo da Fonseca (UFPI/CPCE, brunothegame_@hotmail.com), José Antônio Freitas Penha (UFPI/CPCE, joseafpenha@outlook.com), Davielson Silva Pinho (UFPI/CPCE, Davielson5@gmail.com), Jennyfer, Yara Nunes Batista (UFPI/CPCE, jennyferyaranb@gmail.com), Juliana Joice Pereira Lima (UFPI/CPCE, julianajoicelima@yahoo.com.br), Beatriz Viana de Castro (UFPI/CPCE, Beatrizvianafrp@hotmail.com), Renan Henrique Beserra de Sousa (UFPI/CPCE, Renan.filhodedeusasdd@hotmail.com), Rafael de Souza Miranda (UFPI/CPCE, rsmiranda@ufpi.edu.br).

Palavras Chave: *Vigna unguiculata, drought stress, tolerance to stress*

1 – Introduction

Cowpea (*Vigna unguiculata*) is a leguminous crop widely cultivated in arid and semiarid regions, where the effect of drought stress seriously affects its productivity (Singh & Awika 2010), Nevertheless, cowpea has a potential in other media besides nutrition such as biodiesel production, which is practiced even in the northeastern semi-arid areas in conjunction with the castor bean crop, which is of economic and sustainable importance for the country. Water deficits is the major cause of reductions in crop yield, imposing a low water retention capacity due to low rainfall, unreliable and erratic environments (Ehlers & Hall 1997; Hall et al., 2003). Drought stress is a major constraint on cowpea productivity, since the low water availability is usually accomplished to high temperatures on sandy soils. Although some cowpea genotypes are considered drought-tolerant, their productivity in marginal areas severely decrease under water-limited conditions (Sanginga et al. 2000).

For enhanced performance of crops facing drought stress, like cowpea, water-saving strategies are crucial. Thus, studies focusing on selection of genotypes with elevated tolerance to drought has becoming essential to find plants more resistant to water deficit, in order to produce plants capable to biodiesel production in arid and semiarid regions. In this study, we measured the relative water content (RWC), electrolyte leakage (EL) and biomass production of cowpea genotypes subjected to drought in order to identify and select cowpea plants capable to grown in environments with water restriction.

2 - Material and Methods

The experiment was carried out in a greenhouse using 10 dm³ plastic pots, which were filled with soil collected in different points from experimental area of Federal University of Piauí (UFPI) / Campus Professora Cinobelina Elvas (CPCE), Bom Jesus, Piauí, Brazil (geographic coordinates: 9° 04' south latitude, 44° 21' west longitude, at altitude 277m). The climate classification according to Koppen (1948) characterizes the region as AW, warm and semi-humid. Soil samples employed in experiments were collected in the 0-0.20 m layer, air dried, sieved in 4 mm pores and analyzed for chemical composition.

The experiments were conducted in a completely randomized design (CRD), in a 7 × 3 factorial arrangement, consisting of seven cowpea genotypes (Aracê, Novaera, Pajeú, Pitúba, Tumucumaque, TVU e Xique-xique) and three levels of water availability [75% (control), 60% and 45% of field capacity). The plants were subjected to water stress treatments during 21 days. Then, the dry mass of shoot and roots was measured. The relative water content (RWC) was determined according to Blum and Ebercon (1981). The electrolyte leakage (EL) assays were done incubating leaf or roots (approximately 100 mg) in distilled water at 25ºC for 12 h. Then, initial conductivity (E1) of the bathing medium was measured, and the tubes were boiled for 30 min to release all the electrolytes, cooled to 25ºC, and the conductivity (E2) was measured again. Finally, the EL was calculated as follows: EL = (E1/ E2) × 100. All assays were done using four replications.

3 - Results and discussion

Water stress decreased the dry mass of shoot (DM_S) and root (DM_R) from all studied genotypes, with the most deleterious effects in 30%-treatment plants (**Figures 1, 2**). In general, cowpea plants from Xique-xique and Novaera genotypes displayed the highest values of DM_S and DM_R under water stress, as compared to other cowpea genotypes. By analyzing the data, our study suggest that the Pitiúba and TVU plants were found to be most sensitive to water deficit, displaying main reductions (shoot and root) of 86.3 and 85.8% under moderate stress (60%) and 86.1 and 93.0% under severe stress (45%), as compared to respective controls; whereas xique-xique and novaera genotypes showed main reductions of 65.8 and 65.0% under moderated stress and in 88.1 and 82.0% under severe stress, when compared to the controls.

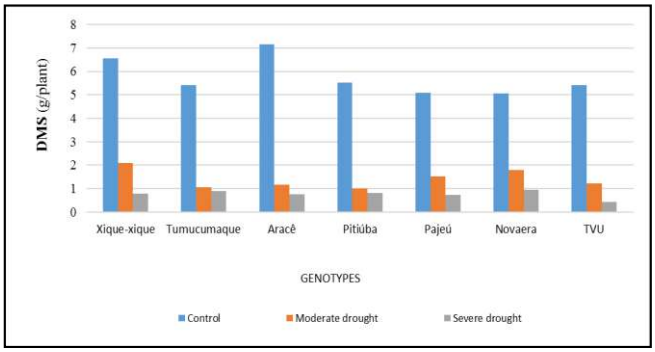


Figure 1. Dry mass of shoot (DM_S) from cowpea genotypes after 21 days of water stress.

Relative water content (RWC) was measured to analyze the ability of each genotype to retain water under the water stress conditions (**Figure 3**). In general, the tolerance to water deficit was closely related to RWC regulation. The

high tolerance of Xique-xique and Novaera genotypes was correlated with elevated RWC under water deficit; whereas sensitive genotypes tend to accumulate less water.

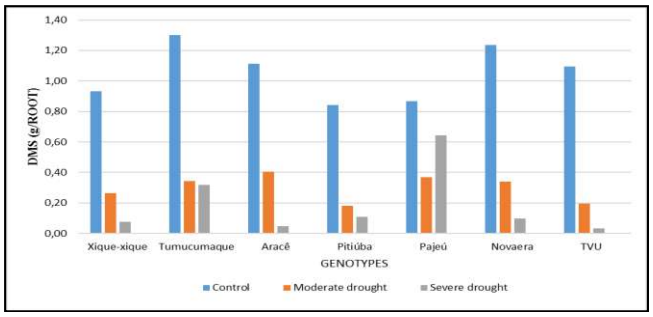


Figure 2. Dry mass of root (DM_R) from cowpea genotypes after 21 days of water stress.

The maintenance of water uptake is an important trait to keep physiological and biochemical functions, constituting a key mechanism of plants in response to limiting cultivation conditions. It is possible that tolerant-cowpea genotypes have displayed efficient mechanisms of osmotic adjustment in order to maintain turgor cell and plant growth (MONTEIRO et al.; 2014).

According to Hall (2001), membranes that present a considerable state of stability have a slower electrolyte leakage (EL). This is a fundamental condition for plant tolerate the adverse effects of water deficit. In this study, plants from Xique-xique and Novaera genotypes showed less damage in membranes, with low values of EL (**Figure 4 e Figure 5**). On the other hand, Pitiúba and TVU plants exhibited increased values of EL, suggesting elevated membrane damage, which was correlated to higher sensibility to drought stress.

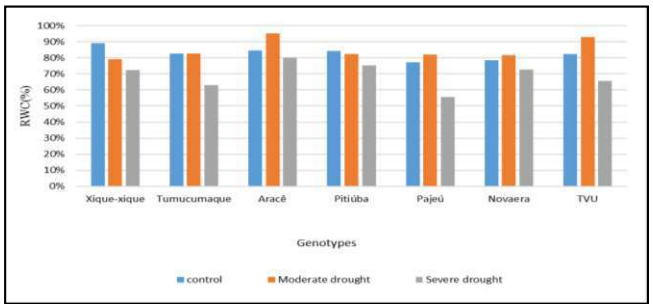


Figure 3. Relative water content (RWC) from cowpea genotypes after 21 days of water stress.

Our findings reveal that the greater drought tolerance of cowpea genotypes is attributed to maintenance of biomass accumulation in shoot and roots, providing important information of drought tolerance and susceptibility. Thus, the combined analysis of biomass data with physiological assays is an important tool for selecting genotypes with greater ability to grow in environmental adverse conditions.

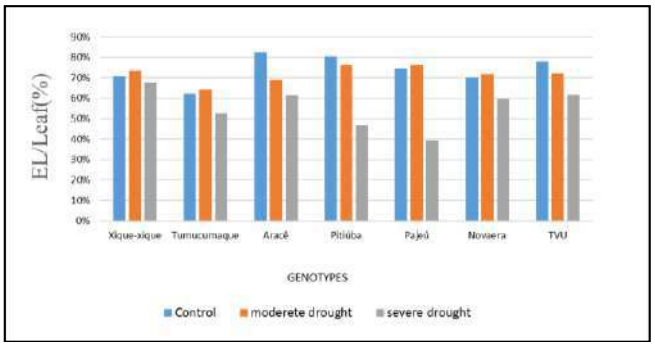


Figure 4. Electrolyte leakage (Leaf) from cowpea genotypes after 21 days of water stress

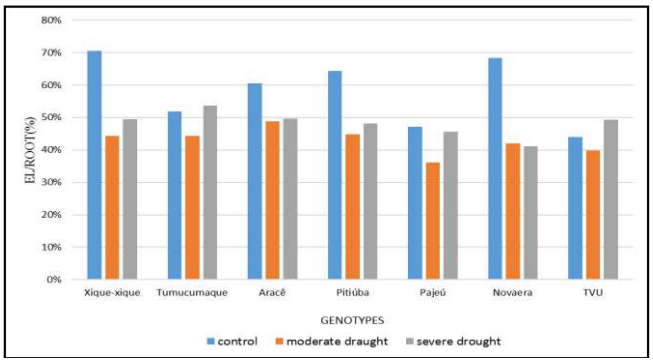


Figure 5. Electrolyte leakage (Root) from cowpea genotypes after 21 days of water stress.

4 – Conclusion

Our data clearly demonstrate that Xique-xique and Novaera genotypes displayed specific responses under water deficit, resulting in elevated drought tolerance. These responses include elevated water retention and low damage in membranes. Plants from Aracê, Pajeú and Tumucumaque genotypes showed inexpressive response and low tolerance to drought; and TVU and Pitiúba genotypes were the most sensitivity to water stress.

5 – Acknowledgments

CNPq, FAPEPI and UFPI.

6 - Bibliography

Blum, A. and Ebercon, A. Cell membrane stability as a measure of drought and heat tolerance in wheat. *Crop Science*, vol. 21, pp. 43-47, **1981**.

Ehlers J.D., Hall A.E. Cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). *Field Crops Research*, 53, 187–204, **1997**.

Hall, D. O. Carbon flows in the biosphere: present and future. *Journal of the Geological Society*, Alexandria, v.146, p. 175-181, **1989**.

Monteiro, J.G. et al. Growth and proline content in guandu seedlings submitted to osmotic stress and exogenous putrescine. *Brazilian Agricultural Research*, v.49, n.1 p. 18-25, **2014**.

Sanginga N., Lyasse O., Singh B.B. Phosphorus use efficiency and nitrogen balance of cowpea breeding lines in a low P soil of the derived

savanna zone in West Africa. *Plant and Soil*, 220, 119–128, **2000**.
Singh B.B. and Awika J. (**2010**) Breeding diverse, durable and diet-plus cowpea varieties for increased production, enhanced nutrition and health in the 21st century. In: Fatokun C.A. (Ed.), Book of abstracts. 5th *World Cowpea Conference*, 27 September – 1 October 2010, Saly, Senegal, pp 16.

Screening of promising cowpea genotypes with elevated performance to cultivate in a semiarid region

Davielson Silva Pinho (UFPI, davielson5@gmail.com), Bruno Sousa Figueiredo da Fonseca (UFPI, brunothegame_@hotmail.com), Jennyfer Yara Nunes Batista (UFPI, jennyferyaranb@gmail.com), Ramilos Rodrigues de Brito (UFPI/PPGCA, ramilos@hotmail.com), Adriano da Costa Rocha (UFPI, ceep30anos@Gmail.com), Larissa Fonseca Neves (UFPI, larissafonseca034@gmail.com), Diego Felipe Ciccheto (UFPI, diegociccheto@hotmail.com), Elaine Martins da Costa, (UFPI,elaine.costa@ufpi.edu.br), Rafael de Souza Miranda (UFPI/PPGCA/CPCE, rsmiranda@ufpi.edu.br).

Keywords: *Vigna unguiculata, plant growth, biomass production*

1-Introduction

Cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) is widely consumed within the North and Northeast regions of Brazil, once the grains constitute an important source of protein, energy, fibers and minerals. This crop has generated an elevated number of employment worldwide, emerging as one of the most cultivated plant species (Rocha, 2009).

Some studies has pointed cowpea as an alternative crop to attend the increasing globally demands for renewable bioenergy feedstock (Cantrell et al. 2010). Also, cowpea may be used as a component of crop rotation scheme of castor oil plant and cowpea to produce biodiesel and grains for small farmers (Sánchez et al. 2018).

However, feedstock production has imposed increased concerns over sustainable use of current land and water resources as well as the dilemma of diverting arable land from food production to bioenergy production. In a particular way, water deficit (or drought) can impose severe restrictions to cowpea growth and productivity (Nascimento et al., 2011). Thus, selection of plant species capable to growth under adverse environmental conditions has become a key trait.

This study aimed to characterize and select cowpea genotypes with elevated performance to cultivate in semiarid region with regards to biomass production as a bioenergy feedstock.

2-Material and methods

The experiment was carried out in a greenhouse of the Federal University of Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, Bom Jesus city, Piauí state, Brazil (geographic coordinates: 9° 04' south latitude, 44° 21' west longitude, at altitude 277m). The climatic classification according to Köppen (1948) characterizes the region as type Aw, hot and semi-humid.

Seeds of cowpea genotypes (BRS Xique-xique, BRS Tumucumaque, BRS Aracê, Pitiúba, BRS Pajeú, BRS Novaera and TVU) were sown in plastic pots of 11 dm^{-3} contained 13 kg of soil. The plants were irrigated daily by increasing water level at 75% of field capacity (FC). The experiments were carried out under the following environmental conditions: a mean air temperature of 27.9 and a mean air relative humidity of 39.2 %;

Experimental design was completely randomized, with four replications, with one plant per pot considered as one experimental unit.

Non-destructive assays were initiated 16 days after germination (DAG) in intervals of 7 days, and the last analysis (destructive) was performed 29 DAG.

The assays were as following: number of branches (NB), number of leaves (NL), plant height (PH), stem diameter (SD) and plant dry mass (PDM).

3-Results and discussion

Environmental changes during all experiment are shown in **Figure 1**. In general, the main temperature (Tmed) ranged from 20 to 32 °C and the relative humidity ranged from 20 to 65%.

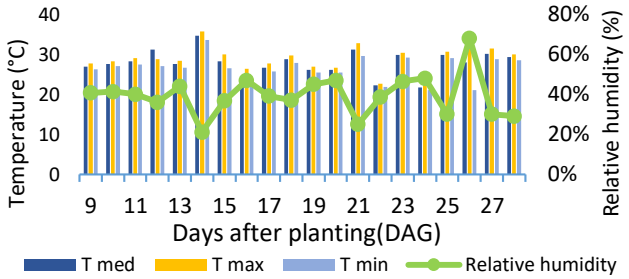


Figure1.Temporal variation of temperature maximum, medium and minimum (expressed in °C) and relative humidity (%) in Bom Jesus-PI during the experiment, 2019.

Our data indicate that the temperature range is accordance with ideal development of cowpea plants (ranging from 18 to 34 ºC) (EMBRAPA, 2017). Yet, relative humidity was found to be very low, a scenario that may impair plant growth. However, plant growth was increased along all experiment (**Figures 2, 3, 4, 5**).

In general, a more prominent increase of plant height was registered in Xique-xique plants, followed by Tumucumaque genotype (**Figure 2**).

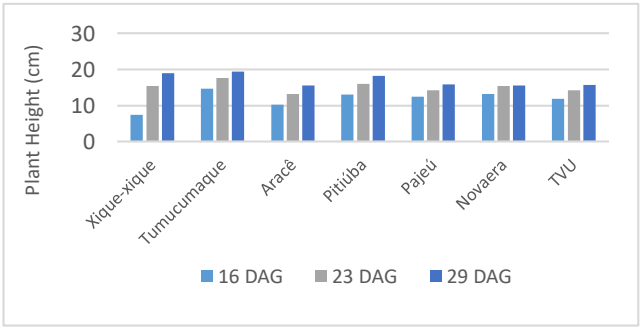


Figure2. Plant height of cowpea genotypes during cultivation in a semiarid region.

On the other hand, the highest values of number of leaves and number of branches were observed in Aracê and Novaera genotypes, whereas the lowest values was registered in Pajeú plants (**Figure 3, 4**). At 16 DAG, the cultivars BRS Aracê and Novaera presented between 15 and 20 leaves, while the other cultivars presented between 10 and 15 leaves. The increase in the emergence of new leaves was inconstant for all cultivars; however, at 29 DAP, the cultivars Aracê and Novaera presented highest quantity of leaves, suggesting that the plants are able to better capture solar radiation, resulting in elevated photosynthetic efficiency.

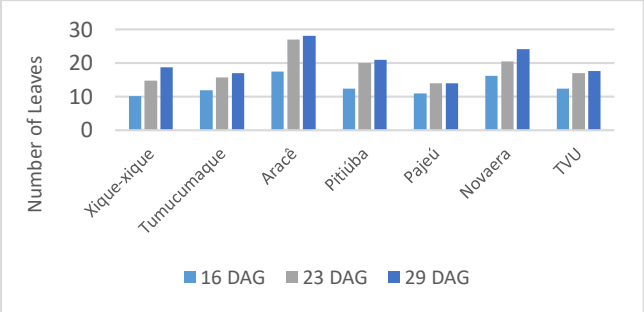


Figure 3. Number of leaves of cowpea genotypes during cultivation in a semiarid region.

Additionally, the plant architecture and the production system is determinant for plant performance, maximizing the cultivar potential for production (Bezerra, 2005). Our findings suggest that the cultivar BRS Pajeú displayed lower productiveness than the other genotypes.

Interestingly, stem diameter increased over time along the experiment, with similar increase for all cowpea genotypes (**Figure 5**).

Biomass production is an important assay for cultivated crop, allowing investigate plant performance in a particular condition, which may facilitate the comprehension of plant response in terms of productivity (Benincasa, 2003). In this study, plants from Aracê and Xique-xique genotypes displayed the highest values of total dry mass per plant, while Tumucumaque plants showed presented lower amount of dry mass (**Figure 6**).

According to Nascimento et al. (2004), in order to proper management of cowpea to high productivity, it is important to elucidate the capacity to respond to water deficit and adverse climate conditions, as well as the relation between consume of water and productivity. Thus, the farmer can select cultivars suitable to the new edaphoclimatic conditions. Our data provide important findings about cowpea cultivation in a semiarid region.

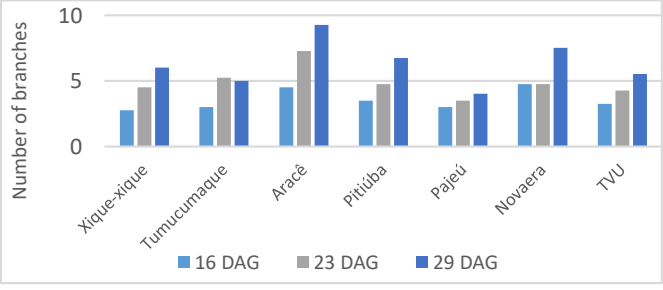


Figure 4. Number of branches of cowpea genotypes during cultivation in a semiarid region.

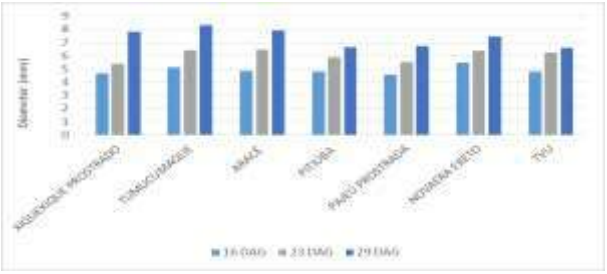


Figure 5. Stem diameter of cowpea genotypes during cultivation in a semiarid region.

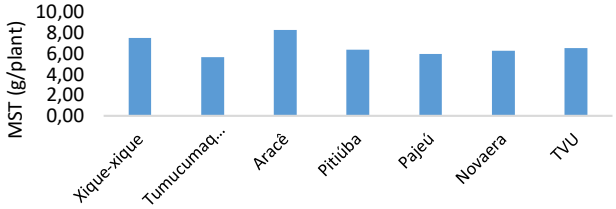


Figure 6. Dry mass of cowpea genotypes during cultivation in a semiarid region.

4 – Conclusions

In conclusion, cowpea plants from Xique-xique and Aracê genotypes are promisors to cultivate in semiarid climate for feedstock production. Further analyzes are necessary to elucidate mechanisms underlying plant growth under water deficit ir order to cultivate cowpea plants under low water availability.

5 – Acknowledgments

CNPq, FAPEPI and UFPI

6-Bibliography

BENINCASA, M. M. P. *Plant Growth Analysis-Basics*. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, **2003**. 41 p.

BEZERRA, A.C. C. *Effects of population arrangements on the morphology and yield of cowpea of determined growth and erect size*. **2005**. 123p. Thesis (PhD)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CANTRELL, K. B.; BAUER, P. J.; RO, K. S. Utilization of summer legumes as bioenergy feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, v.34, p.1961–1967, **2010**.

EMBRAPA. Mid-North, E., & Agrobiology, E. **2017**. *Cowpea cultivation climate weather conditions*. 1 – 9.

KÖPPEN, W. *Climatologia: Con un estudio de los climates de la tierra*. Mexico: Economic Culture Fund, 478p **1948**.

NASCIMENTO, J. T. et al. Effect of the variation of available soil water levels on the growth and production of cowpea, pods and green grains. *Horticultura Brasileira, Brasilia*, v.22, p.174-177, **2004**.

NASCIMENTO, S. P.; BASTOS, E. A.; ARAUJO, E. C. E.; FREIRE FILHO, F. R.; EVERALDO, M. S. Tolerance to water deficit in genotypes cowpea. *Brazilian Journal of Agricultural and Environmental engineering*, v. 15, p. 853-860, **2011.**

ROCHA, M. de M. et al. genetic control of peduncle length in Cowpea. *Brazilian Agrolivestock Research*, v. 44, p. 270-275, **2009**.

SÁNCHEZ, A. S.; ALMEIDA, M. B.; TORRES, E. A.; KALID, R. A.; COHIM, E.; GASPARATOS, A. Alternative biodiesel feedstock systems in the Semi-arid region of Brazil: Implications for ecosystem services. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p.2744–2758, **2018**.

Agua De Producción De Petróleo Para Irrigación De Soya: Características Fenológicas y Productividad

Maria Catalina Bastidas (UEL, catalinabastidas@hotmail.com); Adilson Oliveira (Embrapa Soja, adilson.oliveira@embrapa.br); Cesar de Castro (Embrapa Soja, cesar.castro@embrapa.br); Décio Luiz Gazzoni (Embrapa Soja, decio.gazzoni@embrapa.br); Carmen Luisa Barbosa Guedes (UEL, carmen@uel.br)

Palabras Clave: Altura de planta, casa de vegetación, reúso, productividad.

1 - Introdução

En las etapas de producción de hidrocarburos, uno de los principales residuos generados y de mucha importancia y discusión es el agua de producción. Esta agua asociada a la extracción de petróleo, es un fluido compuesto básicamente por agua de formación del yacimiento y el agua inyectada en el campo, tanto para mantener la presión del yacimiento como para aumentar la recuperación secundaria de petróleo.

El volumen de esta agua dependerá de los procesos de extracción del petróleo así como del estado de vida de los yacimientos que están siendo explorados, presentando volúmenes de agua del 90% o más al final de su ciclo de vida útil. El agua de producción presenta características físico químicas contaminantes como sales inorgánicas, solidos suspendidos, metales pesados, productos químicos, entre otros que dificultan su disposición y manejo dentro de los procesos de producción. Su composición dependerá de las características y profundidades propias del campo productor de petróleo.

La soya es un cultivo destacado en Brasil y el mundo por sus elevados avances en tecnología y manejo de la cultura. Posee altos valores proteicos que le dan mayor importancia para la alimentación humana y animal. Así mismo, su contenido de aceite y reciente aumento en la producción de granos, influenciados por condiciones ambientales, están tomando mayor importancia en la producción de materia prima para el mercado del biodiesel.

El presente estudio propone el reúso del agua de producción para irrigación de cultivo de oleaginosas como la soya como materia prima para la producción de biodiesel, buscando disminuir el consumo de agua dulce para irrigación de cultivos y el reaprovechamiento de residuos, que además de ser de difícil manejo ambiental requieren altos costos de tratamiento.

2 - Material e Métodos

Localización: el experimento fue conducido en la Empresa Brasilera de Investigación Agropecuaria– EMBRAPA SOJA, Londrina - Paraná (23º11’39’’ de latitud sur, 51º10’40’’ de longitud oeste e 614 m de altitud), en casa de vegetación cubierta con plástico difusor de luz de 150 micras, durante el periodo del 04 de septiembre al 27 de noviembre de 2015.

Suelos: Fueron utilizados dos tipos de suelo siendo el primero de tipo Latosol Rojo Eutrófico (arcilloso) de la región de Londrina,PR y el segundo de tipo Ultisol Rojo Amarillento distrófico (arenoso) de la región de Jaguapitá,PR. Para ambos suelos fue aplicado 200 mg kg-1 de Fósforo y 100 mg kg-1 de Potasio, utilizando superfosfato simple ($Ca(H2PO4)2 + 2CaSO4$) y cloruro de potasio (KCl) como fuentes de P e K+, respectivamente. Además de eso, para el suelo de Jaguapitá fue realizada la aplicación de dolomita ($CaMg(CO3)2$), en la dosis de 500 mg kg-1.

Agua de producción: el agua de producción fue preparada sintéticamente en el laboratorio.

La fracción orgánica fue preparada de acuerdo con el procedimiento descrito por Santana et al., (2010) con modificaciones. Para cada litro de agua fueron adicionadas 100 gotas de petróleo para refino, compuesto de 70% de petróleo Marlim de la cuenca de Campos y 30% de petróleo Beinngton de Nigeria, fornecido por la REPAR – PETROBRAS. La emulsión fue realizada usando un agitador mecánico modelo 715 – Fisatom a velocidad de 2000 rpm durante 45 minutos.

La fracción inorgánica fue preparada considerando las mayores concentraciones de iones metálicos que componen el agua de producción según Macedo (2009) y Lopes de Figueredo (2010). Los iones metálicos fueron adicionados a partir de mezclar sales de nitrato y cloruro en el agua con la fracción orgánica preparada anteriormente.

Procedimiento: para el experimento fueron utilizados vasos de plástico con capacidad de 3 dm3 y llenados con 3 kg de suelo. Después de las labores de preparación del suelo, la incorporación de los fertilizantes y el correctivo, los vasos fueron irrigados con agua convencional hasta alcanzar la capacidad de campo (CC), y permaneciendo en ese local por 7 días. Pasados los 7 días fue realizada la siembra de 6 semillas de soya para cada vaso de referencia BRS 284 inoculadas con bacterias fijadoras de Nitrógeno de la especie Bradyrhizobium, a profundidad de 2 a 3 cm en forma circular. Transcurridos 14 días, después de la germinación de las plantas, fueron seleccionadas las tres mejores plantas por vaso. Posteriormente fueron iniciadas las irrigaciones utilizando los tratamientos con agua de producción a partir de las siguientes relaciones de agua de producción y agua convencional respectivamente: 0:100 (control), 25:75, 50:50, 75:25 y 100:0. El experimento fue conducido aproximadamente por 85 días hasta alcanzar la maduración fisiológica de las plantas. El consumo total de agua por vaso para el suelo arenoso fue de 8,5 L y para el suelo arcilloso de 10 L en la totalidad del experimento.

3 - Resultados e Discussão

La productividad de la soya calculada en función de la cantidad de granos producidos, presentó la misma tendencia para los dos tipos de suelo. La mayor productividad fue observada en los tratamientos de 25% y 50% y la menor productividad para el tratamiento de 100%.

Estos resultados muestran como la concentración de aceite y macro y micronutrientes contenidos en el agua de producción, podrían afectar negativamente los tratamientos de 75% y 100%.

Según datos del CONAB (Compañía Nacional de Abastecimiento) para enero de 2016 la soya presento productividad promedio de 3073 kg ha-1. Comparando los resultados obtenidos, se observó una productividad media inferior a la referencia citada en los dos tipos de suelo, siendo en el suelo arenoso, para todos los tratamientos, donde se muestra la productividad más baja. Para el suelo arcilloso, en los tratamientos de 25% y 50% se presentaron las mejores productividades de la soya, infiriendo el efecto positivo del aporte de macro y micronutrientes del agua de producción en el desarrollo de la planta.

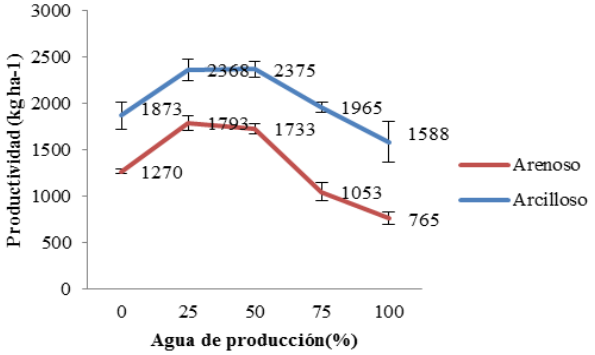


Fig. 1 - Productividad de granos de soja en función de los tratamientos

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del contenido de aceite y proteína en los granos de soya. Fue observado el mismo comportamiento para todos los tratamientos en los dos tipos de suelo, sin presentar diferencias significativas entre ellos. Según datos promedio de la Embrapa del contenido de aceite en granos de soya de referencia BRS284 entre 20% y 24%, los resultados obtenidos en el experimento se encuentran dentro de los valores esperados. Por tanto, la irrigación con agua de producción no afectó ni alteró la producción de aceite en los granos para los dos tipos de suelo.

Tabla 1 – Contenido de aceite y proteína en los granos de soja en función de los tratamientos

Suelos	Tratamientos (%)	Contenido de aceite (%)	Contenido de proteína (%)
Arenoso	0	25±0,82	38±0,37
	25	24±0,36	39±0,32
	50	23±0,62	40±1,14
	75	23±0,67	40±0,38
	100	23±0,97	40±1,07
Arcilloso	0	24±0,80	36±0,52
	25	24±0,20	38±0,71
	50	23±0,43	38±0,64
	75	22±0,91	40±0,68
	100	22±1,17	42±0,76

4 – Conclusões

El uso del agua de producción, en concentraciones superiores al 50% para irrigación del cultivo de soya, redujo la productividad de los granos.

El suelo arcilloso presentó mayor productividad siendo irrigado con agua convencional o con diferentes diluciones del agua de producción con relación al suelo arenoso, el cual por su material de origen, afecto el desarrollo de las plantas de soya.

5 – Agradecimentos

EMBRAPA Soja; CAPES; CNPq e Fundação Araucária.

6 - Bibliografia

AGUIAR, C.; LOPES, B.; BARBOSA, M.; BALIEIRO, F.; GOMES, M. Fitorremediação de solos contaminados por petróleo. Revista Trópica – *Ciências Agrarias e Biológicas*, v. 6, n. 1, p. 3-9. **2012.**

APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19.ed. Washington: *American Public Health Association*, **1995.**

ASTM. D5369-93.Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction, USA, **2008**.

EKPO, I. A.; AGBOR, R. B.; OKPAKO, E. C.; EKANEM, E.B. Effect of crude oil polluted soil on germination and growth of soybean (*Glycine max*). *Annals of Biological Research*. *Scholars Research Library*, v. 3, iss. 6, p. 3049 – 3054. **2013**

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja (Londrina, PR). Recomendações técnicas para a cultura da soja no Paraná 1998/99. Londrina, 201p. *EMBRAPACNPSo*. Documentos, 119). **1998.**

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja (Londrina, PR). Tecnologias de Produção de Soja -Região Central do Brasil 2012 e 2013. Londrina: *Embrapa Soja*, 261 p. **2011**.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro: *Embrapa Solos*, **2006**

FIGUEREDO, K.S.L. Estudo da água produzida em diferentes zonas de produção de petróleo, utilizando a hidroquímica e a análise estatística de parâmetros químicos. Dissertação (Mestrado em Química)– *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, fls.123, Natal **2010**.

SANTANA, C.R.; PEREIRA, D. F.; SOUSA, S. C. N.; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. F. Evaluation of the process of coagulation / Flocculation of produced water using *Moringa oleifera* Lam. As natural coagulant. Brazilian Journal of petroleum and gas. **2010**.

Extração e caracterização do óleo de microalgas para futuras aplicações na produção de biodiesel e outras aplicações no mercado

Renan Cantanti Marques (UEL, renan.cantanti@uel.br); Cintia dos Santos Alves (UEL, cintia.alves@uel.br); Daiane Caroline Nunes Alves (UEL, daiane.bruzon@gmail.com); Helder Rodrigues da Silva (UEL, heldersrodrigues@gmail.com); Carmen Luisa Barbosa Guedes (UEL, carmen@uel.br)

Palavras Chave: *Neochloris oleoabundans, Scenedesmus sp., lipídeo, quantificação.*

1 - Introdução

O Brasil é considerado um país privilegiado para a exploração da biomassa vegetal para fins energéticos, pois possui uma vasta extensão territorial, recursos hídricos e elevada temperatura de grande parte do território facilitando o desenvolvimento de práticas agrícolas de culturas. De acordo com este cenário o governo federal criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com a finalidade de incentivar as fontes naturais de energia. O (PNPB) tem o objetivo de implantar de forma sustentável, tanto técnica como economicamente para a produção e uso do Biodiesel. Com a visão holística para inclusão social e desenvolvimento regional com a geração de emprego e renda.

As matérias-primas potenciais para a produção de biodiesel, são bastante diversificadas dependendo da região. O biodiesel pode ser produzido a partir do óleo das culturas oleaginosas, como: algodão, amendoim, canola, girassol, milho, mamona, nabo forrageiro, palma, pinhão manso e microalgas.

As microalgas possuem uma capacidade de produzir 30 vezes a quantidade de óleo por unidade de área quando comparadas as plantas oleaginosas. Desta forma as microalgas têm grande potencial para a produção de biocombustíveis (SHEEHAN et al., 1998).

Portanto a crescente necessidade de diminuir a poluição ambiental estimula o estudo de alternativas para substituição dos poluentes buscando energias renováveis para os setores industriais e de transporte. Sendo assim é necessário buscar o desenvolvimento e domínio da tecnologia e métodos mais eficientes de extração de óleo da biomassa microalga é de extrema importância por ser uma fonte em potencial para a produção de biocombustível.

2 - Material e Métodos

A biomassa de microalga foi obtida a partir das espécies de Neochloris oleoabundans (UTEX 1185) fornecida pelo Instituto Agronômico do Paraná - IAPAR, Sede Londrina, e a Scenedesmus sp, fornecida pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campus Curitiba, Sede Ecoville. O óleo bruto da microalga Neochloris oleoabundans (UTEX 1185) foi fornecido pelo Instituto Agronômico do Paraná- IAPAR, Sede Londrina.

A microalga Neochloris oleoabundans (UTEX1185) foi cultivada no Instituto Agronômico do Paraná, no período de 15 dias em junho de 2014, em tanque aberto no interior da casa de vegetação de vidro utilizando bombas submersivas. O meio de cultivo foi a solução nutritiva proposta por Furlani et al. (1999), inoculado a (10% v/v) utilizando 200 litros do inóculo em 2000 litros com solução nutritiva em pH 9 (SILVA, 2016). A microalga Scenedesmus sp. foi cultivada proveniente de tratamento biológico de emissões atmosféricas geradas a partir de uma churrascaria em Curitiba/PR a partir de 22 de maio de 2014 sob os cuidados da equipe do TECPAR. O cultivo foi realizado em fotobiorreatores de placas planas com 512 L de capacidade, o meio de cultivo utilizado foi o Chu com condições naturais de luz e temperatura sendo suplementado com as emissões da queima do carvão vegetal do estabelecimento da churrascaria (CAVALCANTI, 2015).

Para extração a frio foi seguida a metodologia Bligh & Dyer otimizada (RYCKEBOSCH et al., 2012).

Para uma melhor extração adicionou um tratamento que utiliza agitação por ultrassom para facilitar a extração. A extração por aquecimento segundo o método Soxhlet que utiliza uma mistura de clorofórmio e metanol.

3 - Resultados e Discussão

A quantificação do lipídeo total é de grande importância para a indústria de biodiesel, pois a identificação de uma espécie de microalga com maior produtividade resultará em maior conversão de biodiesel.

Os dados da Tabela 1 são referentes a média dos teores de lipídeos para as diferentes condições de extração a frio.

Tabela 1. Teor de lipídeo da biomassa de microalgas a partir da extração a frio.

Especíe de microalga	Método de Extração	Teor de lipídeo (%)	
		Média ± desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
Neochloris oleoabundas	Bligh–Dyer	12,77±2,54	19,89
	Bligh–Dyer/Sonicação	3,00±0,59	19,67
Scenedesmus sp.	Bligh–Dyer	12,82±0,76	5,93
	Bligh–Dyer/Sonicação	12,48±0,6	5,21

O teor de umidade na biomassa encontra-se na Tabela 2 e o teor de lipídios Tabela 3.

Tabela 2. Determinação do teor de umidade**.**

Espécie de microalga	Método	Teor de Umidade (%)	
		Média ± desvio padrão	Coeficiente de variação
Neochloris oleoabundans	Karl Fischer	23,57±1,36	5,77
	Gravimetria	21,87 ± 0,1	0,46
Scenedesmus sp.	Karl Fischer	9,96 ± 0,37	3,71
	Gravimetria	6,65 ± 0,16	0,41

Tabela 3. Teor de lipídeo em biomassa seca a partir da extração a frio.

Espécie de microalga	Extração	Teor de lipídeo (%)
Neochloris oleoabundans	Bligh-Dyer	15,96
	Bligh-Dyer/Sonicação	3,75
Scenedesmus sp.	Bligh-Dyer	14,24
	Bligh-Dyer/Sonicação	13,87

O tratamento das amostras utilizando solventes clorofórmio/metanol 1:1 e hexano na biomassa de microalga são apresentados a seguir (Tabela 4):

Tabela 4. Teor de lipídeo utilizando os solventes clorofórmio/metanol 1:1 e hexano na biomassa de microalga.

Espécie de microalga	Teor de Lipideo (%)	
	Média±desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
Neochloris oleoabundans	1,07 ± 0,01	0,93
	0,4 ± 0,31	77,5
Scenedesmus sp	11,67 ± 0,49	4,2
	8,07 ± 0,18	2,23

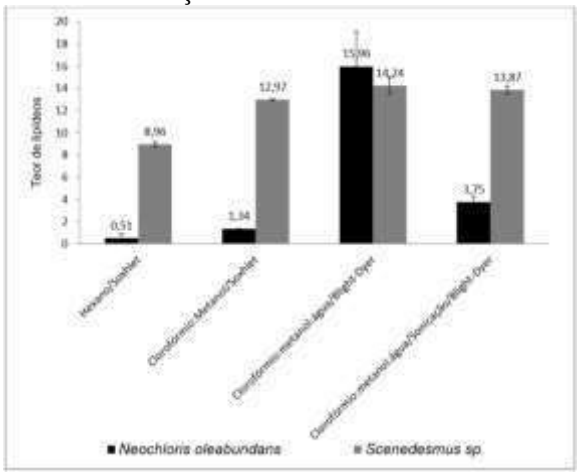
Para uma melhor avaliação do teor lipídico os testes foram refeitos em biomassa seca (Tabela 5).

Tabela 5. Teor lipídico obtido na extração utilizando como solvente clorofórmio/metanol 1:1 e hexano em biomassa seca.

Espécie de microalga	Teor de lipídeo (%)		Média ± desvio padrão
	Extração 1	Extração 2	
Neochloris oleoabundans	1,33	1,35	1,34±0,01
	0,24	0,78	0,51±0,38
Scenedesmus sp.	12,58	13,36	12,97±0,09
	8,82	9,11	8,96±0,20

As médias obtidas para teor de lipídeos através dos métodos de extração é apresentada a seguir (Figura 1).

Figura 1. Média do teor de lipídeos obtidos através dos métodos de extração.



4 – Conclusões

A extração no método a frio foi o método que apresentou maior teor de lipídeo. A biomassa de microalga Scenedesmus sp. Utilizando A mistura de solventes clorofórmio/metanol/água com o uso de ultrassom obteve um rendimento com maior teor de lipídeo. Entretanto quando utilizado a extração a frio e uso de ultrassom a biomassa de microalga Neochloris oleoabundans obteve um menor rendimento em teor de lipídeo, isso é devido a espessura da parede celular, pois a parede celular da biomassa de microalga Scenedesmus sp. é mais espessa e rigida. A extração com aquecimento utilizando aparelho soxhlet foi o método que obteve menor teor de lipídeo. Os teores e lipídeos obtidos para a extração com aquecimento foram baixos quando comparado aos teores obtidos na extração a frio independente do solvente utilizado.

5 – Agradecimentos

CAPES; CNPq; Fundação Araucária e IAPAR.

6 - Bibliografia

CAVALCANTI, V. F. Síntese de ésteres etílicos por transesterificação in situ em biomassa de microalgas provenientes de um sistema de tratamento de emissões atmosféricas. Curitiba/PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015. 97 p.

RYCKEBOSCH, E.; MUYLAERT, K. ; FOUBERT, I. Optimization of an Analytical Procedure for Extraction of Lipids from Microalgae. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.89, n.2, p.189-198, 2012.

SHEEHAN, J.; DUNAHAY, T.; BENEMANN, J. ; ROESSLER, P. Look back ate the U.S Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from algae. CloseOut Report, p.296, 1998.

SILVA, H. R. D. Produção de microalga Neochloris oleoabundans em diferentes sistemasde cultivo. In: (Ed.). Londrina, 2016. p.112.

Avaliação do efeito das condições de armazenamento de frutos, no processo de extração de sementes de macaúba

Karolainy Alves Ferreira D'Abadia [(1)]; Marcelo Fideles Braga [(2)(4)]; Léo Duc Haa Carson Schwartzhaupt da Conceição [(2)]; Juaci Vitória Malaquias [(2)]; Nilton Tadeu Vilela Junqueira [(2)]; Alexandre Nunes Cardoso [(3)]; Bruno Galvêas Laviola [(3)].
[(1)]UPIS Faculdades Integradas; [(2)] Embrapa Cerrados; [(3)] Embrapa Agroenergia; [(4)] marcelo.fideles@embrapa.br.

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata L., propagação; sementes.*

1 - Introdução

Devido à crise do petróleo, a busca por segurança energética do Brasil e a garantia de acessibilidade destes recursos no longo prazo, além das questões de mudanças climáticas e sustentabilidade, várias palmeiras estão sendo objetos de estudos, visando a produção de óleo vegetal para produção de biocombustível, como fonte de energia renovável e não-poluente.

Com o potencial de produzir 4000 l/ha/ano de óleo em plantios adensados,10 vezes maior que a produzida pela soja, a macaúba vem ganhando cada vez mais destaque (RODRIGUES, 2018). Esta palmeira possui baixa exigência às variáveis edafoclimáticas; possui alto potencial para geração de energia na forma de óleo vegetal e carvão.

A macaúba é uma espécie silvestre, tem sido cultivada em plantios experimentais, mas não possui cadeia produtiva consolidada. Dentre os entraves encontrados para o cultivo comercial desta espécie, há o problema com a germinação das sementes. FARIA (2012) conseguiu apenas 5% de germinação de sementes, apenas retirando as do endocarpo. Na natureza, esse índice de germinação pode ser bem menor. Em 2007 foi patenteado por MOTOIKE et al (2007), um protocolo de germinação de sementes de macaúba, com uma eficiência germinativa de até 80%. O protocolo define etapas de desinfestação, embebição e escarificação, bem como tratamento com reguladores de crescimento. Esses tratamentos são feitos nas sementes já retiradas do pirênio através da quebra do endocarpo. Entretanto, uma das etapas mais trabalhosas no processo é a quebra do endocarpo. Geralmente há um grande índice de perdas de sementes por fragmentação quando se processa a quebra do endocarpo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do tempo e temperatura de armazenamento dos frutos, no processo de extração das sementes.

2 - Material e Métodos

Para avaliação do processo de extração das sementes, foram utilizados frutos coletados, em fevereiro de 2019, de uma matriz localizada na área experimental de macaúbas, na Embrapa Cerrados. A Embrapa Cerrados é situada em Brasília, DF; a 15°35'30" S e 47°42'30" W, a 1.007 m altitude. Os frutos pertenciam ao mesmo cacho, que foi coletado inteiro. O cacho foi colhido assim que os primeiros frutos iniciaram abscisão natural.

No dia seguinte a colheita, os frutos foram separados, aleatoriamente, em 54 parcelas, de 4 a 5 frutos, sendo separadas para comporem os tratamentos.

Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), com 6 repetições. Foram aplicados oito tratamentos mais a testemunha. Os tratamentos consistiram em esquema fatorial 4x2, sendo quatro períodos de armazenamento (7, 14, 21 e 28 dias) e duas temperaturas de armazenamento: ambiente (23±5ºC) e estufa de circulação forçada (40ºC). A testemunha foi composta por frutos avaliados um dia após a colheita, representando uma amostragem do estado inicial dos frutos.

Ao final de cada tratamento, os frutos passaram pelo processo de extração das sementes. Os frutos foram prensados em um torno, tipo morsa, até a rachadura do endocarpo e liberação da semente. Foi determinado o porcentual de sementes obtidas intactas (sem ferimentos).

3 - Resultados e Discussão

Após a preparação e separação dos frutos nas parcelas, a testemunha foi imediatamente processada. Na testemunha, do procedimento de extração, não foi obtida nenhuma semente intacta (**Tabela 1**). Todas fragmentaram.

A **Tabela 1**, apresenta o porcentual de sementes intactas obtidas do processo de extração nos demais tratamentos. O tempo de armazenamento e a temperatura de armazenamento influenciaram nessa característica, sendo que os maiores porcentuais de semente intactas foram obtidos aos 28 dias de armazenamento, para frutos armazenados a temperatura ambiente. Entretanto, a 40ºC, já nos primeiros 7 dias de armazenamento, obteve-se um bom porcentual de sementes intactas (74,1%), sendo que a essa temperatura, aos 21 dias já se atingiu o máximo de sementes intactas após a extração (88,9%).

Tabela 1. Porcentual de sementes intactas obtidas em função da temperatura e dos dias de armazenamento.

Período Dias	Temperatura					
	Ambiente (%)*			40°C (%)*		
Testemunha	0	c		0	b	
7	14,8	c	B	74,1	a	A
14	54,2	b	A	77,8	a	A
21	88,9	ab	A	88,9	a	A
28	96,3	a	A	85,2	a	A

*Letras minúsculas diferentes, dentro da coluna, ou maiúsculas diferentes, dentro da linha; indicam que há diferenças significativas, entre as médias dos tratamentos, pelo de Tukey a 5%. CV%=25,92.

Provavelmente a perda de umidade ocasionada pelo tempo de armazenamento e pelo aumento na temperatura, seja a causa primária para um aumento na

performance do processo de extração por prensagem do fruto. A perda de umidade pode provocar uma pequena diminuição do tamanho da semente, a desprendendo do endocarpo, tornando-a assim menos vulnerável aos impactos causados pelo esforço de quebra do endocarpo. Da mesma forma, a provável perda de umidade do fruto, também pode contribuir nesse processo. Entretanto, é preciso verificar até que ponto a perda de umidade pela semente pode afetar a sua germinação.

4 – Conclusões

Para o processo de extração utilizado, os frutos recém colhidos não são adequados para obtenção de sementes inteiras. É necessário que os frutos fiquem armazenados por pelo menos 21 dias a temperatura ambiente ou sete dias, a 40ºC, para que as sementes se soltem do endocarpo e sofram menos danos durante o processo de extração utilizado.

5 – Agradecimentos

Embrapa e Finep

6 - Bibliografia

FARIA, G. **Caracterização morfoanatômica da planta, fruto, semente e plântula de macaúba [*Acrocomia aculeata* (jacqlodd. exmartius)]**. 2012. 54 p. Tese (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG.

MOTOIKE, S. Y.; LOPES, F. A.; OLIVEIRA, R. M. A.; CARVALHO, M. **Processo de germinação de e produção de sementes pré-germinadas de palmeiras do gênero *Acrocomia***. 2007. (Patente: Protocolo INPI 014070005335. Depósito: 20/07/2007. Publicação: 10/03/2009).

RODRIGUES, K. L. T. **Otimização multivariada dos parâmetros do processo de produção de ésteres etílicos e modelagem cinética da reação de esterificação via catálise heterogênea utilizando óleo não comestível da polpa de macaúba, resina macroporosa de troca iônica e rota etílica**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 162p., 2018.

Rendimento de óleo em *Amaranthus* spp. em diferentes manejos de adubação

Douglas Correa de Souza (UFLA, douglascorrea@ymail.com), Denílson Paulo da Rosa Mavaieie (UFLA, dmavaieie@gmail.com), Juliana Pace Salimena (UFLA, julianapsalimena@gmail.com), João Barcellos Xavier (SENAR-MG, bxjoao@yahoo.com.br), Luis Felipe Lima e Silva (UFLA, luisufla@hotmail.com), Luciane Viela Resende (UFLA, luciane.vilela@dag.ufla.br)

Palavras Chave: *hortaliças não convencionais, caruru, planta invasora.*

1 - Introdução

A família Amaranthaceae compreende cerca de 170 gêneros, entre eles o gênero *Amaranthus*, conhecido popularmente no Brasil como caruru. Espécies desse gênero como *A. caudatus*, *A. cruentus* e *A. hypochondriacus* destacam-se pelo elevado valor nutricional, no entanto a característica mais marcante tem relação com as espécies que possuem potencial competitivo com diversas culturas, sendo possível encontrar em grande parte das áreas agricultáveis do Brasil, predominando o *A. viridis* (caruru-de-mancha), *A.spinosus* (caruru de espinho), *A. deflexus* (caruru rasteiro), *A. hybridus* (caruru roxo), *A. retroflexus* (caruru gigante) e *A. lividus* (caruru folha-de-cuia) (Carvalho e Christoffoleti, 2007; Carvalho et al., 2008). Atualmente esses vegetais se enquadram no grupo das hortaliças não convencionais (Silva et al., 2018) e seu consumo ainda são incipientes.

Estudos preliminares realizados por Samartini (2015), avaliando o potencial antioxidante das folhas de cinco espécies de amarantos, destacam o *A. spinosus*, *A. deflexus* e *A. retroflexus*, com maior eficiência na captura de radicais livres. Os valores obtidos por estas espécies podem ser equivalentes a outras culturas convencionalmente cultivadas como a batata, a couve-flor e tomate.

Já as sementes de amarantos apresentam baixos níveis de gorduras saturadas, esqualeno e tocoferóis. O teor de óleo nessas sementes varia de 6 - 10% dos quais 76% são insaturados, sendo rico em ácido linoleico, necessário para a nutrição humana (Martirosyan et al., 2007), fatores que contribuem para seu uso comercial como alimento sadia, porém essa composição varia entre espécies.

Portanto, estudos científicos são importantes para compreender como estas espécies se comportam agronomicamente em diferentes sistemas de manejo. Apenas com estudos nutricionais e fitotécnicos será possível incentivar o cultivo de amarantos em maior escala e com qualidade, possibilitando a sua comercialização e consequentemente o consumo destas plantas pela população, resultando em benefícios econômicos, sociais e ambientais (Xavier et al., 2018).

Diante do exposto, objetivou-se com esse trabalho avaliar o rendimento de óleo de sementes de *Amaranthus* spp. em diferentes manejos de adubação.

2 - Material e Métodos

Para a condução do experimento foram utilizados sementes de *Amaranthus* spp. da Coleção de Germoplasma de Hortaliças Não Convencionais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), localizada a latitude de 21º14'S, longitude 45º00'W e altitude de 918,8 m.

Em campo o experimento foi conduzido em esquema fatorial 2 x 2 com quatro repetições, sendo estudado os fatores: espécies (*A. viridis* e *A. hybridus*) e manejo de adubação (orgânico e convencional). O experimento foi conduzido sobre os mesmo tratos culturais e seguindo mesmas recomendações para a necessidade de nutriente da cultura, entretanto a fontes de adubações variam de acordo com o manejo de adubação estudado. No manejo orgânico foi utilizado esterco de galinha e compostos orgânicos, enquanto que no manejo convencional utilizou ureia, superfosfato simples e cloreto de potássio.

Após a colheita, as sementes de *Amaranthus* spp. foram beneficiadas e levadas ao laboratório de biodiesel da UFLA. Foram utilizadas oito gramas de sementes por amostras, sendo conduzidos em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. A moagem foi realizada em moinho de facas do tipo Willey com peneira. O óleo foi obtido pela extração com hexano em um aparelho extrator Soxhlet por 3 horas. Após a extração, o solvente foi para o rotaevaporador e depois deixado na capela para eliminar o que sobrou. Em seguida foi calculado o rendimento de óleo.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas em teste de Tukey. A precisão experimental foi analisada por meio do coeficiente de variação (CV), e a análise estatística realizada com auxílio do software SISVAR® (Ferreira, 2011).

3 - Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 1 houve diferença apenas para o fator manejo de adubação, enquanto que para o fator espécies e a interação não apresentaram diferenças significativa.

Tabela 1. Resumo da análise de variância do rendimento de óleo extraído de semente de *Amaranthus* spp. em diferentes de manejos de adubação.

FV	GL	Fc	Valor P
Espécies (E)	1	0,03 ^{NS}	0,85
Adubação (A)	1	2041,06 *	0,00
Interação (E*A)	1	1,11 ^{NS}	0,31
Erro	12		
Total	15		
CV (%)	6,23	Média geral: 9,08	

^{NS} não significativo *significativo a 5% de probabilidade.

As espécies apresentam rendimento de óleo médio de 9,08 (± 0,03) %, valor próximo aos encontrados na

literatura para o gênero, que varia entre 5,60 a 10,60 % (Bressani e Amaranth, 1988). Segundo Spehar et al., (2003) a qualidade desse óleo é superior ao encontrados em cereais.

As sementes *Amaranthus* spp. tem atraído a atenção mundial devido às suas propriedades nutricionais e funcionais (Krulj et al., 2016). Embora não seja considerado uma típica semente oleaginosa, é rico em óleo cuja composição química apresenta esqualeno (He e Corke, 2003), um antioxidante natural utilizado como emoliente em vacinas (Fox, 2009), além de possuir atividade antitumoral e cardioprotetora (Owen et al, 2000).

Na Tabela 2 são apresentadas as médias de cada tratamento dos fatores avaliados, e fica evidente que na adubação convencional (15,48 %) houve acréscimo no rendimento de óleo de 82,62% quando comparado à adubação orgânico (2,69 %).

Tabela 2. Rendimento de óleo (%) entre as espécies de *Amaranthus* spp. em diferentes manejos de adubação.

	Manejo de adubação		
Espécies	Orgânico	Convencional	Médias
A. viridis	2,57	15,66	9,11 a
A. hybridus	2,81	15,31	9,06 a
Médias	2,69 b	15,48 a	

Médias seguidas das mesmas letras minúsculas na linha e maiúscula na coluna não diferem entre si, segundo o teste Tukey a 5% de probabilidade.

A deficiência ou a toxidez de nutrientes pode interferir na quantidade de princípios ativos (Mapeli et al., 2005). Assim um dos fatores que podem ter contribuído para o manejo orgânico ter menor rendimento de óleo foi que, em adubos como esterco e compostos orgânicos, ocorre decomposição lenta e os nutrientes são liberados em menor quantidade para as plantas, visto que o solo da área experimental apresentava baixo teor de matéria orgânica não suprindo a necessidade da cultura.

4 – Conclusões

Não houve diferença entre as espécies *Amaranthus viridis* e *Amaranthus hybridus* para o rendimento de óleo. No entanto o rendimento de óleo são maiores em sementes conduzidas em adubação convencional, quando comparado à adubação orgânica.

5 – Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior [CAPES] pela concessão de bolsa de pós-doutorado PNPD.

6 - Bibliografia

BRESSANI, R.; AMARANTH. The nutritive value and potential uses of the grain and by-products. *Food Nutr. Bull*,**1988**, 10, 49-59.

CARVALHO, S. J. P.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Estimativa da área foliar de cinco espécies do gênero *Amaranthus* usando dimennsões lineares do limbo foliar. *Planta Daninha*, **2007**, 25, 317-324.

CARVALHO, S. J. P.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Crescimento e desenvolvimento de cinco espécies de plantas daninhas do gênero *Amaranthus*. *Bragantia*, **2008**, 67, 317- 326.

FERREIRA, D. F. SISVAR: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, **2011**, 35, 1039-1042.

FOX, C. B., Squalene emulsions for parenteral vaccine and drug delivery. *Molecules*, **2009**, 14, 3286–3312.

HE, H. P.; CORKE, H. Oil and Squalene in Amaranthus Grain and Leaf. *J. Agric. Food Chem*., **2003**, 51, 7913−7920.

KRULJ, J.; BRLEK, T.; PEZO, L.; BRKLJACA, J.; POPOVIC, Z.; SOLAROV, M. B. Extraction methods of Amaranthus sp grain oil isolation. *J. Sci. Food Agric*., **2016**, 96, 3552-3558.

MAPELI N. C.; VIEIRA, M. C.; HEREDIA, Z. N. A.; SIQUEIRA, J. M. Produção de biomassa e de óleo essencial dos capítulos florais da camomila em função de nitrogênio e fósforo. *Horticultura Brasileira*, **2005**, 23, 32-37.

MARTIROSYAN, D. M.; MIROCHNICHENKO, L. A. KULAKOVA, E. .N.; POGOJEVA, A. V. ZOLOEDOV, V. Amaranth oil application for coronary heart disease and hypertension. *Lipids in Health and Disease*, **2007**, 1-6.

OWEN, R. W.; MIER, W. GIACOSA, A.; HULL, W. E.; SPIEGELHALDER, B.; BARTSCH, H. Phenolic compounds and squalene in olive oils: The concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem. Toxicol*., **2000**, 38, 647–659.

SAMARTINI, C. Q. *Conteúdo de DNA nuclear, número cromossômico e compostos de interesse nutricional em Amaranthus spp*. **2015**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras.

SILVA, L. F. L.; SOUZA, D. C.; RESENDE, L. V.; NASSUR, R. C. M. R.; SAMARTINI, C. Q.; GONÇALVES, W. M. Nutritional Evaluation of Non-Conventional Vegetables in Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **2018**, 90, 1775-1787.

SPEHAR, C. R.; TEIXEIRA, D. L.; CABEZAS, W. A. R. L.; ERASMO, E. A. L. Amaranto BRS Alegria –alternativa para diversificar os sistemas de produção. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **2003**, 39, 85-91.

XAVIER, J. B.; SOUZA, D. C.; SOUZA, L. C. ; GUERRA, T. S.; RESENDE, L. V.; PEREIRA, J. Nutritive potential of amaranth weed grains. *African Journal of Agricultural Research*, **2018**, 13, 1140-1147.

Potencial do nabo forrageiro para a produção de biodiesel

Douglas Correa de Souza (UFLA, douglascorrea@ymail.com), Luis Felipe Lima e Silva (UFLA, luisufla@hotmail.com), Wilson Magela Gonçalves (UFLA, magela@dag.ufla.br), Wilson Roberto Maluf (UFLA, wrmaluf@dag.ufla.br), Luciane Viela Resende (UFLA, luciane.vilela@dag.ufla.br)

Palavras Chave: *Raphanus sativus L. var. oleifera Metzg., biomassa, fonte renovável.*

1 - Introdução

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (2018), entre os países industrializados, o Brasil possui uma das matrizes energéticas mais renováveis do mundo (biomassa, hidráulica, eólica e solar), apesar da dependência do petróleo (36,20 %). Atualmente cerca de 17,40 % da energia utilizada são de biocombustíveis, produzido por meio de biomassa, que tem sido apontada como uma alternativa com grande capacidade de minimizar os gases do efeito estufa na atmosfera (Ramos et al., 2011).

Assim a escolha da matéria prima é o primeiro passo para produção de biodiesel (Karmakar et al., 2010), pois é responsável pelo maior custo desse processo (Atadashi et al., 2010). Neste contexto o Brasil apresenta notável potencial para a produção de biocombustíveis, devido à imensa diversidade de espécies agrícolas com essa finalidade, além da extensão territorial e mão de obra disponível, o que destaca o país para ser inserido no mercado internacional do agronegócio para produção de combustíveis renováveis (Silva et at. 2018). Por isso, vários estudos têm sido desenvolvidos visando avaliar a eficiência das novas fontes de biomassa, para que seja possível verificar a viabilidade econômica e energética da produção do biocombustível (Maia et al., 2013).

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L. var. *oleifera* Metzg) é um exemplo, na qual suas sementes apresentam alto teor de óleo (40% a 56%), podendo ser extraído pelo sistema de prensagem a frio com eficiência, e, por isso, a cultura vem chamando a atenção como matéria prima para a produção de biodiesel, além de que, possui baixo custo de produção (Domingos et al., 2008 & Valle, 2009).

Diante do exposto, objetivou-se com o trabalho estimar a energia gerada pela cultura do nabo forrageiro, visando à produção de biodiesel na região Sul de Minas Gerais.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no município de Itumirim-MG (latitude 21º16'35"S e longitude 44º49'34"W), na safra 2009/2010, em delineamento de blocos casualizados, com 5 repetições, visando assim realizar um ensaio de produtivo da cultura sob as condições e tecnologias locais aplicadas.

Para os cálculos de energia gerada para produção de biodiesel com a cultura do nabo forrageiro, as atividades empregadas no sistema produtivo da planta foram divididas em duas fases: agrícola e industrial. Na fase agrícola, foram estimados todos os insumos utilizados, bem como as operações mecanizadas e as operações manuais investidas, apresentadas na Tabela 1, seguindo as recomendações técnicas de manejo para o nabo forrageiro (Batchelor et al. 1995; Dambiski, 2007; Garavand et al., 2010).

Tabela 1. Fase agrícola, industrial e rendimento total referente ao processo produtivo de biodiesel de nabo forrageiro e seus correspondentes energéticos.

Fases	Equivalente	Referências
Fase agrícola	2.325,92 MJ	Mello, 1989; Garavand et al., 2010; Pimentel e Patzek, 2005; Siqueira et al. 1999; Silva et al., 2017;
Fase industrial	11.061,52 MJ	Batchelor et al., 1995
Rendimento	61,10 MJ	Dambiski, 2007; Brasi et al., 2008

Na fase industrial, foram contabilizadas as operações de extração do óleo, refino e transesterificação para obtenção do biodiesel, obtendo-se os rendimentos estimados em forma de torta e óleo, aos quais os custos totais energéticos investidos na produção foram então relacionados.

Para estimar a energia gerada pelo nabo forrageiro, foram considerados todos os *inputs* investidos no processo de produção dos grãos e do óleo: operações mecanizadas, mão de obra, insumos e fase industrial. Os *outputs* considerados foram aqueles relativos à quantidade de energia proveniente dos produtos produzidos. A eficiência energética foi calculada pela relação energia produzida (*outputs*) e consumida (*inputs*). Os *inputs* e *outputs* energéticos foram então relacionados aos seus respectivos correspondentes energéticos, obtendo-se assim o total de energia consumida em cada processo e o total do rendimento em energia obtido com o óleo e a torta produzidos. Após o cálculo do total de energia consumida e produzida, foi possível estimar a energia gerada pela cultura do nabo forrageiro.

3 - Resultados e Discussão

O total estimado de energia fóssil inserida na produção de 540 kg de óleo de nabo forrageiro por hectare foi de 22.127,43 MJ, de acordo com Tabela 2, considerando-se que a produtividade foi de 1.200 kg ha^{-1} (cerca de 45% de óleo e 55% de torta).

A energia estimada para a produção de biodiesel a partir da cultura de nabo forrageiro foi de 1,61, por isso a cada 1 MJ de energia investida em cada sistema de produção de biodiesel, produz-se 1,61 MJ com a cultura do nabo forrageiro. Este rendimento energético foi estimado a

partir da energia total produzida, contabilizada 35.537,14 MJ ha^{-1}, considerando-se os valores para o óleo e torta produzidos.

Tabela 2. Energia gerada para a produção de biodiesel a partir de nabo forrageiro.

Fase Agrícola	Total MJ	%
Tratos culturais da cultura	1.202,80	5,44
Mão de obra	6.643,95	30,03
Insumo	1.644,07	7,43
Óleo diesel	1.575,07	7,12
Total da fase agrícola	11.065,90	50,01
Fase industrial	11.061,53	49,99
Inputs totais	22.127,43	100
Rendimento	35.537,14	-
Balanço energético	1,61	

Os resultados indicam a viabilidade econômica e energética da produção de biocombustível a partir do nabo forrageiro com os níveis de produtividade obtidos (1.200 kg de grãos por hectare).

4 – Conclusões

A cultura do nabo forrageiro apresenta viabilidade para a produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior [CAPES] pela concessão de bolsa de pós doutorado PNPD, à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais [FAPEMIG] pela concessão do investimento monetário. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico [CNPq], Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação), ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação [MCTIC] pelo financiamento do projeto. À Universidade Federal de Lavras [UFLA] pela tecnologia disponibilizada. À empresa Hortiagro Sementes S.A. pela infraestrutura disponibilizada.

6 - Bibliografia

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renew Sustain Energy Rev*. **2010**, 14, 1999–2008.

BATCHELOR, S. E.; BOOTH, E. J.; WALKER, K. C. Energy analysis of rape methyl ester (RME) production from winter oilseed rape. *Industrial Crops and Products*, **1995**, 4, 193-202.

DAMBISKI, L. *Síntese de Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico*. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil. 2007, 94 p.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L.P. Optimization of the ethanolysis of Raphanus sativus (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. *Bioresource Technology*, **2008**, 99 1837–1845.

GARAVAND, A. T.; ASAKEREH, A.; HAGHANI, K. Energy elevation and economic analysis of canola production in Iran a case study: Mazandaran province. *International Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 1, 236-242.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour Technol*. **2010,** 101, 7201–7210.

MAIA, J.; URQUIAGA, S.; JANTALIA, C. P.; SOARES, L. H. B.; ALVES, B. J. R.; BODDEY, R. M.; MARCHÃO, R.L.; VILELA, L. Balanço energético da produção de grãos, carne e biocombustíveis em sistemas especializados e mistos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **2013**, 48, 1323- 1331.

MELLO, R.D. Um modelo para análise energética de agroecossistemas. *Revista de Administração de Empresas*, **1989**, 29, 45-61.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Resenha Energética Brasileira. **2018**, 31p. Disponível em: http://www.eletronuclear.gov.br/Imprensa-e-Midias/Documents/Resenha%20Energ%C3%A9tica%202018%20-MME.pdf Acesso em 03 de setembro de 2019.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T. W. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. *Natural Resources Research*, 2005, 14, 65-76.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, **2011**, 22, 385-405.

SILVA, L. F. L.; GONÇALVES, W. M. ; MALUF, W.R.; RESENDE, L.V.; SARMIENTO, C.M.; LICURSI, V.; MORETTO, P. Energy balance of biodiesel production from canola. *Ciência Rural*, **2017**, 47, 1-5.

SILVA, L. F. L.; GONÇALVES, W. M.; MALUF, W. R. RESENDE, L. V. R.; SOUZA D. C. Balanço energético da cultura nabo forrageiro visando à produção de biodiesel. *Magistra*, **2018**, 29, 208-214.

SIQUEIRA, R.; GAMERO, C. A.; BOLLER, W. Balanço de Energia na Implantação e Manejo de Plantas de Cobertura do Solo. *Engenharia Agrícola*, **1999**, 19, 80-89.

VALLE, P.W.P.A. Produção de Biodiesel via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro (206 f). Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil. **2009**.

Condutividade hidráulica de raízes em mudas de Pinhão-manso, cultivadas sob déficit hídrico ou irrigação

Jonathan Henrique Carvalho Manhães (UESC, jonathanmanhaes@yahoo.com.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Fábio Pinto Gomes (UESC, gomes@uesc.br)

Palavras Chave: Bioenergia, Ecofisiologia vegetal, *Jatropha curcas L.*, Tolerância à seca.

1 - Introdução

O Pinhão-manso, *Jatropha curcas* L. é uma espécie da família Euphorbiaceae, cultivada em regiões tropicais e subtropicais. É uma espécie monóica, com flores unissexuais, de porte arbóreo-arbustivo, com idade produtiva atingida aos 3 ou 4 anos de idade e tem sido apontada como uma das mais promissoras oleaginosas para extração de óleo vegetal para a produção de biodiesel (KUMAR; SHARMA, 2008). Desenvolve-se melhor em locais com precipitação anual acima de 600 mm. Entretanto, pode ser cultivas em regiões com precipitação entre 200 e 1500 mm por ano (ABOU KHEIRA; ATTA, 2009). Desta forma, constitui-se uma espécie com diferentes mecanismos adaptativos às condições ambientais diversas.

Contudo, o processo de fabricação de biodiesel a partir de óleo vegetal tende a aumentar a demanda de água, o que pode inviabilizar a produção de certos genótipos para esse fim. Assim, práticas agrícolas modernas devem incorporar maior eficiência no uso da água através de melhoramento genético para a tolerância à seca, além de tecnologias de irrigação local e abastecimento econômico de água (SARTO, et al. 20107).

Deste modo, o estudo dos atributos hidráulicos são de extrema importância para a compreensão do comportamento de plantas em condições de estresse hídrico por restrição de água, uma vez que a disponibilidade de água no solo determinará como será feita a absorção e o transporte de água pelos vasos condutores. Estudos recentes com J. curcas demonstraram que a condutividade hidráulica do xilema pode variar tanto entre os genótipos quanto entre os ambientes de crescimento (OLIVEIRA et al., 2018). Esses autores demonstraram que os efeitos do estresse hídrico alteram a anatomia dos vasos do xilema com impacto direto na condutividade hidráulica do caule de *J. curcas* de forma genótipo-dependente, com elevada plasticidade das características hidráulicas e anatômicas observadas.

Diante disto, este trabalho teve como objetivo determinar a condutividade hidráulica do sistema radicular em dois genótipos de *J. curcas* submetidos a duas condições de disponibilidade de água no solo, bem como relacioná-la com as trocas gasosas.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido em casa de vegetação no campus da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), Ilhéus - Bahia. Foram utilizados os genótipos CNPAE 517 e CNPAE 556, cujas sementes foram doadas pela EMBRAPA Agroenergia, Brasília – Distrito Federal. O delineamento experimental foi o inteiramente ao acaso em esquema fatorial 2 x 2. As plantas foram cultivadas em tubetes com solo arenoso e submetidos a dois regimes hídricos (capacidade de campo e déficit hídrico).

Após 60 dias a condutância hidráulica na raízes (Kpr) foi determinada conforme o método de SHIMIZU; ISHIDA; HOGETSU (2005) e LIU et al. (2009), com adaptações, e seus valores normalizados pelo volume de raiz e massa seca de raiz, gerando, assim, a condutividade hidráulica do sistema radicular (Lpr). O método consistiu em imergir todo o sistema radicular em água destilada e submetê-lo a uma escala de pressões positivas na câmara de Pressão (modelo 1000®, PMS Instrument Company, EUA). A determinação do fluxo de seiva do xilema foi feita nas pressões de 0,0 , 0,1 , 0,2 , 0,3, 0,4 e 0,5 MPa. Os dados de vazão em função de pressão para cada indivíduo foram submetidos à uma análise de regressão linear, em que a inclinação da reta corresponde ao valor de Kpr. A coleta da seiva foi feita a cada 2 minutos com auxílio de papel absorvente e pesados em balança analítica. A vazão foi obtida pela equação: J=SC/t, onde SC é a seiva coletada (Kg) e t corresponde ao tempo de coleta (s). O volume de raiz foi determinado pelo método da proveta graduada e a massa seca de raiz obtida pela secagem do material vegetal em estufa de circulação forçada até atingir a massa seca constante.

As avaliações das trocas gasosas foram realizadas semanalmente utilizando o sistema portátil de análise de gases por infravermelho (*Infrared Gas Analizer* - IRGA) modelo LI-6400XT® (Li-Cor, Biosciences Inc., Nebraska, EUA), estabelecendo as seguintes configurações: temperatura do bloco de 28 °C; Radiação fotossinteticamente ativa (RFA) de 1000 μmol fótons m^{-2} s^{-1} e a concentração de CO_2 atmosférico 400 μmol mol^{-1}. Desta forma, foram obtidas as médias das variáveis: taxa fotossintética líquida (A_n) e Transpiração (E); e os parâmetros foram calculados: condutância estomática ao vapor de água (*gs*).

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) usando o software R.

3 - Resultados e Discussão

Houve diferença significativa da condutividade hidráulica da raiz (Lpr) entre os genótipos avaliados. As médias de Lpr do genótipo CNPAE 517 foram superiores em até 29,4% e 17,1% quando comparadas ao genótipo CNPAE 556 em condições de capacidade de campo e déficit hídrico, respectivamente (Figura 1). Entretanto, quando submetidos a pouca disponibilidade de água, a redução na Lpr foi de 24,4% no CNPAE 517 e de 15,3% no CNPAE 556. Os resultados corroboram com os encontrados por OLIVEIRA et al. (2018).

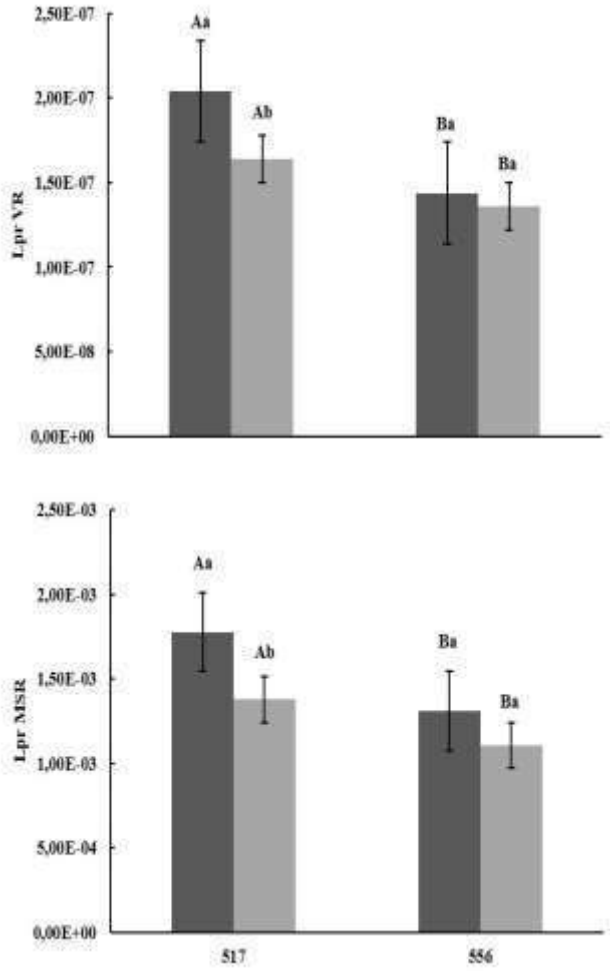


Figura 1. Condutividade hidráulica de raiz em mudas de *J. curcas* sob condições de irrigação (Cinza escuro) e déficit hídrico (cinza claro). As colunas são médias (n = 5). Letras maiúsculas indicam comparação entre genótipos e, letras minúsculas, comparação entre regimes hídricos pelo teste F a 5% de probabilidade (n = 5). Lpr VR: Condutividade hidráulica normalizada por volume de raiz (Kg s^{-1} MPa cm^3) e Lpr MSR: Condutividade hidráulica normalizada por massa seca de raiz (Kg s^{-1} MPa Kg^{-1}),

A disponibilidade de água é um fator essencial para o funcionamento do metabolismo da planta e a seca contínua pode não apenas diminuir a condutividade hidráulica, mas também a fotossíntese, a produtividade e o desempenho da planta (LI; JANSEN, 2017). Sendo assim, a alta condutividade hidráulica nas raízes sugere uma maior capacidade da planta em resistir a condições de seca, uma vez que será mais eficiente na translocação da água e nutrientes para os órgãos superiores. Na figura 2 é possível observar maior taxa fotossintética no genótipo CNPAE 517 quando submetido ao déficit hídrico, também verificado por OLIVEIRA et al., (2018). Nota-se também que a taxa transpiratória se mantém elevada na condição de estresse. Tal comportamento não era esperado, uma vez que a fotossíntese e a transpiração tende a diminuir a medida que o solo seca. Portanto, nossos resultados sugerem que este genótipo possui estratégias para contornar a condição desfavorável, como uma alta plasticidade hidráulica e anatômica. Deste modo, estudos mais aprofundados são necessários para comprovar tais sugestões.

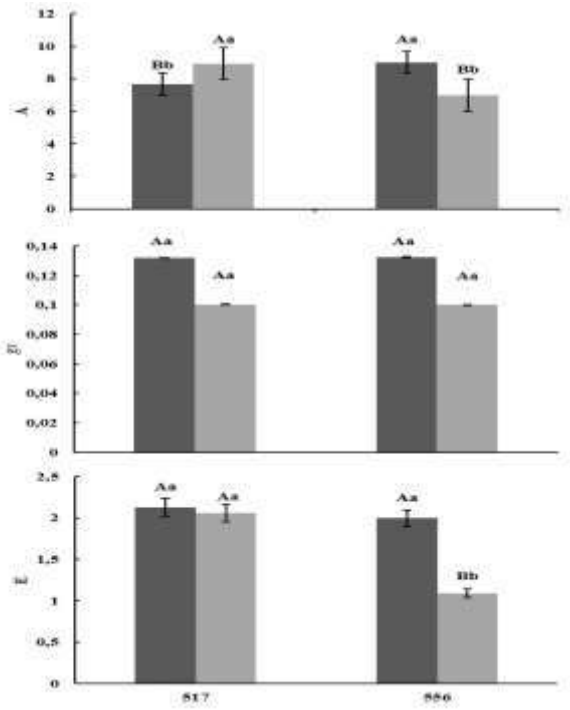


Figura 2. Trocas gasosas foliares em *J. curcas* sob condições de irrigação (Cinza escuro) e déficit hídrico (cinza claro). As colunas são médias (n = 5). Letras maiúsculas indicam comparação entre genótipos e, letras minúsculas, comparação entre regimes hídricos, pelo teste F a 5% de probabilidade. A: taxa fotossintética (μmol CO_2 m^{-2} s^{-1}); gs: condutância estomática (mol H_2O m^{-2} s^{-1}); E: taxa transpiratória (mmol H_2O m^{-2} s^{-1})

4 – Conclusões

A conservação da condutividade hidráulica nas raízes das mudas do genótipo CNPAE 517 sob déficit hídrico sugere uma contribuição para manutenção de sua alta taxa fotossintética. Portanto, a Lpr apresenta-se como um importante parâmetro no estudo da hidráulica do Pinhão-manso e suas relações com a tolerância a seca.

5 – Agradecimentos

UESC, CAPES, Embrapa Agroenergia

6 - Bibliografia

ABOU KHEIRA, A. A.; ATTA, N. M. M. Response of Jatropha curcas L. to water deficit: Yield, water use efficiency and oilseed characteristics. *Biomass and Bioenergy*. **2009,** v. 33, n. 10, p. 1343–1350.

KUMAR,A.;SHARMA,S.An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (Jatropha curcas L.): A review. *Industrial Crops and Products*, v. 28, n. 1, p. 1–10, **2008**

LI, S., JANSEN, S. The root cambium ultrastructure during drought stress in Corylus avellana**.** *IAWA J*. **2017**. 38 (1), 67–80.

OLIVEIRA, P. S. DE et al. Hydraulic conductivity in stem of young plants of Jatropha curcas L. cultivated under irrigated or water deficit conditions. *Industrial Crops and Products*. **2018,** v. 116, 15–23.

SATO, M., Bueno, O.C., Esperancini, M.S., Frigo, E.P., A cultura do Pinhão-manso (Jatropha curcas L.): Uso para fins combustíveis e descrição agronômica. *Revista Varia Scientia*, **2007** (13), 47–62.

Padronização de método psicrométrico para monitoramento contínuo de potencial hídrico em plantas jovens de Pinhão-manso

Jonathan Henrique Carvalho Manhães (UESC, jonathanmanhaes@yahoo.com.br), Delmira da Costa Silva (UESC, delmira@uesc.br), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Marcelo Schramm Mielke (UESC, msmielke@uesc.br), Fábio Pinto Gomes (UESC, gomes@uesc.br)

Palavras Chave: Relações hídricas, *Jatropha curcas L.*, psicrometria.

1 - Introdução

As medições do potencial hídrico (ψ_w) em tecidos vegetais podem ser realizadas por meio de psicrômetros de termopar. Neste método, o tecido é mantido em uma pequena câmara a uma temperatura constante e o grau de resfriamento do termopar é determinado à medida que a água evapora do ou é absorvida pelo tecido. Assim, assume-se que a taxa de transferência de vapor seja proporcional à diferença de potencial entre o termopar e a amostra (Boyler; Knipling, 1965). Portanto, a determinação do ψ_w nas folhas por meio de método psicrométrico pode ser útil no estabelecimento de diretrizes e práticas no manejo de irrigação (Martinez et al., 2011). Além disso, a capacidade de monitoramento contínuo *in situ* do ψ_w é uma ferramenta de pesquisa desejável, uma vez que há mudanças dinâmicas no *status* hídrico ao longo do dia (Schaefer et al., 1986), o que pode aumentar a eficiência do uso agronômico de água nos sistemas agrícolas (Martinez et al., 2011).

Entretanto, a resistência cuticular à difusão do vapor de água através do tecido epidérmico e o sensor psicrométrico pode constituir um problema metodológico, levando a erros nas medições (Savage et al., 1984). Sendo assim, em alguns casos, a remoção da cera cuticular se torna necessária para garantir a precisão dos dados coletados.

Diante disto, objetivou-se avaliar o potencial hídrico *in situ* em folhas de *J. curcas*, usando sensores psicrométricos ajustados sobre a superfície foliar após a remoção da cera por meio de detergentes iônico e não-iônico, estabelecendo uma metodologia para monitorar continuamente o potencial hídrico nessa espécie.

2 - Material e Métodos

Os ensaios foram realizados em casa de vegetação e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) do campus da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), Ilhéus - Bahia. O genótipo de Pinhão-manso utilizado foi o CNPAE 556, cujas sementes foram cedidas pela EMBRAPA Agroenergia, Brasília – Distrito Federal.

Realizou-se monitoramento contínuo do potencial hídrico em seis plantas, usando sensores psicrométricos de termopar (L-51, Wescor, INC), configurados e ajustados previamente na terceira folha em maturidade fisiológica a partir do ápice. Os dados foram coletados, em intervalos de 30 minutos por 12 horas, e armazenados no PSYPRO™, Water Potential System (Wercor, INC).

Para avaliar a influência do método de remoção química da cutícula, as folhas receberam dois tratamentos: detergente iônico (JVC®), cujo princípio ativo é o linear alqui benzeno sulfonado de sódio (tensoativo aniônico), e o detergente não iônico Tween 20 (IC®) a base de monolaurato de sorbitan (tensoativo hidrofílico). Com o auxílio de um *swab* o detergente foi distribuído suavemente com movimentos circulares sobre a porção da superfície adaxial (superior) das folhas. Posteriormente, todo o conteúdo foi removido usando água destilada embebida em papel absorvente e, após a completa secagem da superfície em temperatura ambiente o sensor foi posicionado no órgão vegetal, conforme a recomendação técnica do fabricante.

Para a investigação de possíveis danos à epiderme adaxial provocados pelos detergentes após o monitoramento, o material vegetal foi seccionado na região da folha coberta pelo sensor e posteriormente fixado em glutaraldeído 2,5% (preparado em tampão cacodilato de sódio 0,1 M). Posteriormente as amostras foram tratadas para as observações paradérmicas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se três repetições por tratamento e os controles das observações da epiderme foram feitos por intermédio de cortes na região oposta (espelho) da folha (não monitorado pelos sensores). Para cada repetição foram observados, no MEV, 4 fragmentos por corte da folha.

3 - Resultados e Discussão

Nossas observações preliminares demonstraram que a cera que compõe a cutícula das folhas de *J. curcas* dificultam a troca de umidade do material vegetal com os sensores psicrométricos. Assim, os valores de ψ_w das folhas ficaram muito negativos apesar da boa disponibilidade de água no solo (dados não mostrados). Shaefer et al. (1986) provaram que um caminho de baixa resistência ao vapor água entre o material vegetal analisado e o termopar é imprescindível para o monitoramento contínuo do potencial hídrico de plantas. Portanto, ao tratarmos a superfície das plantas com detergentes é uma alternativa para diminuir a esta resistência.

Na figura 1 observa-se os valores de ψ_w após o tratamento com detergente iônico (b) e tween 20 (a). Nota-se que em 'a' os valores registrados pelos sensores foram muito negativos, indicando a ineficiência do uso do detergente iônico nas medições psicrométricas, apesar da remoção parcial da cutícula, como mostrado na imagem 1b. Uma outra questão a ser investigada é o quanto o detergente iônico contribuiu para o aumento do potencial osmótico, componente do potencial hídrico demonstrado na equação $\psi_w = \psi_s + \psi_p$ (ψ_s: potencial osmótico; ψ_p: potencial de pressão). Deste modo, o uso de um detergente não-iônico (Tween 20) garante a precisão nas medições e no monitoramento contínuo do ψ_w. Esses dados corroboram com os valores de

ψ_w encontrados em plantas de *J. curcas* L. cultivados em boas condições de disponibilidade de solo (Oliveira, el al., 2016).

Na figura 2 compara-se a superfície das epidermes adaxiais (superior) de folhas tratadas com detergente não-iônico (a) e detergente iônico (b) com o controle (c). Nota-se que em *c* a cutícula, evidenciada por estrias curvas de espessuras mais ou menos uniformes, encontra-se integrais. Além disto, as células epidérmicas se matem íntegras na turgidez e forma. A remoção da cera é parcial em *b* e completa em *a*, indicando maior eficiência do uso do tween para a remoção de fonte de resistência. Há alterações na turgidez das células que compõe o tecido de revestimento em *a* e *b*.

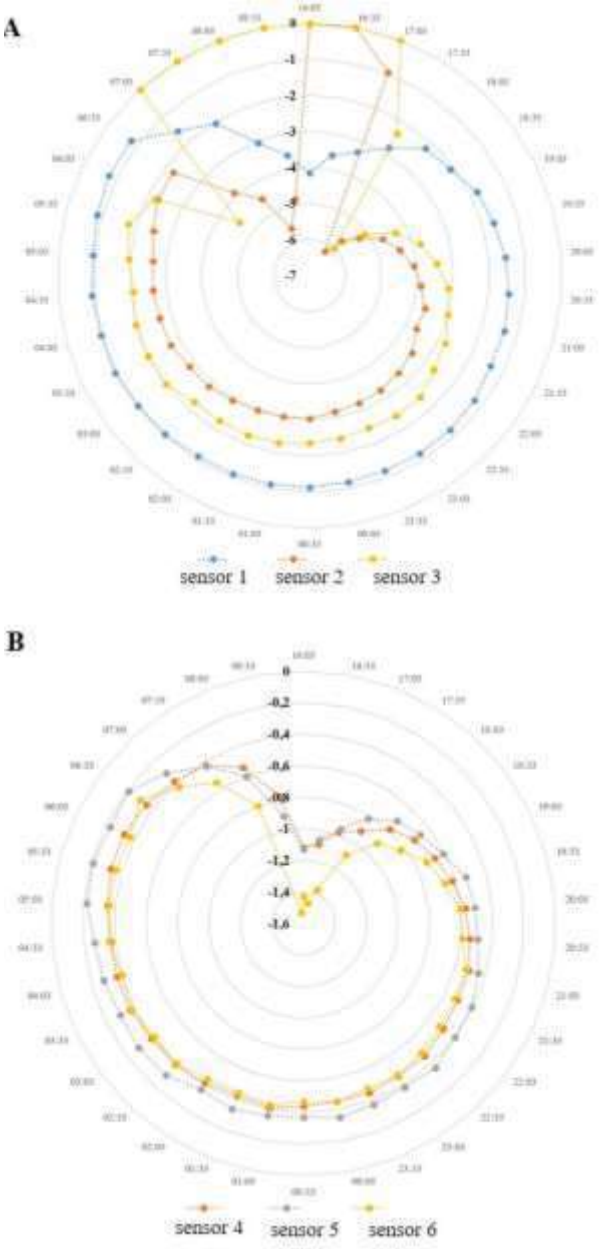


Figura 1. Monitoramento contínuo do potencial hidrico (ψ_w) pelo psicrômetro de termopar em plantas jovens de Pinhão-manso. a) folhas tratadas com detergente iônico; b) folhas tratadas com detergente não-iônico (Tween 20).

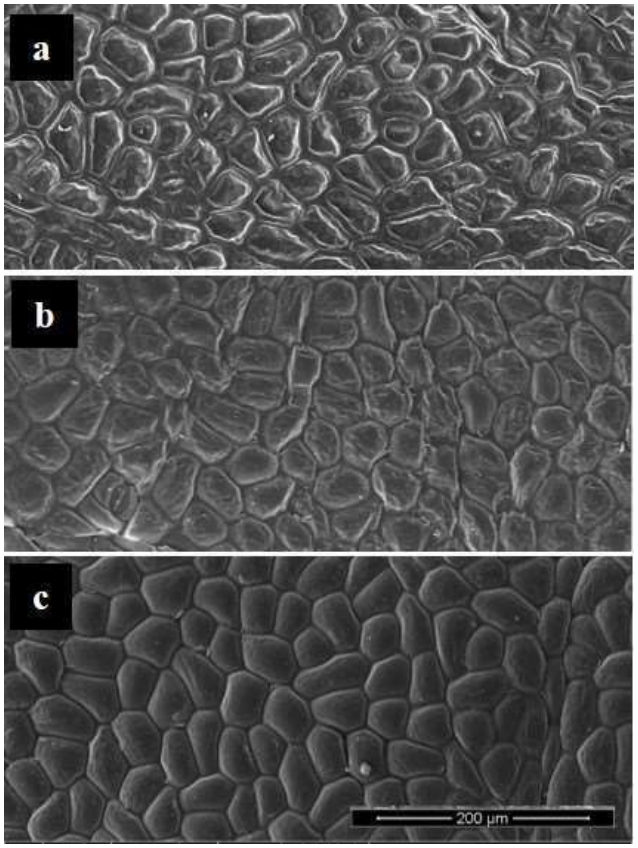


Figura 2. Visão paradérmica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da epiderme de folhas de Pinhão-manso tratadas com a) detergente não-iônico (Tween 20) e detergente iônico b). c) folha não tratada.

4 – Conclusões

O psicrômetro de termopar pode ser usado eficazmente no monitoramento contínuo do *status* de água de plantas de *J. curcas* L. desde que a cutícula seja removida. Tal remoção foi mais eficiente usando o detergente não iônico tween 20, permitindo a obtenção de leituras confiáveis e estáveis do potencial hídrico foliar

5 – Agradecimentos

UESC, CAPES, Embrapa Agroenergia

6 - Bibliografia

BOYER, J.S; KNIPLING, E.D. Isopiestic technique for leaf water potentials with a thermocouple psychrometer. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1965.** 54, pp. 1044–1051.

MARTINEZ, E. M.; CANCELA, J. J.; CUESTA, T.S.; NEIRA, X.X. Use of psychrometers in field measurements of plant material: accuracy and handling difficulties. *Spanish Journal of Agricultural Research*. **2011**. 9(1), 313 – 328.

M. J. SAVAGE, M. J.; CASS, A.; JAGER, J. M. de. Calibration of Thermoeouple Hygrometers. *Irrig Sci*. **1981.** 2:113-125

SCHAEFER, N. L.; TRICKETT, E.S.; CERESA, A.; BARRS, H. D. Continuous Monitoring of Plant Water Potential. *Plant Physiol*. **1986**. 81, 45-49.

OLIVEIRA, P. S. de.; SILVA, L. D. da.; SANTANA, T. A. de.; LAVIOLA, B. G.; PAIVA, A. Q.; MIELKE, M. S.; GOMES, F. P. Morphophysiological changes in young plants of *Jatropha curcas* L. (Euphorbiaceae) subjected to water stress and recovery. *African Journal of Agricultural Research.* **2016.** 11(45), 4692-4703.

Avaliação ponto de fluidez e da viscosidade de biodieseis metílicos derivados de óleos e gorduras

Luan Weber dos Santos (Curso de Química/ULBRA, Ismael Barbosa Paulino (Curso de Química/ULBRA, ib.paulino@gmail.com), Bruno Levandosky Coelho dos Santos (Curso de Química/ULBRA), Samuel José Santos (PPGQ/UFRGS, samuel.j.santos@hotmail.com), Luiz Antonio Mazzini Fontoura (PPGEMPS/ULBRA, lmazzini@uol.com.br)

Palavras Chave: *biodiesel, corrosão, filme protetivo temporário.*

1 - Introdução

As cadeias dos hidrocarbonetos que compõem o diesel variam de 10 a 22 carbonos. A mistura complexa inclui parafinas, isoparafinas, naftenos e compostos aromáticos. O biodiesel, por sua vez, é constituído por uma mistura de ésteres graxos de cadeias lineares bastante menos complexa. Por esta razão, o biodiesel apresenta uma tendência à cristalização maior do que o diesel. A formação de cristais e sólidos em suspensão no combustível podem reduzir sua fluidez e danificar o motor. A tendência a cristalizar é altamente influenciada pela composição do biodiesel. Ligações duplas com configuração cis, como aquelas presentes no oleato, linoleato e linolenato, dificultam a cristalização. O comprimento da cadeia é outro fator importante. Quanto mais curta, mais baixo é o ponto de fusão (SIERRA-CANTOR; GUERRERO-FAJARDO, 2017). Biodieseis derivados de gorduras são predominantemente saturados e costumam apresentar piores propriedades a frio. Nos biodieseis derivados de óleos, ricos em ésteres graxos insaturados, o contrário se observa. Biodieseis derivados de gorduras de palmáceas, se, por um lado, são majoritariamente saturados, por outro, apresentam cadeias mais curtas, o que diminui a tendência à cristalização. A Tabela 1 Apresenta os teores de cadeias curtas (14 carbonos ou inferiores), monoinsaturadas e poli-insaturadas de biodieseis derivados de óleos e gorduras (BRAUN *et al.*, 2017).

Tabela 1 – Teores de cadeias curtas (ΣCC), monoinsaturadas (ΣMI) e poli-insaturadas (ΣPI) de biodieseis derivados de óleos e gorduras.

	milho	canola	banha	soja	babaçu	algodão	girassol
ΣCC	-	0,1	1,3		59,4	0	0
ΣMI	36	64,7	45,3	25	12,5	27	34
ΣPI	49,3	26,1	17,9	58	3,7	56	56

O ponto de fluidez é a temperatura na qual o combustível torna-se semi-sólido e perde sua capacidade de fluir. Neste trabalho, biodieseis de canola, babaçu, girassol, milho, soja, banha e algodão foram obtidos por transesterificação metílica na presença de gliceróxido de sódio e tiveram seus pontos de fluidez e viscosidades estimados.

2 - Material e Métodos

Óleos e gorduras comerciais foram empregadas. Em um béquer, 1,2 g de catalisador gliceróxido de sódio foram dissolvidos em 34 mL de metanol. Após a solubilização do sólido, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo com 30 g de óleo da matéria-prima escolhida (35,3 mmol) em temperatura ambiente. A mistura foi mantida com agitação magnética na temperatura de ebulição do álcool (65 ºC) em aparelhagem de refluxo por 60 min. Após o término da reação foi colocada em um funil de separação para remoção do glicerol. A fase superior foi lavada com água quente (3 x 20 mL) e seca por aquecimento. As purezas foram determinadas por RMN de hidrogênio (GUZATTO *et al.*, 2011). Os pontos de fluidez e as viscosidades foram estimados pelas normas ASTM D97-12 e D445-06 respectivamente.

3 - Resultados e Discussão

Os biodieseis apresentaram purezas superiores a 98 %. Os pontos de fluidez são apresentados na Figura 1.

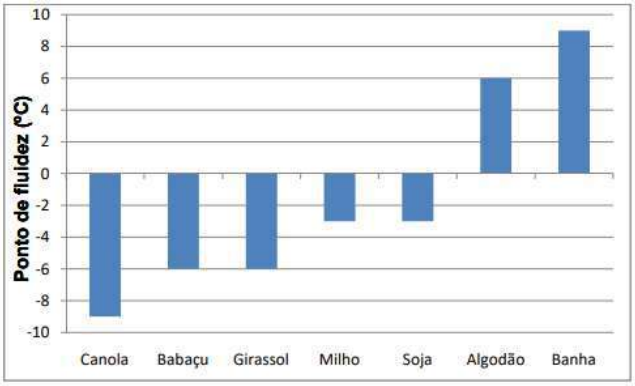


Figura 1 – Pontos de fluidez (ºC) dos biodieseis de óleos de canola, girassol, milho, soja e algodão e de gordura de babaçu e banha suína.

Os pontos de fluidez foram encontrados no intervalo de -9 a 9 ºC. Entre os derivados de óleos, os biodieseis de canola e girassol, com maiores teores de cadeias insaturadas, são os que apresentaram ponto de fluidez mais baixos, O biodiesel de babaçu, com suas cadeias mais curtas, mostrou comportamento semelhante ao biodiesel de girassol. Pontos de fluidez positivos foram observados para os biodieseis de algodão e banha, mais ricos em cadeias saturadas.

As especificações europeia e americana não estabelecem limites para as propriedades a frio do biodiesel.

A legislação brasileira faz uso do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) como propriedade de especificação. O limite superior varia com região e época do ano. Nas regiões mais frias, o limite máximo é de 14 ºC no verão e 5 ºC no inverno. O ponto de fluidez é sempre ligeiramente inferior ao de entupimento de filtro a frio. Sendo assim, os biodieseis de algodão de banha certamente não atende à norma brasileira para os meses de inverno na região sul.

A Figura 2 apresenta as estimativas das viscosidades a 40 ºC. As viscosidades foram observadas na faixa de 4,5 a 5,5 cSt para todos os biodieseis, exceto para o de babaçu, acentuadamente menos viscoso, o que mostra o efeito do tamanho das cadeias. A legislação brasileira especifica a viscosidade no intervalo de 3 a 6 cSt.

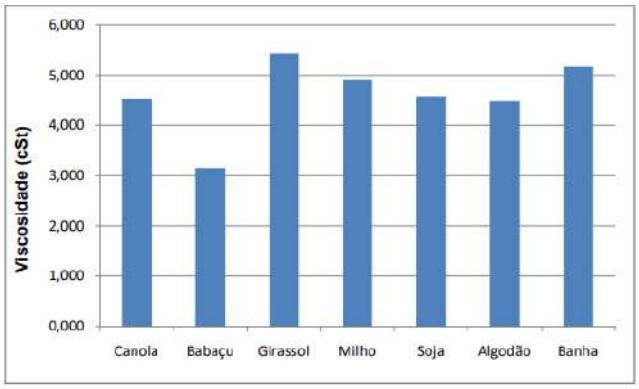


Figura 2 – Dados de viscosidade (cSt) dos biodieseis de canola, babaçu, girassol, milho, algodão, soja e banha

4 – Conclusões

Biodieseis de óleos de canola, girassol, milho, soja, algodão, banha suína e gordura de babaçu foram preparados por transesterificação etílica na presença de gliceróxido de sódio. Os pontos de fluidez foram determinados e mostraram a influência do tamanho da cadeia e do teor de cadeias insaturadas. Biodieseis de canola e babaçu foram os que apresentaram menores pontos de fluidez. As viscosidades, por outro lado, foram observadas em uma faixa mais estreita para todos os biodieseis, exceto para o de babaçu. Biodieseis de algodão e banha apresentam tendência de cristalização a frio e devem ter uso restrito em regiões frias durante os meses de inverno. Com relação à viscosidade, todos os biodieseis atendem à especificação brasileira.

5 – Agradecimentos

FAPERGS

6 - Bibliografia

Braun, J. V.; dos Santos, V. O. B.; Fontoura, L. A. M.; Pereira, E.; Napp, A.; Seferin, M.; Lima, J.; Ligabue, R.; Vainstein, M. H.; GC-FID methodology validation for the fatty esters content determination in biodiesel with hexadecyl acetate as the internal standard. Quim. Nova **2017**, 40, 1111-1116.

Guzatto, R.; de Martini, T. L.; Samios, D. The use of a modi fi ed TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. Fuel Process. Technol. **2011**, *92*, 2083–2088.

Sierra-cantor, J. F.; Guerrero-fajardo, C. A. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content : a review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* **2017**, *72*, 774–790.

ASTM D97-12. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. ASTM Int. 2012.

D445-06, A. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).

Estudo da influência da qualidade da matéria prima no processo de obtenção de biocombustíveis

Jhuliana da Silva Santanna (PPGQ/Unifesspa, jhulianadasilvasantanna@gmail.com), Valtiane de Jesus Pantoja da Gama (UNIFESSPA, valtianegama2@gmail.com), Ediane Patrícia Pedrosa Braga (UNIFESSPA, edianebraga1@hotmail.com), Jocélia Silva Machado Rodrigues (UNIFESSPA, jocysmr@gmail.com), Silvio Alex Pereira da Mota (UNIFESSPA, silviomota@unifesspa.edu.br)

Palavras Chave: *Craqueamento, biocombustíveis, PLOs.*

1 - Introdução

Devido ao aumento da poluição ambiental, em parte causada por veículos automotores movidos a combustíveis derivados do petróleo, a busca por combustíveis não tóxicos de fontes renováveis tem crescido (Drumm et al. e Santos, 2014). Uma das formas de obtenção deste tipo de combustível é o craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais e gordura animal (Reis et al., 2017).

Com o craqueamento de óleos e gorduras é obtido o produto líquido orgânico - PLO, que da origem as frações de biocombustíveis, biogasolina, bioquerosene e diesel verde.

Neste trabalho foi feito um estudo para avaliar a influência da matéria prima no processo de obtenção dos biocombustíveis. Para isso, foram realizados experimentos de craqueamento térmico catalítico com diferentes matérias primas: óleo de palma, óleo de soja residual e sebo bovino, usando o catalisador carbonato de sódio com teor de 10% em massa em relação a matéria prima. Para avaliação da influência da matéria prima foi feita a caracterização destas bem como dos PLOs obtidos.

2 - Material e Métodos

Nos processos de craqueamento térmico catalítico foram empregadas como matérias prima o óleo de palma bruto (Elaeis guineensis), óleo de soja residual e o sebo bovino.

Para a realização dos experimentos e da investigação das propriedades físico-químicas foram utilizados alguns reagentes como: Hidróxido de Potássio PA; Álcool Isopropílico; Tolueno; (Vetec); Solução Indicadora de Fenolftaleína – 1,0 % em Álcool Isopropílico.

As reações de craqueamento em escala de bancada foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Processos de Transformação de Materiais (LPTM/Unifesspa). O sistema consistiu em: manta térmica da Marca Quimis, modelo Q321A25, com potência de 570 W, balão volumétrico de fundo redondo com duas saídas e capacidade para 1 L, condensador de casco e tubo, funil de decantação com capacidade de 250 mL, um termopar, magueiras de silicone que auxiliam na entrada e saída de água do condensador e uma junta de saída de gases.

Antes da obtenção dos biocombustíveis, as matérias primas foram submetidas a caracterização físico-químicas sengo a AOCS. Além disso foi realizada a caracterização composicional, através da técnica de espectroscopia de infravermelho, que foi realizada em um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo CARY 630 com reflectância atenuada (ART).

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 01 estão dispostos os resultados dos testes de índice de acidez, saponificação, éster e densidade, realizados segundo as normas da AOCS.

Tabela 011 - Propriedades físico-químicas das matérias primas empregadas nos experimentos.

Características físico-químicas	Óleo de palma	Óleo de fritura	Sebo bovino
Índice de acidez*	19,04	24,03	15,28
Índice de saponificação*	247,32	325,42	153,56
Índice de éster*	228,28	301,45	138,28
Densidade (cm^3/g)	0,92	0,86	0,96

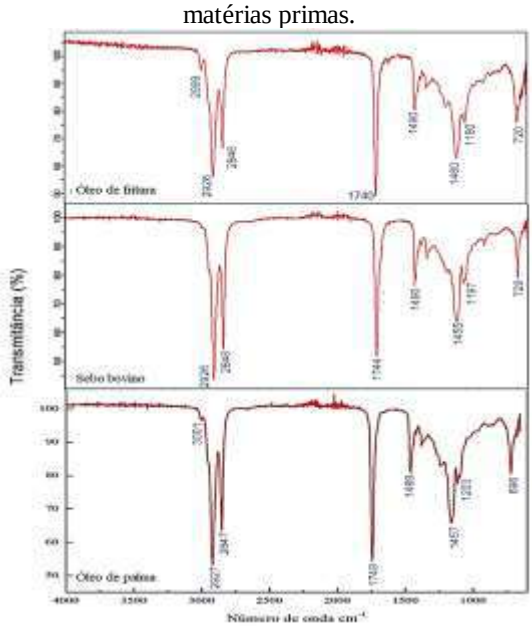
*Valores medidos em mg KOH/g amostra.

Ao analisar os dados iniciais, observamos que todas as ,materiais primas apresentam uma quantidade bem superior de ácidos graxos ligados na forma de triglicerídeos e diglicerídeos, do que livres, uma vez que o índice de saponificação, corroborado pelo índice de éster estar muito acima do que o índice de acidez.

O óleo de soja residual apresentou maiores valores de índice de acidez e saponificação, indicando a presença de uma maior quantidade de ácidos graxos livres, isso pode ser resultado dos processos que o óleo de soja passou, visto que este é proveniente de repetidos processos de fritura por imersão (BOBBIO & BOBBIO, 2007).

Na Figura 01 são mostrados os espectros no infravermelho que foram medidos na região de 4000 a 600 cm^{-1}.

Figura 01 - Espectros de absorção no infravermelho das matérias primas.



Os espectros de todas as amostras apresentam posições da banda, intensidade e números de onda bastante semelhantes. A banda observada na região de 1740 cm^{-1}, diz respeito a vibração do estiramento da ligação C=O que está associada aos compostos carbonílicos presentes em triglicerídeos (SOLOMONS, 2002). Observou-se bandas na região entre 1490 e 1450 cm^{-1} características de deformações angulares de CH_2 e CH_3, além das bandas por volta de 720 cm^{-1}, referentes a torção da unidade CH_2 (ZAHIR et al., 2014).

De acordo com Moros et al (2009), as diferenças entre as posições das bandas entre as amostras devem-se as diferenças do grau e tipo de insaturação dos grupos acila e seu comprimento. Todas bandas observadas estão de acordo com as pesquisas de Vlachos et al (2006), Solomons (2003), Moros et al (2009), Gullen & Uriarte (2012) e Silverstein, Bassler e Morrill (2002).

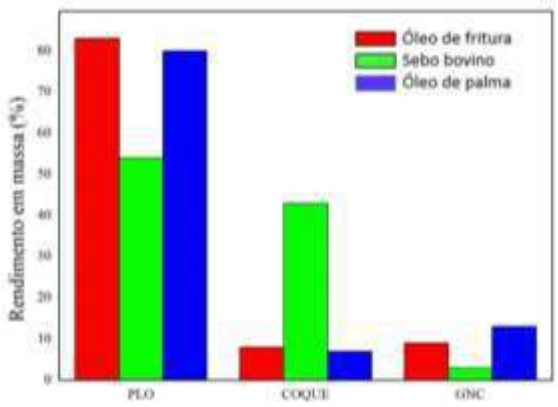
Após caracterização das matérias primas realizou-se testes de craqueamento para avaliação dos parâmetros de processo e rendimento em escala de bancada dos produtos líquidos orgânicos-PLOs obtidos. Na Tabela 02 são mostrados os parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmicos catalíticos do óleo de fritura, sebo bovino e óleo de palma. Todos com um percentual de 10 % de catalisador Na_2CO_3.

Tabela 02 - Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento térmico catalítico em escala de bancada.

Parâmetros de processo	Óleo de fritra	Sebo bovino	Óleo de palma
Temperatura de trabalho (°C)		450,00	
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	254,00	345,00	335,00
Tempo inicial de craqueamento (min)	27,00	50,00	35,00
Tempo total do processo (min)	41,00	67,00	80,00

Os resultados obtidos demonstram o potencial do catalisador, no que tange a diminuição da energia da reação. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 02, houve um aumento na quantidade de coque gerado. Isso ocorre por que as moléculas de hidrocarbonetos mais densas não quebram, devido a diminuição da temperatura em que a reação ocorre, desta maneira há a polimerização das mesmas (OLIVEIRA, 2014).

Figura 02 - Gráfico dos rendimentos dos experimentos de craqueamento catalítico do óleo de fritura, óleo de palma e sebo bovino com o catalisador carbonato de sódio.



É possível observar que dentre as matérias primas empregadas o sebo bovino é o que apresenta menor rendimento em PLOs, isso ocorre por efeito da temperatura de degradação térmica das gorduras animais ser superior a temperatura de degradação térmica dos óleos vegetais (PINTO et al., 2015).

4 – Conclusões

Todas a matérias primas utilizadas tiveram bom rendimento nos experimentos feitos, sendo o do óleo de fritura e do óleo de palma com valores próximos entre si e superiores ao sebo bovino, isso provavelmente deve-se ao sebo bovino necessitar de temperaturas mais elevadas para degradação térmica.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa dos alunos de IC, colaboradores no projeto, assim como a Capes pelo financiamento da bolsa de mestrado e por fim a Unifesspa pelo apoio estrutural e ao desenvolvimento da pesquisa.

6 - Bibliografia

BOBBIO, P.A; BOBBIO, F.O. Química do processamento de alimentos. 3 ed. São Paulo: Varela, p. 33, 2007.

DRUMM, F. C..; GERHARDT, A. E.; FERNANDES, G. D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M. S.; KEMERICH, P.D. C. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM, Santa Maria Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET. V. 18 n. 1 Abril 2014.

Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 8 pg. 1020, 200.

MOROS, J.; ROTH, M.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Preliminary studies about thermal degradation of edible oils through attenuated total reflectance mid-infrared spectrometry. Food Chemistry, v.114, pg.1529-1536, 2009.

OLIVEIRA, R. F. Craqueamento catalítico de óleo residual para a produção de biocombustível. Monografia Graduação (Engenharia de Energia). Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2014.

SANTOS, N. C.; BORTOLOTI, M. A.; PIACENTE, F. J.; SILVA, R. G. Análise das vantagens ecológicas de veículos automotivos com motores: flex e híbrido. Bioenergia em revista: diálogos, ano 3, n. 1, p. 100-127, jan./jun. 2014.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Ed, Wiley, 2002.

SOLOMONS, T.W. Química Orgânica 2, 7ª ed. LTC. RJ. 2002.

VLACHOS, N.; SKOPELITIS, Y.; PSAROUDAKI, M.; KONSTANTINIDOU, V.; CHATZILAZAROU, A.; TEGOU, E. Aplications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. Analytica Chimica Acta, v.573, pg. 459-465, 2006.

ZAHIR, E.; SAEED, R.; HAMEED, M. A.; YOUSUF, A. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier TransformInfrared (FT-IR) Spectroscopy. Arabian Journal of Chemistry, In Press, 2014.

Obtenção de óleo de microalga *Muriella decolor* por extração sequencial com CO_2 supercrítico e cossolvente

Estephanie Laura Nottar Escobar (UFPR, estephanie@ufpr.br), Diego Trevisan Melfi (UFPR, diegotrevisan@ufpr.br), Débora M. Kochepka (UFPR, deborakochepka@yahoo.com.br), Roberto Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br) e Marcos Lúcio Corazza (UFPR, corazza@ufpr.br)

Palavras Chave: *Óleo de microalga, extração supercrítica, cossolvente, CO_2 supercrítico.*

1 - Introdução

As microalgas são organismos de curto ciclo de vida que apresentam alta capacidade de armazenamento lipídico, sendo fontes promissoras de ésteres metílicos de ácidos graxos; além disso, esses microrganismos são fontes de diversos compostos de alto valor agregado, como carboidratos, proteínas e pigmentos carotenoides (Halim et. al, 2012). Entretanto, a extração seletiva e eficiente do material graxo continua sendo um desafio à aplicação desse em larga escala, pois a forma de extração mais empregada faz uso de solventes orgânicos tóxicos como o hexano. Como alternativa tem-se a extração com fluido supercrítico, com destaque para o uso de dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$), que pode ter seu poder extrativo modulado e potencializado pela adição de cossolventes que alteram sua polaridade e afinidade química (Baumgardt et. al, 2016; Lima et. al, 2018).

Esse trabalho tem a finalidade de apresentar dados cinéticos da extração da microalga *Muriella decolor* pela utilização de $scCO_2$ e etanol como cossolvente, bem como avaliar o potencial graxo dos extratos obtidos.

2 - Material e Métodos

A biomassa úmida de *M. decolor* foi gentilmente cedida pelo LCA (UFSC – Brasil), seca em estufa a 35 °C e fragmentada a partículas de granulometria média entre 0,71 mm e 2,00 mm. A avaliação da extração convencional foi feita em Soxhlet com etanol em triplicata, durante 12 h.

O aparato experimental utilizado na extração do óleo de microalga com $scCO_2$ consistiu em um extrator encamisado com capacidade de 62 mL, uma bomba seringa de alta pressão e banhos termostáticos para controle de temperatura. Para cada extração foi utilizado cerca de 20 g de biomassa. A pressurização do equipamento foi feita pela injeção de $scCO_2$ e, nesse ponto, iniciava-se a extração estática (sem retirada de extrato) por 90 min. Em seguida, houve a extração dinâmica com vazão de 2,0±0,5 mL.min^{-1}, durante 140 min. O resíduo da extração com $scCO_2$ foi então submetido a três extrações sequenciais em que o etanol foi utilizado como cossolvente. As condições experimentais foram de 80 °C e 250 bar, enquanto que as razões mássicas etanol:biomassa foram de 0,5:1, 1:1 e 2:1. A extração estática durou 40 min e a extração dinâmica a 1,5 mL min^{-1} foi realizada até que não houvesse mais saída de cossolvente ou extrato.

Os extratos obtidos por Soxhlet e por fluídos pressurizados foram secos em estufa até apresentar massa constante e o rendimento de recuperação de ésteres brutos (RR_{EB}), obtido como extrato heptânico, foi avaliado segundo metodologia de esterificação/transesterificação ácida (ETA) proposta por D'Oca et al. (2011).

3 - Resultados e Discussão

O rendimento mássico total da extração em Soxhlet com etanol foi de 22,68 ± 0,46 % e o RR_{EB} desse extrato (conversão ETA) indicou um valor de 47,6 %, ou 10,80 ± 0,46 % em relação à massa de microalga em base seca.

Na Figura 1 está disposta a cinética da extração com $scCO_2$, totalizando rendimento mássico de 4,73 ± 0,23 % e RR_{EB} desse extrato foi de 91,79 %, que corresponde a 4,34 ± 0,23 % em relação à massa de microalga em base seca.

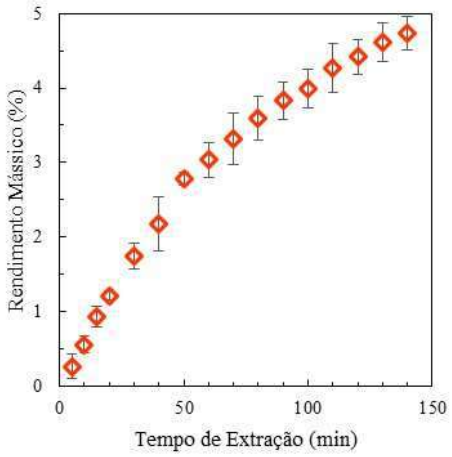


Figura 1. Cinética de extração de *M. decolor* com $scCO_2$.

As cinéticas de extração sequencial com adição de etanol estão apresentadas na Figura 2.

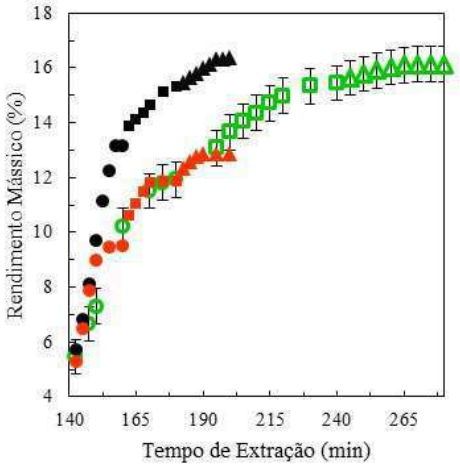


Figura 2. Cinéticas de extração sequencial - $scCO_2$+etanol ● 1° extração EtOH 1:1, ■ 2° EtOH 1:1, ▲ 3° EtOH 1:1 ● 1° EtOH 0,5:1, ■ 2° EtOH 0,5:1, ▲ 3° EtOH 0,5:1 ○ 1° EtOH 2:1, □ 2° EtOH 2:1, △ 3° EtOH 2:1 (símbolos vazados se referem à média da duplicata ± desvio padrão médio experimental).

Observando a Figura 2, percebe-se que a extração com menor razão mássica etanol:biomassa (1:2) gerou um rendimento total inferior a 13 %, enquanto que o aumento da disponibilidade de co-solvente aumentou esse valor para em torno de 16 %; essa observação indica que a saturação do co-solvente pelo extrato havia sido atingida na condição 0,5:1 e, desse modo, a extração seguia impedida termodinamicamente pela solubilidade do extrato no cossolvente. Em contrapartida, comparando-se as extrações com razão mássica etanol:biomassa de 1:1 e 2:1, o aumento da quantidade de cossolvente não foi capaz de alterar o rendimento da extração, estando as diferenças entre os rendimentos de cada etapa extrativa dentro dos limites de desvio padrão do experimento. Ao contrário do caso anterior, em que havia carência de cossolvente, não se pode afirmar que a saturação do etanol tenha sido atingida; portanto, é mais provável que a cinética de extração tenha sido dominada pela resistência à transferência de massa intra-particular. Além disso, o sistema fluido etanol-CO_2 que se forma no interior do leito, na condição 2:1, tem maior fração de etanol, levando a uma condição de extração mais próxima a um líquido pressurizado do que a um gás expandido por líquido. Sob o ponto de vista prático, a condição de 2:1 foi mais lenta devido ao grande volume de etanol no leito, de modo que o extrato se encontrava bastante diluído nesse cossolvente. Portanto, pode-se dizer que, dentre as condições experimentais avaliadas, a melhor razão mássica etanol:biomassa foi de 1:1 e os extratos obtidos nessa condição foram avaliados quanto ao potencial de conversão em ésteres.

A primeira etapa de extração com etanol apresentou maior rendimento mássico (cerca de 8%), porém, com o rendimento em ésteres brutos (apenas 15%). Em contrapartida, a segunda etapa com cossolvente apresentou RR_{EB} de 60,96%, com rendimento de extração de apenas 1,43 %. Finalmente, a última etapa de extração, apesar de ter apresentado rendimento de extração de somente 0,90%, apresentou RR_{EB} de 79,86%.

Ao final dos processos de extração sequencial com uma primeira etapa de $scCO_2$ e três etapas sequenciais de aplicação de etanol como cossolvente, o valor de RR_{EB} foi de 7,03 % em relação à massa de microalga em base seca. Relacionando com a RR_{EB} do extrato obtido via Soxhlet com etanol (10,80 %) depois de 12 h de extração, pode-se perceber que o rendimento com $scCO_2$ e co-solvente foi cerca de 65 % do obtido via extração convencional utilizando uma massa de etanol de somente 3 vezes a massa de microalga seca e tempo de extração de apenas 200 min. Por outro lado, o RR_{EB} obtido por extração com $scCO_2$ chega a ser comparável com o teor de óleo presente na soja, que é de cerca de 18 %. Caso apenas as duas primeiras etapas de extração fossem realizadas, com $scCO_2$ e a primeira com $scCO_2$+cossolvente, o tempo de extração seria de 160 min, o gasto de etanol igual à massa de microalga seca e o RR_{EB} de cerca de 5,61 %, ultrapassando 50 % do teor obtido via extração convencional com etanol.

Conforme pode ser observado na na Figura 3, os extratos obtidos através das extrações com $scCO_2$ e das extrações assistidas por co-solvente apresentaram colorações distintas devido às diferentes afinidades químicas do CO_2 supercrítico e do etanol pelos pigmentos presentes na microalga *M. decolor*.

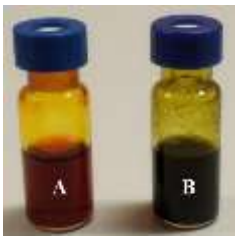


Figura 3. Extratos de microalga *M. decolor*: A) extrato advindo da extração com $scCO_2$ e B) extrato advindo da extração com CO_2+etanol.

4 – Conclusões

Sob o ponto de vista técnico, o estudo das cinéticas de extração de óleo de *M. decolor* empregando $scCO_2$ e etanol se mostrou uma alternativa viável à extração lipídica convencional com solventes orgânicos. Nas condições estudadas, observou-se que o aumento da razão mássica etanol:biomassa, de 0,5:1 para 1:1, promoveu um acréscimo no rendimento da extração, mas que o aumento dessa razão a partir de 1:1 não apresentou diferença nos rendimentos totais obtidos. Finalmente, o teor de lipídeos obtido por transesterificação, na melhor condição estudada, totalizou 7,03 % em relação à massa de microalga em base seca. Para trabalhos futuros, ainda devem ser avaliadas extrações sequenciais envolvendo solventes de polaridades distintas, maximizando o rendimento e a seletividade a materiais graxos passíveis de conversão em biodiesel.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento (CNPq - 406737 / 2013-4, 305393 / 2016-2 e 309506 / 2017-4, COPEL e Fundação Araucária - 004/2019) pelo apoio financeiro e bolsas de estudo. Este trabalho também foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código Financeiro 001.

6 - Bibliografia

BAUMGARDT, F. J. L.; FILHO, A. Z.; BRANDALIZE, M. V.; DA COSTA, D. C.; ANTONIOSI FILHO, N. R., ABREU, P. C. O. V.; RAMOS, L. P., Lipid content and fatty acid profile of *Nannochloropsis oculata* before and after extraction with conventional solvents and/or compressed fluids, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2016***, 108, 89–95.*

D'OCA, M. G. M.; VIÊGAS, C. V.; LEMÕES, J. S.; MIYASAKI, E. K.; MORÓN-VILLARREYES, J. A.; PRIMEL, E. G.; ABREU, P. C., Production of FAMEs from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the *Chlorella pyrenoidosa*, *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 35(4), 1533–1538.

HALIM., R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: a review, *Biotechnology Advances*, **2012**, 30, 709–732.

LIMA, A., A., C.; SZCZERBOWSKI, D.; FILHO, A. Z.; DERNER, R. B.; CORAZZA, M. L.; RAMOS, L. P., *Choricystis minor* var. *minor* lipids: Extraction using conventional and pressurized solvents and assessment of their potential to produce fatty acid methyl esters, *Algal Research*, **2018**, 33, 28–35.

Extração de óleo do gérmen de milho usando propano pressurizado

Estephanie Escobar (PPGEQ-UFPR, estephanie@ufpr.br), Ana Queren Paladonai Leandro Azevedo (PPGEQ-UFPR, queren.paladonai@ufpr.br), Diego Melfi (PPGEQ-UFPR, diegotrevisan@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (UFPR, corazza@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Alexandre Ferreira Santos (UFPR, alexfsantos@ufpr.br)

Palavras Chave: *Óleo de gérmen de milho, fluído pressurizado, extração com propano*

1 - Introdução

O gérmen de milho é um coproduto das indústrias de moagem de milho rico em óleo. A extração desse óleo é feita convencionalmente por prensagem ou extração com hexano como solvente (Rausch et al.,2018). Entretanto, a aplicação de solventes pressurizados tem se mostrado bastante promissora na obtenção de altos rendimentos e seletividade, além de reduzir custos com processos de separação óleo/solvente, uma vez que essa separação ocorre naturalmente apenas pela expansão do solvente. Seguindo essa abordagem de engenharia de processos, o propano tem sido estudado por apresentar alta afinidade química com óleos e requerer baixas pressões de operação (Sekhon, Maness, & Jones, 2015), e pode ser usado como um modelo para aplicação industrial de GLP (gás liquefeito de petróleo), o qual é um solvente de menor custo. Portanto, para esse trabalho, foram avaliados os efeitos das condições de temperatura, pressão, distribuição granulométrica e tempo de confinamento (extração estática) na cinética e no rendimento da extração do óleo de gérmen de milho com propano pressurizado.

2 - Material e Métodos

O gérmen de milho, advindo de uma planta de processamento de amido com umidade de 6%, foi triturado e separado em três diferentes granulometrias médias: 0,90 mm, 1,43 mm e 2,21 mm. Em seguida foi feita extração Soxhlet para determinação do teor de óleo extraível em hexano, durante 6 h, em triplicata, seguindo a metodologia recomendada pela AOAC (AOAC, 1999).

O aparato experimental utilizado na extração com propano pressurizado consistiu em um extrator encamisado com capacidade de 80 mL, uma bomba seringa de alta pressão e banhos termostáticos para controle de temperatura. Maiores detalhes acerca do equipamento podem ser encontrados em Juchen et al. (2019). Em cada extração foi utilizado cerca de 25 g de gérmen de milho. O equipamento foi pressurizado com a injeção de propano e o confinamento (sem amostragem) ocorria durante 10, 30 ou 90 min. Em seguida, fazia-se a extração dinâmica com vazão de 2,0 ± 0,5 $mL.min^{-1}$ pelo tempo de 80 min. As condições de temperatura e pressão do planejamento 2^2 utilizado estão dispostas na Tabela 1.

3 - Resultados e Discussão

Todos os rendimentos obtidos foram expressos em base úmida (6% de umidade). O rendimento obtido pela extração Soxhlet com hexano foi de 42,60 ± 0,5%.

Tabela 1: Planejamento experimental 2^2 com triplicata no ponto central.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade[a] (kg/m^3)
20 (-1)	20 (-1)	503,31
20 (-1)	100 (1)	521,29
60 (1)	20 (-1)	428,05[b]
60 (1)	100 (1)	467,16
40 (0)	60 (0)	484,39

[a] Dados de NIST standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook.
[b] líquido saturado.

A avaliação do efeito da granulometria sobre a extração foi realizada na condição do ponto central e indicou que as partículas maiores (2,21 mm) apresentaram taxas de extração mais lentas, com rendimento de 7,02 % em 80 min de processo. Já as partículas de granulometria média de 1,43 mm apresentaram resultados de rendimento de extração de 30,20% em óleo, para um mesmo período de extração de 80 min. Por fim, o rendimento médio das partículas de 0,95 mm foi de 36,89 ± 1,2%, em 80 min de extração dinâmica. O efeito do tempo de confinamento foi pouco pronunciado – mantendo-se próximo ao desvio experimental, com rendimentos de 35,31%, 36,89% e 37,30%, para 10, 30 e 90 min respectivamente. Desse modo, os fatores temperatura e pressão foram avaliados com partículas de granulometria de 0,95 mm e tempo de confinamento de 30 min.

Conforme mencionado anteriormente, o efeito das variáveis temperatura e pressão foi avaliado através de experimentos conforme planejamento experimental entre 20 e 60 °C e condições entre 20 e 100 bar. As cinéticas de extração obtidas nessas condições estão apresentadas na Figura 1.

Em todos os casos de temperatura e pressão as velocidades de extração e rendimentos finais foram semelhantes. Tal resultado era esperado para um processo extrativo de uma matriz com óleo facilmente disponível empregando líquido pressurizado, devido à baixa variação de densidade do solvente (Tabela 1) nas condições investigadas e à alta solubilidade dos óleos vegetais (mistura de compostos apolares) em propano (solvente apolar).

As curvas das cinéticas de extração apresentaram apenas duas fases de extração: etapa 1) taxa de extração constante, com uma rápida transição para a etapa de taxa de extração decrescente (etapa 2), em que a transferência de massa é limitada pela etapa difusiva. A etapa 1 ocorreu nos primeiros 15 min de extração dinâmica e o rendimento teve relação aproximadamente linear com o tempo. Essa fase tem característica convectiva de extração do óleo que recobre a superfície das partículas e está facilmente acessível pelo solvente. Nessa fase, as maiores velocidades de extração

foram observadas nas temperaturas mais elevadas devido ao aumento de solubilidade do óleo no propano líquido, bem como maior difusividade e menor viscosidade do solvente e do óleo em relação às temperaturas mais baixas, contribuindo para uma maior solubilização de óleo no solvente durante a etapa estática.

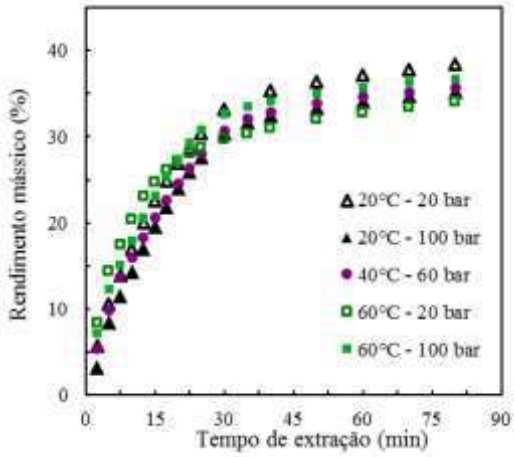


Figura 1. Cinética de extração de óleo de gérmen de milho com propano pressurizado em diferentes condições de temperatura e pressão.

Na etapa 2, a qual se refere ao final da retirada de óleo por convecção e dominância dos fenômenos difusivos, nota-se que a taxa de extração é decrescente devido à ação conjunta dos mecanismos de convecção e difusão. Ainda, a partir da observação das cinéticas de extração é possível notar que nos primeiros 25 min as extrações à 60 °C apresentavam os maiores rendimentos, e que a partir de então o maior rendimento estava relacionado à condição de menor temperatura (20 °C). O propano a 60 °C e 20 bar se encontra em condição próxima à de líquido saturado, portanto há formação de uma fase vapor no sistema (*flasheamento* do propano), coincidentemente o rendimento dessa condição foi o mais baixo entre os estudados.

De modo geral, a análise das cinéticas de extração não deixa claro se há um ou mais fatores (temperatura e/ou pressão), ou interação de fatores, preponderantes no rendimento final das extrações. Para fazer essa avaliação, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) dos dados utilizando um modelo estatístico com curvatura e interação cruzada na condição de equilíbrio do sistema. Como condição de equilíbrio foi considerado a fase em que a variação de extrato obtido era ≤ 1%. Isso ocorreu em geral em tempos de extração em torno de 80 min de extração dinâmica. Porém, nenhum dos fatores apresentou relevância estatística para o processo de extração. Assim, entende-se que, nas condições estudadas, as variáveis temperatura e pressão exerceram baixa influencia tanto na velocidade de extração quanto no rendimento mássico no final do processo.

O melhor rendimento global (38,37%) foi obtido na condição de estudo mais branda, 20 °C e 20 bar. Esse evento é positivo na medida que permite condições operacionais favoráveis para extração de óleo de gérmen de milho com propano pressurizado, representando maior segurança operacional e menores custos energéticos quando em comparação com outros sistemas extrativos a pressões e temperaturas mais elevadas. Por fim, a Figura 2 apresenta uma fotografia dos óleos obtidos via extração convencional em Soxhlet com hexano e via propano pressurizado:



Figura 2. Extrato obtido por (A) método convencional com hexano e (B) propano pressurizado.

4 – Conclusões

A extração do óleo de gérmen de milho usando propano pressurizado se mostrou uma alternativa tecnicamente viável para a obtenção desse óleo, com rendimento de 38,37%, equivalente a 90% do rendimento obtido por extração convencional em Soxhlet com hexano. Foram avaliados o rendimento global e as cinéticas de extração. O efeito da granulometria média das partículas se mostrou efeito significativo entre 2,21 mm e 1,43 mm, porém, pouca diferença foi notada entre 1,43 mm e 0,95 mm. O efeito do tempo de confinamento não foi expressivo e resultou em diferenças no rendimento semelhantes ao valor do erro experimental. Os efeitos de temperatura e pressão sobre o rendimento de extração de óleo de gérmen de milho, nas condições desse estudo, puderam ser discutidos, mas não apresentaram relevância estatística.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento (CNPq - 406737 / 2013-4, 305393 / 2016-2 e 309506 / 2017-4, COPEL e Fundação Araucária - 004/2019) pelo apoio financeiro e bolsas de estudo. Este trabalho também foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código Financeiro 001.

6 - Bibliografia

AOAC, Official Methods of Analysis. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, **1999**

LEMMON, E. W.; MCLINDEN M. O.; FRIEND, D. G., "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, https://doi.org/10.18434/T4D303 (acesso em 03 de setembro de 2019)

JUCHEN, P. T.; ARAUJO, M. N.; HAMERSKI, F.; CORAZZA, M. L.; VOLL, F. A. P., Extraction of parboiled rice bran oil with supercritical CO_2 and ethanol as co-solvent: Kinetics and characterization. *Industrial Crops and Products*, **2019**, 139, 111506.

RAUSCH, K. D., HUMMEL, D., JOHNSON, L. A., & MAY, J. B. Wet Milling: The Basis for Corn Biorefineries. In S. O. Serna-Saldivar (Ed.), Corn: Chemistry and Technology, **2018**, 3° ed., 501–535.

SEKHON, J. K., MANESS, N. O., & JONES, C. L., Effect of preprocessing and compressed propane extraction on quality of cilantro (Coriandrum sativum L.). *Food Chemistry*, **2015**, 175, 322–328.

Extração de óleo do gérmen de milho usando scCO$_2$+cossolventes

Estephanie Escobar (PPGEQ-UFPR, estephanie@ufpr.br), Ana Queren Paladonai Leandro Azevedo (PPGEQ-UFPR, queren.paladonai@ufpr.br), Diego Melfi (PPGEQ-UFPR, diegotrevisan@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (UFPR, corazza@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Alexandre Ferreira Santos (UFPR, alexfsantos@ufpr.br)

Palavras Chave: *Óleo de gérmen de milho, CO$_2$ supercrítico, cossolvente*

1 - Introdução

A extração de óleo do gérmen de milho é tradicionalmente feita por prensagem ou prensagem com hexano como solvente (Rausch et al., 2018). Como uma alternativa ao uso desse solvente tóxico, estratégias de extração com solventes verdes têm sido avaliadas, com destaque para o uso do dióxido de carbono supercrítico (scCO$_2$) por sua baixa toxicidade e seu baixo custo. Entretanto, a solubilidade de óleos vegetais nesse solvente pode ser baixa, e a extração pode ser oportunamente assistida pela adição de cossolventes, que alteram a afinidade química do sistema fluído em esquema de extração de líquido expandido por gás (do inglês *Gas Expanded Liquid* - GXL) (Juchen et al., 2019).

Portanto, este trabalho teve como objetivo fazer uma avaliação do efeito de cossolventes na extração do tipo GXL, em batelada, do óleo de gérmen de milho. Para isso, foram estudadas extrações com scCO$_2$, CO$_2$+acetato de etila e CO$_2$+etanol. Também foram avaliadas estratégias sequenciais de extração com adição intermediária de cossolvente.

2 - Material e Métodos

O gérmen de milho, oriundo do processamento de amido, foi triturado e a granulometria média das partículas utilizadas nesse estudo foi de 0,95 mm, a umidade do material foi de 6%. A determinação do teor de óleo extraível em etanol e em acetato de etila foi feita por meio de extração convencional em Soxhlet, em triplicata, segundo metodologia AOAC (AOAC, 1999).

O aparato experimental utilizado na extração consistiu em um extrator encamisado com capacidade de 62 mL, uma bomba seringa de alta pressão e banhos termostáticos para controle de temperatura. Maiores detalhamentos acerca do equipamento e do procedimento experimental podem ser encontrados em Juchen et al. (2019). Para cada extração foram utilizados 25 g de gérmen de milho. O equipamento foi pressurizado com a injeção de CO$_2$ e a extração estática (sem amostragem) ocorria durante 30 min; quando utilizado cossolvente, este foi alimentado junto com a biomassa. Em seguida, fazia-se a extração dinâmica com vazão de 2,0 ± 0,5 mL.min^{-1} pelo tempo de 150 minutos para scCO$_2$ e, para as extrações assistidas por cossolvente, as extrações dinâmicas foram levadas até que não houvesse saída de cossolvente. Entre cada etapa de extração sequencial um novo período de confinamento de 30 min foi realizado.

As extrações utilizando acetato de etila como cossolvente foram realizadas de acordo com um planejamento fatorial 2^2 (considerando os fatores temperatura e pressão), com triplicata no ponto central Tabela 1. Já as extrações com scCO$_2$ e com CO$_2$+etanol foram realizadas nas condições do ponto central e comparadas com as cinéticas e rendimentos finais obtidos com CO$_2$+acetato de etila.

Tabela 1: Planejamento experimental 2^2 com triplicata no ponto central.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)
20 (-1)	20 (-1)
20 (-1)	100 (1)
40 (0)	60 (0)
60 (1)	20 (-1)
60 (1)	100 (1)

3 - Resultados e Discussão

Todos os rendimentos foram expressos em base úmida (teor de água de 6%). O rendimento da extração convencional por Soxhlet foi de 43,0 ± 1,5% para acetato de etila e 41,5 ± 1,4% para etanol. A extração com scCO$_2$, nas condições de 60 °C e 150 bar deu origem a um rendimento de 0,70% em 150 minutos de extração.

As extrações com CO$_2$+acetato de etila, com razão biomassa:etanol de 1:1, apresentaram as cinéticas dispostas na Figura 1:

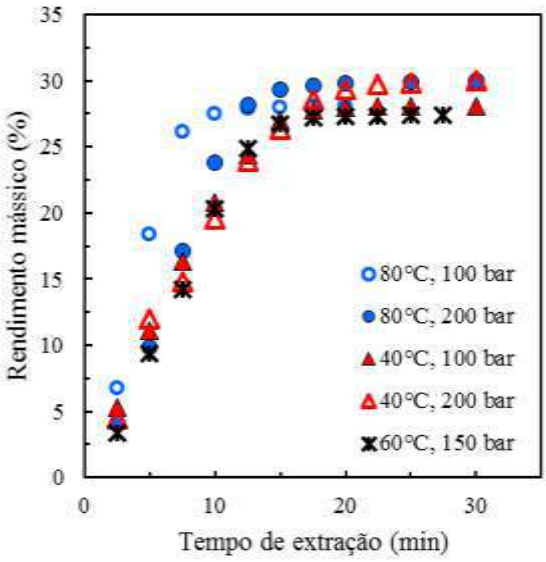


Figura 1. Cinéticas de extração de óleo de milho com CO$_2$+acetato de etila.

Por meio da análise dessas curvas cinéticas, pode ser visto que o maior rendimento obtido foi de 31% - na condição de 40 °C e 200 bar. Entretanto, a corrida a 80 °C e 100 bar apresentou maior velocidade inicial de extração, com rendimento semelhante (28%) em 15 minutos de extração

dinâmica. Essa maior velocidade inicial que ocorre à mais alta temperatura pode estar relacionada à maior solubilidade do óleo vegetal no cossolvente, que afeta o poder de extração no período de confinamento.

De uma maneira geral, os maiores rendimentos foram obtidos nas regiões de maior pressão. Para avaliar o efeito das variáveis pressão e temperatura estatisticamente, foi feita uma análise de variância (ANOVA), aplicando modelo com curvatura e interação cruzada, entretanto nenhum dos fatores, nem sua interação, resultou em efeito estatisticamente significativo.

Uma extração com três etapas sequenciais de CO_2+acetato de etila, com razão mássica de 1:1, foi realizada na condição do ponto central e levou a um rendimento mássico global de 44%, conforme mostrado na Figura 3. Esse valor é equivalente ao rendimento da extração convencional por Soxhlet (43%).

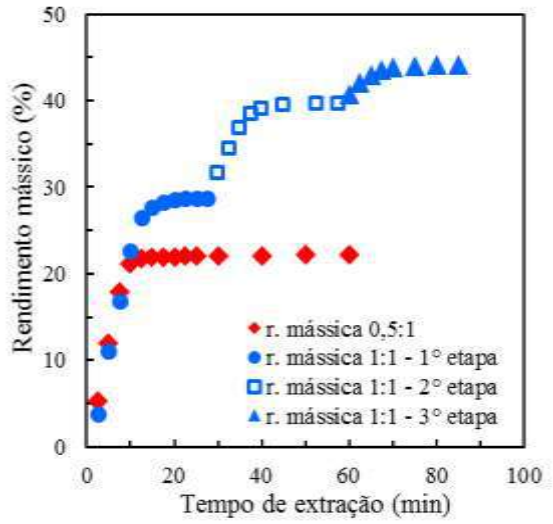


Figura 2. Extração com CO_2+acetato de etila com razão mássica de cossolvente:gérmen de milho de 0,5:1 e extrações sequenciais com razão mássica cossolvente:gérmen de milho de 1:1 em cada etapa, todas a 60 °C e 150 bar.

A cinética de extração utilizando razão mássica de acetato de etila:gérmen de milho de 0,5:1 foi avaliada nas condições do ponto central e está disponível na Figura 3, o rendimento total dessa extração foi de 22%, enquanto o rendimento da primeira etapa de extração com razão mássica 1:1 foi de 28%. Sob o ponto de vista de otimização da extração, esses resultados apontam para possibilidades de extração sequencial com razão mássica de cossolvente variável ao longo do processo extrativo. Apesar de o cossolvente ter a capacidade de ser reutilizado no processo, a redução em seu consumo abaixa custos energéticos e de separação do óleo obtido.

Finalmente, a comparação entre o uso de etanol e acetato de etila como cossolventes pode ser observado na Figura 4. A extração do óleo de gérmen de milho com CO_2+etanol teve rendimento final de 23%, isso é equivalente a 80% do total obtido com CO_2+acetato de etila (28%) nas mesmas condições. As curvas são semelhantes e indicam uma taxa de rendimento aproximadamente linear, caracterizada pela transferência de massa convectiva do óleo solubilizado no cossolvente, até próximo ao equilíbrio, que foi considerado a partir do ponto em que a variação de extrato obtido era ≤ 1%. Dessa maneira, pode-se dizer que as extrações obtiveram rendimento máximo já nos primeiros 20 minutos de extração.

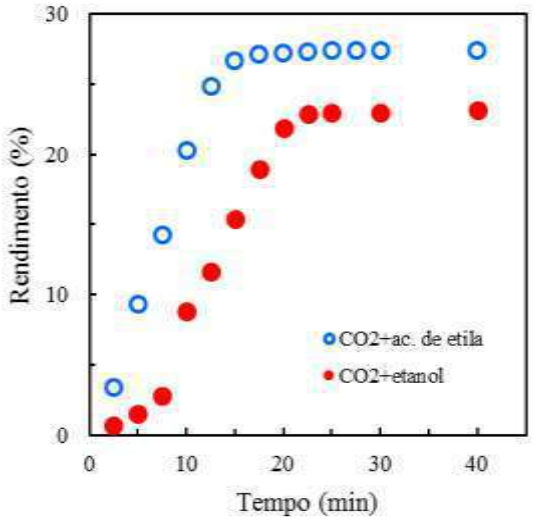


Figura 3. Comparação entre cinéticas de extração usando etanol e acetato de etila como cossolventes.

4 – Conclusões

Os rendimentos das extrações com CO_2+acetato de etila ficaram próximos a 30% em 20 minutos de extração, isso é equivalente a 70% do rendimento obtido por extração convencional em Soxhlet com esse solvente.

O rendimento global da sequência de três extrações com razão mássica 1:1 se iguala ao rendimento com extração convencional em Soxhlet. A redução pela metade na quantidade de cossolvente também foi avaliada, resultando em um rendimento próximo a 80% do obtido nos experimentos com iguais massas de gérmen de milho e cossolvente.

A utilização de etanol se mostrou menos vantajosa, atingindo, em 20 minutos, 23% de rendimento em óleo em relação ao gérmen de milho – cerca de 55% do rendimento obtido por extração em Soxhlet com esse solvente.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento (CNPq - 406737/2013-4, 305393/2016-2 e 309506/2017-4, COPEL e Fundação Araucária - 004/2019) pelo apoio financeiro e bolsas de estudo, bem como à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código Financeiro 001.

6 - Bibliografia

AOAC, Official Methods of Analysis. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, **1999**

JUCHEN, P. T.; ARAUJO, M. N.; HAMERSKI, F.; CORAZZA, M. L.; VOLL, F. A. P., Extraction of parboiled rice bran oil with supercritical CO_2 and ethanol as co-solvent: Kinetics and characterization., *Industrial Crops and Products*, **2019**, 139, 111506.

RAUSCH, K. D., HUMMEL, D., JOHNSON, L. A., & MAY, J. B., Wet Milling: The Basis for Corn Biorefineries. In S. O. Serna-Saldivar (Ed.), Corn: Chemistry and Technology, **2018**, 3° ed., 501–535.

Potencial da canola para a produção de biodiesel

Luis Felipe Lima e Silva (UFLA, luisufla@hotmail.com), Douglas Correa de Souza (UFLA, douglascorrea@ymail.com), Wilson Magela Gonçalves (UFLA, magela@dag.ufla.br), Wilson Roberto Maluf (UFLA, wrmaluf@dag.ufla.br), Luciane Viela Resende (UFLA, luciane.vilela@dag.ufla.br).

Palavras Chave: *Brassica napus L. var. oleifera, biocombustível, sustentabilidade energética*.

1 - Introdução

O Brasil possui grande potencial para a produção de biocombustíveis a partir de diferentes matérias primas. O país apresenta uma grande diversidade de espécies agrícolas com potencial para essa finalidade, e, além disso, também possui grande disponibilidade de mão de obra e terras. Com isso, o Brasil é apontado como potência para se inserir em uma boa posição no mercado internacional do agronegócio da produção de biocombustíveis (SILVA et al., 2018).

A escolha de uma matéria prima viável é fundamental para a produção de biocombustíveis. Uma das formas indicada para se verificar a viabilidade da produção de biodiesel a partir de alguma matéria prima é quantificar os fluxos de energia que foram investidos no sistema e relacioná-los com a quantidade de energia gerada (KARMAKAR et al., 2010; MAIA et al., 2013).

A colza/canola (*Brassica napus* L. var. oleifera) é considerada uma importante matéria-prima para a produção de biodiesel devido ao alto teor de óleo no grão (40% a 46%). No Brasil essa cultura constitui uma excelente opção de cultivo, com a destinação a óleos para a alimentação humana bem como para fins agroenergéticos, visando principalmente à exportação à Europa e outros países com invernos muito rigorosos (TOMM et al., 2009). Apesar de apresentar boas perspectivas para a produção de biodiesel no Brasil, são escassos os trabalhos que indiquem a viabilidade da canola para esta finalidade no país.

O objetivo com este trabalho foi estimar o balanço energético da cultura da colza/canola, nas condições brasileiras, para a produção de biodiesel, inserida em sua respectiva cadeia produtiva.

2 - Material e Métodos

A fase agrícola foi realizada por meio de experimento em campo, onde foram estimadas as operações mecanizadas e as operações manuais investidas, bem como todos os insumos utilizados , de acordo com as recomendações técnicas de manejo para a cultura (BATCHELOR et al., 1995, PIMENTEL & PATZEK, 2005, TOMM et al., 2009, GARAVAND et al., 2010). O experimento foi conduzido em propriedade rural no município de Itumirim-MG (latitude 21°16'35"S, longitude 44°49'34"W), no período de 2009 a 2010, em delineamento de blocos casualizados, com 5 parcelas de 0,2 ha cada, em 5 repetições, considerando o conjunto de plantas da parte central de cada parcela como um tratamento, visando assim realizar um ensaio produtivo da cultura sob as condições e tecnologias locais aplicadas. Em média, semearam-se 4 kg de sementes de canola por hectare. Para a nutrição da cultura foram aplicados 200 kg de formulado N-P-K (4-30-16), 100 kg de Sulfato de Amônia e 71 kg de Ureia (TOMM et al., 2009).

Para os cálculos de balanço energético da produção de biodiesel com a cultura do nabo forrageiro, as atividades empregadas no sistema produtivo da cultura foram divididas em duas fases: agrícola e industrial. Foram estimados todos os insumos utilizados, bem como as operações mecanizadas e as operações manuais investidas.

A eficiência energética foi calculada pela relação energia produzida (*outputs*) e consumida (*inputs*). Os *inputs* e *outputs* energéticos foram então relacionados aos seus respectivos correspondentes energéticos, obtendo-se assim o total de energia consumida em cada processo e o total do rendimento em energia obtido com o óleo e a torta produzidos. Após o cálculo do total de energia consumida e produzida, foi possível estimar o balanço energético.

3 - Resultados e Discussão

O total estimado de energia fóssil inserida na produção de 600 kg de óleo de canola por hectare foi de 7.146.537 kcal. Este rendimento em óleo foi obtido a partir dos dados da Tabela 1, considerando-se que para a canola a produtividade média obtida em grãos foi de 1.500 kg/ha (sendo 40% de óleo e 60% de torta). O valor do balanço energético estimado para a produção de biodiesel a partir da cultura foi de 1,39.

Tabela 1: Balanço energético para a produção de biodiesel a partir da canola na região de Itumirim, Minas Gerais, Brasil.

Fase agrícola	Consumo	kcal	Total kcal
Aração[1]	1 ha	40959/ha	40959
Gradagem[1]	1 ha	9088,09/ha	9088,09
Pulverização inset.[2]	0,6 h/m	191076,72/hm	114646
Pulverização herb.[2]	0,6 h/m	191076,72/hm	114646
Aplicação de fert.[2]	0,12 h/m	226906,61/hm	27228,79
Semeadura[1]	1 ha	22217/ha	22217
Colheita[3]	1 h/m	187131 h/m	187131
Transporte[4]	0,5 h/m	1321,4 h/m	661
Total	-	-	516577,09
Mão de obra:			
Total	144 l	11400/l	1641600
Insumos:			
Nitrogênio[5]	60,95 kg	16000/kg	975200
Fósforo[5]	60 kg	4154/kg	249240
Potássio[5]	32 kg	3260/kg	104320
Glifosato[5]	1 kg	100000/kg	100000
Inseticida[5]	2,95 kg	100000/kg	295000
Sementes[6]	4 kg	21700/kg	86800
Total	-	-	1810560
Óleo diesel/litros			
Total	47	11400/L	535800
Total Etapa Agrícola	-	-	**4504537**

Fase Industrial[7]	Consumo	kcal	Total kcal
Extração	1	555000/ha	555000
Refino	1	581000/ha	581000
Transesterificação	1	1506000/ha	1506000
Total	-	-	2642000
Inputs totais	-	-	7146537
Rendimentos			
Óleo	600 kg	8900	5340000
Torta	900 kg	5100	4590000
Energia produzida	-	-	9930000
Balanço Energético	-	-	**1,39**

*Valores obtidos de acordo com os índices energéticos das seguintes referências: [1]SIQUEIRA et al., 1999, [2]SOARES et al., 2007, [3]MELLO, 1989, [4]FREITAS et al., 2006, [5]PIMENTEL & PATZEK, 2005, [6]GARAVAND et al., 2010, [7]BATCHELOR et al., 1995.

A fase agrícola representou aproximadamente 63% de toda a energia investida, sendo que os insumos corresponderam em maior parcela, aproximadamente 25%. O nitrogênio sozinho representou 13,65% da energia consumida. O restante da energia investida na etapa agrícola foi resultante da mão de obra, combustível diesel e operações mecanizadas, que representaram respectivamente 22,97, 7,50 e 7,23% de toda a energia investida na produção. A etapa industrial representou aproximadamente 37% da energia total investida no processo produtivo do óleo a partir dessa cultura, considerando-se as operações de extração, transesterificação e refino do óleo.

Os resultados indicam que os principais gargalos produtivos observados se referiram à fase agrícola de produção, e de que nesta fase, os insumos corresponderam tanto aos maiores gastos energéticos quanto aos maiores custos monetários. Com isso, deve-se investir no aperfeiçoamento das tecnologias empregadas e na familiarização dos agricultores com o cultivo da canola nas mais diversas regiões brasileiras, bem como é clara a demanda por investimentos em programas de melhoramento genético, visando obter cultivares mais adaptadas às nossas regiões de plantio, para que assim se elevem os rendimentos médios obtidos, elevando o potencial energético e econômico desta cultura no país.

4 – Conclusões

Os resultados indicam a viabilidade energética da produção de biocombustível a partir da canola.

5 – Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior [CAPES] e à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão do investimento monetário. Ao CNPq/Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (MCT) pelo financiamento do projeto. À Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela tecnologia disponibilizada. À empresa Hortiagro Sementes S.A. pela infraestrutura disponibilizada.

6 - Bibliografia

BATCHELOR, S. E.; BOOTH, E. J.; WALKER, K. C. Energy analysis of rape methyl ester (RME) production from winter oilseed rape. *Industrial Crops and Products*, **1995**, 4, 193-202.

DAMBISKI, L. *Síntese de Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico*. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil. 2007, 94 p.

FREITAS, S. M. D.; OLIVEIRA, M. D. M.; FREDO, C. E. Análise comparativa do balanço energético do milho em diferentes sistemas de produção. Anais... XLIV Congresso da SOBER. Fortaleza, Ceará, 2006.

GARAVAND, A. T.; ASAKEREH, A.; HAGHANI, K. Energy elevation and economic analysis of canola production in Iran a case study: Mazandaran province. *International Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 1, 236-242.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour Technol*. **2010,** 101, 7201–7210.

MAIA, J.; URQUIAGA, S.; JANTALIA, C. P.; SOARES, L. H. B.; ALVES, B. J. R.; BODDEY, R. M. ; MARCHÃO, R.L.; VILELA, L. Balanço energético da produção de grãos, carne e biocombustíveis em sistemas especializados e mistos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **2013**, 48, 1323- 1331.

MELLO, R.D. Um modelo para análise energética de agroecossistemas. *Revista de Administração de Empresas*, **1989**, 29, 45-61.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T. W. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. *Natural Resources Research*, 2005, 14, 65-76.

SILVA, L. F. L.; GONÇALVES, W. M.; MALUF, W. R. RESENDE, L. V. R.; SOUZA D. C. Balanço energético da cultura nabo forrageiro visando à produção de biodiesel. *Magistra*, **2018**, 29, 208-214.

SIQUEIRA, R.; GAMERO, C. A.; BOLLER, W. Balanço de Energia na Implantação e Manejo de Plantas de Cobertura do Solo. *Engenharia Agrícola*, **1999**, 19, 80-89.

SOARES, L. H. D. B. et al. Balanço Energético de um Sistema Integrado Lavoura-Pecuária no Cerrado. Seropédica: Rio de Janeiro: EMBRAPA Agrobiologia 2007.

TOMM, G. O. et al. Panorama atual e indicações para aumento de eficiência da produção de canola no Brasil. Passo Fundo: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2009.

Estudo do potencial do óleo de Nim (*Azadirachta Indica* A. Juss) como matéria-prima para produção de Ésteres Metílicos

Leonard Guimarães Carvalho (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, leonardgc@gmail.com), Enrique Venere Gallardo (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, enrique_venere@yahoo.com.br), Carolina Vieira Viêgas (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, carolquimica@gmail.com), Winny Rêgo Cardoso (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, winnycardos.nave@gmail.com), Gisel Chenard Díaz (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, gisemarina@yahoo.es), René Gonzalez Carliz, (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, yordanka@eq.ufrj.br), Yordanka Reyes Cruz (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, yordankabiodiesel@yahoo.com.br), Donato Alexandre Gomes Aranda (Greentec, Escola de Química/ UFRJ, donato@eq.ufrj.br),

Palavras Chave: *Óleo de Nim, Pré-tratamento de óleo de Nim, Biodiesel.*

1 - Introdução

Do total de energia primária consumida hoje no mundo 81,4% são oriundos de combustíveis fósseis, sendo que deste total, 56% são utilizados no setor de transporte. Sendo assim é possível verificar que o setor de transporte é o grande responsável pela utilização destes combustíveis, tais como: gasolina, querosene de aviação e diesel. Também é responsável pela emissão de grande quantidade de poluentes à atmosfera, tais como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxido de enxofre (SO_2), aldeídos totais (RCHO) e material particulado (MP), expressos como gás carbônico equivalente (CO_2eq) (ARANDA, 2003).

A utilização desenfreada destes combustíveis fósseis para o suprimento de necessidades energéticas está levando a uma diminuição considerável das reservas mundiais. Mesmo com recentes descobertas de reservas tais como: as da Venezuela (296,5 bilhões de barris) e as do Brasil (15,3 bilhões de barris) há prognósticos de seu esgotamento nas próximas décadas (IEA, 2018).

Embora a utilização de biocombustíveis possua vantagens evidentes tanto estratégicas quanto ambientais, há necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias ou meios de obtenção dos mesmos para que sua produção seja a mais eficiente e sustentável possível (HUMAN POPULATION, 2018).

O óleo de Nim se tornou vantajoso para o pequeno e grande produtor por possuir diversas funções, agindo como bactericida, inseticida e também pode controlar os nematoides, quando aplicado em forma de torta de nim, associado com torta de mamona. Podendo ser conciliado às práticas de controle biológico de pragas, uma vez que não afeta mamíferos e nem o meio ambiente. O Nim tem capacidade para suportar condições extremas de calor e poluição da água, melhora a fertilidade do solo e reabilita terras degradadas.

Diante dessas vantagens oferecidas tem-se utilizado esta cultura em volta das plantações de soja e de outras oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel como girassol e pinhão manso, com o intuito de protegê-la de ataques de pragas.

2 - Material e Métodos

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o óleo de Nim, cedido pelo Laboratório Biológico Farmacêutico S.A. (LABIOFAM) da província de Holguín, Cuba.

A reação foi realizada em um bécher de 350 mL centrado em uma placa de aquecimento e agitação constante. O sistema reacional foi mantido sob agitação durante 30 min após a temperatura chegar aos 65°C, neste passo adicionou-se ao óleo bruto seco 0,02% m/m de ácido fosfórico, com concentração de 85%, assim que atingiu-se a temperatura de 65°C. Após 15 minutos de reação adicionou-se 30% m/m de solução de hidróxido de sódio (NaOH), seguida de uma etapa de centrifugação por 15 min.

Produção e caracterização do Biodiesel

Esta etapa foi subdividida em alguns passos que serão descritos a seguir: 1) O biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina do óleo pré-tratado (MM= 883,54 g/mol), empregando metanol e catalisador homogêneo de hidróxido de sódio (NaOH).

O sistema reacional foi mantido sob agitação constante durante 60 minutos à temperatura de 40ºC (Figura 1). A condição escolhida para a transesterificação foi a de 1:9 (óleo:metanol) (Zinani, 2018).

Caracterização físico-química do biodiesel

A amostra de biodiesel foi caracterizada, seguindo os índices físico-químicos estabelecidos na Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014.

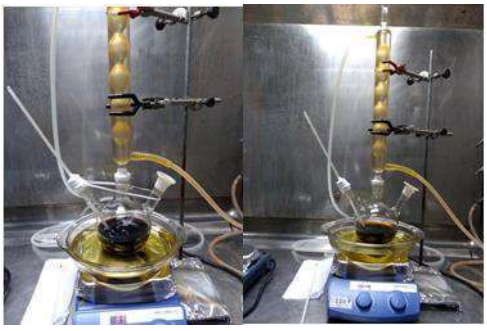


Figura 1. Sistema reacional utilizado na reação de transesterificação.

3 - Resultados e Discussão

A caracterização físico-química do óleo bruto de Nim foi imprescindível para definir se necessária a inclusão de uma etapa de pré-tratamento do óleo, prévia à produção do biodiesel. Os resultados dessa caracterização são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização físico-química do óleo bruto de Nim.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	METODOLOGIA	RESULTADOS
Aspecto	-	NBR 16048	Líquido marrom
Massa específica a 20°C	Kg/m³	ASTM D 1298	927,40
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm²/s	(ASTM D 45)	48,92
Índice de acidez	mgKOH/g	AOCS Cd3d-63	3,89
Teor de água	%	EN 6304	1,18
Índice de Iodo	gI₂/100g	AOCS Cd 1-25	64,00

Analisando os resultados da caracterização, mostrados na Tabela 1, é possível verificar que o mesmo possui um índice de acidez e um teor de água elevado, quando comparado com um óleo refinado (índice de acidez < 0,7 mg KOH/g e umidade < 0,1%). Desta forma, é recomendável realizar uma etapa de pré-tratamento com o objetivo de melhorar a qualidade da matéria-prima e garantir o processamento da mesma, pela rota de transesterificação, presente em todas as usinas de biodiesel do Brasil.

Segundo o índice de iodo obtido (64gI2/100g), pode-se verificar que a matéria-prima trata-se de um óleo mais saturado que o óleo de soja (aprox. 125 gI2/100g), principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil. É importante destacar que devido ao elevado grau de insaturação dos ácidos graxos (Figura 2) que compõem os triglicerídeos do óleo de soja todo o biodiesel produzido a partir do óleo desta oleaginosa precisa de aditivo antioxidante.

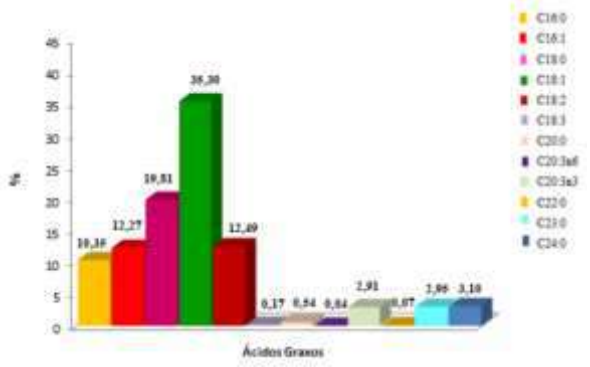


Figura 2. Perfil de ácidos graxos presentes no óleo de Nim.

O fato do Nim ser um óleo mais saturado é um aspecto positivo que poderia minimizar o uso de aditivos antioxidantes no biodiesel. Por outro lado, ele é mais insaturado que o sebo bovino que apresenta um índice de iodo de aprox. 50 gI2/100g, aspecto que positivo quando se analisa ponto de congelamento.

Produção e caracterização do Biodiesel

O biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina. Nesta etapa obteve-se um rendimento de 90% em relação ao óleo pré-tratado, usado como matéria-prima.

Na Figura 3 mostra-se o procedimento seguido na transesterificação do óleo pré-tratado de Nim.



Figura 3. (A) Reação de transesterificação, (B) Produtos da reação: (a)- biodiesel e (b)- glicerina bruta, (C) Lavagem do biodiesel, (D) Secagem do biodiesel.

A caracterização do biodiesel produzido é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização físico-química do biodiesel de NIM.

Análise	Unidade	Método	Resultado
Aspecto	-	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	kg/m³	ASTM D4052	878,9
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	ASTM D445	4,93
Teor de água	mg/kg	EN 12937	272,2
Ponto de fulgor	°C	ASTM D93	>130
Teor de éster	% massa	EM 14103	97,05
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C	-	ASTM D130	1A
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	ASTM D6371	12
Índice de Acidez	mg KOH/g	ASTM D664	0,45
Glicerol Livre	% massa	ASTM D6584	0,003
Glicerol Total	% massa	ASTM D6584	0,4
Monoacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,10
Diacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,08
Triacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,001
Metanol	% massa	EN 14110	0,004
Estabilidade a oxidação a 110 °C	h	EN 14112	1,2

De acordo com os resultados obtidos na caracterização do biodiesel produzido a partir do óleo pré-tratado de Nim é possível verificar que o produto cumpre com a especificação de qualidade. Apenas o teor de água, especificado num máximo de 200 mg/kg, ficou um pouco acima do limite. Esse problema pode ser resolvido com uma etapa de secagem mais intensiva.

4 – Conclusões

Para garantir a produção de um biodiesel de Nim especificado mediante a tecnologia de transesterificação, existente em todas as usinas de biodiesel do Brasil, foi necessária a inclusão de uma etapa de pré-tratamento do óleo bruto de Nim. Com o pré-tratamento proposto conseguiu-se reduzir o índice de acidez para 0,315 mg KOH/kg, valor inferior a 0,7 mg KOH/kg, e o teor de água para 0,024 %, muito abaixo do limite máximo permissível para o processamento por transesterificação (0,1 %).

A partir da transesterificação do óleo pré-tratado de Nim conseguiu-se produzir um biodiesel com um teor de éster superior a 96,5 %, mostrando ser uma matéria-prima potencial para ser utilizada na produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Ao laboratório de tecnologias verdes, CNPq.

6 - Bibliografia

ARANDA, D. G. Aranda; L. P. Rosa; L. B. Oliveira; A. O. Costa; C. A. P. Pimenteira; L. B. R. Mattos; R. M. Henriques; J. R. Moreira in Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil; Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2003.

ASAE. American Society of Agricultural Engineers. Vegetable Oil Fuels. In: International Conference on Plant and Vegetable Oil as Fuels. Leslie Backers, editor. Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publication, St Joseph, MI, 1982.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.9, n.4, p.368-378, 2005.

HUMAN POPULATION. Disponível em:<https://www.worldometer.info>. Acesso em: novembro 2018.

IEA-InternationalEnergy Agency. Disponível em: <https://www.iea.org>. Acesso em: dezembro 2018.

Verificação da potencialidade da biomassa da microalga *Scenedesmus* sp. para produção de biodiesel

Witter Duarte Guerra (UFU, witter_guerra@yahoo.com.br), Flávia Costa Oliveira (UFU, *flaviacosta.iub@hotmail.com*), Jaqueline Elise Chiesa (UFU, *jaquelineelisegarcia@hotmail.com*), Isabela de Souza Dias (UFU, isabeladias97@gmail.com), Andressa Tironi Vieira (UFU, *dessaqtironi@yahoo.com.br*), Anízio Marcio de Faria (UFU, anizio@ufu.br), Antônio Carlos Ferreira Batista (UFU, *batistaacf@ufu.br*).

Palavras Chave: *Scenedesmus* sp., *microalgas, cultivo.*

1 - Introdução

As microalgas têm sido usadas em todo mundo para diferentes propósitos. Além do alto conteúdo de lipídios e carboidratos, elas podem ser consideradas como uma matéria prima excelente por ter rápido crescimento e alta eficiência na fixação de CO_2. Elas podem ser usadas para produção de biocombustíveis, obtenção de pigmentos, tratamento de efluentes industriais e esgoto (SANTOS, 2018).

Muitas vantagens podem ser citadas pela utilização de microalgas para a produção de biocombustíveis como a não competição com os alimentos e a possibilidade de cultivo em diferentes locais. Como desvantagem, ainda hoje, a produção é vista como pouco competitiva e tecnologicamente cara. Desta forma, muitas pesquisas ainda são necessárias para que se aprimore os processos envolvidos na produção de biocombustíveis de microalgas, para que esta nova biotecnologia possa ser consolidada (CARDOSO; VIEIRA; MARQUES, 2011).

O presente trabalho visa cultivar a espécie *Scenedesmus* sp. de microalga objetivando a produção de biomassa empregando para este fim, diferentes regimes de cultivo. A finalidade de submeter as colônias de *Scenedesmus* sp., a um aumento de biomassa pode melhorar o potencial das microalgas para a produção de biodiesel, aspecto relevante considerando que o óleo das microalgas tem um grande potencial na produção de biocombustíveis, mais especificamente o biodiesel.

2 - Material e Métodos

Para a produção de biomassa a partir de microalgas foi utilizada uma espécie de *Scenedesmus* sp. Todos os testes com as culturas foram realizados no laboratório de Energias renováveis materiais e catálise (LEMARC), da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Pontal em Ituiutaba–MG.

O ajuste de tempo para exposição luminosa foi controlado através de um "Timer", o fotoperíodo foi de 12/12h luz/escuro, não houve relugação de temperatura e aeração visando verificar o comportamento e produção de biomassa sem o uso destes parâmetros de cultivo.

Para realizar o crescimento das microalgas em condições ótimas, um planejamento experimental foi realizado, visando, inicialmente, verificar quais as variáveis experimentais mais afetam o crescimento das microalgas e, em seguida, estabelecer os níveis ótimos dessas variavéis. As condições experimentais estudadas foram definidas de acordo com o disposto na literatura, todos os testes foram realizados em duplicata. Foram realizadas comparações entre as variáveis como apresentado a seguir:

- Utilizava-se o meio de cultivo Guillard (1975) ou o meio Chu (SANTOS, 2016).
- A unidade experimental era dotada de 3 lâmpadas fluorescentes do tipo "luz do dia", utilizava-se de acordo com o modelo experimental 3 ou 2 lâmpadas com fotoperíodo de 12/12 h luz/escuro.
- Os modelos de reatores escolhidos, foram os reatores horizontais do tipo bandeja e reatores verticais.
- A quantidade de dias de cultivo foram 15 dias ou 30 dias.
- Quantidade de inóculo inicial para cultivo 20% ou 10%.

Dessa maneira o planejamento fatorial fracionário foi definido como 2^{5-1}. Realizando 16 experimentos, com a relação geradora E=A.B.C ou I= ABCE.

Os reatores horizontais e verticais eram fechados com filme plástico de PVC para diminuir a evaporação da água dos meios de cultivo. Sendo assim, os reatores são do tipo coberto. O volume total dos reatores horizontais era de 1,5L e o dos reatores verticais era de 2,5L porém foram utilizados em ambos o volume total de 1L.

Após a finalização dos dias de cultivo adotados pelo modelo experimental, as amostras dos reatores horizontais e verticais foram centrifugadas, utilizando rotação de mais de 7000 rpm. Seguindo o modelo experimental de Borges (2014) as amostras foram retiradas e colocadas em um béquer previamente pesado e todo o material foi levado para a secagem em uma estufa por 48h a 80°C. Posteriormente o material foi novamente pesado, para obter a determinação da biomassa final.

Para a verificação da viabilidade da biomassa algal utilizada neste experimento foi realizada a extração de lipídeos pelo método de Folch, Lees, Stoane-Stanley (1956).

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos (Dispostos na Tabela 1) para os 16 experimentos do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}, com relação ao teor de lipídeos, quantidade de óleo produzido e biomassa seca dos reatores verticais e horizontais estão de acordo com o modelo experimental adotado.

Tabela 1. Resultados para o teor de lipídeos, quantidade de óleo produzido e biomassa para *Scenedesmus* sp.

Ensaios	Biomassa seca (g/L)	Quantidade de óleo produzido por reator (g)	Teor de lipídeos extraído das células (%)
1	0,342	0,0183	5,34
2	0,507	0,0431	8,50
3	0,752	0,0843	11,21
4	0,179	0,0113	6,31
5	0,943	0,0968	10,26
6	0,159	0,0101	6,35
7	0,834	0,0297	3,56
8	0,863	0,0692	8,01
9	1,197	0,1990	16,62
10	0,497	0,0278	5,59
11	0,819	0,1109	13,54
12	0,904	0,0508	5,61
13	0,852	0,0409	4,80
14	0,566	0,0814	14,38
15	0,431	0,0530	12,29
16	0,985	0,0975	9,89

Com base nos resultados apresentados na Tabela 1, verifica-se que os maiores valores dispostos em porcentagem para rendimento de óleo são 3, 5 9, 11, 14 e 15, com os valores de 11,21%, 10,26%, 16,62%, 13,54%, 14,38%, e 12,29% respectivamente. Deve-se salientar que os cultivos de microalgas neste experimento, não tiveram controle de temperatura, aeração, adição de vitaminas e correção de pH, o que demonstra que os valores são de grande validade visto que alguns estudos demonstram que o controle de temperatura pode favorecer um maior ganho de lipídeos e diminuição da biomassa gerada no cultivo.

De acordo com Borges (2014), valores acima de 10% de teor de lipídeos extraído das células são valores aceitáveis quando existe uma otimização de processos de cultivo de microalgas, dessa forma para um melhor aprimoramento da otimização do processos de cultivo, os resultados e estudos das variavéis foram otimizados para melhores resultados posteriormente. As variáveis estudadas foram: meio de cultivo, luminosidade, tipos de reatores, tempo de cultivo e quantidade de inóculo inicial.

A partir da comparação entre as variáveis do planejamento fatorial 2^{5-1}, pode-se notar que os ensaios que tiveram melhor resultado tinham o meio de cultura Chu, 30 dias e reatores verticais, quando comparados ao cultivo com o meio de cultura Guillard, 15 dias e reatores horizontais.

Não se pode comparar de forma precisa todos os componentes deste estudo visto que ainda é necessário a contrução da tabela de efeito e a implementação do planejamento composto central para verificar fielmente quais variáveis causa mais efeito neste estudo e qual a sua tendência, sendo positiva ou negativa.

4 – Conclusões

Mais testes ainda precisam ser feitos para que se possa determinar os melhores parâmetros de cultivo para a microalga *Scenedesmus* sp., pois sabe-se que a incorporação de algumas variáveis podem aumentar gradativamente o valor de porcentagem de lipídeos, são elas a temperatura e a adição de vitaminas nos regimes de cultivo e a aeração.

A otimização dos reatores se faz necessária pois alguns resultados ainda podem ser melhorados visto que a espécie de microalga *Scenedesmus* sp., pode ter um redimento de óleo superior a 30%, onde a literatura apresenta bons resultado de rendimento de óleo a partir de 10% podendo superar os 30%.

A microalga *Scenedesmus* sp. é elegível para a produção de biodiesel a partir da obteção de biomassa e extração de lipídeos, pois ainda sem alguns parâmetros de grande importância para o cultivo o mesmo ainda tem bons resultados quando comparados com a literatura. Para a produção de biodiesel o cultivo deve ser otimizado e o volume de ser maior para que haja a obtenção de uma maior quantidade deste óleo e assim produzir biodiesel.

5 – Agradecimentos

Ao Finep, ao CNPq, a Fapemig e a Capes.

6 - Bibliografia

BORGES, W. DA S. **Produção De Bio-Óleo Empregando Microalgas Em Diferentes Meios De Cultivo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

CARDOSO, A. DA S.; VIEIRA, G. E. G.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 9, n. 4, p. 542, 2011.

FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANE-STANLEY, G. H. A simple method for the isolation and purification of total lipideos from animal tissues. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 999–1033, 1956.

GUILLARD, R. R. L. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. **Culture of marine invertebrate animals**, p. 29–60, 1975.

SANTOS, C. S. DOS; COSTA, T. M. F. DA. **AUTOMAÇÃO NO CULTIVO DE MICROALGAS**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia e Controle de Automação), Faculdade de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba, 2016.

SANTOS, L. E. DA S. DOS. **Minimização De Emissões De Óxidos De Nitrogênio (Nox) Pelo Uso De Fotocatálise e Biofixação Por Microalgas**. Dissertação (Pós Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial: Departamento de Engenharia Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

A presença de aeração e sua relação no rendimento de biomassa e lipídeos no cultivo da microalga *Scenedesmus* sp.

Witter Duarte Guerra (UFU, witter_guerra@yahoo.com.br), Flávia Costa Oliveira (UFU, *flaviacosta.iub@hotmail.com*), Jaqueline Elise Garcia Chiesa (UFU, *jaquelineelisegarcia@hotmail.com*), Isabela de Souza Dias (UFU, isabeladias97@gmail.com), Andressa Tironi Vieira (UFU, *dessaqtironi@yahoo.com.br*), Anízio Marcio de Faria (UFU, anizio@ufu.br), Wesley da Silva Borges (ILES/ ULBRA, *wesley.itb@gmail.com).* Antônio Carlos Ferreira Batista (UFU, *batistaacf@ufu.br*).

Palavras Chave: *reatores, nutrientes, crescimento*.

1 - Introdução

As algas e microalgas fazem parte de um grupo extremamente diverso de organismos simples, uni ou pluricelulares, autotróficos, fotossintetizantes e que ocorrem em diferentes hábitats, predominando em ambientes de água doce ou salgada. São conhecidas como uma das mais antigas formas de vida do planeta, definindo-se como microorganismos fotossintetizantes que crescem rapidamente em diferentes condições ambientais devido à sua estrutura celular simples Hu *et al.*, (2008) e (BRENNAN; OWENDE, 2010)

Juárez *et al*., (2016), afirma que a biomassa das microalgas é composta por 7%-23% de carboidratos, 5%-23% de lipídeos e 6-52% de proteínas. A alteração desses valores pode sofrer variação devido a espécie analisada e as condições de cultivo como, a privação de nutrientes.

O presente estudo tem como finalidade cultivar a espécie *Scenedesmus* sp. empregando regimes com aeração e sem a presença de aeração com dois tipos de reatores, verticais ou horizontais, com a finalidade de buscar a melhor relação entre biomassa e lipídeos, visto que a escolha dos sistemas de cultivo é um aspecto-chave que afeta significativamente a eficiência e o custo-benefício do processo de produção de biocombustíveis a partir de microalgas (LI *et al.*, 2008).

2 - Material e Métodos

O cultivo de microalgas da espécie *Scenedesmus* sp. foi realizado no laboratório de Energias renováveis materiais e catálise (LEMARC), da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Pontal em Ituiutaba–MG.

Os parâmetros para o cultivo das microalgas foram, exposição luminosa de 12/12h luz/ escuro, o meio de cultivo Chu (SANTOS, 2016), 20% de inóculo inicial e 30 dias de cultivo. As variáveis escolhidas foram tipo de reator, sendo horizontal ou vertical e presença de aeração ou ausência de aeração.

Para determinação do crescimento celular admitiu-se o método de espectrofotometria na região do vísivel, para acompanhamento da produção de biomassa a partir do crescimento em relação ao tempo de cultivo, com as medidas de absorbância no comprimento de onda 570 nm (BORGES, 2014).

A medição de absorbância atualmente é o método mais utilizado para verificar o crescimento de microalgas em meios de cultivo abertos ou fechados. Utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis (espectroscopia ultravioleta visível), da marca *Shimadzu*, e modelo *UV- 1800*.

Os reatores horizontais e verticais eram cobertos com o filme plastic de PVC para diminuir a evaporação da água e o volume de cultivo para todos os reatores tinham o total de 1L.

Após a finalização do cultivo foi realizada a determinação da biomassa seca de acordo com a Figura 1, onde era retirado todo o volume dos reatores, o mesmo era centrifugado utilizando um campo centrífugo de 7808g por minuto e posteriormente o material foi levado a estufa para secagem.



Figura 1: Determinação da biomassa seca

Para a extração lipídica foi realizada a extração de lipídeos pelo método de Folch, Lees, Stoane-Stanley (1956).

As leituras de absorbância foram realizadas com a precaução de que as amostras demonstrassem o aspecto real de cada um dos reatores. O monitoramento de crescimento das microalgas foi realizado em dias aleatórios com leituras nos dias 0, 5, 10, 15…, visando o acompanhamento do crescimento celular em dias alternativos.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra que nos primeiros dias realiza-se a adaptação das microalgas com o meio de cultivo, uma adaptação as novas condições e a uma maior quantidade de nutrientes em contato com as microalgas.

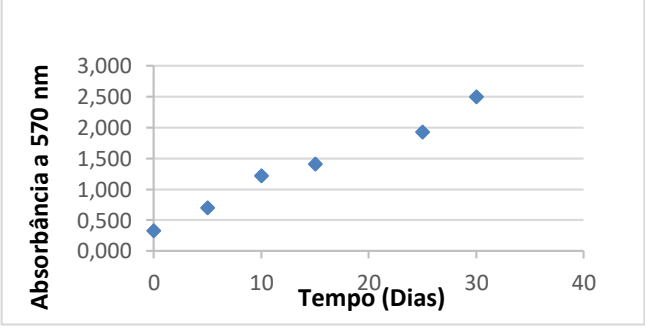


Figura 2: Curva de inóculo para crescimento celular da microalga *Scenedesmus* sp. 30 dias de cultivo, com aeração e reator vertical – Ensaio 4

Pode se notar que a fase expoencial se vê de forma bem perceptível no decorrer do cultivo tendo uma larga expansão em seu decorrer, o que demonstra um crescimento semelhante ao observado por Borges (2014), que realizou cultivos com diferentes parâmetros de cultivo para distintas microalgas. O cultivo de *Scenedesmus* sp. que o autor já citado realizou foi de 30 dias e quando comparado a este reator do presente estudo as leituras de absorbância são bem semelhantes.

O que percebe-se neste gráfico, é que a presença de aeração pode apresentar um ganho na fase exponencial, pois o objetivo da aeração é a agitação constante com a finalidade de homogenizar o meio, sendo assim os nutrientes estão a todo momento em contato com as microalgas, favorendo uma maior eficiência no cultivo.

A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial com 2 níveis sendo A (Tipo de reator) e B (Aeração).

Tabela 1: Matriz de planejamento fatorial com dois níveis. Nível A (Reator: + vertical/ – horizontal). Nível B (Aeração: + presença de aeração/ - sem a presença de aeração)

Ensaios	A	B
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Os resultados obtidos para rendimento de biomassa e lipídeos (Dispostos na Tabela 2) para os 4 experimentos do planejamento fatorial, com relação ao teor de lipídeos, quantidade de óleo produzido e biomassa seca dos reatores verticais e horizontais estão de acordo com o modelo experimental adotado.

Tabela 2: Resultados para o teor de lipídeos, quantidade de óleo produzido e biomassa para *Scenedesmus* sp.

Ensaios	Biomassa seca (g/L)	Quantidade de óleo produzido por reator (g)	Teor de lipídeos extraído das células (%)
1	1,2532	0,0892	7,12
2	0,7084	0,0630	8,90
3	1,0280	0,1162	11,31
4	0,7602	0,1014	13,34

A partir dos resultados da Tabela 2 verifica-se que os maiores valores são os ensaios 3 e 4 onde os mesmos apresentam resultados acima de 10%. Os reatores 3 e 4 tinham a presença de aeração o que demonstram que neste estudo a aeração para rendimento de biomassa e lipídeos se apresenta necessária. Com relação a comparação entre reatores o reator vertical apresenta melhores valores com 8,90% e 13,34% em comparação com o reator horizontal que apresenta valores de 7,12% e 11,31%. Onde os valores de 7,12 e 8,90% são para reatores sem aeração (Ensaios 1 e 2) e 11,31% e 13,34% são para reatores com aeração (Ensaios 3 e 4).

4 – Conclusões

Ficou claro neste estudo que para a obtenção de biomassa e lipídeos, o reator vertical apresenta melhores resultados e a que presença de aeração apresenta melhores valores quando comparados os reatores sem aeração.

Mais teste ainda podem ser realizados para otimizar o cultivo da microalga *Scenedesmus* sp. visto que essa espécie é elegível para a produção de biodiesel e bioenergia.

5 – Agradecimentos

Ao Finep, ao CNPq, a Fapemig e a Capes.

6 - Bibliografia

BORGES, W. DA S. **Produção De Bio-Óleo Empregando Microalgas Em Diferentes Meios De Cultivo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 557–577, 2010.

CARDOSO, A. DA S.; VIEIRA, G. E. G.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 9, n. 4, p. 542, 2011.

FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANE-STANLEY, G. H. A simple method for the isolation and purification of total lipideos from animal tissues. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 999–1033, 1956.

GUILLARD, R. R. L. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. **Culture of marine invertebrate animals**, p. 29–60, 1975.

HU, Q. et al. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: Perspectives and advances. **The Plant Journal**, v. 54, n. 4, p. 621–639, 2008.

JUÁREZ, J. M. et al. Saccharification of microalgae biomass obtained from wastewater treatment by enzymatic hydrolysis. Effect of alkaline-peroxide pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 265–271, 2016.

LI, Y. et al. Biofules from Microalgae. **Biotechnology Progress**, v. 24, n. 1, p. 815–820, 2008.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

SANTOS, C. S. DOS; COSTA, T. M. F. DA. **AUTOMAÇÃO NO CULTIVO DE MICROALGAS**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia e Controle de Automação), Faculdade de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba, 2016.

SANTOS, L. E. DA S. DOS. **Minimização De Emissões De Óxidos De Nitrogênio (Nox) Pelo Uso De Fotocatálise e Biofixação Por Microalgas**. Dissertação (Pós Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial: Departamento de Engenharia Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

Produção de biodiesel a partir da palmeira nativa do cerrado (Syagrus flexuosa)

Breno Rossi Celestino Machado (UnB, brenoerossi@gmail.com), Paulo Anselmo Ziani Suarez (UnB, psuarez@unb.br), Thais Yumi Wai (UnB,)

Palavras-Chave: *Syagrus flexuosa. Biodiesel. Transesterificação.*

1 - Introdução

A *Syagrus flexuosa*, popularmente conhecida como Coco Babão, pertence à família da Arecaceae, isto é, das palmeiras. Seu habitat consiste em regiões tropicais e subtropicais, no Brasil, é encontrada no cerrado e em campos arenosos. Esta palmeira compreende uma oleaginosa perene e cespitosa, que carece de estudos científicos relevantes sobre a composição oleaginosa do seu fruto (MARTINS, 2012).

Os frutos do Coco Babão são distribuídos em cachos na forma ovoides (Figura 1). Pode-se dividir o fruto em epicarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma, sendo este último o que apresenta maior produção de óleo. Dessa forma, representa uma fonte oleaginosa para produção de biocombustíveis (MAMEDE, 2008).



Figura 1. Visão transversal do fruto da *Syagrus flexuosa*.

O Brasil está entre os maiores produtores de biodiesel do mundo, sendo a soja a matéria prima mais utilizada para produção do biodiesel nacional. Assim, a utilização do Coco Babão, como fonte oleaginosa, se mostra vantajosa, uma vez que configura uma fonte alternativa, de uma planta perene e, diferentemente da soja, não compete com a indústria alimentícia (ALVIM; SALLET, 2001).

Portanto, o trabalho tem por objetivo produzir biodiesel com a gordura extraída do endosperma do fruto do Coco Babão.

2 - Material e Métodos

A metodologia seguiu os seis passos descritos no fluxograma, conforme a Figura 2. Inicialmente houve a coleta do coco babão no Campus Darcy Ribeiro da UnB entre abril e setembro de 2018.

Após a coleta, foi realizada a preparação das amostras para extração e melhoria da granulometria do material e remoção da água da amostra. Essa etapa compreendeu a separação, secagem e moagem do endosperma do fruto.

Com as amostras preparadas, prosseguiu-se com a extração do material oleaginoso. O tipo de extração utilizado foi por via solvente, no caso o hexano, e com um extrator do tipo soxhlet. Esse procedimento foi realizado por 24 h à temperatura de 75 °C.

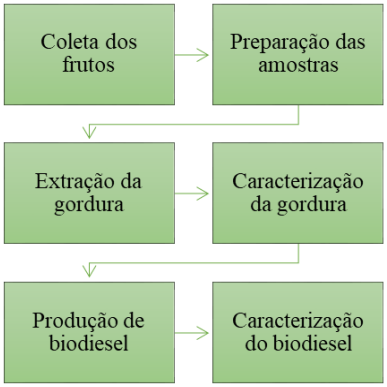


Figura 2. Fluxograma da metodologia utilizada.

Para caracterizar a gordura, realizou-se a purificação com sulfato de magnésio para remoção de resíduos de água e com terra de infusórios para remoção de partículas dispersas. A caracterização da Gordura do Coco Babão (GCB) foi realizada por análise das seguintes propriedades físico-químicas e químicas: densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e ponto de fusão. Além da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Em seguida, houve a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) por reação de transesterificação básica, sendo usado hidróxido de potássio como catalisador (1% m/m) e metanol (1:40 m/v). A reação foi realizada por 2 h com agitação vigorosa a 60 °C. Finalizada a reação, a glicerina foi separada por decantação e o biodiesel lavado para remoção do catalisador.

Somente com o biodiesel purificado foi possível realizar a caracterização. Assim, foram determinadas as propriedades de densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez, além da realização de análises de FTIR e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

3 - Resultados e Discussão

A extração de material oleaginoso do fruto do Coco Babão apresentou significativa produtividade, cerca de 20 %, em relação a massa de endosperma extraído.

Para determinar se o material extraído se classifica como gordura ou óleo, foi realizada a análise no calorímetro diferencial de varredura. Com essa análise foi possível obter o ponto de fusão de 27,23 °C do material extraído. Dessa forma estabeleceu-se que seria classificada como gordura, pois o ponto de fusão do material é superior a temperatura ambiente (25 °C).

A Tabela 1 mostra os parâmetros físico-químicos para GCB, determinados conforme as normas padrões da Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Pode-se verificar que o índice de acidez da GCB foi baixo, segundo Tabela 1, permitindo a produção de biodiesel por transesterificação, pois o baixo

valor do índice de acidez determina que não há quantidade significativa de ácidos graxos livres.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da gordura do endosperma do Coco Babão.

Propriedades físico-químicas	Gordura do Coco Babão	Normas
Densidade 40 °C (g cm^{-1})	0,8945	ASTM D445
Viscosidade cinemática 40 °C (cSt)	30,1	NBR 7148
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	3,81	AOCS CD 3d-63

O valor baixo da densidade pode ser uma possível indicação que as cadeias carbônicas dos ácidos graxos são curtas, pois por ser classificado com gordura seria esperado que a densidade fosse mais elevada.

O Biodiesel da Gordura do Coco Babão (BGCB) foi produzido por transesterificação e o produto obtido da reação foi analisado com a determinação das propriedades físico-químicas (Tabela 2). Os parâmetros obtidos para o BGCB estão de acordo com os intervalos especificados pela ANP.

Propriedades físico-químicas	BGCB	Biodiesel ANP
Densidade 40 °C (g cm^{-1})	0,8550	0,850 – 0,900
Viscosidade cinemática 40 °C (cSt)	3,1	3,00 – 6,00
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,23	0 – 0,5

Os espectros de FTIR da GCB, em preto, e da BGCB, em vermelho, mostram que não houve surgimento ou desaparecimento de alguma banda característica (Figura 3). Evidencia-se a presença da banda característica do estiramento da ligação C=O dos grupos carboxílicos, em 1740 cm^{-1}, além da banda de estiramento das ligações C-O, em 1160 cm^{-1}.

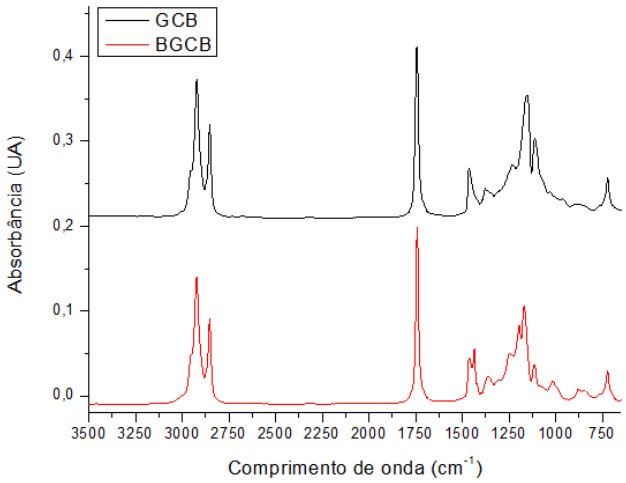


Figura 3. FTIR da gordura de coco babão (preto) e do biodiesel de GCB (vermelho).

A Figura 4 mostra o espectro de RMN ^{1}H do BGCB, sendo possivel observar que não tem o pico carcaterístico dos hidrogenios da glicerina, entre 4,4 e 4,1 ppm. Ou seja, houve conversão total dos triacilglicerigeos em monoesteres. E pode ser visto ainda o pico característico dos hidrogênios da metila dos ésteres em 3,67 ppm.

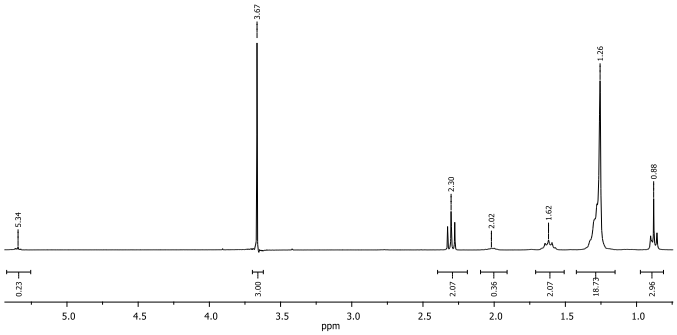


Figura 4. RMN ^{1}H do BGCB.

4 – Conclusões

A boa produtividade da extração do óleo do endosperma do fruto do Coco Babão, aliado a justificativa de ser uma fonte alternativa e proveniente de uma planta perene, fortalecem o potencial de produção do biodiesel a partir da GCB.

O biodiesel foi produzido por reação de transesterificação, por ter apresentado baixo índice de ácidos graxos livres. Os parâmetros físico-químicos determinados para o BGCB apontaram conformidade com os valores estabelecidos pela ANP.

5 – Agradecimentos

Unb, CNPq, Capes e FAPDF.

6 - Bibliografia

ALVIM, A. M.; SALLET, C. L. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. Economia & Tecnologia. **2001**, 25.

MAMEDE, M. A. Aspectos da Ecologia reprodutiva de Syagrus flexuosa Mart. Becc.: sucesso reprodutivo e persistência em área de cerrado na região do DF. UnB. **2008**.

MARTINS, R. C. A família Arecaceae (Palmae) no estado de Goiás: florística e etnobotânica. UnB. **2012**.

Pachira aquatica Aubl and Magonia pubescens A St-Hil as fatty acid source: physical-chemical properties of crude oils, methyl-esters and bio-oils

Lincoln P. Oliveira (pinheiro.lincoln@hotmail.com, UnB), Mateus de A. Montenegro (mdamontenegro@gmail.com, UnB), Francisco C. A. Lima (unb.tqb@gmail.com, UnB), Eid Cavalcante da Silva (eidsilva@gmail.com, UFAL), Mario R. Meneghetti (mrmeneghetti@gmail.com, UFAL), Simoni M. P. Meneghetti (simoni.plentz@gmail.com, UFAL) e Paulo A. Z. Suarez (psuarez@unb.br)

Keywords: Biodiesel; bio-oil; Pachira aquatic Aubl; Magonia pubescens A St-Hil

1 - Introduction

Brazil, as many other countries, has recently undertaken the effort to decrease its dependency on fossil fuels due to environmental and economic concerns. In this context, biofuels have emerged in the last decades as elegant alternatives; indeed, ethanol and biodiesel can be pointed as examples of biofuels introduced in the Brazilian energy matrix (Suarez et al., 2006; Pousa et al., 2007; Pinho and Suarez, 2017). Note that, in Brazil, the addition of ethanol in gasoline and biodiesel in diesel, in volume fractions of 27 % and 10 % respectively, is mandatory.

According to the Brazilian National Petroleum, Natural Gas and Biofuels Regulatory Agency (ANP) the annual Brazilian production of biodiesel reached in 2018 more than 5 billion liters. The main raw materials are soybean oil (77%) and beef tallow (19%), but others fats and oils (4%) are also be applied as starting materials (Pinho and Suarez, 2017). However, the direct competition between biodiesel and food industry for the refined oils and fats has been pointed out as a main issue regarding the sustainability of the use of biofuels (Suarez et al., 2009). Thus, studies regarding the exploration of new raw materials are necessary. On the other hand, different research groups from companies and universities are also studying the thermal or catalytic cracking of fatty materials to obtain bio-oils, a mixture of hydrocarbons and oxygenated compounds. The chemical composition of bio-oils depends deeply on the reaction conditions; factors such as the reaction temperature, the presence of hydrogen, the use of specific catalysts, etc. will modify the content of oxygenated compounds as well as the size and structure of the molecules (Suarez et al., 2009). One of the benefits of bio-oils over biodiesel is that they usually present chemical compositions and physical-chemical properties closer to fossil diesel. The differences between the physical-chemical properties of soybean biodiesel and bio-oil, neat or blended with diesel, are well describe in the literature (Oliveira et al., 2006). For instance, bio-oils tend to present higher energy content than biodiesel while the later tends to have higher viscosity and density. These differences can be explained by the composition of both biofuels, the partial oxidation of esters when compared to hydrocarbons causes biodiesel to be less energetic than bio-oils.

Our research group has been investigating the Brazilian botany to find alternative triacylglyceride sources, such as the wild species growing in Brazilian rainforests, Savannah or Semiarid regions. The primary goal is to identify sources that could address the need for biofuels raw materials without competing with food sources and encouraging the preservation of natural vegetation. For instance, it could be used Pachira aquatica Aubl (PA), traditionally known as “Maranhão chesnut”, and Magonia pubescens A St-Hil (MP), called “tingui" or "timbó”.

The aim of this work is to obtain oil from PA and MP in order to determine their characteristics and chemical compositions and evaluate their potential as raw material for biofuels production.

2 - Experimental

MP and PA fruits were collected from trees growing in Distrito Federal natural Savannah reserves and at the Federal University of Alagoas (Campus AC Simões, Maceio, AL, Brazil), respectively. The nuts were extracted from the fruits, dried at 130 ºC for 4 h, and then milled according to the Association of Official Analytical Chemists standard method Ai 2-75 (AOAC reapproved 1997). The grinded material was submitted to solvent extraction using n-hexane according to the AOAC Am 2-93 standard method. This methodology is also used to determine the oil content of the samples.

The PA methyl esters were synthesized by esterification followed by transesterification, using The crude MP and PA oils, as already described in the literature (Iha et al., 2014). PA and MP oils were heated to 400 °C inside a three-necked flask connected to a condenser. The volatile products obtained through cracking reactions were condensed in a flask forming a two-phase system with a clear separation between an aqueous phase and the bio-oil formed. The reaction was catalyzed by $Ni(carboxylate)_2$ (0,175 g), which was directly dissolved in oil without any activation procedure.

3 - Results

PA and MP seeds contain 40.4 mass% and 34.4 mass% of oil, respectively, being higher than the values reported for some commercial oil sources. PA oil is composed mostly of saturated fatty acids (76.1 %) while MP oil is mainly composed of unsaturated fatty acids (67.5 %). It is also important to mention that MP oil contains 27.8 % of fatty acids with chain length from C20 to C24, which are not commonly found in most commercial crops. Table 1 compares the physical-chemical properties of both oils and the biodiesels synthetized out of each one. The properties of the oils are according with their fatty acid composition. For example, it was only possible to determine PA’s viscosity at 60 ºC, due their high content of saturated fatty acids (76.1 %), this property also affects the density of the samples.

Table 2. Physical-chemical properties of the PA and MP oils and biodiesels.

	PA		MP			
Analysis	Oil	Methylic Biodiesel	Oil	Methylic Biodiesel	Biodiesel spec[a]	Standard Method[a]
Viscosity ($mm^2 s^{-1}$)	13.28 (60 ºC)	5.7 (40 ºC)	44.6 (40 ºC)	5.7 (40 ºC)	3.0 – 6.0 (40 ºC)	ASTM D445
Acidity (mg KOH/ g oil)	76.0	0.5	2.9	0.1	0.5 (max.)	AOCS CD 3d-63
Density ($g\ m^{-3}$)	0.915 (60 ºC)	0.872 (25 ºC)[b]	0.893 (20ºC)	0.872 (25ºC)[b]	0.850 – 0.900 (20 ºC)	NBR 7148
Heat of Combustion ($MJ\ kg^{-1}$)	40.09	39.4	41.79	39.44	-	ASTM D240
Oxidative Stability (h)	2.2	3.86	>30 h	5.23	8.0 (min.)	

[a] Methods and specifications in accordance with specifications by the Brazilian National Petroleum Agency (ANP, 2014).
[b] Due to its low melting point, the density had to be determined at 25 ºC to guarantee the homogeneity of the sample.

PA and MP oils were also thermally pyrolyzed to produce a bio-oil. The bio-oils were analyzed by CG-MS. The profiles of both bio-oils were strongly different. Indeed, whereas MP´s chromatogram presents the expected mixture of hundreds of peaks with similar areas, as already observed for different bio-oils obtained from other sources (Suarez et al., 2009; Santos et al., 2010), PA´s one presents few peaks with important areas. This different behavior of PA may be probably explained by its high content of palmitic acid (more than 60%), which is saturated and takes place in fewer side reactions. However, according to the GC-MS analysis, both bio-oils are mostly composed of a mixture of hydrocarbons and oxygenated compounds of diverse chain lengths, especially aliphatic olefins, paraffins and carboxylic acids.

Although the strong differences in PA and MP bio-oils' chemical compositions, determined by CG-MS, both bio-oils presents similar physical-chemical properties, as shown in Table 2.

4 – Conclusions

Ultimately, the fruits from two different Brazilian tree species were investigated as potential triacylglyceride sources for biofuel production. The exploration of these two species is an elegant alternative for producing oils, since they already grow wild in Brazil, would privilege native vegetation over the use of an alien species, and would avoid the already mentioned competition between food and fuel supply. MP oil also have the peculiarity of high contents of C20 to C24 fatty acids.

The acid esterification step was mandatory, due to the high acid contents of the crude vegetable oils, before the traditional base-catalyzed transesterification to avoid the formation of soaps and stable emulsions. The physical-chemical properties of MP biodiesel meet the requirements for its use in diesel engines, however PA biodiesel doesn´t fit most of the Brazilian specifications for diesel and would have to be blended with other bio-fuels in order to be viable.

The bio-oils from both PA and MP oils were not completely deoxygenated, but their physical-chemical properties showed potential for their application. Further studies are needed to make these biofuels meet every requirement of Brazilian legislation, possibly involving the hydrogenation of the bio-oils.

Table 2. Physical-chemical properties of bio-oils obtained from PA and MP oils.

	PA Munguba		MP Tingui			
Analysis	Oil	Bio-oil	Oil	Bio-oil	Diesel spec[a]	Standard Method[a]
Viscosity($mm^2 s^{-1}$)	13.28 (60 ºC)	3.5 (40 ºC)	44.6 (40 ºC)	3.0 (40 ºC)	2.0 – 5.0	ASTM D445
Acidity (mg KOH/ g oil)	76.0	140.4	2.9	65.6	Take note[b]	AOCS Cd3d-63
Density at20 °C ($g\ m^{-3}$)	0.915 (60 ºC)	0.872 (30 ºC)	0.893(20ºC)	0.872 (20 ºC)	0.820 – 0.880	NBR 7148
Heat of Combustion ($MJ\ kg^{-1}$)	40.09	39.24	41.79	37.95	-	ASTM D240
Carbon residue (%)	1.44	0.94	1.47	0.75	0.25	ASTM D189
Automatic distillation (°C) 10% 50% 90%		 239.8 318.1 -		 169.2 275 384	 - 310 – 345 360	ASTM D86
Cetane number		-		50.29	46	ASTM D4737

[a] Methods and specifications in accordance with regulations by the Brazilian National Petroleum Agency (ANP, 2009).
[b] Although some properties are not specified by the Brazilian regulation, it is required to analyze them and "take note" in the fuel analysis reports.

5 – Acknowledgements

RBTB, CNPq, CAPES, FAPDF and FAPEAL.

6 - Bibliografia

Iha O.K., Alves F.C.S.C, Suarez P.A.Z., Silva C.R.P., Meneghetti M.R., Meneghetti S.M.P., 2014. Ind. Crop Prod. 52. 95-98.

Pinho. D. M. M.; Suarez. P. A. Z., 2017. Rev. Virtual Quim. 9 (1). 39-51.

Pousa G.P.A.G., Santos A.L.F., Suarez P.A.Z., 2007. Energy Policy 35. 5393-5398.

Suarez P.A.Z., Meneghetti S.M.P., Ferreira V.F., 2006. Quím. Nova 29. 1157-1157.

Suarez P.A.Z., Santos A.L.F., Rodrigues J.P., 2009. Quim. Nova 32. 768-775.

Oliveira E. de. Suarez P.A.Z., Quirino R.L., Prado A. G. S. 2006. Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. Thermochimica Acta. 450. 87-90.

Áreas de maior potencial para a expansão da produção de canola no Brasil

Gilberto Omar Tomm (ABRASCANOLA, tomm.gilberto@gmail.com), Aldemir Pasinato (Embrapa Trigo, aldemir.pasinato@embrapa.br), Paulo Ernani Peres Ferreira (Embrapa Trigo, paulo-ernani.ferreira@embrapa.br), Flávia Andrea Nery Silva (UFU, flavianery@ufu.br) e Claudia de Mori (Embrapa Pecuária do Sudeste, claudia.mori@embrapa.br)

Palavras Chave: Diversificação de matérias primas para biodiesel, *Brassica napus L., tropicalização da canola*.

1 - Introdução

Mundialmente o óleo de canola (*Brassica napus* L. var. oleífera) é uma das matérias primas mais empregadas na produção de biodiesel. No Brasil, mais de 70% do biodiesel tem sido produzido a partir do óleo de soja (BiodieselBR.com, 29/8/2018). Para crescimento da produção de biodiesel no Brasil, é necessário, e a canola torna perfeitamente viável, expandir a produção e diversificar as fontes de matéria prima. O crescimento do cultivo de canola no Brasil também permitirá atender a demanda internacional de grãos e seus derivados, especialmente de parte de países da Europa.

O cultivo de canola é realizado como segunda safra anual, nos meses mais frios do ano, nas mesmas terras que produzem soja e milho na safra "de verão". Assim, constitui oportunidade de otimização do emprego da terra, máquinas e de todos os demais meios de produção já disponíveis e sub-utilizados das propriedades, e também das demais infraestruturas de transporte, de armazenamento e de extração de óleo existentes. A expansão da produção de canola no Brasil constitui oportunidade para aumentar a produção de alimentos e energia renovável de dimensões, benefícios econômicos, sociais e ambientais inexistentes em outros países, pois pode ser realizada apenas nas áreas que já são cultivadas, sem necessidade de desmatamento ou da conversão de áreas empregadas na produção pecuária.

Desde 1974 tem sido realizadas pesquisas e cultivo de canola no Brasil. A partir de 2001, atividades coordenadas pela Embrapa Trigo, em colaboração com instituições de ensino e pesquisa, de cooperativas e de empresas, disponibilizaram híbridos de canola e tecnologias de manejo que aumentaram a produtividade, a segurança e a rentabilidade da produção, impulsionando a expansão do cultivo, principalmente no Rio Grande do Sul e no Paraná. A produção de canola tem sido realizada com sucesso em áreas de altitudes entre 100 e 1.100 m, onde se produzem soja e milho nos três estados da região Sul.

As cultivares de canola têm sido desenvolvidas em países de clima temperado. Experiências mundialmente inéditas em áreas de baixas latitudes, iniciadas em 2003, evidenciaram a viabilidade da produção comercial de canola em regiões tropicais, no bioma cerrado (Tomm, 2005), área de produção de grãos de grandes dimensões e potencial produtivo, a qual já dispõe de todos os meios de produção. As experiências em latitudes menores que 23º tem evidenciado que, empregando híbridos com baixa sensibilidade a fotoperíodo, a produção de canola é mais viável em altitudes acima de 600 m, evitando expor o cultivo a temperaturas excessivas. Compensar a menor latitude, pela escolha de áreas com maior altitude, demonstrou viabilizar o cultivo em latitudes próximas a linha equatorial (Tomm, 2005). Assim, altitudes acima de 800 m tendem a proporcionar maior potencial produtivo, especialmente pelo maior acúmulo de biomassa das plantas em ambientes com menores temperaturas noturnas.

O objetivo desse trabalho foi identificar a localização e quantificar as dimensões das áreas com maior potencial para a expandir a produção de canola do Brasil empregando apenas as atuais áreas de produção agrícola.

2 - Material e Métodos

Foram empregados critérios visando a maior sustentabilidade. Para preservação das áreas florestadas e de pecuária, se consideraram apenas as áreas já cultivadas, com pluviometria e solos que permitem o cultivo sem irrigação. O levantamento das áreas dos cultivos anuais e perenes foi estratificado pelas altitudes de 600 a 800 m e acima de 800 m, com dados do Projeto MapBiomas (2018), e as áreas de cultivo de soja, de milho, e de trigo com dados por município (IBGE, 2017). Visando as vantagens fitossanitárias e da diversificação de cultivos, foi seguido o critério de que a canola ocupe no máximo 1/3 da área disponível, além dos demais critérios citados, para rotação de 3 anos em todas as regiões agrícolas.

3 - Resultados e Discussão

Para os três estados da Região Sul empregando apenas 1/3 dos 16.477.250 ha das áreas onde já se produz soja e milho, é possível cultivar anualmente 5.133.110 mil ha de canola (Tabela 1, Figura 1), em rotação com trigo (que ocupou apenas 1.671.003 ha desta região, em 2017) e outras espécies. Assim, a produção de canola substituiria a subutilização das terras e, ainda, com maiores benefícios, evitaria o pousio e as elevadas perdas de água e de nutrientes do solo, permitindo disponibilizar grãos com demanda e liquidez de mercado que levaram a alcunhar a canola de "soja de inverno".

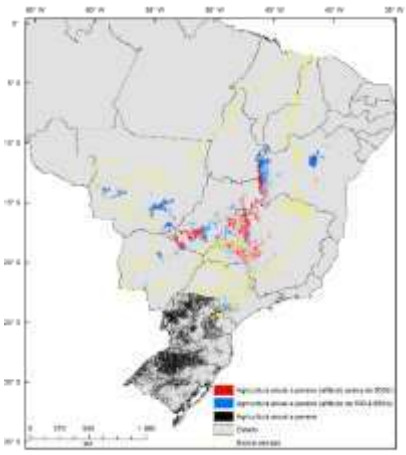


Figura 1. Distribuição das atuais áreas de cultivos agrícolas do Brasil, com maior potencial para o cultivo de canola.

Tabela 1. Áreas de cultivos agrícolas de sequeiro do Brasil mais promissoras para o cultivo de canola, em 2017.

Região/Estado	Critério: alt. >600 m	Critério: só alt. > 800 m	Trigo	Soja	Milho	Soja + milho	Área de cultivos anuais e perenes (baseado no Projeto MapBiomas)		
Sul	1/3 soja+milho	1/3 soja+milho					600-800m	>800 m	100-1.100 m
Rio G. do Sul	2.122.415	22.122.415	690.233	5.537.028	830.216	6.367.244			9.045.983
Santa Catarina	341.726	341.726	50.253	661.855	363.322	1.025.177			1.371.387
Paraná	2.668.970	2.668.970	930.517	5.207.681	2.799.228	8.006.909			6.059.905
Subtotal	5.133.110	5.133.110	1.671.003	11.406.564	3.992.766	15.399.330			16.477.275
Sudeste	1/3 alt.>600m	1/3alt.>800 m							alt. >600 m
São Paulo	175.672	19.587	112.086	946.540	882.122	1.828.662	468.254	58.762	527.016
Minas Gerais	585.602	469.067	75.052	1.533.592	1.054.224	2.587.816	349.606	1.407.200	1.756.806
Subtotal	761.274	488.654	187.138	2.480.132	1.936.346	4.416.478	817.860	1.465.962	2.283.822
Centro-Oeste	1/3 alt.>600m	1/3 alt.>800 m							alt. >600 m
Mato G. do Sul	175.764	20.861	22.893	2.620.622	1.831.970	4.452.592	464.709	62.584	527.293
Mato Grosso	567.142	39.395	0	9.264.356	4.784.797	14.049.153	1.583.240	118.186	1.701.426
Distrito Federal	34.472	34.398	1.083	70.000	65.334	135.334	220	103.195	103.415
Goiás	1.117.556	622.597	10.535	3.331.608	1.633.471	4.965.079	1.484.877	1.867.790	3.352,667
Subtotal	1.894.934	717.251	34.511	15.286.586	8.315.572	23.602.158	3.533.046	2.151.755	5.684.802
Nordeste	1/3 soja	1/3 alt.>800 m							alt. >600 m
Bahia	527.955	518.534	3.229	1.583.864	499.280	2.083.144	1.441.679	1.555.602	2.997.281
Total	8.317.273	6.857.549	1.895.881	30.757.146	14.743.964	45.501.110	4.927.791	5.463.799	27.443.180

Na região Sudeste, é possível cultivar canola em 761.274 ha empregando 1/3 das áreas com altitude acima de 600 m, onde atualmente se cultiva soja e milho. Restringindo o cultivo de canola às altitudes superiores a 800 m dos estados de São Paulo e de Minas Gerais pode se atingir a área de 488.654 ha. Nestas terras, em 2017, foram cultivados 187.138 ha de trigo, cultura que, como a canola apresenta maior potencial sob temperaturas amenas

No Centro-Oeste, o cultivo de canola em rotação de 3 anos, nas altitudes acima de 600 m, pode atingir 1.894.934 ha. Restringindo a altitudes superiores a 800 m, pode atingir 717.251 ha, diversificando a produção em parte das terras onde foram cultivados 8.315.572 ha com milho, e 15.286.586 ha com soja. Na região Nordeste, em 1/3 das áreas de produção de soja sob altitudes acima de 600 m o cultivo de canola pode ocupar até 527.955 ha.

Portanto, a soma das áreas disponíveis para a produção de canola pode atingir 6.857.549 ha se ficar restrita a altitudes acima de 800 m e a 8.317.273 ha se forem empregadas todas as áreas com altitude acima de 600 m e as áreas de 100 a 1.100 m na Região Sul.

A magnitude e a sustentabilidade do potencial da área adequada ao cultivo de canola do Brasil são ímpares a nível mundial. Na safra 2017/18, o Canadá teve a maior área de cultivo de canola do mundo, com 9.273.000 ha. Grande parte desta canola, foi produzida com apenas um, ou nenhum ano de intervalo após o cultivo da mesma espécie, com elevada dependência no controle químico de doenças e outras implicações. Se a produção canadense seguisse os critérios de um cultivo de canola a cada três anos, o máximo de área de produção seria bem menor que a área de cultivo de canola que o Brasil pode atingir.

4 – Conclusões

O Brasil possui áreas aptas para o cultivo de canola estimadas, neste estudo pioneiro, em 8,3 milhões de ha, empregando anualmente apenas 1/3 da área, em rotação com outros cultivos viáveis no "inverno" nas atuais áreas produtoras de cultivos de "verão". A magnitude das áreas estimadas é maior na região Sul, com 5.133.110 ha, seguida da região Centro-Oeste, com 1.894.934 ha, pela região Sudeste, com 761.274 ha e pela região Nordeste, com 527.955 ha.

5 – Agradecimentos

Associação Brasileira dos Produtores de Canola-ABRASCANOLA, Projeto MapBiomas e Embrapa Trigo.

6 - Bibliografia

IBGE - Produção Agrícola Municipal (**2017**). **Área colhida de soja e milho.** [https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1612]

Projeto MapBiomas – Coleção [3.0] da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso de Solo do Brasil, [http://mapbiomas.org/], acesso 10/10/2018.

TOMM, G. O. **Situação em 2005 e perspectivas da cultura de canola no Brasil e em países vizinhos**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2005. 21 p. html (Embrapa Trigo. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento Online, 26). Disponível: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/bp/p_bp26.htm

Análise morfológica e teor de óleo de sementes de crambe e girassol

Gabriel Corrêa de Oliveira (UFLA, gabriel.oliveira6@estudante.ufla.br), Alice Bartels Fernandes (UFLA, alicebartels@oleo.ufla.br), Bruna Ferreira Carlota (UFLA, bruna.carlota@estudante.ufla.br), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Maria Luíza Vergani Puntel Garcia (UFLA, maria.garcia@estudante.ufla.br), Rafael Peron Castro (UFLA, peron@oleo.ufla.br) Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br)

Palavras Chave: *Crambe abyssinica Hochst L., Helianthus annuus L., biodiesel, morfologia.*

1 - Introdução

O crambe (*Crambe abyssinica*) pertence à família das Brassicaceae (Cruciferae). O gênero Crambe contém cerca de trinta espécies sendo que o único membro cultivado é o *Crambe abyssinica*, normalmente utilizado como forrageira. Originária da região mediterrânea, tem crescimento e produção de ciclo curto, variando entre 90 a 100 dias (OPLINGER et al., 2000). Suas raízes podem alcançar profundidades maiores que os 15 cm tornando as plantas tolerantes a períodos de seca. Antes da secagem e do armazenamento, a semente pode passar pela pré-limpeza. A partir da criação do programa nacional de uso e produção de biodiesel, o crambe mostrou-se como uma oleaginosa de grande potencial, produzindo sementes com um teor de óleo de até 38% com ótima qualidade para a produção deste combustível. O crambe pode alcançar produtividade de 1.000 a 1500 kg/ha em sementes segundo o catálogo da Fundação MS (JASPER et al., 2010).

O girassol (*Helianthus annuus* L.) pertence à família Brassicaceae, é uma dicotiledônea anual da família Compositae, tem origem Norte Americana e é cultivado em todos os continentes. É considerada uma das espécies mais antigas de sementes oleaginosas, bastante resistente às variações de tempo sendo uma das mais vigorosas em vista entre as cultivadas no Brasil. Seu rendimento é pouco influenciado pela latitude, pela altitude e pelo fotoperíodo. Graças a essas características, apresenta-se como uma opção nos sistemas de rotação e sucessão de culturas nas regiões produtoras de grãos (Castro et al., 1996). Segundo Marchetti et al. (2001), a cultura pode atingir de 2000 a 3000 kg/ha de sementes.

Este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização morfológica e determinar o teor de óleo de sementes de crambe e girassol a fim de constatar sua viabilidade como matéria prima na síntese de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi realizado na Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais. As análises morfológicas e químicas das sementes foram conduzidas no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel - G-óleo/ UFLA

O cultivo das espécies foi conduzido no período de junho a setembro/2018 em regime de casa de vegetação sob irrigação, em solo classificado como Latossolo vermelho Distroférrico típico (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 1999) de textura argilosa, fase cerrado.

Para as análises morfológicas, foram feitas quatro repetições para todas as análises, exceto as de teor de óleo, em que foram feitas seis repetições. Para os dados de biometria foi feita média ponderada de 50 sementes, escolhidas de lotes aleatórios.

Os caracteres avaliados foram: Biometria (comprimento, largura e espessura para sementes de girassol e diâmetro para sementes de crambe) e densidade das sementes com auxílio de um paquímetro digital; peso de cem sementes utilizando balança de precisão; teor de umidade após a moagem, fazendo pesagem antes e depois da secagem em estufa à 100ºC por 24 horas, o cálculo foi feito pela diferença das massas.

O óleo foi extraído de forma mecânica, foi utilizada prensa do tipo expeller com sistema de extração radial tubular, modelo ERT 50. A análise do teor de óleo foi feita por extração química pelo método Soxhlet, com solvente orgânico hexano das amostras moídas e secas. O rendimento foi calculado a partir da diferença do teor lipídico obtido pela extração química inicial do grão e residual da torta, visto que este foi determinado universal para oleaginosas, por ter praticamente eficiência total (LUSAS et al., 1991).

Os caracteres comprimento, largura, espessura e diâmetro foram mensurados em milímetros (mm), a densidade foi obtida em gramas por mililitros (g/mL), o peso de cem sementes em gramas (g), o teor de umidade em porcentagem de água (% água), enquanto o teor de óleo foi mensurado em porcentagem (%). O delineamento experimental utilizado foi o delineamento em blocos ao acaso (DBC).

3 - Resultados e Discussão

Houve diferenças significativas entre os caracteres avaliados das duas culturas. Observando dados obtidos das análises morfológicas e análise de teores de óleo de girassol e crambe, tais culturas oleaginosas mostram ter alto potencial como matéria prima na síntese do biodiesel.

Tabela 1. Resumo de dados médios biométricos das sementes (50 repetições).

Girassol	
Comprimento (mm)	12,51
Largura (mm)	5,13
Espessura (mm)	3,61
Crambe	
Diâmetro (mm)	2,75

Observa-se grande diferença morfológica entre as sementes das culturas em estudo, uma vez que sementes de crambe tem formato esférico, fazendo-se necessária somente a aferição do diâmetro para a determinação do volume, no passo em que sementes de girassol adotam um padrão elíptico, demandando três medições por unidade. Outros dados são fornecidos na tabela 2.

Tabela 2. Resumo de dados médios de densidade; peso de cem sementes e teor de umidade (4 repetições).

Cultura	Densidade das sementes (g/mL)	Peso 100 sementes (g)	Teor Umidade (% água)
Girassol	0,414	7,015	4,19
Crambe	0,337	0,663	4,88

. A semente de crambe é pequena, redonda e leve. Apresenta tamanho, e consequentemente caracteres apresentados na tabela 2, como a densidade e peso inferiores às sementes de girassol.

Tabela 3. Resumo de dados médios de teor de óleo das sementes (6 repetições).

Cultura	Teor Óleo (%)
Girassol	48,54%
Crambe	31,03%

As análises feitas em laboratório mostram resultados significativos. O girassol apresenta maior teor de óleo em suas sementes, contudo, o crambe tem grande potencial para produção de biodiesel. Um dos maiores problemas que a produção de biodiesel vem enfrentando é a falta de matéria-prima, ou matéria-prima cara. O crambe tem baixo custo de produção, seu cultivo é mecanizado e principalmente, por ser uma cultura de inverno é uma alternativa para safrinha. Pode ser plantada, por exemplo, após a colheita da soja em março/abril.

Além disso, o crambe tem vantagem de produzir um biodiesel de boa qualidade e que não compete com o consumo humano, pois o óleo é tóxico devido ao alto teor de ácido erúcico.

4 – Conclusões

Devido ao crescente interesse pela produção de biodiesel a cultura do crambe antes destinada basicamente à produção de forragem, atualmente apresenta-se como uma cultura potencial no fornecimento de óleo vegetal, o que alavanca os estudos em relação às inúmeras possibilidades de interação no manejo da cultura.

O girassol é indicado para produção de biodiesel pela excelente qualidade do óleo extraído de sua semente. É considerado um cultivo rústico que se adapta facilmente às condições edafoclimáticas pouco favoráveis, além disso, é uma cultura econômica e que não requer manejo especializado.

No presente trabalho observaram-se bons resultados em relação ao teor de óleo de ambas as culturas, podendo ser utilizadas como matéria prima na síntese do biodiesel.

5 – Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, Fapemig, RBTB, G-Óleo, Olea, UFLA.

6 - Bibliografia

CASTRO, C.; CASTIGLIONI, V. B. R.; BALLA, A.; LEITE, R. M. V. B. de C.; KARAM, D.; MELLO, C. H.; GUEDES, L. C. A.; FARIAS, J. R. B. *A cultura do girassol* Londrina: EMBRAPA-CNPSO, **1996**. 38p.

JASPER, S. P.; BIAGGIONI, M. A. M.; SILVA, P. R. A. *Comparação do Custo de Produção do Crambe (Crambe abyssinica Hochst) com Outras Culturas Oleaginosas em Sistema de Plantio Direto*. Revista Energia na Agricultura, Botucatu, vol. 25, n.4, p.141-153. **2010**.

LUSAS, E. W., Watkins, L. R., & Koseoglu, S. S. Isopropyl alcohol to be tested as solvente. *Inform*, **1991**, 2, 970-973.

MARCHETTI M. E., MOTOMYA W. R., FABRÍCIO A. C., NOVELINO J. O. *Resposta do girassol, Helianthus annuus, a fontes e níveis de boro*. Acta Scientiarum. Maringá, v. 23, n. 5, p 1107-1110, **2001**.

OPLINGER, E. S. et al. *Crambe - Alternative Field Crop Manual*, **2000**.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. M. *Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar*. Encontro de energia no meio rural, 6, Campinas, **2006**.

Crescimento e produtividade de girassol (*Helianthus annuus*) com diferentes doses de adubo orgânico

Maria Luíza Vergani Puntel Garcia (G-Óleo/UFLA, maria.garcia@estudante.ufla.br); Alice Bartels Fernandes (G-Óleo/UFLA, alicebartels@oleo.ufla.br); Bruna Ferreira Carlota (G-Óleo/UFLA, bruna.carlota@estudante.ufla.br); Gabriel Corrêa de Oliveira (G-Óleo/UFLA, gabriel.oliveira6@estudante.ufla.br); Rafael Peron Castro (G-Óleo/UFLA, peron@oleo.ufla.br); Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, oleo@ufla.br); Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, orgânico, sustentabilidade, Helianthus annuus*

1 - Introdução

No cenário mundial, o biodiesel surge como uma alternativa sustentável, em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção é obtida de fontes renováveis, como plantas oleaginosas, assim reduz emissão de poluentes para a atmosfera, e aumenta a fonte de renda para pequenos agricultores. (MAIA, 2009).

O girassol (*Helianthus annuus*) é uma opção que tem chamado muita atenção devido ao seu alto teor e qualidade de óleo, a resistência à seca, o baixo custo de produção, a facilidade de mecanização do plantio a colheita (EMBRAPA,2013). É uma cultura de ampla capacidade de adaptação às diversas condições de latitude e fotoperíodo. Nos últimos anos, vem se apresentando como opção de rotação e sucessão de culturas nas regiões produtoras de grãos, principalmente após a soja na região Centro-oeste (CASTRO, 2013).

Os preços dos fertilizantes químicos, notadamente derivados do petróleo, geram grande evasão de recursos financeiros da propriedade rural. Por isso, fontes alternativas de adubação, principalmente orgânica, têm despertado interesses tanto dos produtores quanto dos pesquisadores, nos últimos anos. O adubo orgânico, aplicado por vários anos consecutivos, proporciona efeito residual por longo tempo, o que causa estabilidade na disponibilidade de nutrientes para as culturas, em relação à adubação mineral. Entretanto, os resíduos orgânicos podem nutrir equilibradamente as plantas, proporcionando também melhor condicionamento do solo, tornando-o, a longo prazo, menos propenso aos efeitos depauperantes do cultivo intensivo (Galvão et al., 1999).

O fertilizante orgânico é o "fertilizante de origem vegetal ou animal contendo um ou mais nutrientes das plantas" e o fertilizante composto ou simplesmente composto é o "fertilizante obtido por processo bioquímico, natural ou controlado com mistura de resíduos de origem vegetal ou animal".

Neste trabalho objetivou-se quantificar a altura da planta, número de folhas, diâmetro do colo e a produção de grãos e teor de óleo, utilizando-se diferentes dosagens de composto orgânico.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi realizado na Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, em casa de vegetação do Laboratório de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel G-Óleo, situada no Município de Lavras, Estado de Minas Gerais, Brasil, a uma altitude de 919 m, latitude 21° 14' S e longitude 45° 00" 00" W GWR (BRASIL, 1992) e de clima transitório entre Cwb e Cwa, com estação fria e seca de abril a setembro e quente e úmida de outubro a março, de acordo com a classificação de Köppen (OMETO, 1981).

O experimento foi conduzido no período de junho a setembro/2018, (período caracterizado pela janela de plantio), em regime de casa de vegetação sob irrigação, em solo classificado como Latossolo vermelho Distroférrico típico (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 1999) de textura argilosa, fase cerrado.

3 - Resultados e Discussão

Foi realizada análise de variância para as variáveis reposta: altura de planta, número de folhas, diâmetro do colo, peso de mil sementes e teor de óleo.

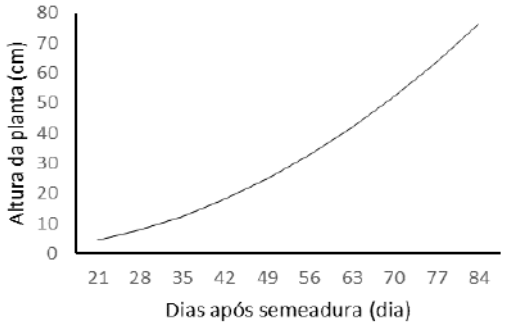


Figura 1 – Gráfico de avaliação da altura de planta no período de 21 a 84 dias após a semeadura.

Foi possível ver que a altura da planta durante a variação de 63 dias, teve um aumento exponencial.

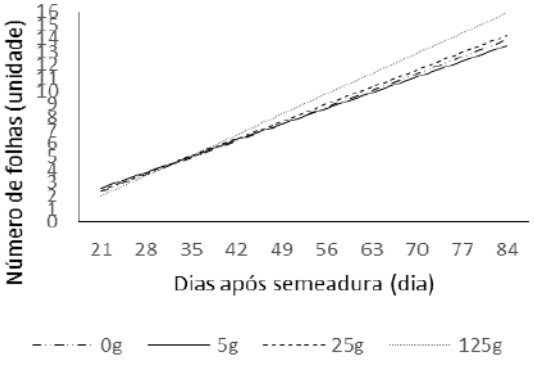


Figura 2 – Gráfico de avaliação do número de folhas em função de diferentes doses de adubo orgânico 0g: (y=0,1829x - 1,4727; R_2=89,24%); 5g: (y=0,1727x - 1,0181; R_2= 87,68%); 25g: (y=0,1873x - 1,5; R_2= 89,66%); 125g: (y=0,2215x - 2,6454; R_2= 84,61%); no período de 21 a 84 dias após a semeadura.

O adubo orgânico de 125g obteve maior resultado comparado as outras dosagens, mostrando ter maior número de folhas.

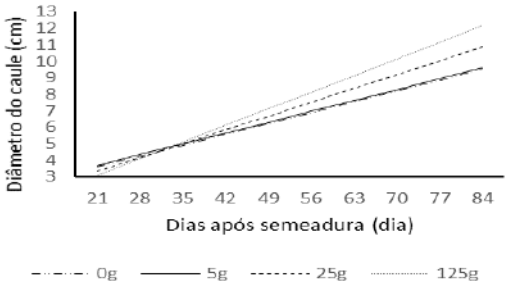


Figura 3 – Gráfico de avaliação do diâmetro do caule em função de diferentes doses de adubo orgânico 0g (y=0,0944x + 1,5976; R_2=89,96%), 5g (y=0,0939x + 1,7010; R_2= 88,59%), 25g (y=0,1196x + 0,8050; R_2= 90,67%) e 125g (y=0,1140x + 0,0605; R_2= 91,15%) no período de 21 a 84 dias após a semeadura.

O caule que apresento maior diâmetro foi aquele submetido ao adubo orgânico de 125g, quando comparado com as demais de dosagens diferentes.

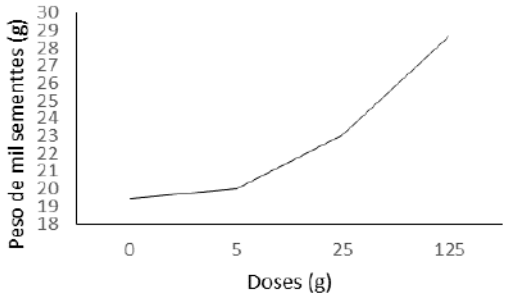


Figura 4 – Gráfico de peso de mil sementes em diferentes dosagens de adubação orgânica.

Mais uma vez a dosagem de 125g de adubo orgânico mostrou resultado superior as demais. Neste caso, maior peso de mil sementes (g).

Tabela 1 – Análise da variância do teor de óleo em função de diferentes dosagens de adubação orgânica.

FV	GL	SQ	QM	Pr>Fc
Doses	3	80,9521	26,9841	0,8210
Bloco	5	391,1229	78,2245	0,5146
erro	15	1325,0874	88,3391	
Total	23	1797,1624		
CV (%)	26,76			

FV: fator de variação; GL: grau de liberdade; SQ: soma de quadrados; QM: quadrado médio

Sugere-se que mais estudos sejam feitos para a adubação orgânica na cultura do girassol uma vez que no presente trabalho observou-se uma resposta crescente para a produção em relação a adubação orgânica, não encontrando o ponto de inflexão da curva nas doses de composto utilizadas.

Infere-se que maiores produtividades possam ser alcançadas se doses superiores a 125g por vaso forem estudadas.

4 – Conclusões

A adubação com composto orgânico na dose de 125g por vaso, possibilitou um maior diâmetro de caule, um maior PMS, e uma maior produção de grãos por planta.

5 – Agradecimentos

FAPEMIG, RBTB, UFLA, CNPq, Capes, MCTIC, Finep, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

MAIA, V. Planta nativa do cerrado amplia fontes para produção de biodiesel. 2009. Disponível em <http://blogln.ning.com/profiles/blogs/planta-nativa-do-cerrado>. Acesso dia 25 de fevereiro de 2013.

GALVÃO, J, C, C; MIRANDA, G, V; SANTOS, I, C. Adubação orgânica em milho. Revista Cultivar Grandes Culturas. Nº 76. Pelotas, 1999.

OMETTO, José Carlos. **Bioclimatologia vegetal**. Agronômica Ceres, 1981.

DE SOLOS, Classificação. Brasília: EMBRAPA produção de informação. **Rio de**, 1999.

BRASIL, M. A. Regras para análise de sementes. **Brasília: LANARV/SNAD/MA**, 1992.

FAQUIN, Valdemar. Nutrição mineral de plantas. **Lavras: ESAL/FAEPE**, 1994.

Caracterização Morfológica das Sementes de Níger (*Guizotia abyssinica*) e Canola *(Brassica napus L. var oleífera)*

Bruna Ferreira Carlota (G-Óleo UFLA, bruna.carlota@estudante.ufla.br), Alice Bartels Fernandes (G-Óleo/UFLA, alicebartels@oleo.ufla.br), Felipe Keven de Carvalho Neves (G-Óleo/UFLA, feneves4@gmail.com), Maria Luiza Vergani Puntel Garcia (G-Óleo/UFLA, maria.garcia@estudante.ufla.br), Gabriel Corrêa de Oliveira (G-Óleo/UFLA, gabriel.oliveira@estudante.ufla.br), Geovani Marques Laurindo (G-Óleo UFLA, geovanimarques@outlook.com), Pedro Castro Neto (DEA UFLA, pcn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Guizotia abyssinica. Brassica napus L. var oleifera, sustentabilidade, biodiesel*

1 - Introdução

O Níger (*Guizotia abyssinica*) pertencente à família Asteraceae, é uma planta oriunda da África, entre as regiões da Etiópia e Malawi, tem grande aptidão para produção de óleo de alta qualidade, pois, além do elevado teor de óleo, apresenta excelente características no perfil de ácidos graxos poli-insaturados, composto principalmente pelo ácido linoleico. Em relação à precipitação pluviométrica, é de média exigência e cresce em zonas temperadas e tropicais. A utilização do óleo de Níger está ligada à fonte de proteína na dieta humana, à indústria química na produção de sabonetes, tintas lubrificantes e biodiesel.

Figura 1: Sementes de Níger.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Canola *(Brassica napus L. var oleífera)* é uma planta da família das Crucíferas, oleaginosa desenvolvida a partir do melhoramento genético de cultivares de colza *(Brassica napus)*. Introduzida em vários países, assim como no Brasil, na região Sul do país, em 1980. O óleo da canola é um dos mais saudáveis, por possuir elevada quantidade de Ômega-3, vitamina E, gorduras monoinsaturadas e menor teor de gordura saturada. Além disto, o óleo de canola pode ser utilizado para a produção de biodiesel, dado que possui até 40% de óleo e o farelo extraído pode ser empregado para a fabricação de rações para animais.

Figura 2: Sementes de Canola.



Fonte: Arquivo pessoal.

O biodiesel pode ser derivado de diversas fontes oleaginosas no território nacional, de forma sustentável, visando também promover a inclusão social. Matérias-primas tais como Canola e Níger passaram a ser opção de cultivo comercial, principalmente de inverno, possibilitando ao agricultor alternativas de rotação de cultura.

O objetivo deste trabalho foi caracterização morfológica das sementes de Níger e Canola, com parâmetros como peso hectolitro, peso de 100 sementes e biometria, já que esses dados são importantes para a sistemática e ecologia, através da diferenciação de espécies do mesmo gênero, indicações sobre armazenamento, viabilidade e métodos de semeadura.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado na Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais, no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos vegetais, Gorduras e Biodiesel (G-ÓLEO), situada no Município de Lavras, Estado de Minas Gerais, Brasil, a uma altitude de 919 m, latitude 21° 14’ S e longitude 45° 00” 00” W GWR (BRASIL, 1992) e de clima transitório entre Cwb e Cwa, com estação fria e seca de abril a setembro e quente e úmida de outubro a março, de acordo com a classificação de Köppen (OMETO, 1981).

A parte do experimento que confere a análise das sementes teve como partida a caracterização biométricas na qual foram escolhidos lotes aleatórios de 50 sementes e cada uma teve medida seu comprimento e o diâmetro, com auxílio de paquímetro digital.

Logo em seguida, tanto para a Canola como para o Níger a análise de massa das sementes foi realizada utilizando uma balança de precisão, na qual foram pesadas 100 unidades. O peso hectolitro das sementes foi determinado através do kit peso hectolitro e depois colocado na balança analítica para ter sua massa analisada.

3 - Resultados e Discussão

Partindo das análises descritas anteriormente, foi possível em primeira instancia analisar o peso médio de 100 sementes das culturas em questão. Quando observados o peso da semente de Canola, obtemos um valor médio de 1,5431g, para o Níger obteve-se um peso médio de 0,4250g.

Fazendo a mesma comparação para os valores obtidos do peso do hectolitro das sementes analisadas, pode-se atingir um peso médio de 643,75g para a Canola e 585g para o Níger.

Quando colocamos em questão a biometria das sementes foi possível coletar o valor de 4,4 mm para comprimento e de 1,12mm para a dimensão de largura quando nos tratamos da semente de Niger. Já para a Canola foi possível coletar um valor médio de diâmetro correspondente a 1,77485mm.

4 – Conclusões

Dessa forma, concluímos que a semente Canola apresenta maior peso médio em relação ao Niger, também observamos que o peso do Hectolitro da semente de Canola se sobressaiu em relação a outra. Ainda sim, o diâmetro da semente de de Canola apresenta a proporção de 1,77485mm, já o da Niger apresenta comprimento de 4,4mm e 1,12mm de dimensão.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTB, UFLA, G- Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

INSTITUTO BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA - IBICT. Programa nacional de produção e uso do biodiesel. 2006. Disponível em: . Acesso em: 12 set. 2011.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA –

EPAGRI. 2008. Época de semeadura. Disponível em: . Acesso em: 14 out. 2011.

OMETTO, José Carlos. Bioclimatologia vegetal. Agronômica Ceres, 1981.

Ramdan MF, Morsel JT. Proximate neutral lipid composition of Niger (Guizotia abyssinica Cass.) seed. Czech J Food Sci. 2002;20:98-104.

Ramdan MF, Morsel JT. Determination of the lip classes and fatty acid profile of Niger (Guizoitia abyssinica Cass.) seed oil. Phytochem Anal. 2003;14:366-70.

Caracterização do óleo de Moringa Oleífera lam. como fonte de matéria prima para produção de biodiesel e possível utilização da torta como coproduto

Rafaella T. S. de Sá (Graduanda de Química - Universidade Federal de Lavras - raffs@quimica.ufla.br) , Danilo da Silva Souza (Graduando de Química - Universidade Federal de Lavras – danilosouza0495@gmail.com), Pedro Castro Neto (Orientador – G-óleo, Universidade Federal de Lavras – pedrocn@ufla.br), Antonio Carlos Fraga (Co-orientador – G-óleo, Universidade Federal de Lavras- fraga@dag.ufla.br)

Palavras Chave: *Moringa oleífera lam., biodiesel, caracterização.*

1 - Introdução

A preocupação com o desenvolvimento sustentável tem levado ao estudo de tecnologias verdes que minimizem os impactos ao meio ambiente sem comprometer a qualidade dos nossos combustíveis.

A moringa Oleífera lam. É uma espécie da família Moringaceae, ourinda do nordeste indiano, nativo da Ásia menor, África e também distribuído nas Filipinas, camboja, América Centra, América do Norte e do sul e ilhas do caribe (Morton 1991). Ela cresce em regiões, desde as subtropicais secas e úmidas, até tropicais secas e florestas úmidas.

É tolerante à seca, perpetuando e produzindo frutos (Duke, 1978). Se adapta bem a uma ampla região de solos, porém se desenvolve melhor em terra bem drenada ou em solo argilosos (Dalla Rosa, 1993).

Após a extração do óleo da semente de moringa oleifera (Lam), a torta residual não é tóxica e não perde suas propriedades de coagulação, podendo ser usada como decantador no tratamento de água para o consumo humano (RANGEL, 2011) e na nutrição de animais devido suas vitaminas e minerais existentes tanto na torta restante da extração como nas folhas e flores da planta.

Com a cultura em alta escala de moringa oleífera,é possível reduzir o índice de gás carbônico existente no ar. Pela produção intensiva de flores e sementes, estudos recentes recomendam seu plantio para extração de óleo das sementes para produção de biodiesel (RURAL BIOENERGIA, 2010).

O objetivo desse artigo foi caracterizar o óleo de Moringa oleífera lam., analisando suas condições físico-químicas com enfoque na produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras - MG.

O óleo foi extraído por prensa mecânica do tipo expeller e posteriormente analisado para ter sua qualidade avaliada, segundos parâmetros recomendados pela Anvisa. (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

Inicialmente, foi coletado amostras de óleo de moringa, para realizar analíses fisico-químicas como índice de acidez, peróxido, saponificação, refração, umidade, e teor de óleo.

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. O índice de acidez é definido como massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. Quanto maior o índice de acidez maior será o grau de decomposição do lipídio. A acidez é determinada por titulação simples em triplicatas.

Por meio da determinação do índice de peróxido indica o grau de oxidação do óleo. Também determinado por titulação em triplicatas, este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste.

O índice de refração está relacionado com o grau de saturação das ligações, ou seja, número de ligações simples presentes na molécula. Para determinar o índice de refração é utilizado o refratômetro. (3 repetições na temperatura de 24,6 ºC)

O método para determinar a umidade do óleo, se da pela quantidade de água livre na amostra, expressos em porcentagem a partir da perda de peso sobre o peso da amostra. (5 repetições).

O método para determinação quantitativa de lipídeos foi pelo equipamento soxhlet. Baseando-se na extração da fração lipídica por meio de um solvente orgânico adequado (hexano). Após a extração e remoção do solvente, determina-se gravimetricamente por diferença, a quantidade de lipídeos presente.

3 - Resultados e Discussão

Tabela 1. Média dos Dados obtidos das analíses químicas.

Análise	Média
Teor de óleo	25,35%
Umidade	8,10%
Acidez	2,03 (mg de NaOH/g de óleo)
Peróxido	6,12 (meq por 1000g de amostra)
Refração	1,46 (nD)
Saponificação	22,26 (mg de base/g de óleo)
Densidade	0,9166 (g/mL)

Os dados sugerem, uma porcentagem relativamente alta no teor de óleo, em relação a semente de moringa e uma baixa umidade, que pode ter relação com o armazenamento. Porém, é bastante significativo pois representa uma baixa umidade.

Neste trabalho, os índices de acidez analisados para os óleos estão em conformidade com as normas padrões (ANVISA, 2009). ANVISA tem como padrão o limite máximo de 4,0 mg de NaOH/g de óleo. Os indices de peróxido, são favoráveis, de acordo com as normas estabelecidas. O limite máximos máximo exigido pela

agência é de 15,0 mg de NaOH/g de óleo. As normas estabelem limites apenas para as duas análises. O índice de refração aumenta conforme aumenta o número de ligações duplas e também com o aumento da massa molecular dos ácidos graxos. Portanto, temos uma baixa nesse aspecto que continua beneficiando o óleo de moringa. Já o índice de saponificação é importante para avaliar a proporção de óleos compostos por ácidos graxos de baixo peso molecular. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. De acordo com os dados obtidos, temos um valor significativamente favorável.

4 – Conclusões

Os valores obtidos para os índices são bastante satisfatórios, logo o óleo de Moringa Oleífera é uma ótima fonte de matéria prima pra produção de biodiesel e possui grande potencial para demais pesquisas, na área medicinal como regulador do pâncreas (JAISWAL, Dolly et al.2013), floculante natural (Beltran, Sanchez, 2009),(Paterniani, 2009) e nurição animal e até mesmo humana (MOYO, Busani et al., 2011).

5 – Agradecimentos

UFLA, FAPEMIG, FINEP, CNPq, CAPES, INCTAA, RBTB, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - **ANVISA**, resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999, Disponível em: www.anvisa.gov.br. Acesso em: 01 de setembro de 2019.

MORTON, Julia F. The horseradish tree, **Moringa pterygosperma** (Moringaceae)—a boon to arid lands. Economic botany, v. 45, n. 3, p. 318-333, 1991.

DUKE, J. A. The quest of tolerant germplasm. In: YOUNG, G. (Ed.) **Crop tolerance to subtropical land conditions**. Madison. American Society Agronomial Special Symposium, 1978, v.32, p.1-16.

DUKE, J. A. **Moringaceae**: horseradish-tree, drumstick-tree, sohnja, moringa, murunga-kai, mulungay. In: BENGE, M. D. (Ed.) **Moringa a multipurpose tree that purifies water**. Boston, Science and Technology for Environment and Natural Resources, 1987, p.19-28.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Técnicas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 3 ed. São Paulo, 1985, v.1, 533p.

DALLA ROSA, K. R. **Moringa oleifera: a perfect tree for home gardens.** Hawai: NFTA, Agroforestry Species Highlights, 1993, v.1, 2p.

RANGEL, Maria S. **Moringa Oleifera:** um purificador natural de água e complemento alimentar para o nordeste do Brasil. 2011.

BIOENERGIA, RURAL. Disponível em:< http://www. ruralbioenergia. com. br/default. asp? tipo= 1&secao= moringa. asp>. 2010. Acesso em 01 de setembro de 2019.

OLIVEIRA, Natalia Terezinha et al. Tratamento de água com moringa oleífera como **coagulante/floculante natural.** Revista Científica da Faculdade de Educação e Meio Ambiente, v. 9, n. 1, p. 373-382, 2018.

PATERNIANI, José ES et al. **Uso de sementes de Moringa oleifera para tratamento de águas superficiais**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2009.

AMADOR GARCÍA, Olga Karina. **Estudio bromatológico de hojas de Moringa oleifera in vitro y ex vitro** y análisis del efecto hipoglucemiante en ratas Wistar diabetizadas. 2016.

MOYO, Busani et al. Nutritional characterization of Moringa **(Moringa oleifera Lam.)** leaves. African Journal of Biotechnology, v. 10, n. 60, p. 12925-12933, 2011.

JAISWAL, Dolly et al. Role of **Moringa oleifera in regulation of diabetes-induced oxidative stress**. Asian Pacific journal of tropical medicine, v. 6, n. 6, p. 426-432, 2013.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with Moringa oleifera seed extract.** Journal of Hazardous Materials, v. 164, n. 2-3, p. 713-719, 2009.

Caracterização físico-química de Óleo de Andiroba (*Carapa guianense*)

Ana Luiza Theodoro Ferreira Barretto (G-Óleo/UFLA, analuizatfbarreto@gmail.com), Maria Julia Laender Lopes (G-Óleo/UFLA, maria.lopes@estudante.ufla.br), Lucas Barros Patricio (G-Óleo/UFLA, lucas.patricio@engenharia.ufla.br), Lucas Nogueira de Siqueira (G-Óleo/UFLA, lucas.siqueira1@estudante.ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, oleo@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Carapa guianensis, óleo, extração, caracterização.*

1 - Introdução

A *Carapa guianense Aubl.,* popularmente intitulada como andiroba, é uma oleaginosa com ocorrência na Amazônia (Ferraz et al., 2002). A ampla aplicabilidade - fabricação de móveis, construção civil e extração de óleo das sementes - culmina na grande importância dessa cultura para a economia da Região Amazônica. As figuras 1 e 2 ilustram a árvore e a semente da espécie, respectivamente.

O crescente estudo e exploração por produtos naturais torna o óleo de Andiroba um importante produto no mercado regional. Seu potencial fitoterápico leva a aplicação em sabonetes, velas, produtos da área de cosméticos, além de ser utilizado em diferentes medicamentos.

Uma árvore de andiroba é capaz de produzir em de 180 a 200 kg de semente por ano de sementes, que contém aproximadamente, 60% de óleo em massa (Lorenzi, 1992). Esse óleo, rico em ácidos graxos, acarreta outra finalidade: o biodiesel.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química do óleo da semente de Andiroba, finalizando estudar sua aplicação para a síntese de biocombustível.



Figura 1: Andiroba (*Carapa guianensis Aubl*.)



Figura 2: Semente de andiroba

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel (G-ÓLEO) da Universidade Federal de Lavras.

A primeira parte do experimento consistiu na moagem da semente através de um moinho de facas, na secagem em estufa a fim que retirar a umidade e na posterior extração do óleo utilizando hexano como solvente no Soxhlet.

Em seguida, realizou-se as seguintes análises físico-químicas: acidez, índice de iodo, índice de peróxido, massa específica, saponificação, refração e teor de ácido graxos. Os experimentos foram baseados na American Oil Chemists Society (AOCS).

As análises se sucederam em triplicatas e seus resultados foram obtidos através de média aritmética.

3 - Resultados e Discussão

As características físico-químicas do óleo de andiroba estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados físico-químicos do óleo de Andiroba

Índices	Unidade	Valor obtido
Acidez	mgNaOH/g	22,94
Ácidos Graxos	%	11,53
Iodo	gI_2 / 100g	57,93
Peróxido	meq/kg	2,9
Massa Específica	g/ml	0,92
Saponificação	mg KOH/g	203,6
Refração	nD	25,17

Verificou-se uma alta acidez do óleo, visto que o limite estabelecido pela resolução da Anvisa (2005) para o óleo bruto de outras oleaginosas, como a soja, é 2 mgNaOH/g. Segundo Silva (2005) isso infere que, em uma reação para a síntese de Biodiesel, seria necessário utilizar maior quantidade de catalisador, além de afetar a estabilidade térmica do combustível e propagar a corrosão do motor.

As etapas de extração e armazenamento do óleo de andiroba interferem em seu valor qualitativo, essa seria a possível causa da pronunciada acidez. Analogamente, o teor de ácidos graxos encontra-se superior ao regulamentado. Ambos parâmetros se relacionam com a capacidade do óleo em se hidrolisar.

O índice de iodo mede o grau de insaturação das cadeias de ácidos graxos. Os valores desse parâmetro dos óleos vegetais concordam com os dados de composição química dos mesmos (Silva, 2005). O índice de iodo obtido nesse trabalho, encontra-se muito semelhante ao de óleo de Palma, comumente conhecido azeite de dendê, que compreendido na faixa de 50 a 60 gI2 / 100g (Brasil, 2005).

Os óleos vegetais, em geral, possuem altos índices de saponificação. Silva (2005) caracterizou os óleos de soja, de milho e de andiroba e obteve 177, 179, 193 mg KOH/g, respectivamente. Portanto, valor experimental obtido neste trabalho está em concordância.

A caracterização do óleo de andiroba no que abrange índice de peróxido, massa específica e refração estão em conformidade com a resolução da Anvisa para óleos e gorduras.

4 – Conclusões

É evidente o potencial do óleo de andiroba para a síntese de biodiesel. Porém os elevados índices de acidez e ácidos graxos salientam a inviabilidade da produção de biodiesel com o óleo na sua forma bruta. Dessa forma, faz-se necessário um pré-tratamento de neutralização, além de levar em conta testes de armazenamento. Os demais resultados mostraram-se coerentes, visto que não há divergências significativas em relação à literatura.

5 – Agradecimentos

FAPEMIG, FINEP, CNPq, CAPES, MCTIC, RBTB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

AOCS. American Oil Chemists' Society. Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions. 6. ed. Champaign: AOCS, 2009

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 2005.

DE MENEZES, Antônio José Elias Amorim. O histórico do sistema extrativo e a extração de óleo de andiroba cultivado no município de Tomé-Açu, estado do Pará. In: **Embrapa Amazônia Oriental-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL, 43., 2005, Ribeirão Preto. Instituições, eficiência, gestão e contratos no sistema agroindustrial: anais. Ribeirão Preto: SOBER, 2005., 2005.

FERRAZ, I.D.K; Camargo, J.L.C.; Sampaio, P.T.B. 2002. Sementes e Plântulas de andiroba (Carapa guianensis Aubl. e Carapa procera D.C.): Aspectos botânicos, ecológicos e tecnológicos. Acta Amazonica, 32(4): 647-661.

LORENZI., H. Árvores Brasileiras - Manual de Identificação e Cultivo de plantas Arbóreas Nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 1992.

MARINHO, Oziel Ribeiro et al. Determinação da atividade antioxidante de óleos de plantas amazônicas utilizando imagens digitais. 2014.

MENDONÇA, Andreza P.; FERRAZ, Isolde Dorothea Kossmann. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. 2007.

SILVA, Cleber Luis Maia da. Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol. 2005. 78 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

Potencialidade do óleo de coco (*Cocos Nucifera* L.) para produção de biodiesel

Luana de Castro Barboza (G-Óleo/UFLA, luanabarbooza@gmail.com), Ana Cristina Marchette Marinho (G-Óleo/UFLA, crismarchette96@gmail.com), Luiz Fernando Meneghetti de Avila (G-Óleo/UFLA, luiz.avila@estudante.ufla.br), Maria Isabela Ravani Ferreira Correa (G-Óleo/UFLA, maria.correa@estudante.ufla.br), Carlos Eduardo Castilla Alvarez (DEG/UFLA, carlosalvares@ufla.br) Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Cocos Nucifera L., potencialidade, óleo de coco.*

1 - Introdução

Diversas culturas oleaginosas podem ser utilizadas na obtenção de óleos vegetais, como a soja, canola, algodão, mamona, dendê, amendoim, girassol, coco dentre outros. O desenvolvimento do agronegócio tem aumentado a atratividade econômica de diversas culturas oleaginosas, sendo que para um melhor aproveitamento, deve-se explorar a potencialidade agrícola de cada região brasileira. O Nordeste brasileiro se destaca por apresentar condições climáticas para a produção de diversas oleaginosas, dentre elas destaca-se o coco (*Cocos Nucifera* L.).[1]

O Coqueiro (*Cocos Nucifera* L.), originário do Sudeste asiático, foi introduzido no Brasil em 1553, onde se apresenta naturalizado em longas áreas da costa nordestina, proporcionando abundante matéria-prima tanto para as agroindústrias regionais quanto para uso alimentício [2]. O litoral nordestino se destaca por ser uma das principais regiões do Brasil que apresentam condições climáticas favoráveis ao cultivo do coco [3]. Sabe-se que a cocoicultura brasileira tem grande importância para a economia pois, além de gerar emprego e renda para as pessoas envolvidas no processo, contribui também para o desenvolvimento dos setores secundários e terciários.

O Brasil vem aumentando a sua produção, sendo que o Estado da Bahia, Sergipe e Ceará são os maiores produtores de coco. A região Nordeste representa 82,28 % do total da área plantada de coco e, 69,25% da produção de coco no Brasil. O Estado do Rio Grande do Norte tem uma área plantada de aproximadamente 22.000 hectares e uma produção média de coco de aproximadamente 2,78 mil frutos/ha[2]. Durante o processo de industrialização, obtém-se o leite de coco e coco ralado como principais produtos, e o óleo e a torta de coco como subprodutos. O óleo de coco é um produto com grande valor agregado, e dentre as suas várias aplicações, destacam-se o uso em indústrias de sabão e em indústrias alimentícias.[1]

Porém o óleo obtido a partir da extração mecânica nem sempre se enquadra nos padrões estabelecidos pela ANVISA, se tornando nocivo à saúde além de tornarem uma matéria-prima inválida para comercialização.

Com isso o presente trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade e características físico-químicas do óleo de coco para diversas funcionalidades, principalmente como matéria-prima para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biocombustíveis na Universidade Federal de Lavras. O óleo foi obtido por extração por prensagem, esta é a operação de separação de líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão, e geralmente usada nas indústrias de alimentos e bebidas. É o método mais prático e popular apresentando menor rendimento [4], mas no caso da *Cocos Nucifera* L. é a metodologia mais viável de extração.

As caracterizações aplicadas foram saponificação, índice de iodo, análise de acidez, massa específica, índice de refração e análise de peróxido. As metodologias utilizadas para aferição de resultados foram segundo instituto Adolfo Lutz e *American Oil Chemists' Society*.

3 - Resultados e Discussão

Após a obtenção do óleo via extração mecânica ele foi submetido a caracterização físico-química na qual os resultados obtidos são apresentados na tabela 1:

Tabela1 - Resultados médios da caracterização do óleo de coco.

Análise	Resultado
Saponificação	742,947 mg de base/g de óleo
Massa Específica	1,837 g/mL
Acidez	19,312 mg de NaOH/g de óleo
Ácidos Graxos Livres	9,708 %
Iodo	14,299
Refração	25,333 nD
Peróxido	2,910 meq/kg

Ao avaliar os resultados obtidos das caracterizações com os dados esperados pela ANVISA destaca-se o alto valor de índice de acidez no qual deveria, segundo legislação para óleos brutos prensados a frio e não refinados, possuir valor máximo de 4,0 mg de NaOH/g de óleo, o que valida a potencialidade da matéria-prima para produção de biodiesel, já que esta se enquadra fora dos padrões de qualidade para fins comerciais alimentícios.

Outro dado importante que invalida o presente óleo para fins comerciais é a massa específica. Esta apresenta em torno de o dobro do valor esperado para inserção no mercado com finalidade nutricional.

Um problema detectado quando se tem como objetivo a produção de biodiesel é o teor de ácidos graxos

livres, este deveria apresentar valor inferior a 1% para um ótimo desempenho como matéria prima para produção de biodiesel.

4 – Conclusões

A partir dos dados supracitados, invalida-se a comercialização do óleo de coco para fins nutricionais, tornando uma alternativa para produção de biodiesel.

Contudo, alguns dados como o de ácidos graxos livres invalidam a matéria prima para processo de produção direto, criando a necessidade de pré-tratamentos para redução de tais valores.

Uma justificativa para os altos valores apresentados é de que após o processo de extração de extração mecânica, o óleo sofreu uma mudança de fase na qual deixou de apresentar aspecto líquido e se solidificou. Este é o principal motivo pelo qual se obteve a alta porcentagem de ácidos graxos livres e o alto índice de acidez, contudo ambos podem ser reduzidos quando submetidos a pré-tratamentos adequados antes de submetidos ao processo de produção do biodiesel.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP, MCTIC, RBTB, UFLA, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

[1] I. M. S. Correia, G. Araújo, J. B. A. Paulo, and E. M. B. D. Sousa, "Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (Helianthus annuus L.) e Coco (Cocos nucifera L.) produzidos no Nordeste brasileiro," *Scientia Plena,* vol. 10, no. 3, 2014.

[2] J. M. S. FERREIRA, D. R. N. WAREICK, and L. A. SIQUEIRA, "Cultura do coqueiro no Brasil. ," ed. Embrapa-SPI, Aracaju., 1994.

[3] L. A. JESUS JÚNIOR, A. C. TOMMASI, OLIVEIRA JÚNIOR, A. M., S. L. RUSSO, and C. R. MARTINS, "Análise da produção de coco no Estado de Sergipe frente ao crescimento da cultura no Nordeste e no Brasil.," ed. Anais do IV Simpósio Internacional de Inovação tecnológica, Aracaju, Sergipe, 2013.

[4] J. LOURENÇO, L. S. NETO, C. SILVA, D. COÊLHO, and S. CARVALHO, "EXTRAÇÃO MECÂNICA DE ÓLEO DO COCO (COCOS NUCIFERA L.)," in *CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XXI., ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE O ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XVI*, 2016.

Eficiência de extração mecânica de grãos de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) em diferentes passagens na extratora

Paula Fernanda Andrade (UFLA Engenharia Química, paula.andrade1@hotmail.com), Luana de Castro Barboza (UFLA Engenharia Química, luanabarbooza@gmail.com), Marcela Santos Moreira (UFLA Engenharia Química, marcela.moreira96@hotmail.com), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br)

Palavras Chave: *Crambe abyssinica* Hochst, *eficiência, extração mecânica.*

1 - Introdução

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma espécie de vegetal da família crucífera. Originária da região do Mediterrâneo, porém observa-se que o mesmo vem-se adaptando a diferentes condições climáticas (SOUZA et al., 2009). Tratar-se de uma cultura de inverno, que possui ciclo curto (em torno de 90 dias). É uma espécie de oleaginosa que apresenta um alto teor de óleo em sua semente, que pode chegar ate 38% (PITOL et al., 2010).

Para a extração de óleo de oleaginosas, existem três alternativas: prensagem total, extração total com solvente e pré-prensagem (com prensas expeller) seguida de extração com solvente (GRIMALDI, 1994). O método mais usado é a combinação de pré-prensagem com consecutiva extração química por solvente utilizando o hexano (BUHR, 1990). A extração por solvente é mais eficiente, porém a prensagem mecânica é mais vantajosa por ser simples, rápida e de baixo custo (PIGHINELLI, 2009). Para a extração de óleo em pequena escala, utiliza-se a expeller, que é um tipo de prensa mais viável (SOUZA, 2009). Para a extração mecânica de semente com altos teores de óleo, normalmente é utilizada o equipamento do tipo expeller (O'BRIEN, 2008). Segundo o autor, o óleo extraído por meio de prensagem dos grãos tem qualidade superior aquele extraído por solventes, já que não utiliza e não gera resíduos tóxicos, o que facilita as posteriores etapas de refino e reduz os custos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de extração do óleo de crambe em consecutivas prensagens utilizando o processo de extração mecânica contínua de óleo.

2 - Materiais e Métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras. Foram utilizados grãos de crambe fornecido pelo Instituto do Mato Grosso.

Cada amostra consistiu em três sub amostras de 5,0 kg de grãos prensados separadamente. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do software SISVAR® (FERREIRA, 2000). Os resultados foram expressos com base na matéria integral.

A extração mecânica foi realizada em prensa contínua de extração radial tubular acionada por motoredutor de acionamento elétrico, com capacidade de processamento de até 120 kg.h-1 de matéria-prima. Realizou-se a limpeza da máquina após todas as prensagens, contabilizando-se o material resultante como resíduo de máquina.

O teor de lipídeos (extrato etéreo) nos grãos foi determinado pelo método Soxhlet, utilizando-se solvente hexano como solvente de extração. A quantidade de borra nos óleos extraídos foi determinada por meio da centrifugação dos mesmos a 5.000 rotações por minuto durante 15 minutos, provocando a sedimentação das partículas sólidas em suspensão (borra).

O balanço de massa foi calculado em relação ao material de entrada na extratora (grãos na primeira prensagem e torta na segunda e terceira prensagens). A porcentagem de óleo bruto extraído em cada prensagem foi obtida pela razão entre o óleo extraído na prensagem e o óleo total extraído nas três prensagens.

Para a caracterização da influência do aumento do número de prensagens na quantidade de óleo extraído foi utilizado como parâmetro à eficiência de extração. A eficiência de extração foi calculada pela diferença entre o teor lipídico dos materiais de entrada (grãos) e saída da extratora (torta), em relação ao teor lipídico do material de entrada na extratora (grãos).

3 - Resultados e Discussão

Após a extração mecânica, fez-se cálculos para obtenção dos teores de óleo bruto, óleo puro e borra, em relação a amostra introduzida na prensa. A figura 1 mostra o balanço de massa utilizado para obtenção dos dados apresentados na tabela 1.

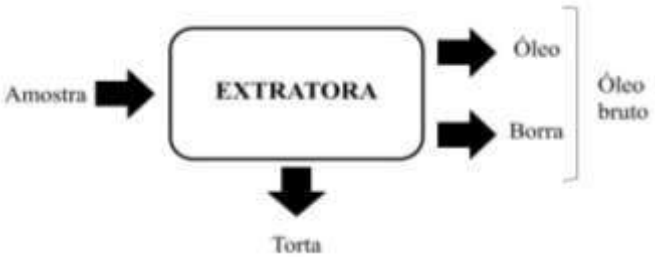


Figura 1: Balanço de massa para extração.

Pesou o óleo bruto extraído de cada prensagem e fez-se o teor baseado na massa introduzida na extratora. Posteriormente, fez-se extração química para obtenção do teor apenas do óleo extraído de cada prensagem, sendo que o teor de óleo da semente foi tomado como referência (testemunha). Por fim, calculou-se a borra advinda da extração, a qual estava presente no óleo bruto. Vale ressaltar que a soma entre teor de óleo e borra equivale ao teor de óleo bruto. Os dados estão expostos na tabela 1, os quais foram submetidos ao teste Tukey para averiguar diferenciação de dados ao nível de significância de 5%.

Tabela 1 - Teores de óleo bruto, óleo e borra obtidos após a extração.

Prensagem	Óleo bruto (%)		Óleo (%)		Borra (%)	
Testemunha	-		23,3	a1	-	
1ª Prensagem	19,67	b1	18,0	a2	1,67	c1
2ª Prensagem	5,5	b2	2,93	a3	2,57	c2
3ª Prensagem	0,83	b3	0,00	a4	0,83	c3

Valores estatísticos que possuem o mesmo índice não diferem entre si.

De acordo com a tabela 1, observou-se uma extração significativa durante primeira passagem, o qual obteve-se 19,67% de óleo bruto a partir da semente, sendo que 18,00% corresponde a óleo e 1,67% de borra. Nas seguintes prensagens, onde extraiu-se o óleo a partir da torta proveniente da extração anterior, notou-se um decaimento considerável do teor de óleo bruto, pelo qual não se aproximaram da primeira prensagem (19,67%), ao nível de 5% de significância. Por consequência, diminui-se o teor de óleo a cada prensagem, sendo que na terceira obteve apenas borra como resultado de extração. Além disso, notou-se que o teor de borra aumentou na segunda prensagem. Isso é considerado prejudicial, pois interfere na separação óleo e borra em processos como filtração.

Após balanço de massa, calculou-se a eficiência de extração para cada prensagem, relacionando teor de óleo pelo valor de referência (testemunha), tendo assim, eficiência de extração (tabela 2). Foi aplicado teste Tukey entre os dados para averiguar diferenciação de dados ao nível de significância de 5%.

Tabela 2 - Eficiência de extração mecânica.

Prensagem	Eficiência de extração (%)	
1ª Prensagem	77,25	a1
2ª Prensagem	12,56	a2
3ª Prensagem	0,00	a3

Valores estatísticos que possuem o mesmo índice não diferem entre si.

Como mostrado na tabela 2, a primeira prensagem obteve a maior eficiência de extração ao se comparado com as demais, ao nível de 5% de significância. A última prensagem teve 0% pois saiu apenas borra. Sabe-se que teor de óleo dos grãos é 23,31%, e por meio da extração mecânica após três repetições do mesmo método de prensagens, obteve-se o valor de 20,93% (somatório entre os três teores de óleo). Com isso, pode-se determinar a eficiência da prensa utilizada no experimento, 89,80% (somatório entre das eficiências), observando que, a maior parte do óleo retirado ocorreu nas duas primeiras prensagens e tendo 0,00% na última prensagem. Contudo, apesar de se observar grandes vantagens na utilização das prensas mecânicas comparadas com o método de extração por solventes, por principalmente demandar um menor período de tempo gasto, ser mais seguro e acarretar um menor aumento de temperatura, não prejudicando a qualidade final do produto em análise – o óleo -, a mesma possui uma significativa ineficiência do seu sistema, podendo permanecer na torta um teor de óleo entre 8% á 14% (Singh & Bargale, 2000).

4 – Conclusões

Baseado nos dados discutidos anteriormente pode-se se concluir que a primeira prensagem é capaz de extrair consideravelmente o óleo presente nos grãos. Valendo executar a segunda prensagem para evitar desperdício de óleo na amostra e tornando totalmente inviável a terceira prensagem, pois desta não se obtém óleo algum.

5 – Agradecimentos

UFLA, FAPEMIG, FINEP, CNPq, CAPES, INCTAA, RBTIB, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

BUHR, N. Mechanical pressing. IN: ERICKSON, D. R., ed. Edible fats and oils processing: basic principles and modern practices. Champaing, Illinois: American Oil Chemists Society1990.

FERREIRA D. F. SISVAR 4. 3 - Sistema de análises estatísticas. Lavras: UFLA, 2000.

GRIMALDI, R. Adequação tecnológica para extração e refino do óleo de canola/colza.

O'BRIEN, R. D. Fats and Oils: Formulating and Processing
for Applications. 3 ed. CRC Press: New York, 2008.

PIGHNELLI, A. L. M. T et al. R. Bras. de Eng. Agrí. e Amb., v. 13, p. 63-67, 2009.

PITOL, C. et al. Pragas, doenças e invasoras. In: FUNDAÇÃO MS. Tecnologia e produção: crambe 2010. Maracajú: FUNDAÇÃO MS, p. 37-41, 2010a.

SINGH, J., BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. Journal of Food Engineering, v. 43, p. 75- 82, 2000.

SOUZA, A. D. V. et al. Pesq. agropec.bra. Brasília, v. 44, n. 10, p 1328-1335, 2009.

Caracterização físico-química do Biodiesel de óleo de coco-da-baía (*Cocos nucifera L).*

Paula Fernanda Andrade (UFLA Engenharia Química, paula.andrade1@hotmail.com), Maria Isabela Ravani Ferreira Correa (UFLA Engenharia Química, maria.correa@estudante.ufla.br), Luana de Castro Barboza (UFLA Engenharia Química luanabarbooza@gmail.com), Ana Cristina Marchette Marinho (UFLA Engenharia Química, crismarchette96@gmail.com), Pedro Henrique Mendes Gouveia dos Santos (UFLA Engenharia Mecânica, pedrohmgs@hotmail.com), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *(Cocos nucifera L.), biodiesel, óleos vegetais.*

1 - Introdução

De acordo com a Lei 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel pode ser definido como: "Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente o uso de combustível de origem fóssil". [1]

Atualmente, o Brasil desponta como uma grande potência no desenvolvimento de tecnologia para produção de substitutos para os derivados do petróleo. Graças a sua extensão territorial, ao clima propício ao plantio de diversas culturas, e principalmente a sua biodiversidade [2].

Biodiesel é um biocombustível obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos de frituras usados. Comumente é produzido pelo processo de transesterificação, no qual o óleo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador homogêneo básico ou ácido. A transesterificação pode ser efetuada em batelada ou em fluxo contínuo utilizando aquecimento convencional [3,4].

Dentre muitas matérias-primas que podem ser avaliadas como potencial para a produção de Biodiesel tem-se o (*Cocos nucifera L.*) popularmente conhecido como coco-da-baía que reúne características potenciais para a produção de óleo [5]. Considerando que a sua composição é predominantemente de ácido láurico. Este fato simplifica a reação para produção de biodiesel, pois esse ácido tem cadeia curta [6].

O conteúdo de óleo na polpa é superior a 60%, o que equivale a uma produção de 500 a 3000 Kg de óleo/ha [7], devido a grande quantidade obtida de óleo e sua boa qualidade tomou-se como matéria prima para produção de biodiesel.

Existem vários métodos para a extração de óleos, no entanto, os principais são a extração artesanal, mecânica e por solvente [8]. A utilizada foi por solvente.

O objetivo deste trabalho é a caracterização físico-química do biodiesel do óleo de coco.

2 - Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras.

Primeiramente realizou-se a moagem das sementes no moinho de facas, posteriormente secou-se na estufa a 100°C a fim de retirar a unidade.

A extração do óleo de coco foi realizada com solvente hexano através do método sohxlet. O óleo obtido foi armazenado a 4° C para posteriores análises segundo Adolfo Lutz.

Para a realização da reação de transesterificação, adicionou-se o de óleo vegetal no reator encamisado. Aqueceu a 50ºC e agitou por 10 minutos. Adicionou o metanol, e após o preparo do catalisador, adicionou o metilato de potássio (hidróxido de potássio diluído em metanol) a mistura, deixou sob agitação por 40 minutos. Após a reação, deixou-se o biodiesel decantar no funil de decantação para separar a glicerina. Em seguida retirou-se o glicerol e realizou-se a purificação do biocombustível para a retirada do catalisador. Fez-se a secagem na estufa a vácuo a 70°C por 1 hora.

Por fim, realizou-se a caracterização físico-química do biodiesel, sendo as análises: índice de refração, massa específica a 20°C, índice de acidez e índice de peróxido.

3 - Resultados e Discussão

Na tabela 1 encontram-se os dados obtidos na caracterização do biodiesel.

Tabela 1 - Caracterização do biodiesel de óleo de coco-da-baía.

Análises	Valores
Índice de Acidez (mg NaOH/g óleo)	0,19
Índice de Peróxido (meq por 1000g)	45,8
Massa Específica (g/mL)	0,87
Refração (n/D)	22,5

Segundo a Resolução da ANP nº45/2014 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) os valores padrões para as análises de biodiesel de óleo de coco tem para o índice de acidez ate 0,5 mg NaOH/g óleo, massa específico 0,850 à 0,900 (g/mL) e o índice de peróxido não tem parâmetro porem é uma informação adicional sobre a indicação da oxidação do produto.

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo [9]. Bons resultados indicam melhor conservação do motor, sistema de injeção e locais de armazenamento de biodiesel.

A densidade é importante estar dentro de uma determinada faixa, pois os motores são projetados para operar dentro da mesma. Quando a densidade varia, o conteúdo energético da porção injetada e a relação ar-combustível, na câmara de combustão ficam alterados, podendo ocasionar mais emissão de poluentes ou fazendo com que haja favorecimento de formação de mistura pobre,

levando a perda de potencia do motor e ao aumento de consumo de combustível.

4 – Conclusões

Baseado nos dados discutidos anteriormente é evidente o potencial do óleo de coco-da-baía para síntese de biodiesel, apresentando os parâmetros dentro das normas. Visto que a baixa acidez do óleo torna possivel a reação de transterificação via catálise básica, rota simples e mais acessível, e mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil.

5 – Agradecimentos

UFLA, FAPEMIG, FINEP, CNPq, CAPES, INCTAA,
RBTB, G-Óleo e Olea.

6 - Bibliografia

[1]. ARAÚJO, F. D. S.; CHAVES, M. H.; ARAÚJO, E. C. E. Caracterização Do Óleo De Pinhão-Manso (Jatropha curcas L.). IN: Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis - Energia de Resultados, Teresina, 2007. Anais... Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis - Energia de Resultados, Teresina, 2007

[2]. ALMEIDA, A. P. Etanólise do óleo de coco: estudo das variáveis de processo. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito final para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.2010.

[3]. Lertsathapornuk, V.; Ruangying, P.; Pairintra, R.; Kris Lertsathapornuk, V.; Ruangying, P.; Pairintra, R.; Krisnangkura, K.; Chindaruksa, S.; Proceedings of the 1st International conference on sustainable energy and green architecture, Bangkok, Thailand, 2003.

[4]. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. da S.; Scabio, A.; Quím. Nova 2005, 28, 19.

[5]. BALACHANDRAN, F. M.; ARUMUGHAN, C.; MATHEW, A. G. Distribution of major chemical constituents and fatty acids in different regions of coconut endosperm. J. Am. Oil Chem. Soc., 62(11): 1583-6, 1985.

[6]. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 13 de outubro de 1999.

[7]MAZZANI, B. Plantas Oleaginosas. Barcelona: Ed. Salvat. 1963, 380p.

[8]. GONZALEZ, W.A, 2008. Biodiesel e óleo vegetal in natura. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Gurupá – Pará. Relatório de Visita Técnica.

[9]. MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição Em Ácidos Graxos E Caracterização Física E Química De Óleos Hidrogenados De Coco Babaçu. REVISTA CERES. 53(308):463-470, 2006

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. V. 1. Métodos Química e Físicos para análise de Alimentos. 3.Ed.. São Paulo: IMESP, 1985. p.245-246.

Uso do Método Scrum na otimização operacional, no desenvolvimento de protótipo para cultivo de microalgas

Gilson Roberto Fortunato (Instituto Federal de São Paulo- Tecnologia em Biocombustíveis, gilfortunatobw@gmail.com), Gustavo Henrique Soriano (FATEC Taquaritinga, sorianox2013@gmail.com), Cláudia Regina Cançado Sgorlon Tininis (Instituto Federal de São Paulo, sgorloni@ifsp.edu.br), Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de São Paulo, aristeu@ifsp.edu.br),

Palavras Chave: *Scrum, Biocombustível, Microalgas, Protótipo.*

1 - Introdução

Scrum é uma tratativa organizacional para trabalho em equipe, aplicado na imersão da gestão de projetos ágeis, amiúde implantado conjuntamente ao desenvolvimento ágil de softwares, perfazendo-se presente também em múltiplas áreas como: manutenção, produção, e gestão de equipes (SORIANO, G.H et al., 2019).

De acordo com Sutherland (2014, p. 170), Scrum é o dogma de produzir o dobro com o tempo de produção reduzido a metade, diferenciando-se pela capacidade que a metodologia fornece em sistematizar pessoas e etapas nos processos de modo ágil. Um projeto Scrum é baseado em Sprints, pequenos períodos de tempo onde as funcionalidades deverão ser feitas e entregues (DUARTE, 2018). O método é baseado em três papéis fundamentais: o Product Owner, ScrumMaster e o ScrumTeam.

As fontes de energias alternativas e renováveis cada vez mais são investigadas como possibilidades de substituição para energias não-limpas, dentre tais fontes o biodiesel, que pode ser processado a partir de inúmeras elementos, como resíduo, plantas oleaginosas e microalgas. As microalgas pertencem a um grupo heterogêneo e múltiplo de microrganismos, capacitados a sobreviverem a uma gama diversificada de habitats. Muitas espécies possuem uma enorme capacidade provisional de triacilgliceróis (20-50% do peso seco) (Mutanda et al. 2011).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do Governo Federal iniciado com certa reserva e cuidado, abarcando a adição de somente 2% de biodiesel ao diesel mineral, em caráter autorizativo, superando suas metas, passando a estabelecer objetivos maiores (FORTUNATO, GIL et al., 2016).

Com tamanha demanda estudos e desenvolvimentos de pesquisas tornam-se indispensáveis para o desenvolvimento socioeconômico de uma sociedade, provendo um ecossistema de produção simbiótico entre as necessidades humanas e a capacidade de recuperação do meio ambiente. Entretanto desenvolver pesquisa de excelência no Brasil com reduziu o orçamento para educação drasticamente nos últimos anos afetando diretamente o campo da pesquisa. Desenvolver ciência neste país é uma prova de tenacidade e paixão pela pesquisa, resultando numa capacidade imensa de criatividade e improvisos ao driblar a falta de investimento para compra de equipamentos.

A metodologia Scrum tem a capacidade de proporcionar ao pesquisador, um plano singular e inovador de ação, gerindo por etapas as diversidades encontrada otimizando seus resultados ou seja é uma ferramenta que permite controlar de forma eficaz e eficiente o trabalho, potencializando as equipes que trabalham em prol de um objetivo em comum reduzindo custo.

O objetivo desse trabalho foi aplicar a metodologia Scrum na fabricação de um protótipo barato e eficaz no cultivo de microalgas.

2 - Material e Métodos

Para a aplicação da metodologia Scrum de acordo com Jeff Sutherland, Figura1, que acolhemos como proposta foi criar um Backlog (Lista de todas as funcionalidades a serem desenvolvidas durante o projeto). Priorizamos criar um compendio com todas as necessidades que o protótipo precisaria para ser útil aos projetos de cultivo de microalgas, como capacidade de produção e principalmente que fosse autoclavável.

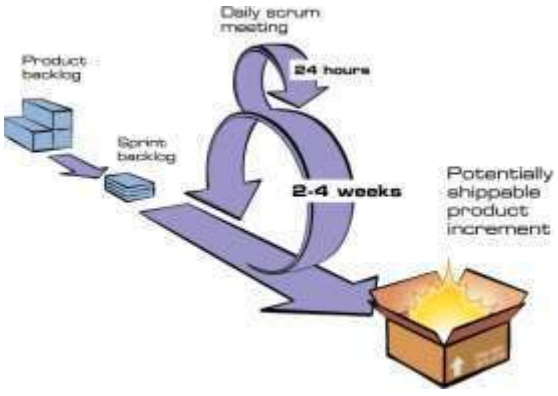


Figura 1. Ilustração do método de Scrum - Mindmaster (2014)

Seguindo a metodologia traçamos 3 Sprint's de 30 dias cada, após essa definição realizamos o Sprint Planning Meeting, ou seja, o marco do planejamento. Neste planejamento foi definido as personas: ScrumTeam time responsável por executar as Sprint do projeto, Scrum Master Elemento da equipe responsável pela gestão do projeto e liderar as Scrum Meetings Metas traçadas demos inicio ao Sprint Goal. Com o disparo do Sprint Goal, diariamente realizamos uma reunião cronometrada de 15 minutos cravados (DaylingScrum), Reunião diária onde são avaliados os progressos do projeto e as barreiras encontradas durante o desenvolvimento. Ao final de cada período de 10 dias realizamos uma Sprint Review Meeting

onde foi revisto se a Sprint foi cumprida no prazo determinado.

No final do desenvolvimento, o aparato foi testado em 3 projetos de iniciação cientifica, sendo aprovado por seus usuários.

3 - Resultados e Discussão

Houve efeito significativo na forma de desenvolver o protótipo, comparando com uma tratativa anterior. Com essa metodologia o setup apresentando trás a oportunidade de se errar mais cedo, por consequência desenvolver soluções mais rápidas. As reuniões diárias nos possibilitaram um brien storming constante e com prazo extremamente cronometrado, eram proveitosas e evitava procrastinação.

Graças à utilização do Scrum, foi possível detectar problemas e desafios no curto prazo, ao invés da demora que ocorria com as práticas anteriores ao Scrum, já que só detectávamos na fase de teste.

O protótipo devido as diversas discussões, foi tão primoroso que apresentou grande produção de biomassa (Tabela 01 e Figura2) comparado com versões anteriores.

O protótipo passou pelo processo de desinfecção conhecido como método de calor úmido usando o auxilio de uma autoclave (Lourenço, S.,2006). No processo de autoclavagem, meios e materiais foram submetidos a temperatura de 121º durante 15 minutos em pressão de 1,5 atm. O primeiro protótipo foi confeccionado a partir de mangueiras transparentes e Pipetas Pastour de vidro com as pontas quebradas (resíduo do laboratório), as pipetas era sensíveis ao manuseio e quebravam na montagem do meio de cultivo e constantemente havia contaminação. Já o novo template foi gerado com um dispositivo para entrada de ar com filtro hidrófobo e bacteriológico e filtro de partículas de 15µm, mantendo o meio sem infecções, com mangueira de PVC flexível e incolor (livre de Látex, Pirogênios ou Endotoxinas). Após a desinfecção as mangueiras não apresentaram rachaduras ou desgastes mesmo após 40 autoclavagens. Hoje o protótipo serve para 4 projetos de iniciação cientifica, e trata-se de uma sequencia alimentada por compressor, com sistema que evita o refluxo, e aprimora a aeração devido ao seu formato especial de distribuição do ar. O Sistema pode ser acoplado a Erlenmeyers e é totalmente autoclavável sem deformar as vias de condução do ar.



Figura 2. Imagens do cultivo em pequena escala das microalgas

Na Tabela 01 é apresentada a comparação entre bateladas de duas cepas de microalgas no protótipo **A** que representa a antiga arquitetura e no **B** que é o atual modelo.

	Z		N	
Protótipo	A	B	A	B
Biomassa da microalga(g)	4,5	6,5	0,87	1,3
Massa de lipídeos (g)	0,3	0,58	0,66	0,8

Tabela 01. Os dados obtidos comparando protótipo anterior e **B** atual. Z= *Clorela sp.* N= *Snenedesmus obliques*

Esse artigo teve como objetivo mostrar apenas a metodologia, sem apresentar o protótipo, já que esse será apresentado como possível patente.

4 – Conclusões

Com o resultado obtido tão rapidamente e de forma tão positiva suprindo todas as necessidades que a demanda pedia, é possível determinar que o método foi muito eficiente. Todavia o fator de maior observação da efetividade do Scrum foi a forma simples que uma estrutura organizacional pode acelerar processos, e diminuir custo. Cada etapa foi traçada como projetos individuais, o que possibilitou uma visualização melhor do que era fundamental.

Concluímos que o método Scrum foi eficaz e agregou muitas vantagens no desenvolvimento do projeto, já que o protótipo apresentou vultoso aumento de produção de microalgas.

5 – Agradecimentos

Instituto Federal de São Paulo Campus Matão, FATEC – Taquaritinga, CNPq e MCTIC.

6 - Bibliografia

DUARTE, L. *Scrum e Métodos Agéis. Escritório de Projetos*, 2018.

FORTUNATO, GIL; Flumignan, DL. *Estudo do melhor. do ponto de entup. de filtro a frio do biodiesel de sebo a partir da adição de ag. surfactantes e anticongelantes usando planej. de experimentos.* Matão-SP 2016

Mutanda T, Ramesh D, Karthikeyan S, Kumari S, Anandraj A, Bux F (2011) *Bioprospecting for hyper-lipid producing microalgal strains for sustainable biofuel production.* Bioresource Technology 102, 57–70

SORIANO, G.H; Santo, FE; Petrucelli EE; Lopes, KE. *ANALYSIS OF THE SCRUM METHOD FOR SOFTWARE PROJECTS MANAGEMENT: case study of the 56k agency of Matão/SP* Matão-SP 2019.

SUTHERLAND, J. Scrum, a Arte de Fazer o Dobro do Trabalho na Metade do Tempo. São Paulo, Editora Leya, 2014.TAKEUCHI, H; NONAKA, I. *The New Product Development Game*. Harvard Business Review, Boston, p. 137-146,jan. 1986

Deslintamento com ácido sulfúrico concentrado e seus efeitos sobre a qualidade de sementes de algodão

Marília Mendes dos Santos Guaraldo (Graduanda Agronomia/UFLA, mah_guaraldo@hotmail.com), Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Doutorando Fitotecnia/UFLA, douglaspelegrini@hotmail.com), Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisa.osantos@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@dag.ufla.br), Pedro Castro Neto (DEG/UFLA, oleo@deg.ufla.br).

Palavras Chave: *Beneficiamento, deslintador, germinação, línter.*

1 - Introdução

A qualidade de sementes é fator de grande importância para a manutenção de um sistema sustentável de produção de sementes para o mercado. A qualidade da semente pode ser descrita como sendo a soma de todas as propriedades genéticas, físicas, fisiológicas e sanitárias, as quais irão influenciar a sua capacidade de originar plantas com alta capacidade produtiva (Marcos Filho, 2015).

O potencial fisiológico das sementes de algodão pode ser influenciado por diversos fatores, antes e/ou durante a colheita, ou por fatores que ocorrem no período pós-colheita, como a secagem, o beneficiamento e o armazenamento (Freire, 2015).

O deslintamento da semente de algodão consiste na retirada do línter que está disposto ao redor da semente. Essas fibras são responsáveis pela diminuição de absorção de água, prejudicando assim, a germinação das sementes de algodão (FREIRE, 2015).

Os métodos mais conhecidos para retirada do línter das sementes de algodão são: mecânico, flambagem com fogo direto e o químico. Dentre estes, o mais utilizado na atualidade é o método de deslintamento químico, onde o ácido sulfúrico é utilizado para degradar o línter, por possuir maior eficiência perante aos outros métodos, e por ser capaz de ser reproduzido em escala comercial.

Diante do exposto e da importância da cultura do algodão para a agricultura familiar, e a necessidade de se produzir sementes com qualidade, que possui ação direta sobre a produtividade, é que se propôs o presente trabalho, com o objetivo de avaliar os efeitos da aplicação de ácido sulfúrico em diferentes concentrações e por diferentes tempos na retirada do línter e determinar seus efeitos sobre a qualidade de sementes de algodão.

2 - Material e Métodos

Os ensaios foram conduzidos no laboratório Central de Análise de Sementes, do Departamento de Agricultura, da Universidade Federal de Lavras (UFLA) – MG. Foram utilizadas sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2018/2019, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região norte do estado de Minas Gerais.

Para o processo de deslintamento foi utilizado um protótipo mecânico deslintador de sementes de algodão.

Foram utilizadas as doses de 60 e 70 mL de ácido sulfúrico 98% em 500 gramas de sementes com línter, e os tempos de revolvimento ácido/sementes foram de 14, 21 e 28 minutos. Sementes sem a retirada do linter foram utilizadas como tratamento controle.

Para o teste de germinação foram utilizadas 8 repetições contendo 25 sementes, semeadas em rolo de papel germitest, umedecidos com 2,5 vezes o peso do substrato em água destilada, e mantidas em germinador a 25º C, realizando-se a primeira contagem ao quarto dia e a última aos doze dias após a semeadura, sendo os resultados expressos em porcentagem de plântulas normais (BRASIL, 2009).

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com 8 repetições para as determinações da qualidade fisiológica das sementes. Foi utilizado o esquema fatorial 2x3, correspondente a 2 doses de ácido sulfúrico (60 e 70 mL) e 3 tempos de revolvimento ácido/semente (14, 21 e28 minutos). Os dados foram submetidos à análise de variância com a utilização do software estatístico SISVAR® (FERREIRA, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Tabela 1 – Médias de primeira contagem de germinação (%) de sementes de algodão em função da dose de ácido sulfúrico e do tempo de revolvimento ácido/sementes.

Tempo de revolvimento (Min)	Dose de ácido sulfúrico (mL/500g)	
	60	70
14	67Ba*	70Ab*
21	63Ba	84Aa*
28	49Bc*	60Ac
Controle	56	
CV (%)	7,61	

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

O teste de primeira contagem de germinação é considerado um teste de vigor, onde quanto maior a porcentagem de plântulas normais na primeira contagem, maior é o vigor das sementes. Pode-se observar que na dose de 70 mL de ácido sulfúrico os resultados foram superiores aos comparados na dose de 60 mL, e que também se diferenciou superiormente do controle que não houve deslintamento. Se destacou neste teste a dose de 70 mL com tempo de revolvimento de 21 minutos, com 84% de plântulas normais na primeira contagem.

O teste de germinação é utilizado para avaliar a viabilidade de um lote de sementes. Em sementes de algodão por exemplo, a Instrução Normativa 45/2013, do MAPA, estipula que as sementes de algodão comercializadas devem ter no mínimo 75% de germinação.

Tabela 2 - Médias de germinação (%) de sementes de algodão em função da dose de ácido sulfúrico e do tempo de revolvimento ácido/sementes.

Tempo de revolvimento (Min)	Dose de ácido sulfúrico (mL/500g)	
	60	70
14	77Ba*	83Aa*
21	68Ab	69Ab
28	78Aa*	69Bb
Controle	68	
CV (%)	8,06	

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se que a dose de 70mL de ácido sulfúrico utilizada no deslintamento, obteve resultados superiores se comparada com a dose de 60mL, exceto no tempo de revolvimento de 28 minutos. A dose de 70 mL no tempo de 14 minutos obteve os maiores percentuais de plântulas normais na germinação, se destacando superiormente do controle que não foi deslintado.

4 – Conclusões

O deslintamento químico com ácido sulfúrico concentrado gera efeitos positivos na qualidade de sementes de algodão.

A dose de 70mL de ácido sulfúrico com o tempo de revolvimento de 14 minutos resulta nos maiores resultados de qualidade de sementes.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, LAS/UFLA, FINEP, RBTB e COOPERCAT.

6 - Bibliografia

MARCOS FILHO, J. Fisiologia de sementes de plantas cultivadas. 2ª edição. Londrina: ABRATES, 2015. 659p.

FREIRE, E. C. Algodão no cerrado do Brasil. Brasília: ABRAPA, 2015. 956p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para Análise de Sementes.** Brasília: MAPA, 2009. 399 p.

FERREIRA, D. F. **SISVAR:** sistema de análises de variância para dados balanceados. Lavras: UFLA, 2000.

Produtividade do algodoeiro em diferentes arranjos populacionais

Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Doutorando Fitotecnia/UFLA, douglaspelegrini@hotmail.com), Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisa.osantos@ufla.br), Geovani Marques Laurindo (G-ÓLEO/UFLA, geovanni_marques@yahoo.com.br), Marília Mendes dos Santos Guaraldo (Graduanda Agronomia/UFLA, mah_guaraldo@hotmail.com), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEG/UFLA, oleo@ufla.br),

Palavras Chave: Matéria prima, fibra, densidade de plantio

1 - Introdução

A adoção de tecnologias que visam à elevação dos atuais níveis de produtividade da cultura torna-se bastante importante, em razão dos constantes aumentos nos custos de produção em nosso país. Este objetivo pode ser alcançado, por exemplo, mediante a utilização de sementes melhoradas, população ajustada, tratos culturais adequados, época de plantio apropriada e fertilização equilibrada. Todos esses fatores variam de região para região e de ano para ano, necessitando sempre de experimentação, visando à melhoria e à adequação das técnicas a determinadas situações especificas.

Estudos sobre espaçamento e densidade de plantio na cultura do algodão têm evidenciado acentuadas mudanças no comportamento dos componentes de produção e características da planta. Estas são fortemente influenciadas pela penetração de luz (insolação) através do dossel da planta (Guinn, 1974; Abrahão, 1979; Freire, 1983; Kittock et al., 1986; Heitholt et al. 1992).

De acordo com Freire (1983), as pesquisas sobre população e espaçamento, desenvolvidas continuamente, objetivam justamente encontrar um sistema que maximize a taxa de fotossíntese líquida por unidade de área, aumentando, dessa forma, a produtividade da cultura. Segundo esse autor, em plantios mais densos, a menor intensidade luminosa ocasiona maiores perdas na parte inferior das plantas, onde o fluxo radiante é menos intenso. Tais perdas podem ser avaliadas pela maior queda de flores e frutos, conforme resultados de Abrahão (1979).

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Departamento de Agricultura da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Foi utilizado o delineamento estatístico em blocos ao acaso, com quatro repetições, em esquema fatorial 4x4, envolvendo quatro espaçamentos entre linhas (0,76; 0,86; 0,96 e 1,06
m) e quatro densidades de plantas (6, 8, 10 e 12 plantas por metro). As combinações forneceram as populações de plantas apresentadas na Tabela 1. As parcelas foram constituídas por quatro linhas de 5 m e a área útil foi formada pelas duas linhas centrais da cultura deltaopal.

Tabela 1 - Populações (plantas.ha-1) obtidas nos 16 tratamentos utilizados. UFLA, Lavras

Espac. (m)	DENSIDADE (plantas.metro-1)			
(m)	6	8	10	12
0,76	T1=78.947	T5=105.263	T9=131.579	T13=157.895
0,86	T2=69.767	T6=93.023	T10=116.279	T14=139.535
0,96	T3=62.500	T7=83.333	T11=104.166	T15=125.000
1,06	T4=56.604	T8=75.472	T12=94.340	T16=113.208

O peso total do algodão em caroço colhido nas duas linhas da área útil de cada parcela. Foi obtido em balança de precisão e o resultado transformado em quilogramas por hectare (kg.hectare-1).

3 - Resultados e Discussão

O número de capulhos formados por planta nos diferentes tratamentos obtidos no ato da colheita estão na Figura 1.

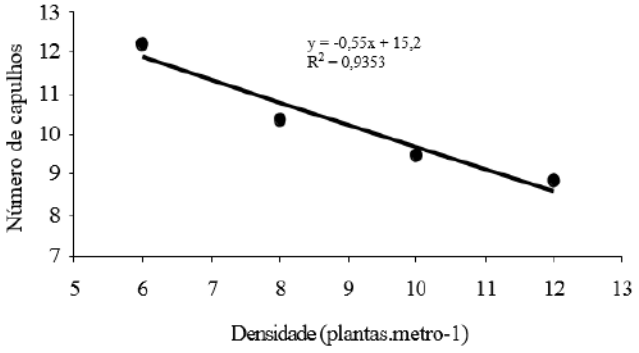


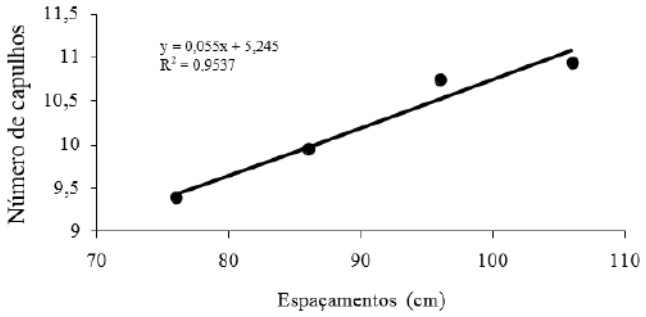
Figura 1 - Número total de capulhos de algodão, obtidos em diferentes densidades de plantio, no ato da colheita. UFLA, Lavras - MG

O maior número de frutos formados ocorreu na densidade de 6 plantas por metro. Esse resultado mostra que à medida em que se aumentou a densidade, ocorreu diminuição no número de frutos retidos nas plantas. Isso, possivelmente, deve-se à maior competição entre as plantas que compunham a parcela.

Para o espaçamento de 76 centímetros entre linha, a Figura 2 mostra que o resultado apresentou uma menor retenção dos frutos formados devido ao pouco espaço

existente entre as plantas. Mostra também que, à medida que aumentou este espaço entre linhas de plantio, houve aumento na retenção dos frutos.

Figura 2 - Número total de capulhos de algodão obtidos em diferentes espaçamentos de plantio, no ato da colheita. UFLA, Lavras – MG.



Na Figura 3 encontram-se os resultados médios da produção total de algodão em caroço obtidos nos diferentes espaçamentos. Na Tabela 16 é possível notar a produção relativa (%) de algodão em caroço de diferentes espaçamentos e densidades.

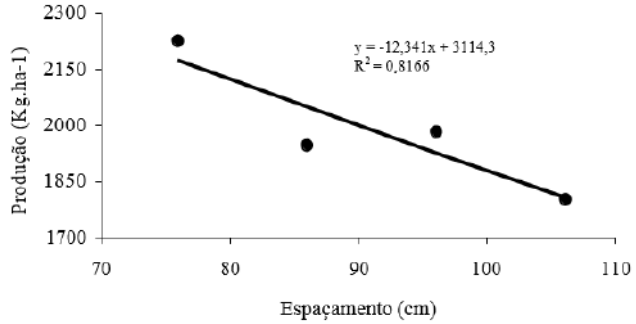


Figura 3 - Produção total (kg/ha) de algodão em caroço, obtidos em diferentes espaçamentos de plantio. UFLA, Lavras – MG.

Tabela 1 - Produção relativa (%) de algodão em caroço de diferentes espaçamentos e densidades. UFLA, Lavras - MG.

Espaçamento (cm)	76	86	96	106
Contribuição (%)	120 %	107 %	100 %	107 %

Na Tabela 1 nota-se que a produção de algodão em caroço sofreu influência dos tratamentos. Isto porque, nos espaçamentos menores, ocorreu uma maior formação, ou seja, retenção de frutos, devido ao maior número de plantas por área.

4 – Conclusões

À medida que diminui o espaçamento, induz-se a planta a maiores produções. Aumentando-se a densidade de plantas por metro, proporciona uma redução na produção do baixeiro e aumenta-se a produção no ponteiro.

As características tecnológicas de fibra, avaliadas por este experimento, não sofreram influência significativa ao variar o espaçamento e a densidade de plantio.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP, FAPEMIG, CNPq e CAPES.

6 - Bibliografia

ABRAHÃO, J.T.M. **Influência da energia solar sobre a fase reprodutiva do algodão (Gossypium hirsutum L.)**.Piracicaba: ESALQ, 1979. 14p. (Dissertação - Livre Docência).

BAKER, J.L.;VERHALEN, L.M.; MURRAY, J.C. **The effect of skip-row plantings on agronomic and fiber properties of cotton in Oklahoma**: Agricultural Experiment Station, 1970.p.(Bulletin, B-670).

BELLETTINI, S. **Comportamento do algodão "IAC 20" (Gossypium hirsutum L. raça latifolium) em diferentes espaçamentos e distribuições espaciais**. Piracicaba: 1988. 101p. (Dissertação - Mestrado em Fitotecnia)

BRIDGE, R.R.; CHISM, J.F.; TUPPER, G. R. **The influence of row spacing on cotton variety performance**. Mafes, Mississipi State University, 1975. 7p. (Bulletin, 816)

LACA-BUENDIA, J.P. **Aspectos culturais no cultivo do algodoeiro**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.15, p. 22-32, 1990

LAMAS, F.M. **Estudo da interação espaçamento entre fileiras x época de plantio na cultura do algodoeiro herbáceo (Gossypium hirsutum L.)**. Viçosa, MG: UFV, 1988. 64p. (Dissertação - Mestrado em Fitotecnia).

LAZZARINI, J.F. **Inter-relações das caraterísticas tecnológicas da fibra e outras propriedades do algodão com as características do fio e com a produção**. Bragantia, Campinas, 29 (29):309-328, Outubro-1970

SABINO, N.P.; KONDO, J.I.; WIEZEL, J.B.C. **Tecnologia e utilização da fibra do algodão.** Informe Agropecuário, Belo horizonte, 8 (92): 86-92, agosto-1982

SAWAN, Z.M.; BASYONY,A.E.; McCUISTION, W. L.;EL-FARIA, A.H. **Effect of plant population densities and application of growth retardants on cottonseed yield and quality**. Journal of the American Oil Chemistry Society, Champaing, v. 70, p. 313-317, 1993.

SOUZA, L.C. **Componentes de produção do cultivar de algodoeiro CNPA 7H em diferentes populações de plantas**. Viçosa-MG: UFV, 1996. 71p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 1996.

Determinação da eficiência do deslintamento de sementes de algodão por análise de imagens

Lorena Caroline Dumbá Silva (Mestranda/UFLA, lorenadumba@gmail.com), Douglas Pelegrini Vaz-Tostes (Doutorando Fitotecnia/UFLA, douglaspelegrini@hotmail.com), Marília Mendes dos Santos Guaraldo (Graduanda Agronomia/UFLA, mah_guaraldo@hotmail.com), Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisa.osantos@ufla.br), Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@dag.ufla.br), Pedro Castro Neto (DEG/UFLA, oleo@deg.ufla.br)

Palavras Chave: *Ácido sulfúrico, beneficiamento, deslintador, Groundeye.*

1 - Introdução

No Brasil, uma menor escala da produção de algodão se enquadra na agricultura familiar, que não utiliza tantos recursos técnicos e atuais, ainda fazendo o uso de sementes com fibra curta, comprometendo sua produção devido a qualidade fisiológica inferior. Situação que também ocorre em regiões da África em que não se realizam o processo de remoção dessa fibra curta e nem o tratamento das sementes de algodão antes da semeadura.

No beneficiamento do algodão, conhecido como descaroçamento, na qual as fibras são separadas das sementes (caroço), não se consegue remover a porção de fibras curtas aderidas nas sementes, denominada línter. O línter pode prejudicar a qualidade fisiológica das sementes (germinação), e também pode dificultar o manuseio das sementes no momento de semeadura. A presença desta fibra curta reduz drasticamente a expressão da qualidade das sementes que dentro cadeia de produção é fundamental para se ter plantios homogêneos que gerará plantas com alto potencial fisiológico, produzindo assim óleo com maior nível de qualidade a ser utilizado para a produção de biodiesel.

Sendo assim, o objetivo neste trabalho foi verificar o potencial de utilização da técnica de análise de imagens pelo equipamento GroundEye® como ferramenta para avaliação do deslintamento em sementes de algodão.

2 - Material e Métodos

Os ensaios foram conduzidos no laboratório Central de Análise de Sementes, do Departamento de Agricultura, da Universidade Federal de Lavras (UFLA) – MG. Foram utilizadas sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2018/2019, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região norte do estado de Minas Gerais.

Para o processo de deslintamento foi utilizado um protótipo mecânico deslintador de sementes de algodão.

Foram utilizadas as doses de 40, 50, 60 e 70 mL de ácido sulfúrico 98% em 500 gramas de sementes com línter, e os tempos de revolvimento ácido/sementes foram de 7, 14, 21 e 28 minutos.

As sementes foram pesadas e colocadas dentro do deslintador, e adicionado o ácido sulfúrico. A mistura ácido/sementes foi revolvida por diferentes tempos, em sistema rotativo automatizado. Depois, foi adicionado 1 litro de solução concentrada de hidróxido de cálcio [Ca(OH)2] a 3% e pH igual a 13,5 para paralisar a reação ácida do deslintamento, com revolvimento durante 1 minuto.

Em sequência, foi adicionado 1 litro de água para efetuar a lavagem das sementes. Ao final, as sementes foram retiradas do deslintador e dispostas sobre peneira para retirada do excesso de água, ao sol, durante 20 minutos, e em seguida foram colocadas em secador estacionário com temperatura controlada de 36º C, com fluxo de ar de 36 m3/cm/h, por 18 horas.

Foi realizado a análise de imagem de todos os tratamentos após o deslintamento no equipamento GroundEye S800®. Para a análise de imagem foram utilizadas subamostras de 50 sementes de cada tratamento, em três repetições, onde foram analisados o percentual de cor preta, laranja, brilho e matiz, por apresentarem maior relevância na distinção do línter para a cor da semente.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com três repetições de 50 sementes para as análises de imagem. Foi utilizado o esquema fatorial 4x4, quatro doses de ácido sulfúrico (40, 50, 60 e 70 mL) e quatro tempos de revolvimento ácido/semente (7, 14, 21 e 28 minutos). Os dados foram submetidos à análise de variância e teste Tukey, com a utilização do software estatístico SISVAR® (FERREIRA, 2000).

3 - Resultados e Discussão

Foi possível observar diferenças significativas, para o percentual de cor, entre as doses e tempos de revolvimento de sementes, assim como para a interação dos fatores avaliados ($p<0,05$).

Para os dados referentes à cor laranja (Tabela 1), foi possível observar que, com o aumento do tempo de revolvimento e aumento da dose de ácido sulfúrico, houve menores valores desta coloração. Ressalta-se que esta cor representa, com base na calibração do equipamento GroundEye®, a presença de línter nas sementes. Logo, maior valor de cor laranja representa maior residual de línter após o processamento. A dosagem de 70 mL independentemente do tempo de revolvimento, apresentaram valores de laranja inferiores as demais dosagens.

Tabela 1 - Percentual da cor laranja nas sementes de algodão, obtidas pela análise de imagem após o deslintamento, em função das doses de ácido sulfúrico e tempo de revolvimento ácido/semente.

Ácido sulfúrico (mL)	Tempo de revolvimento (min)			
	7	14	21	28
40	70,16 Cc	63,90 BCc	59,64 Bd	48,67 Ac
50	64,72 Cc	30,31 Bb	35,88 Bc	15,11 Ab
60	38,94 Cb	34,37 Cb	18,31 Bb	3,40 Aa
70	11,80 Ba	7,18 ABa	5,55 ABa	1,37 Aa
CV (%)	8,92			

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Com o aumento do tempo de revolvimento e aumento da dose de ácido sulfúrico, houve maiores colorações da cor preta (tabela 2). Ressalta-se que esta cor representa, com base na calibração do equipamento GroundEye®, a ausência de línter nas sementes. Logo, maior valor de cor preta representa menor residual de línter após o processamento. Sendo que na maior dosagem, 70 mL, todos os tempos apresentaram bom deslintamento das sementes.

Tabela 2 - Percentual da cor preta nas sementes de algodão, obtidas pela análise de imagem após o deslintamento, em função das doses de ácido sulfúrico e tempo de revolvimento ácido/semente.

Ácido sulfúrico (mL)	Tempo de revolvimento (min)			
	7	14	21	28
40	12,98 Bc	19,62 Bc	16,44 Bd	37,25 Ac
50	14,56 Dc	60,92 Bb	48,63 Cc	75,92 Ab
60	51,69 Cb	53,23 Cb	74,61 Bb	91,87 Aa
70	85,18 Aa	86,78 Aa	89,08 Aa	91,72 Aa
CV (%)	6,53			

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Houve redução do percentual de brilho com o aumento do tempo de revolvimento e aumento da dose de ácido sulfúrico (Tabela 3). Ressalta-se que assim como a cor laranja, este teor representa, com base na calibração do equipamento GroundEye®, a presença de línter nas sementes. Logo, maior valor de brilho representa maior residual de línter após o processamento. É válido ressaltar ainda, que para a dosagem de 70 mL, independentemente do tempo de revolvimento, estas apresentaram valores de brilho, inferiores as demais dosagens.

Tabela 3 - Percentual do brilho nas sementes de algodão, obtidas pela análise de imagem após o deslintamento, em função das doses de ácido sulfúrico e tempo de revolvimento ácido/semente.

Ácido sulfúrico (mL)	Tempo de revolvimento (min)			
	7	14	21	28
40	47,70 Cc	41,84 Bc	45,37 Cc	33,09 Ac
50	47,58 Dc	25,60 Bb	30,28 Cb	22,19 Ab
60	29,76 Cb	28,09 Cb	22,87 Ba	18,00 Aa
70	18,88 Aa	20,99 Aa	20,32 Aa	18,58 Aa
CV (%)	4,36			

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

E na tabela 4, com o aumento do tempo de revolvimento e aumento da dose de ácido sulfúrico, houve maiores valores do teor de matiz. Assim como na cor preta, este teor representa, com base na calibração do equipamento GroundEye®, a ausência de línter nas sementes. Logo, maior valor de matiz representa menor residual de línter após o processamento. Sendo que na maior dosagem, 70 mL, todos os tempos apresentaram bom deslintamento das sementes.

Tabela 4 - Percentual de matiz nas sementes de algodão, obtidas pela análise de imagem após o deslintamento, em função das doses de ácido sulfúrico e tempo de revolvimento ácido/semente.

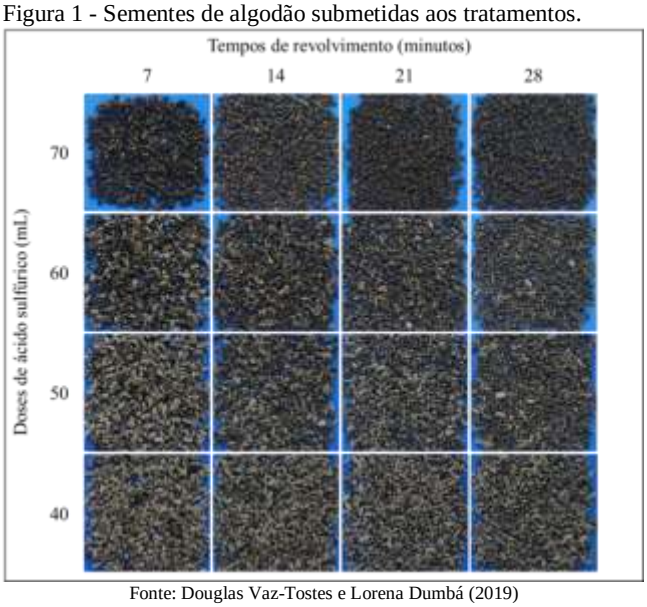
Ácido sulfúrico (mL)	Tempo de revolvimento (min)			
	7	14	21	28
40	65,63 Bc	73,32 Bc	72,60 Bc	94,47 Ac
50	69,00 Cc	155,38 Ba	143,82 Bb	208,25 Ab
60	133,75 Bb	110,51 Cb	153,58 Bb	253,35 Aa
70	222,11 Aa	168,45 Ba	186,27 Ba	238,65 Aa
CV (%)	6,41			

As médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

A dose de 70 mL foi a que apresentou melhores resultados em todos os tempos. Sendo que a dose de 60 mL no tempo de 28 minutos também obteve resultados significantemente semelhantes a estes, ao contrário dos tempos inferiores. Já as doses de 40 mL e 50 mL, em todos os tempos, não atingiram o deslintamento esperado.

Tais informações são condizentes a análises visuais, como comprovado pela imagem apresentada na figura 1.

Figura 1 - Sementes de algodão submetidas aos tratamentos.



Fonte: Douglas Vaz-Tostes e Lorena Dumbá (2019)

4 – Conclusões

Com a utilização da técnica de análise de imagens na avaliação de sementes de algodão com línter, empregando o equipamento GroundEye S800®, é possível inferir a ocorrência de deslintamento e quantificá-lo.

O GroundEye S800® é uma ferramenta eficiente para quantificar o nível de deslintamento, garantindo sementes com maior nível de qualidade.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, LAS/UFLA, FINEP, RBTB e COOPERCAT.

6 - Bibliografia

SAKO, Y.; McDONALD, M.B.; FUJIMURA, K.; EVANS, A.F.; BENNETT, M.A. 2001. A. system for automated seed vigour assessment. Seed Science and Technology 29: 625-636 p.

Diâmetro de estipe do dendezeiro sob diferentes fatores de disponibilidade de água no solo

Marcos Emanuel da Costa Veloso (Embrapa Meio-Norte, marcos.emanuel@embrapa.br), Lúcio Flavo Lopes Vasconcelos (Embrapa Meio-Norte, lucio.vasconcelos@embrapa.br), Jorge César dos Anjos Antonini (Embrapa Cerrados, jorge.antonini@embrapa.br), Melissa Oda Souza (UESPI, melissa.oda@gmail.com), Paulo Henrique Soares Da Silva (Embrapa Meio-Norte, paulo.soares-silva@embrapa.br), Eugênio Celso Emérito Araújo (Embrapa Meio-Norte, eugenio.emerito@embrapa.br), Valdemício Ferreira de Sousa (Embrapa Meio-Norte, valdemicio.sousa@embrapa.br)

Palavras Chave: *Elaeis guineensis* Jacq., fator de depleção, consumo de água no solo, irrigação.

1 - Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.) é uma planta perene, cujo período de exploração econômica pode durar cerca de 25 anos. É a oleaginosa que mais produz óleo por hectare ano^{-1} no mundo. O Estado do Pará é o maior produtor de óleo do Brasil. A demanda hídrica do dendezeiro é estimada em cerca de 2.000 mm ano^{-1} (Silva, 2006). Atualmente, pouco se sabe sobre os parâmetros de manejo de irrigação desta palmeira.

A capacidade de água disponível para a planta (CAD) é caracterizada pela água disponível no perfil do solo, entre a capacidade de campo (Cc) e o ponto de murcha permanente (Pmp), correspondente à profundidade efetiva do sistema radicular. As plantas diferem entre si quanto à fração máxima da CAD que pode ser utilizada sem que haja prejuízos tanto da quantidade quanto da qualidade da produção. Esta fração é definida como fator de disponibilidade de água (F). Este fator varia de 0,18 (hortaliças) a 0,88 (algodão) e depende da cultura, tipo de solo e da evapotranspiração máxima diária do local (BERNARDO et al., 2008).

O diâmetro de estipe está relacionado com a emissão de folhas e cachos de frutos ao longo do mesmo. Geralmente, quanto maior o diâmetro de estipe, maior o vigor da planta e a qualidade dos cachos e frutos.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o diâmetro médio de estipe de dois cultivares de dendezeiro sob diferentes níveis de disponibilidade de água no solo nos tabuleiros litorâneos do Piauí.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Campo Experimental da Embrapa Meio-Norte, situado em Parnaíba-PI (03°05,280' S e 41°46,998' W), de 20/06/2012 a 31/12/2015. Utilizou-se o delineamento experimental em blocos casualizados, em esquema de parcelas subdivididas, com quatro repetições, um tratamento (testemunha, sem irrigação (SI)) adicional nas parcelas e unidade experimental com seis plantas úteis. As parcelas foram constituídas pelos fatores de disponibilidade de água no solo (F): 0,20; 0,40; 0,60 e 0,80, onde os menores valores de F correspondem aos maiores teores de umidade do solo. As subparcelas foram formadas por dois cultivares de dendezeiro: BRS 2501 e BRS 2528.

O plantio foi realizado no espaçamento triangular de 9 x 9 m, com 143 plantas por hectare. Os tratamentos só foram aplicados após 13 meses do estabelecimento das plantas no campo (05/08/2013), período em que os tratamentos irrigados foram submetidos a um único manejo de irrigação. A correção do solo e as adubações foram realizadas com base na análise físico-química do solo, amostradas nas profundidades 0,0-0,20 e 0,20-0,40 m. Os tratos culturais foram realizados sempre que necessários.

Utilizou-se o sistema de irrigação localizada por microaspersão, com dois emissores por planta e vazão de 53 L h^{-1}. As lâminas de irrigação foram definidas em função do coeficiente de cultura, Kc, 0,80 (do plantio ao início das aplicações dos tratamentos), 0,90 (até 29/12/2014) e 1,0 (até 31/12/2015) e da evapotranspiração de referência, ETo, estimada pelo método de Penman-Monteith (ALLEN et al., 1998), utilizando-se dados climáticos fornecidos por uma estação meteorológica automática. O fator F determinou a frequência de irrigação e a quantidade de água fornecida à cultura foi determinada pelo somatório das ETc (ETo x Kc) no intervalo entre irrigações de cada tratamento.

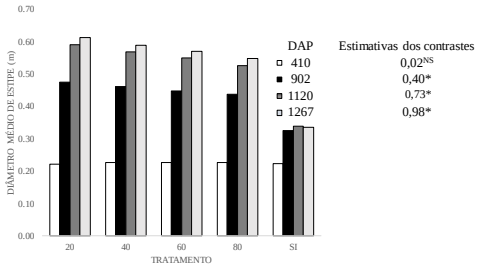
As cultivares foram avaliadas a partir do seu diâmetro de estipe, os quais foram medidos nas datas: 05/08/2013, após o início das aplicações dos tratamentos (final do período chuvoso), correspondendo a 410 dias após o plantio (DAP); 10/12/2014, 902 DAP (final do período seco); 16/07/2015, 1.120 DAP (final do período chuvoso) e 1.267 DAP (final do período seco).

Os dados coletados foram submetidos à análise de variância, e os fatores de variação foram testados pelo teste F. Os testes de Bartlett e Shapiro-Wilk foram aplicados para avaliar as pressuposições de homocedasticidade de variâncias dos tratamentos e normalidade dos resíduos, respectivamente. Na ausência destes pressupostos, os dados foram transformados pelo Método Potência Ótima de Box-Cox. Foi estabelecido um contraste ortogonal para analisar a diferença entre a testemunha (SI) com os fatores de disponibilidade de água no solo C1 = [(F0,20 + F0,40 + F0,60 +F0,80) vs (-4SI)]. Os efeitos da variável quantitativa foram submetidos ao ajuste de modelos de regressão. A escolha dos modelos seguiu os critérios de significância do modelo e da estimativa do coeficiente de determinação (R^2). As análises foram realizadas pelo Software R de computação estatística (R Development Core Team, 2019).

3 - Resultados e Discussão

De acordo com o contraste testado, os fatores de disponibilidade de água no solo (F) diferiram da testemunha (SI) em três momentos avaliados: 902 DAP ($p < 0,00$), 1.120 DAP ($p < 0,00$) e 1.267 DAP ($p < 0,00$) (Figura 1). Aos 410 DAP, os fatores e a testemunha não diferiram estatisticamente ($p = 0,38$).

Observou-se efeito significativo da interação entre os fatores e as cultivares (p <0,00) somente aos 902 DAP, em que a cultivar BRS 2528 proporcionou maior diâmetro médio com F=0,20; 0,40 e 0,60 (Tabela 1). Nas demais épocas de avaliação, analisou-se apenas os efeitos simples, sendo que as cultivares de dendezeiro BRS 2501 e BRS 2528 diferiram estatisticamente entre si apenas aos 1.120 DAP (Tabela 2).



*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t, conforme o contraste estabelecido.

Figura 1 – Diâmetro médio de estipe (m) e estimativas dos contrastes em quatro épocas de avaliação.

Tabela 1 – Diâmetro médio de estipe (m) da palma de óleo nas cultivares BRS 2501 e BRS 2528 aos 902 DAP.

Cultivar	Fator de disponibilidade de água			
	20	40	60	80
BRS 2501	0,47 B	0,45 B	0,44 B	0,44 A
BRS 2528	0,48 A	0,47 A	0,45 A	0,44 A
CV (%)	1,45			

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. ** Dados transformados pelo Método da Potência Ótima de Box-Cox com λ=2

Tabela 2 – Diâmetro médio de estipe (m) do dendezeiro nas cultivares BRS 2501 e BRS 2528, monitorado nos períodos secos e chuvosos, em diferentes dias após o plantio (DAP), em Parnaíba, PI.

Cultivar	Dias após o plantio (DAP)		
	410	1120 **	1267 **
BRS 2501	0,23 A	0,54 B	0,58 A
BRS 2528	0,23 A	0,57 A	0,58 A
CV (%)	4,84	7,97	7,91

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. ** Dados transformados pelo Método da Potência Ótima de Box-Cox com λ=2

Pelas equações de regressão (Figura 2), observa-se que, com o aumento do fator de disponibilidade de água, ocorreu uma diminuição significativa (P<0,01) no diâmetro médio de estipe aos 902 DAP, 1.120 DAP e 1.267 DAP. Os maiores diâmetros observados com F=0,20 foram de 0,58 m e 0,61 m com 1.120 DAP e 1.127 DAP, respectivamente, e de 0,47 m (BRS 2501) e 0,48 m (BRS 2528) com 902 DAP.

Segundo Müller e Alves (1997), a deficiência hídrica no dendezeiro afeta o diâmetro médio do estipe, diminuindo a produtividade, visto que está relacionada à emissão de cachos de frutos frescos que, por sua vez, está relacionado com a produção de óleo.

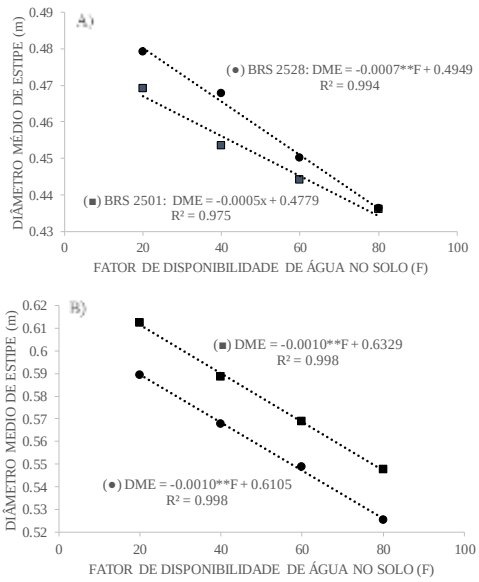


Figura 2 – Valores do diâmetro médio de estipe (m) do dendezeiro em função do fator de disponibilidade de água no solo aos A) 902 dias após plantio nas cultivares (■) BRS 2501 e (●) BRS 2528 e aos B) (●) 1.120 dias após plantio e (■) 1.127 dias após plantio.

4 – Conclusões

O diâmetro médio de estipe do dendezeiro responde de forma decrescente e linear ao fator de disponibilidade de água no solo, F.

A irrigação é essencial para o adequado desenvolvimento do diâmetro médio de estipe do dendezeiro nas condições dos Tabuleiros Litorâneos do Piauí, PI.

6 - Bibliografia

ALLEN, R.G.; PEREIRA, L.S.; RAES, D.; SMITH, M. Crop evapotranspiration: guidelines for computing crop water requirements. Rome: FAO, 1998. 300p. (Irrigation and Drainage Paper, 56).

BERNARDO, S.; SOARES, A. A.; MANTOVANI, E. C. Manual de irrigação. 8. ed. Viçosa: UFV, 2008. 625 p.

MÜLLER, A.A., ALVES R.M. A dendeicultura na Amazônia Brasileira. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 1997. 44p. (Documentos, 91). R DEVELOPMENT CORE TEAM (2016). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org.

SILVA, J.S.O. Produtividade de óleo de palma na cultura do dendê na Amazônia Oriental: influência do clima e do material genético. Viçosa: UFV, 2006. 81 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

Diâmetro de copa do dendezeiro sob diferentes fatores de disponibilidade de água no solo

Marcos Emanuel da Costa Veloso (Embrapa Meio-Norte, marcos.emanuel@embrapa.br), Lúcio Flavo Lopes Vasconcelos (Embrapa Meio-Norte, lucio.vasconcelos@embrapa.br), Jorge César dos Anjos Antonini (Embrapa Cerrados, jorge.antonini@embrapa.br), Melissa Oda Souza (UESPI, melissa.oda@gmail.com), Paulo Henrique Soares Da Silva (Embrapa Meio-Norte, paulo.soares-silva@embrapa.br), Ueliton Messias (Embrapa Meio-Norte, ueliton.messias@embrapa.br), Eugênio Celso Emérito Araújo (Embrapa Meio-Norte, eugenio.emerito@embrapa.br).

Palavras Chave: *Elaeis guineensis* Jacq., fator de depleção, consumo de água no solo, irrigação.

1 - Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.) é a oleaginosa mais cultivada e de maior produtividade de óleo no mundo, com produtividades médias que variam de quatro a seis toneladas de óleo $ha^{-1}.ano^{-1}$. A sua demanda hídrica é estimada em cerca de 2.000 mm ano^{-1} (Silva, 2006). No entanto, pouco se sabe sobre os parâmetros de manejo de irrigação desta palmeira.

O fator de disponibilidade de água no solo ou fator de depleção (F) é um parâmetro que limita a parte da agua disponível do solo, que a planta pode utilizar, correspondente à profundidade efetiva do sistema radicular, sem causar maiores prejuízos a produtividade (Bernardo et al., 2008).

O diâmetro de projeção de copa é um parâmetro importante na definição do arranjo espacial das plantas e interfere diretamente na população de plantas por hectare e que depende das caraterísticas de solo, água, clima e atmosfera.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o diâmetro de copa de dois cultivares de dendezeiro sob diferentes níveis de disponibilidade de água no solo nos tabuleiros litorâneos do Piauí.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Campo Experimental da Embrapa Meio-Norte, situado em Parnaíba-PI (03°05,280' S e 41°46,998' W), de 20/06/2012 a 31/12/2015. Utilizou-se o delineamento experimental em blocos casualizados, em esquema de parcelas subdivididas, com quatro repetições, um tratamento (testemunha, sem irrigação (SI)) adicional nas parcelas e unidade experimental com seis plantas úteis. As parcelas foram constituídas pelos fatores de disponibilidade de água no solo (F): 0,20; 0,40; 0,60 e 0,80, de acordo com Bernardo et al. (2008), onde os menores valores de F correspondem aos maiores teores de umidade do solo. As subparcelas foram formadas por dois cultivares de dendezeiro: BRS 2501 e BRS 2528.

O plantio foi realizado no espaçamento triangular de 9 x 9 m, com 143 plantas por hectare. Os tratamentos só foram aplicados após 13 meses do estabelecimento das plantas no campo (05/08/2013), período em que os tratamentos irrigados foram submetidos a um único manejo de irrigação. A correção do solo e as adubações foram realizadas com base na análise físico-química do solo, amostradas nas profundidades 0,0-0,20 e 0,20-0,40 m. Os tratos culturais foram realizados sempre que necessários.

Utilizou-se o sistema de irrigação localizada por microaspersão, com dois emissores por planta e vazão de 53 L h^{-1}. As lâminas de irrigação foram definidas em função do coeficiente de cultura, Kc, 0,80 (do plantio ao início das aplicações dos tratamentos), 0,90 (até 29/12/2014) e 1,0 (até 31/12/2015) e da evapotranspiração de referência, ETo, estimada pelo método de Penman-Monteith (Allen et al., 1998), utilizando-se dados climáticos fornecidos por uma estação meteorológica automática. O fator F determinou a frequência de irrigação e a quantidade de água fornecida à cultura foi determinada pelo somatório das ETc (ETo x Kc) no intervalo entre irrigações de cada tratamento.

As cultivares foram avaliadas a partir de seu diâmetro de copa, os quais foram medidos nas datas: 05/08/2013, após o início das aplicações dos tratamentos (final do período chuvoso), correspondendo a 410 dias após o plantio (DAP); 10/12/2014, 902 DAP (final do período seco); 16/07/2015, 1.120 DAP (final do período chuvoso) e 1.267 DAP (final do período seco).

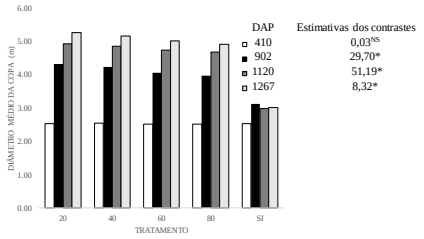
Os dados coletados foram submetidos à análise de variância, e os fatores de variação foram testados pelo teste F. Os testes de Bartlett e Shapiro-Wilk foram aplicados para avaliar as pressuposições de homocedasticidade de variâncias dos tratamentos e normalidade dos resíduos, respectivamente. Na ausência destes pressupostos, os dados foram transformados pelo Método Potência Ótima de Box-Cox. Foi estabelecido um contraste ortogonal para analisar a diferença entre a testemunha (SI) com os fatores de disponibilidade de água no solo C1 = [(F0,20 + F0,40 + F0,60 +F0,80) vs (-4SI)]. Os efeitos da variável quantitativa foram submetidos ao ajuste de modelos de regressão. A escolha dos modelos seguiu os critérios de significância do modelo e da estimativa do coeficiente de determinação (R^2). As análises foram realizadas pelo Software R de computação estatística (R Development CORE TEAM, 2019).

3 - Resultados e Discussão

De acordo com o contraste testado, os fatores de disponibilidade de água no solo (F) diferiram da testemunha (SI) em três momentos avaliados: 902 DAP ($p < 0,00$), 1.120 DAP ($p < 0,00$) e 1.267 DAP ($p < 0,00$) (Figura 1). Aos 410 DAP, os fatores e a testemunha não diferiram estatisticamente ($p = 0,66$).

Pela análise de variância, observou-se efeito significativo da interação entre os fatores e as cultivares ($p < 0,00$) somente aos 1.120 DAP; nos demais, analisou-se apenas os efeitos simples. As cultivares de dendezeiro BRS 2501 e BRS 2528 diferiram estatisticamente entre si pelo teste F a 5% de probabilidade apenas aos 410 DAP (Tabela 1), ao passo que a cultivar BRS 2528, no F=0,20,

proporcionou maior diâmetro médio da copa aos 1.120 DAP (Tabela 2).



*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t, conforme o contraste estabelecido.

Figura 1 – Diâmetro médio de copa (m) e estimativas dos contrastes em quatro épocas de avaliação.

Tabela 1 – Valores médios de diâmetro de copa (m) das cultivares, BRS 2501 e BRS 2528, do dendezeiro em quatro épocas de avaliação, em Parnaíba, PI.

Cultivar	Dias após o plantio (DAP)		
	410	902 **	1267 **
BRS 2501	2,52 B	4,16 A	5,05 A
BRS 2528	2,54 A	4,13 A	5,13 A
CV (%)	1,02	3,94	6,22

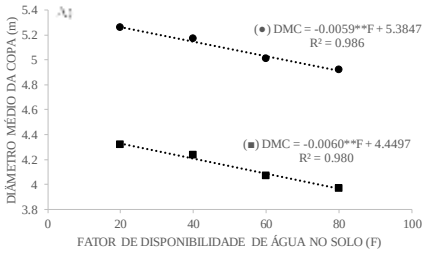
*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste F a 5% de probabilidade. ** Dados transformados pelo Método da Potência Ótima de Box-Cox com λ=2

Tabela 2 –Diâmetro médio de copa (m) da palma de óleo nas cultivares BRS 2501 e BRS 2528 aos 1120 DAP.

Cultivar	Fator de disponibilidade de água			
	20	40	60	80
BRS 2501	4,85 B	4,83 A	4,74 A	4,71 A
BRS 2528	5,01 A	4,88 A	4,74 A	4,66 A
CV (%)	2,76			

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. ** Dados transformados pelo Método da Potência Ótima de Box-Cox com λ=2

Pelas equações de regressão, observa-se que, com o aumento do fator de disponibilidade de água, ocorreu uma diminuição significativa ($p<0,01$) no diâmetro médio da copa aos 902 DAP, 1.120 DAP e 1.267 DAP, cujos maiores diâmetros observados com F=0,20 foram de 4,13 m e 5,26 m com 902 DAP e 1.127 DAP, respectivamente, e de 4,85 m (BRS 2501) e 5,01 m (BRS 2528) com 1.120 DAP (Figura 2).



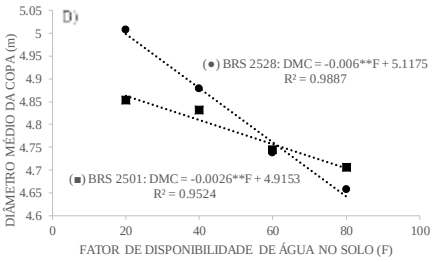


Figura 2 – Valores do diâmetro médio da copa (m) do dendezeiro em função do fator de disponibilidade de água no solo aos A) (■) 902 dias após plantio e (●) 1.127 dias após plantio e aos B) 1120 dias após plantio nas cultivares (■) BRS 2501 e (●) BRS 2528.

Em trabalho semelhante, o diâmetro médio de copa aos 510 DAP foi de 2,53 m (Duarte, 2017), ao tempo em que as cultivares BRS C2501 e BRS C2528 sob quatro níveis de disponibilidade total de água no solo (10, 20, 30 e 40%), aos 540 a 660 DAP, apresentaram diâmetro de projeção de copa semelhante e o sistema irrigado foi superior ao não irrigado (Júnior, 2014).

4 – Conclusões

O diâmetro médio de copa do dendezeiro responde de forma decrescente e linear ao fator de disponibilidade de água no solo, F.

A irrigação é essencial para o adequado desenvolvimento do diâmetro médio de copa do dendezeiro nas condições dos Tabuleiros Litorâneos do Piauí, PI.

6 - Bibliografia

ALLEN, R.G.; PEREIRA, L.S.; RAES, D.; SMITH, M. Crop evapotranspiration: guidelines for computing crop water requirements. Rome: FAO, 1998. 300p. (Irrigation and Drainage Paper, 56).

BERNARDO, S.; SOARES, A. A.; MANTOVANI, E. C. Manual de irrigação. 8. ed. Viçosa: UFV, 2008. 625 p.

DUARTE, F.J.E. Determinação do consumo hídrico e desenvolvimento inicial da palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) fertirrigada com vinhaça. Piracicaba, SP, 2017. 128 p. Tese (Doutorado) USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

R DEVELOPMENT CORE TEAM (2016). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org.

SILVA, J.S.O. Produtividade de óleo de palma na cultura do dendê na Amazônia Oriental: influência do clima e do material genético. Viçosa: UFV, 2006. 81 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

JÚNIOR, A.C. Manejo de irrigação para cultivares de palma de óleo (Elaeis guineensis Jacq.) em fase inicial de desenvolvimento no norte de mato grosso. Sinop, Mato Grosso, MT, 2014. 42 p. Dissertações (Mestrado) Universidade Federal do Mato Grosso. Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais. Programa de Pós-Graduação em Agronomia.

Altura de plantas do dendezeiro sob diferentes fatores de disponibilidade de água no solo

Marcos Emanuel da Costa Veloso (Embrapa Meio-Norte, marcos.emanuel@embrapa.br), Lúcio Flavo Lopes Vasconcelos (Embrapa Meio-Norte, lucio.vasconcelos@embrapa.br), Jorge César dos Anjos Antonini (Embrapa Cerrados, jorge.antonini@embrapa.br), Melissa Oda Souza (UESPI, melissa.oda@gmail.com), Ueliton Messias (Embrapa Meio-Norte, ueliton.messias@embrapa.br), Eugênio Celso Emérito Araújo (Embrapa Meio-Norte, eugenio.emerito@embrapa.br), Valdemício Ferreira de Sousa (Embrapa Meio-Norte, valdemicio.sousa@embrapa.br)

Palavras Chave: *Elaeis guineensis* Jacq., fator de depleção, consumo de água no solo, irrigação.

1 - Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineenses* Jacq.) é a planta que mais produz óleo por ano no mundo, variando de quatro a seis t $ha^{-1}.ano^{-1}$. Esta oleaginosa é promissora para a produção de óleo vegetal para produção de biodiesel. A sua demanda hídrica é estimada em cerca de 2.000 mm ano^{-1} de precipitações pluviais, bem distribuídas (Silva, 2006), embora pouco se conheça até o momento, sobre os indicadores do manejo de irrigação desta palmeira.

A capacidade de água disponível para a planta (CAD) é caracterizada pela água disponível no perfil do solo, entre a capacidade de campo (Cc) e o ponto de murcha permanente (Pmp), correspondente à profundidade efetiva do sistema radicular. As plantas diferem entre si quanto à fração máxima da CAD que pode ser utilizada sem que haja prejuízos tanto da quantidade quanto da qualidade da produção. Esta fração é definida como fator de disponibilidade de água (F). Este fator varia de 0,18 (hortaliças) a 0,88 (algodão) e depende da cultura, tipo de solo e da evapotranspiração máxima diária do local (Bernardo et al., 2008).

A altura de plantas é um parâmetro muito importante na definição do arranjo espacial das plantas e que influencia diretamente tanto na densidade de plantio quanto no planejamento para a aquisição de maquinas e equipamentos para a realização do manejo da cultura.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o desenvolvimento da altura de plantas do dendezeiro sob diferentes níveis de disponibilidade de água no solo nos tabuleiros Litorâneos do Piauí, PI.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Campo Experimental da Embrapa Meio-Norte, situado em Parnaíba-PI (03°05,280' S e 41°46,998' W), de 20/06/2012 a 31/12/2015. Utilizou-se o delineamento experimental em blocos casualizados, em esquema de parcelas subdivididas, com quatro repetições, um tratamento (testemunha, sem irrigação (SI)) adicional nas parcelas e unidade experimental com seis plantas úteis. As parcelas foram constituídas pelos fatores de disponibilidade de água no solo (F): 0,20; 0,40; 0,60 e 0,80, de acordo com Bernardo et al. (2008), onde os menores valores de F correspondem aos maiores teores de umidade do solo. As subparcelas foram formadas por dois cultivares de dendezeiro: BRS 2501 e BRS 2528

O plantio foi realizado no espaçamento triangular de 9 x 9 m, com 143 plantas por hectare. Os tratamentos só foram aplicados após 13 meses do estabelecimento das plantas no campo (05/08/2013), período em que os tratamentos irrigados foram submetidos a um único manejo de irrigação.

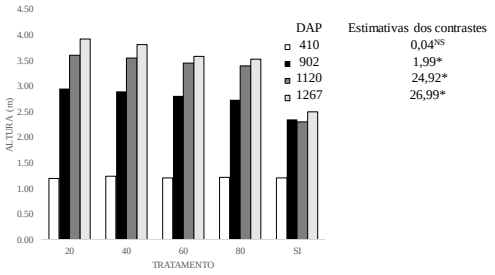
Utilizou-se o sistema de irrigação localizada por microaspersão, com dois emissores por planta e vazão de 53 L h^{-1}. As lâminas de irrigação foram definidas em função do coeficiente de cultura, Kc, 0,80 (do plantio ao início das aplicações dos tratamentos), 0,90 (até 29/12/2014) e 1,0 (até 31/12/2015) e da evapotranspiração de referência, ETo, estimada pelo método de Penman-Monteith (Allen et al., 1998). O fator F determinou a frequência de irrigação e a quantidade de água fornecida à cultura foi determinada pelo somatório das ETc (ETo x Kc) no intervalo entre irrigações de cada tratamento.

As cultivares foram avaliadas a partir de sua altura, as quais foram medidas nas datas: 05/08/2013, após o início das aplicações dos tratamentos (final do período chuvoso), correspondendo a 410 dias após o plantio (DAP); 10/12/2014, 902 DAP (final do período seco); 16/07/2015, 1.120 DAP (final do período chuvoso) e 1.267 DAP (final do período seco).

Os dados coletados foram submetidos à análise de variância, e os fatores de variação foram testados pelo teste F. Os testes de Bartlett e Shapiro-Wilk foram aplicados para avaliar as pressuposições de homocedasticidade de variâncias dos tratamentos e normalidade dos resíduos, respectivamente. Na ausência destes pressupostos, os dados foram transformados pelo Método Potência Ótima de Box-Cox. Foi estabelecido um contraste ortogonal para analisar a diferença entre a testemunha (SI) com os fatores de disponibilidade de água no solo C1 = [(F0,20 + F0,40 + F0,60 +F0,80) vs (-4SI)]. Os efeitos da variável quantitativa foram submetidos ao ajuste de modelos de regressão. A escolha dos modelos seguiu os critérios de significância do modelo e da estimativa do coeficiente de determinação (R^2). As análises foram realizadas pelo Software R de computação estatística (R Development Core Team, 2019).

3 - Resultados e Discussão

De acordo com o contraste testado, os fatores de disponibilidade de água no solo (F) diferiram da testemunha (SI) em três momentos avaliados: 902 DAP ($p < 0,00$), 1.120 DAP ($p < 0,00$) e 1.267 DAP ($p < 0,00$). Aos 410 DAP, os fatores e a testemunha não diferiram estatisticamente ($p = 0,40$).



*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t, conforme o contraste estabelecido.

Figura 1 – Altura (m) e estimativas dos contrastes em quatro épocas de avaliação.

Pela análise de variância, não se observou efeito significativo da interação (P>0,05) entre os fatores e as cultivares, analisando-se apenas os efeitos simples.

As cultivares BRS 2501 e BRS 2528 diferiram estatisticamente entre si pelo teste F a 5% de probabilidade em três momentos (Tabela 1), cuja altura média das plantas apresentou diferença estatística aos 902 DAP, 1.120 DAP e 1.267 DAP, sendo que a cultivar BRS 2528 foi superior à BRS 2501.

Tabela 1 – Valores médios da altura de planta (m) das cultivares, BRS 2501 e BRS 2528, do dendezeiro em quatro épocas de avaliação, em Parnaíba, PI.

Cultivar	Dias após o plantio (DAP)			
	410	902	1120 **	1267 **
BRS 2501	1,21 A	2,78 B	3,40 B	3,66 B
BRS 2528	1,22 A	2,91 A	3,59 A	3,77 A
CV (%)	2,30	2,49	3,10	5,24

*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste F à 5% de probabilidade.
** Dados transformados pelo Método da Potência Ótima de Box-Cox com λ=2

Pelas equações de regressão (Figura 2), observa-se que, com o aumento do fator de disponibilidade de água, ocorreu uma diminuição significativa (P<0,01) na altura da planta (m) aos 902 DAP, 1.120 DAP e 1.267 DAP. As maiores alturas observadas foram de 2,94 m, 3,60 m e 3,92 m aos 902 DAP, 1.120 DAP e 1.127 DAP, respectivamente.

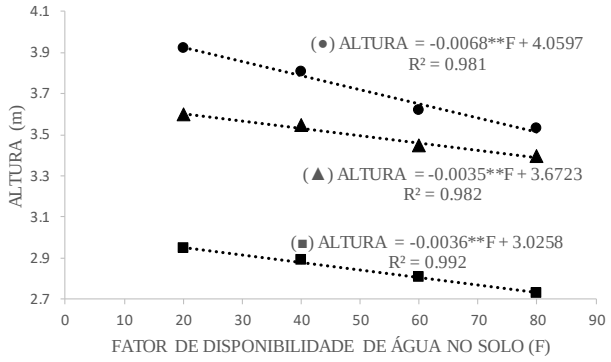


Figura 2 – Valores médios da altura (m) do dendezeiro em função do fator de disponibilidade de água no solo aos (■) 902 dias após plantio; (▲) 1.120 dias após plantio e (●) 1.127 dias após plantio.

Tendo em vista que o crescimento da planta, em altura, geralmente, é lento até os três anos após a formação da plântula (Berthaud et al., 2000; Corley; Tinker, 2003, citados por Borges, et al., 2016) e considerando-se que o dendezeiro é uma palmeira perene que alcança até 15 m de altura e com vida útil de até 25 anos, aproximadamente (Hernández Guzmán, 2014), a tendência do melhoramento genético é disponibilizar híbridos de dendê com altura de plantas menores, cada vez mais.

Em trabalhos de avaliação do crescimento inicial do dendezeiro a os 510 dias após o transplante, constatou-se uma altura média de plantas de 1,9 m (Duarte, 2017), enquanto o desenvolvimento vegetativo de híbridos comerciais de dendê BRS 2528, BRS 3701 e BRS 2301 até os 18 meses de idade a altura média desta palmeira foi de 2,48 m (Marciel et al., 2011), aos 540 dias após o plantio no campo, em áreas de savana em Roraima.

4 – Conclusões

A altura de planta do dendezeiro responde de forma decrescente e linear ao fator de disponibilidade de água no solo, F.

A irrigação é essencial para o adequado desenvolvimento da altura do dendezeiro nas condições dos Tabuleiros Litorâneos do Piauí, PI.

6 - Bibliografia

ALLEN, R.G.; PEREIRA, L.S.; RAES, D.; SMITH, M. Crop evapotranspiration: guidelines for computing crop water requirements. Rome: FAO, 1998. 300p. (Irrigation and Drainage Paper, 56).

BERNARDO, S.; SOARES, A. A.; MANTOVANI, E. C. Manual de irrigação. 8. ed. Viçosa: UFV, 2008. 625 p.

BORGES, A.J.; COLLICCHIO, E.; CAMPOS, G.A. A cultura da palma de óleo (Elaeis guineenses Jacq.) no Brasil e no mundo: aspectos agronômicos e tecnológicos - uma revisão. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 17, n. 27, p. 01-118, jan./jun. 2016.

DUARTE, F.J.E. Determinação do consumo hídrico e desenvolvimento inicial da palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) fertirrigada com vinhaça. Piracicaba, SP, 2017. 128 p. Tese (Doutorado) USP/Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

HERNÁNDEZ GUZMÁN, C.P. Teores referenciais de nutrientes em folhas de dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.) para as condições da Amazônia. Viçosa, MG, 2014. p.58. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, 2014.

R DEVELOPMENT CORE TEAM (2016). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL http://www.R-project.org.

SILVA, J.S.O. Produtividade de óleo de palma na cultura do dendê na Amazônia Oriental: influência do clima e do material genético. Viçosa: UFV, 2006. 81 p. Dissertações (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

Produção de biomassa de *Tetradesmus obliquus* através de cultivo heterotrófico

Anne Caroline Defranceschi Oliveira (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável – NPDEAS, annewcaroline@hotmail.com)*, José Viriato Coelho Vargas (NPDEAS, vargasjvcv@gmail.com) , Maria Luiza Fernandes Rodrigues (UNIOESTE, mlmfernandes@hotmail.com), André Bellin Mariano (NPDEAS, andrebmariano@gmail.com).

Palavras Chave: *Cultivo heterotrófico, microalgas, biomassa.*

1 - Introdução

Microalgas são organismos fotossintéticos microscópicos e com necessidades nutricionais geralmente simples (DERNER *et al.,* 2006). Nos últimos tempos a produção de microalgas ganhou um novo foco, a produção voltada para o desenvolvimento energético. A biomassa microalgal pode conter de 1 a 70% de lipídios, o que despertou o interesse das pesquisas voltadas para a produção de biodiesel (AMARO *et al.*, 2011).

O cultivo heterotrófico tem apresentado relevantes resultados na produção de biomassa microalgal, sendo os rendimentos significativamente superiores ao cultivo autotrófico. A utilização do metabolismo heterotrófico é questionada no sentido de ser necessária a adição de uma fonte de carbono orgânica para o crescimento da microalga, o que pode acarretar custos elevados (AZMA *et al*., 2011; MACÍAS-SÁNCHEZ *et al*., 2015).

As principais fontes de carbono aplicadas a este cultivo são a glucose, o glicerol e o acetato de sódio. A glucose é a fonte de carbono que tem apresentado os melhores resultados para o crescimento heterotrófico, e a produção de biomassa tem apresentado resultados bastante expressivos frente ao cultivo autotrófico, justificando assim a adição de uma fonte orgânica de carbono ao meio de produção da biomassa. (m *et al.*, 2011; AZMA *et al*., 2011).

O objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica de planejamento experimental visando otimizar a obtenção de biomassa de microalgas *Tetradesmus obliquus* através de cultivo heterotrófico.

2 - Material e Métodos

Visando a otimizar a produção de biomassa de *Tetradesmus obliquus* técnica de planejamento experimental foi aplicada. Três variáveis referentes a composição do meio de cultivo foram escolhidas: glucose (fonte de carbono), nitrato de sódio (fonte de nitrogênio) e fosfato de sódio dibásico. As concentrações em que estes compostos foram variados podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis propostos para as variáveis do planejamento experimental

Variável	-1	0	+1
Glucose	30	50	70
Nitrato de sódio	8	12	16
Fosfato de sódio	0,05	0,10	0,15

*Todas as variáveis são dadas em $g.L^{-1}$.

Os cultivos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL, contendo 200 mL de meio Walne (ANDERSEN, 2005) com pH ajustado para 7,4 além dos compostos citados anteriormente. Cada frasco recebeu como inóculo $2x10^8$ células de *Tetradesmus obliquus* obtidas pelo cultivo autotrofico previamente realizado no NPDEAS, sendo os cultivos incubados em Shaker a 30ºC e 180 rpm por 11 dias. O teor final de biomassa em cada cultivo foi observado através de método gravimétrico.

A análise dos resultados obtidos, bem como o delineamento do planejamento experimental foram realizados pelo software Statistica 7.0.

3 - Resultados e Discussão

O planejamento experimental foi aplicado na intensão de se obter o melhor meio de cultivo para a produção de biomassa microalgal em um pequeno número de experimentos. Os resultados obtidos em casa ensaio podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental e resultados obtidos.

Experimento	Glucose	Nitrato de sódio	Fosfato (Na_2HPO_4)	Biomassa ($g.L^{-1}$)
1	-1	-1	0	9,43
2	1	-1	0	22,96
3	-1	1	0	8,63
4	1	1	0	18,87
5	-1	0	-1	10,87
6	1	0	-1	21,50
7	-1	0	1	8,87
8	1	0	1	19,33
9	0	-1	-1	15,07
10	0	1	-1	14,73
11	0	-1	1	20,33
12	0	1	1	18,50
13	0	0	0	18,93
14	0	0	0	20,90
15	0	0	0	19,53

Em todos os tratamentos propostos pode ser observada a secreção de lipases. A estimativa dos efeitos e valores de *p* para cada variável podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Estimativa do efeito das variáveis para a produçao de biomassa de microalgas.

Variável	Efeito	Valor de *p*
Glucose	11,215	0,000104*
Nitrato de sódio	-1,765	0,3736
Fosfato de sódio	1,215	0,5363

*nível de confiança de 95%

Das três variáveis testadas, apenas para a variável glucose foi observada significância estatística a um nível de confiança de $p<0,05$, apresentando efeito de 11,215, ou seja, quando a concentração desta variável foi elevada do nível mínimo para o nível máximo houve um ganho de 11,215 $g.L^{-1}$ de biomassa.

As outras duas variáveis apresentaram significância menor, porém a variável nitrato de sódio apresentou efeito negativo (-1,765 $g.L^{-1}$) o que resultou na determinação de suas concentrações ideais para a melhor produção de biomassa, o que pode ser observado nos gráficos de superfície de resposta na Figura 1.

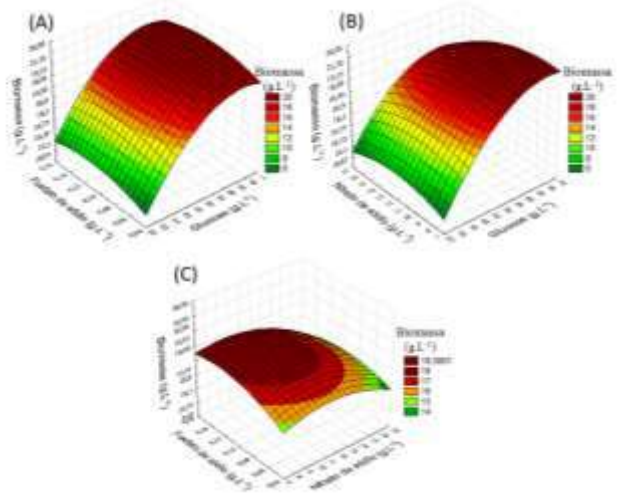


Figura 1. Superfície de resposta do planejamento experimental.

4 – Conclusões

Com os resultados obtidos é possivel concluir que o cultivo heterotrófico representa uma alternativa interessante ao cultivo autotrófico, pois mesmo necessitando da adição de uma fonte orgânica de carbono a produtividade de biomassa é bastante superior neste cultivo, o que pode compensar o custo desta matéria prima.

O planejamento experimental é uma ferramenta de extrema valia para otimização de processos onde muitas variáveis têm de ser analisadas em conjunto. Neste experimento apenas a variável nitrato de sódio foi delimitada quanto a sua concentração ideial para fornecer a melhor produçao de biomassa. Novos experimentos devem ser realizados para obtenção das concentrações ideiais de glucose e de fosfato de sódio, bem como de outros parâmetros de cultivo, possibilitando assim uma produção ainda mais expressiva de biomassa microalgal.

5 – Agradecimentos

CNPq e Capes.

6 - Bibliografia

AMARO, H.M., GUEDES, A.C.; MALCATA, F.X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. **Applied Energy,** v. 88, p. 3402–3410, 2011.

ANDERSEN, R.A. **Algal culturing techniques.** 1. ed. California: Elsevier, 2005.

AZMA, M.; MOHAMED, M.S.; MOHAMAD, R.; RAHIM, R.A.; ARIFF, A.B. Improvement of medium composition for heterotrophic ultivation of green microalgae, Tetraselmis suecica, using response surface. **Biochemical Engineering Journal,** v. 53, p. 187-195, 2011.

DERNER, R.B.; OHSE, S.; VILLELA, M.; CARVALHO, S.M.; FETTS, R. Microalgas: produtos e aplicações. **Ciência Rural,** v. 36, p. 1959 - 1957, 2006.

MACÍAS-SÁNCHEZ, M.D.; ROBLES-MEDINA, A.; HITA-PEÑA, E.; JIMÉNEZ-CALLEJÓN, M.J.; ESTÉBAN-CERDÁN, L.; GONZÁLEZ-MORENO, P.A.; MOLINA-GRIMA, E. Biodiesel production from wet microalgal biomass by direct transesterification. **Fuel**, v. 150, p. 14-20, 2015.

Obtenção de extratos lipídicos da microalga *Muriella decolor* em diferentes solventes e a conversão desses em ésteres metílicos de ácidos graxos

Nyelson da Silva Nonato (CEPESQ/UFPR, nyelsonnonato@gmail.com), Vinicius Kothe (CEPESQ/UFPR, kothe.vinicius@gmail.com), Débora Meridiane Kochepka (CEPESQ/UFPR, deborakochepka@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (CEPESQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br)

Palavras Chave: *Muriella decolor*, extração lipídica, ésteres metílicos

1 - Introdução

A busca por matrizes competitivas, que forneçam matéria-prima de qualidade para a produção industrial de biodiesel é um dos grandes desafios para a expansão desse mercado. Atualmente, a soja lidera o ranking de matérias-primas no mercado nacional não por apresentar elevada produtividade de lipídeos, mais sim por estar presente em larga escala em quase todo o país. No entanto, essa prática tem sido muito criticada por ambientalistas não apenas pelo impacto ambiental da expansão da fronteira agrícola, mas também pela competição que apresenta com a indústria alimentícia.

As microalgas vêm ganhando espaço no desenvolvimento de processos de bioenergia porque apresentam cultivos rápidos, com alto adensamento celular e produção de diversos metabolitos de interesse, podendo ser cultivada em pequenos espaços utilizando-se de águas residuárias, não competindo com a agricultura para fins alimentícios (CHISTI, 2007).

Pertencente a classe Trebouxiophyceae, as microalgas do gênero Muriella é representado por 4 espécies: *M. australis*, *M. magna*, *M. terrestres* e *M. decolor*. Sua distribuição é bem diversa no globo, tendo sido catalogada no desde regiões polares a regiões mais tropicais. A microalga escolhida para esse estudo foi *Muriella decolor* por apresentar boa produtividade de biomassa (3,02±0,06 g L^{-1}) e um perfil graxo interessante para aplicação em biodiesel (DEL RÍO *et al*., 2015). Assim, o objetivo desse trabalho foi o de produzir, extrair e converter a fração lipídica de *M. decolor* em ésteres metílicos com propriedades adequadas para uso combustível.

2 - Material e Métodos

A biomassa da microalga *M. decolor* foi cultivada em BBM modificado contendo 30% do meio original. Tendo o cultivo atingido a fase exponencial, a biomassa foi centrifugada e desidratada por 24 h em estufa com circulação de ar (TECNAL, TE-394/1) a 35 °C.

O material lipídico foi extraído por diferentes metodologias. Nas extrações realizadas em Soxhlet, etanol, hexano e misturas volumétricas de clorofórmio:metanol (2:1, v/v) e hexano:etanol (2:1, v/v) foram testados empregando 5 g de biomassa e 200 mL de solvente por 12 h ou 40 ciclos de sifonação. Paralelamente, os lipídeos também foram extraídos a partir do método de Bligh and Dyer (1959), que emprega o contato direto com clorofórmio:metanol (2:1, v/v) por 20 min à temperatura ambiente, na presença de irradiação ultrassônica (40 kHz). Ao todo foram realizadas três repetições de cada extração e os rendimentos brutos de extrato lipídico (RB_{EL}) foram determinados gravimetricamente em relação à massa de microalga (base seca) após filtração e remoção do solvente por evaporação. Após as respectivas extrações, os materiais extraídos assim como a biomassa *in natura* (200 mg) foram submetidos ao processo de saponificação, neutralização e esterificação (SNE) desenvolvido por Menezes *et al*. (2013). Os rendimentos brutos em ésteres metílicos (RB_{EM}) da SNE (ou massa extraída na fração heptânica do processo) também foram determinados gravimetricamente em relação à massa de microalga (base seca) após filtração e remoção do solvente por evaporação. Os ésteres metílicos assim produzidos foram então analisados por cromatografia a gás com detecção de massas (GC-MS) e a quantificação foi realizada por normalização de área. Essas análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em relação à média com o seu respectivo desvio padrão. Finalmente, visando traçar possíveis aplicações para as biomassas delipidadas, análises também foram realizadas para determinar os seus teores de proteínas hidrossolúveis (Lowry *et al*. (1951), carboidratos totais (Dubois *et al*., 1956) e lipídeos totais (Mishra *et al*., 2014).

3 - Resultados e Discussão

A partir da heterogeneidade das frações obtidas do procedimento proposto por Menezes *et al*. (2013), a partição com heptano foi realizada quatro vezes consecutivas para garantir a extração exaustiva dos ésteres, aumentando assim a representatividade dos resultados experimentais. Tomando como referência o extrato etanólico (Tabela 1), houve uma redução gradual de RB_{EM} em extrações consecutivas com heptano, sendo que 77% do total foram recuperados na primeira, 18% na segunda e 5% na terceira fração. A quarta fração ainda apresentava coloração amarela, provavelmente devida à presença de luteína. O gênero *Muriella* é conhecido por apresentar altos níveis deste pigmento carotenoide, da ordem de 0,5 a 2,6 g/kg de biomassa (LIN et al., 2015).

Em geral, solventes apolares como o hexano extraem lipídeos neutros e outros componentes de baixa polaridade como pigmentos carotenoides, ao passo que solventes polares como o etanol fornecem maiores rendimentos mássicos de extração por solubilizarem uma ampla faixa de compostos lipídicos polares, como fosfolipídeos e glicolipídeos dentre outros. Nesse estudo, o etanol proporcionou o maior RB_{EL} dentre as extrações em Soxhlet, enquanto o hexano gerou o menor rendimento dentre todos os solventes testados (Tabela 1).

Dentre as frações heptânicas capturadas no ensaio de SNE (Tabela 1), o maior RB_{EM} foi obtido a partir da extração com hexano:etanol (2:1, v/v), seguida do uso de etanol como solvente de extração, enquanto o hexano se manteve novamente como o solvente de menor rendimento. Todas as frações heptânicas obtidas foram então analisadas por GC-MS e houve pouca diferença entre os seus respectivos perfis de ácidos graxos. Os principais constituintes lipídicos da microalga *M. decolor* foram os ácidos oleico (C18:1, 41,7%), palmítico (C16:0, 29,3%) e linoleico (C18:2, 11,8%), além de menores teores do ácido 4,7,10,13-hexadecatetraenoato (C16:4). Assim,

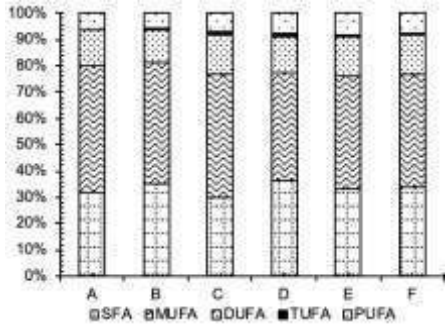
estas frações de *M. decolor* se mostraram majoritariamente compostos por ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs), que foram detectados em maior concentração nos extratos etanólico (46,30%) e hexânico (46,51%), seguidos por ácidos graxos saturados (SFAs), que corresponderam de 30 a 36% dos ésteres presentes em cada um dos extratos (Figura 1).

Tabela 1. Rendimentos brutos do extrato lipídico (RB_{EL}) e de esterificação metílica (RB_{EM}) dos extratos lipídicos de *M. decolor*, usando diferentes métodos e solventes de extração.

Método	Solvente	Rendimento (g/100 g)		C_{EM}
		RB_{EL}	RB_{EM}	(%)
in situ	—	—	12,40 ± 0,13	—
Soxhlet	EtOH	28,58 ± 0,86	13,61 ± 0,76	47,62
	Hexano	12,71 ± 0,22	10,45 ± 0,17	82,21
	Hexano:EtOH	19,38 ± 0,78	13,82 ± 0,48	71,31
	$CHCl_3$:MeOH	25,37 ± 0,31	12,08 ± 0,37	47,61
B&D	$CHCl_3$:MeOH	18,10 ± 0,16	12,14 ± 0,10	67,07

Legenda: B&D, Bligh & Dyer (1959); C_{EM}, conversão em ésteres metílicos.

Figura 1. Ácidos graxos presentes na biomassa de microalga e nos extratos dela obtidos a partir de extrações convencionais.

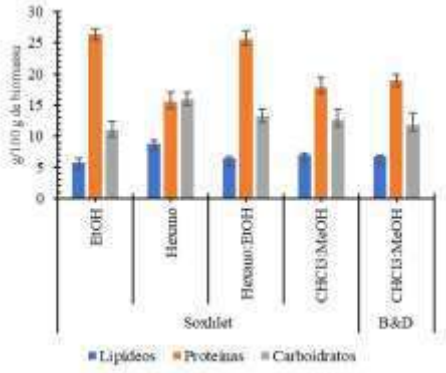


Legenda: A) *in natura*; B) etanol; C) hexano; D) clorofórmio:metanol (2:1); E) hexano:etanol (2:1); F) método de extração baseado em Bligh; Dyer (1959).

A Tabela 1 traz ainda o cálculo do percentual de conversão do material graxo em ésteres brutos não purificados, que corresponde ao percentual de recuperação mássica na fração heptânica. Embora os extratos tenham resultado em valores similares de RB_{EM}, todos próximos ao valor encontrado para a reação *in situ*, os percentuais destes em relação a RB_{EL} variaram significativamente. Nesse sentido, o maior percentual de conversão do extrato hexânico (em 82%), seguido pela mistura de hexano:etanol (2:1, v/v) (em 71%), significa que esses solventes foram mais seletivos para a extração de compostos saponificáveis. No entanto, vale ressaltar que a caracterização desses extratos ainda precisa ser feita para comprovar essa hipótese que, embora relativamente óbvia, revela o potencial dessa microalga para uso na produção de biodiesel.

A Figura 2 demonstra que a biomassa desengordurada ainda apresentou teores relativamente altos de material lipídico em sua composição. Isso se explica pela diversidade de lipídeos que compõem a biomassa de microalgas, cuja compartimentalização e acessibilidade química no citoplasma e/ou membrana celular pode ter impedido a sua extração integral. Os menores teores de lipídeos totais foram observados para a biomassa extraída com etanol (5,72 g/100 g), que também apresentou o maior teor proteico (26,42 g/100 g). Já o maior teor de carboidratos foi observado na biomassa delipidada com hexano (16,01 g/100 g), enquanto o material extraído com etanol apresentou o menor valor (10,97 g/100 g). Carboidratos são normalmente encontrados nas células como componentes de membrana (celulose) ou como substâncias de reserva (amido) e esses podem representar uma oportunidade interessante para a produção de açúcares fermentescíveis via hidrólise ácida ou enzimática. Já os altos teores proteicos e de lipídeos residuais, juntamente ao teor de carboidratos, credita esses resíduos a possíveis aplicações como componente de ração animal.

Figura 2. Composição centesimal da biomassa desengordurada de *M. decolor*.



4 – Conclusões

A microalga *M. decolor* apresentou teor lipídico e perfil de ácidos graxos bastante interessantes para aplicação em biocombustíveis (biodiesel). O melhor solvente de extração em Soxhlet foi o etanol, mas a fração hexânica apresentou maior potencial para a produção de ésteres etílicos. No entanto, os ésteres etílicos obtidos não foram purificados e por isso continham níveis ainda não determinados de contaminantes como pigmentos carotenoides, cuja presença poderá inclusive melhorar a sua estabilidade oxidativa. Já os materiais extraídos apresentaram alto teor de proteínas e de carboidratos, além de lipídeos residuais que poderiam ser utilizados para valorizar a cadeia de produção e propiciar o desenvolvimento de projetos de biorrefinaria.

5 – Agradecimentos

UFPR, CNPq, FINEP e CAPES.

6 - Bibliografia

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A. Rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911–917, 1959.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 294–306, 2007.

DEL RÍO, E. *et al*. Continuous culture methodology for the screening of microalgae for oil. **Journal of Biotechnology**, v. 195, p. 103–107, 2015.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350–356, 1956.

LOWRY, O. H. et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v. 193, p. 265-275, 1951.

MENEZES, R. S. *et al*. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, p. 10–15, 2013.

MISHRA, S. K. *et al*. Rapid quantification of microalgal lipids in aqueous medium by a simple colorimetric method. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 330–333, 2014.

Rendimento de extração da microalga *Choricystis minor* var. *minor* utilizando gases pressurizados com e sem adição de cossolventes (etanol e hexano)

Aline Andreza da Cruz Lima (Universidade Federal do Paraná, aline.andreza@ufpr.br), Estephanie Laura Nottar Escobar (UFPR, estephanie@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (Universidade Federal do Paraná, corazza@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (Universidade Federal do Paraná, luiz.ramos@ufpr.br).

Palavras Chave: *Choricystis minor* var. *minor, extração lipídica, gases pressurizados.*

1 - Introdução

A produção de biodiesel no Brasil tem aumentado significativamente nos últimos anos, conforme demonstrado nos relatórios anuais divulgados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), chegando a mais de 5 milhões de m^3 no final de 2018. A soja ainda é a principal fonte de trialcilgliceróis para síntese de biodiesel (ANP, 2019). Entretanto, existem alguns fatos a serem considerados em relação ao uso extensivo dessa espécie, entre eles o comprometimento de grande extensão de terras aráveis, além de custos vinculados ao consumo de água e de fertilizantes para o cultivo e de sua baixa produtividade em óleo. Estes fatores tornam essa espécie não tão vantajosa para atender um eventual aumento de demanda da indústria de bicombustíveis. Neste contexto, as microalgas têm-se apresentado como uma matéria-prima promissora para aplicação em biodiesel devido à necessidade de menores áreas de cultivo, alta produtividade em óleo, possibilidade de cultivo em águas de elevada salinidade e aplicação para remediação de águas residuais (Suarez et al., 2009).

Para tornar viável o processo de produção de biodiesel a partir de microalga deve-se primeiramente desenvolver processos de extração eficientes de seu material lipídico. No entanto, a composição da fração lipídica das microalgas é muito variada, apresentando tanto lipídeos neutros (ex. ácidos graxos e triacilgliceróis) como lipídeos polares (fosfolipídeos e glicolipídeos). Assim, a escolha adequada dos solventes pode acarretar o aumento do rendimento e da seletividade na extração, em favor do uso de solventes mais baratos e menos tóxicos (Halim et al., 2012).

A utilização de CO_2 supercrítico (sc-CO_2) tem apresentado grande potencial para extração de lipídeos de diferentes matérias-primas, devido às características intermediárias entre líquido e gás que esse fluído adquire ao ser submetido a suas temperatura e pressão críticas (Halim et al., 2012). Alguns estudos ainda sugerem a utilização de solventes orgânicos associados ao sc-CO_2 para serem alcançados maiores rendimentos de extração (Baumgardt et al., 2016). O uso do propano pressurizado também é indicado para extração de material lipídico de microalgas (Baumgardt et al., 2016), principalmente por representar um modelo para gases de baixo custo como o gás liquefeito do petróleo (GLP). Ambos os gases citados ainda podem ser recuperados ao final do processo e reutilizados em outros processos extrativos.

2 - Material e Métodos

As extrações em aparato Soxhlet foram realizadas em triplicata com os solventes etanol e hexano (Neon, 99,5%). Inicialmente foram transferidos 200 mL de solvente para um balão, previamente limpo e pesado. Em seguida, pesou-se em um cartucho de papel 5 g de microalga (base seca) e esse foi alocado no extrator. Posteriormente, o balão foi conectado ao extrator e ao condensador. Então, o sistema foi mantido em manta de aquecimento por um período de 12 h. Transcorrido esse período, o solvente foi evaporado e seco em estufa a 60ºC até massa constante. O rendimento percentual de extração foi calculado com a Equação 1,

$$R\ (\%) = [M_{ext}\ (g) / M_a\ (g)]\ x100$$

onde M_{ext} é a massa do extrato e M_a é a massa de amostra.

As extrações com CO_2 supercrítico e propano pressurizado foram realizadas em um extrator composto por um vaso de aço encamisado, com volume de 72 mL, conectado a um banho ultratermostático e a uma bomba de alta pressão (Teledyne Isco 500D) que foi responsável pela injeção de gás pressurizado no vaso extrator. Nas extrações sem adição de cossolvente 22 g de biomassa foram pesados em um béquer e transferidos para o vaso extrator, enquanto que, para as extrações com cossolvente, 22 g de etanol ou hexano foram adicionados à mesma massa de microalga. Posteriormente, a mistura foi homogeneizada e transferida para o vaso extrator.

Após o vaso ter sido fechado, os gases pressurizados foram injetados na pressão de 200 bar para sc-CO_2 e 75 bar para o propano subcrítico. A amostra foi mantida confinada nestas condições por 90 min a 60ºC. Após esse período deu-se início à extração coletando-se, em frascos previamente pesados, alíquotas de extrato a cada 10 min, no caso das extrações sem cossolvente, e a cada 2 min nas extrações com cossolvente. Em todas as extrações, o fluxo de solvente foi mantido em 2 mL min^{-1}. O rendimento da extração foi determinado gravimetricamente conforme a Equação 1. Para as extrações com cossolvente, a massa de extrato foi determinada após a retirada do solvente em estufa a 60ºC até massa constante. Posteriormente, a metodologia de saponificação seguida de esterificação descrita por Menezes et al. (2013) foi aplicada em duplicata a todos os extratos obtidos para avaliar o potencial de sua conversão em ésteres metílicos.

3 - Resultados e Discussão

O uso do Soxhlet permitiu avaliar a eficiência dos solventes etanol e hexano. O etanol se mostrou mais eficiente quanto ao rendimento de extração, que foi de

30,5±1,9%, enquanto o hexano resultou em apenas 10,6±0,7% de extrato. Entretanto, ao se avaliar o teor de ésteres nos extratos, o hexano apresentou valores bem superiores ao uso de etanol (84,1 g/100 g e 33,5 g/100 g, respectivamente. O mesmo foi observado por Baumgardt *et al.*, 2016) e essa diferença se deve às polaridades distintas dos dois solventes. O etanol, por ser um solvente mais polar, extrai um gama maior dos compostos contidos nas microalgas, sendo menos seletivo que o hexano para lipídeos neutros. Com base nesses dados, a eficiência desses dois solventes foi avaliada como cossolvente em processos de extração com gases pressurizados.

A Tabela 1 evidencia que, ao se comparar propano e sc-CO_2, o propano se mostrou bem mais eficiente, apresentando um rendimento maior apesar do uso de menor pressão se comparado ao sc-CO_2.

Tabela 1. Rendimento das extrações com solventes pressurizados.

Solvente	Cossolvente	Rendimento (%)
sc-CO_2	Nenhum	4,45 ± 0,20
	Etanol	18,17 ± 0,68
	Hexano	7,01 ± 0,06
Propano	Nenhum	8,90 ± 0,11
	Etanol	21,07 ± 0,2
	Hexano	8,75 ± 0,06

O uso do etanol como cossolvente provocou um aumento no rendimento nas extrações com sc-CO_2 e propano pressurizado. Uma vez mais, isso se deve à polaridade do etanol, que permitiu a extração de compostos mais polares. Além disso, o etanol facilitou a penetração dos gases pressurizados na matriz fazendo com que a fase solvente tivesse maior acesso às camadas mais profundas das partículas que compunham o leito de extração.

O hexano, ao ser utilizado como cossolvente em conjunto com o sc-CO_2, apresentou um aumento no rendimento de 4,45% para 7,01%; todavia, ao ser utilizado com propano nenhuma alteração de rendimento foi observada. Nas condições experimentais desse ensaio, o propano está no estado líquido e por não apresentar diferença de polaridade com o hexano, não se nota nenhuma alteração no rendimento de extração.

Tabela 2. Teor de ésteres nos extratos obtidos.

Solvente	Cossolvente	Teor de ésteres (g/100 g)	
		nos extratos	na biomassa
sc-CO_2	Nenhum	98,6 ± 7,9	4,4
	Etanol	45,9 ± 5,8	8,6
	Hexano	93,6 ± 10,7	6,6
Propano	Nenhum	82,8 ± 9,2	7,5
	Etanol	49,1 ± 7,1	10,4
	Hexano	75,9 ± 2,2	6,5

Quando se compara a capacidade de conversão destes extratos em ésteres metílicos (Tabela 2), verifica-se que os extratos utilizando hexano apresentaram um rendimento maior em ésteres (93,6 e 75,9 g/100 g de extrato) se comparados aos extratos obtidos com etanol. A Tabela 2 também demostra que ao se avaliar o rendimento em ésteres em relação à biomassa de origem, as extrações com etanol foram mais eficientes apesar de serem menos seletivas.

A Figura 1 reitera o fato de que o uso de etanol como cossolvente foi capaz de extrair mais pigmentos que a extração realizada na presença de hexano. Portanto, esses pigmentos também estão presentes nos extratos obtidos.

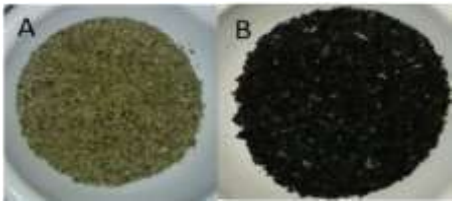


Figura 1. Resíduo das extrações com (A) sc-CO_2 e etanol. e com (B) sc-CO_2 e hexano.

O perfil de ácidos graxos da microalga seca em estufa é apresentado na Figura 2. Os componentes majoritários identificados nos extratos foram os ácidos palmítico (C16:0), linoleico (C18:2 Z9 Z12) e oleico (C18:1 Z9). Além desses, também foi constatada a presença dos ácidos mirístico (C14:0) e lignocérico (C24:0) como os ácidos minoritários.

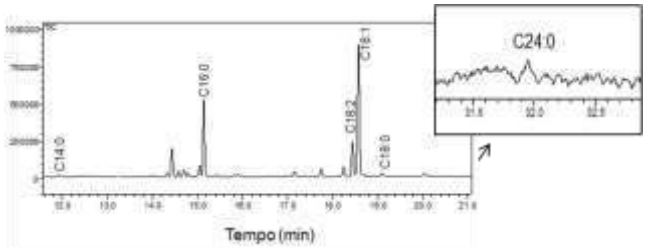


Figura 1. Perfil de ácidos graxos da microalga *C. minor* var. *minor*, . analisado por cromatografia a gás na forma de ésteres metílicos.

4 – Conclusões

O uso do etanol como solvente se mostrou mais eficiente tanto na extração em Soxhlet como nas extrações com gases pressurizados. Porém, esses extratos apresentam uma quantidade maior de compostos que não são passíveis de conversão em ésteres metílicos. Considerando a baixa toxicidade do etanol e o rendimento em ésteres em relação à massa de biomassa utilizada, o etanol é o solvente mais indicado para extrações com fluido pressurizado. No entanto, os ésteres metílicos a serem obtidos por esterificação/transesterificação apresentarão contaminantes que deverão ser removidos do produto final. Maiores detalhes sobre essa pesquisa podem ser encontrados em DA CRUZ LIMA et al. (2018).

5 – Agradecimentos

UFPR/DEQ, FINEP e CNPq.

6 - Bibliografia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico, 2019.

SUAREZ, P.A.Z., SANTOS, A.L.F; RODRIGUES, J.P; ALVES, M.B. *Química Nova*, **2009**, 3, 768-775.

HALIM, R; DANQUAH, M.K; WEBLEY, P.A *Biotechnology Advances*, **2012**, 30, 709-732.

BAUMGARDT, F.L.J; ZANDONÁ FILHO, A.; BRANDALIZE, M.V; COSTA, D.C; ANTONIOSI FILHO, N.R; ABREU, P.C.O.V; CORAZZA, M.L; RAMOS, L.P. *The Journal of Supercritical Fluids*, **2016**, 108, 89-95.

DA CRUZ LIMA, A.A., SZCZERBOWSKI, D., ZANDONÁ FILHO, A., DERNER, R.B., CORAZZA, M.L., RAMOS, L.P. *Algal Research*, **2018**, 33, 28-35.

Acutodesmus obliquus como matéria-prima oleaginosa para produção de biodiesel

Claudiney Soares Cordeiro (DQ/UFPR, claudiney@quimica.ufpr.br), Alexis Miguel Escorsim (DQ/UFPR, alexis.ame@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (DQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (EQ/UFPR, corazza@ufpr.br)

Palavras Chave: *Acutodesmus obliquus*, extração com etanol, lipídeos.

1 - Introdução

Em princípio, todas as matérias-primas que contenham ácidos graxos podem ser utilizadas para produção de biodiesel, animal ou vegetal. No entanto, alguns aspectos devem ser considerados, dentre eles a viabilidade técnica, econômica e ambiental para a produção (pecuária ou agrícola), para a extração da fração lipídica, e a sua conversão em ésteres com boas propriedades combustíveis (RAMOS et al, 2017).

Atualmente, os óleos vegetais são as matérias-primas mais utilizadas para a produção do biodiesel, variando de região para região. Por exemplo, a colza prevalece na Europa e a soja nos Estados Unidos e no Brasil (NAYLOR e HIGGINS, 2017). Apesar do biodiesel apresentar a vantagem de ser obtido de fontes renováveis e de substituir parcial ou totalmente o diesel de petróleo, este apresenta a desvantagem de proporcionar competição direta ou indireta entre a produção de alimentos e a de combustíveis ("*fuel vs. food*") (SILVA e FREITAS, 2008).

Evitando a concorrência entre a produção de energia e de alimentos, as microalgas surgem como uma opção para produção deste biocombustível. Estes organismos apresentam várias vantagens sobre as oleaginosas tais como: crescimento rápido, elevado conteúdo em lipídeos, alta taxa de produção de biomassa e maior taxa de maturidade, além de exigirem menores áreas de cultivo (PRAGYA et al, 2013).

Nesse trabalho, a extração de lipídeos da microalga *Acutodesmus obliquus* e a caracterização desta matéria-prima para produção de biodiesel foram investigadas.

2 - Material e Métodos

O cultivo da biomassa da microalga *A. obliquus* foi realizado no Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentavel (NPDEAS/UFPR/Brasil) em um fotobiorreator compacto (12,0 m^3) por rota fotoautotrófica utilizando água e 2,5% (v/v) de efluente biodigerido de águas residuais suínas como meio de cultura. A fonte de CO_2 (0,04% v/v) foi fornecida por ar comprimido injetado diretamente no sistema. Apos 15 dias de inoculação o meio de cultura foi colhido e a biomassa de microalgas foi separada por floculação utilizando um produto à base de tanino (Tanfloc SG 200 mg L^{-1}, 7.5 pH), seguida por centrifugação a 3000 rpm. A biomassa foi seca a uma temperatura de 60 °C até 5-8% de umidade.

As extrações foram realizadas via Soxhlet por 12 h utilizando etanol como solvente. Para a caracterização do óleo obtido da microalga foram determinados: o teor de umidade e voláteis (IAL, 2004), o teor de cinzas (AOCS Ca 11-55), o índice de acidez por titulação potenciométrica (AOCS Ca 5a-40 adaptada), o índice de saponificação (AOCS Cd 3-25), a massa molar média (AOCS Cd 3a-94), o índice de iodo (AOCS Cd 1-25) e os teores de proteínas (método de Kjeldahl), clorofila total (AOCS Cc13c-50), fósforo (AOCS Ca 12-55). A massa específica foi obtida em um balão volumétrico calibrado de 1 mL e balança analítica Radwag® modelo AS220C2, com capacidade máxima de 220 g e mínima de 10 mg. A temperatura das amostras foi mantida em 40 ºC com auxílio de uma estufa. A viscosidade aparente foi determinada a 40 °C em um Reômetro Digital Brookfield DV-III, com torque oscilando entre 20 a 80 %, tempo de leitura de 2 min e *spindle* 18. O resultado desta análise (viscosidade dinâmica) foi expresso em centiPoise (cP) e a para determinação da viscosidade cinemática foi utilizada a seguinte equação:

$$cP = cS * d$$

sendo cP a viscosidade dinâmica (centiPoise), cS a viscosidade cinemática (centiStokes) e d a massa específica (g mL^{-1}).

As análises dos ésters foram realizadas em Cromatógrafo Shimadzu® GC 7AG com detector de ionização de chama, utilizando para coluna capilar Agilent® J&W DB-23. A identificação de cada composto foi realizada por comparação com os tempos de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos na faixa de C_4 a C_{24} (Supelco™ 37 Component FAME Mix). A quantificação de cada um dos componentes foi realizada pela adição de um padrão de interno de nonadodecanoato de metila (C19:0) (Sigma-Aldrich®).

A quantificação de mono-, di-, tri-acilglicerídeos foi realizada por ressonância magnética nuclear de ^{13}C em um espectrometro Bruker AVANCE 200 operando a 4,7 Tesla (200,13 Hz), conforme metodologias descritas por Gungstone (1991) e Cabral et al. (2014).

3 - Resultados e Discussão

Após a extração dos lipídeos da biomassa de microalgas por Soxhlet utilizando etanol 99% como solvente, o extrato obtido foi submetido às análises de teor de umidade e voláteis, cinzas, índice de acidez, índice de saponificação, massa molar média, índice de iodo, proteínas, clorofila total, fósforo, massa específica, viscosidade e composição lipídica. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

A clorofila, que é um parâmetro de avaliação da qualidade de óleos, confere uma coloração escura indesejável ao produto e, além disso, sua presença reduz a estabilidade oxidativa dos óleos e seus derivados por ser uma molécula pró-oxidante.

O fósforo é proveniente dos fosfolipídios, que são os principais componentes das membranas celulares. A presença de fosforo no combustível leva a um aumento da quantidade de materiais particulados que influenciarão na

operação de conversores catalíticos automotivos.

A presença de proteínas no óleo está associada à interação desta com fosfolipídeos presente na constituição das membranas celulares. A elevada presença desta no óleo extraído é atribuída a polaridade do solvente etanol.

Tabela 1. Propriedade físico-químicas do óleo de microalgas obtidos por extração etanólica em Soxhlet.

Propriedade	Unidade	Quantidade
Índice de acidez	g ác. oleico 100 g^{-1}	74,4±0,4
TAG	% (m/m)	11,3±0, 8
DAG	% (m/m)	2,7±0,0
MAG	% (m/m)	0,4±0,0
Índice de saponificação	mg KOH g^{-1}	165,7±1,9
Massa molar média	g mol^{-1}	271,8±2,0
Índide de iodo	g I_2 100 g^{-1}	156,4±0,8
Massa específica	(40 ºC) g mL^{-1}	0,95±0,01
Viscosidade cinemática	(40 °C) mm^2 s^{-1}	33,3±0,1
Umidade/voláteis	% (m/m)	4,3±0,1
Cinzas	% (m/m)	0,9±0,0
Clorofila total	µg mL^{-1}	10,4±1,6
Fósforo	% (m/m)	0,9±0,0
Proteína	% (m/m)	22,9±0,8

A viscosidade cinemática e massa específica foram determinadas a partir do extrato bruto, sem qualquer purificação, e os valores encontrados encontram-se dentro de uma faixa aceitável que varia de 29 a 46 mm^2 s^{-1} para a viscosidade e de 0,91 a 0,96 g mL^{-1} para a massa específica.

O extrato apresentou um teor de água elevado que pode acarretar a hidrólise dos lipídeos, além de um alto teor de cinzas que revela a concentração de contaminantes inorgânicos na biomassa que, quando calcinada, converte as impurezas metálicas em seus óxidos correspondentes.

O índice de iodo é um parâmetro que está relacionado com a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na fração lipídica. Esse parâmetro é de grande importância para estabilidade oxidativa dos lipídeos, mas, como observado, o valor encontrado é pouco superior ao óleo de soja (120 g I_2 100 g^{-1}).

O índice de acidez está associado ao teor de AGLs constituintes de óleos ou gorduras. A presença de AGL em altas concentrações está associada ao metabolismo de células fotossintéticas, envolvendo as enzimas piruvato desidrogenase (PDH) e acetil-CoA sintetase (ACS) para a produção de componentes essenciais das membranas celulares. O AGL é um desses produtos, mas sua presença também é uma indicação de que os lipídios foram submetidos a uma hidrólise parcial durante a colheita, armazenamento e processamento subsequente.

O perfil de ácidos graxos dos lipídeos de *A. obliquus* é formado majoritariamente pelos seguintes componentes: ácido palmítico (20,17±0,06%), ácido palmitoleico (3,24±0,04%), ácido esteárico (7,02±0,04%), ácido elaídico (3,65±0,03%), ácido oleico (18,30±0,03%), ácido γ-linolênico (10,00±0,02%), ácido linolenico (16,67±0,02%), e ácido cis-11-eicosenoico (2,84±0,01%), perfazendo 81,89% do total lipídico. Também foi observada a presença, em todas as extrações, de cerca de 7,13% de ácidos graxos de cadeias impares e a presença de ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs) na proporção de 31,15% do total de ácidos graxos presentes, o que é bastante comum em diversas espécies de microalgas.

A análise cromatográfica permitiu demonstrar que dos lipídeos extraídos com etanol da biomassa de *A. obliquus* contêm 38,08% de ácidos graxos saturados, 30,76% de ácidos graxos monoinsaturados e 31,15% de PUFAs. O elevado conteúdo de ácidos graxos saturados dá ao óleo de microalgas um caráter pastoso, enquanto que a presença de PUFAs compromete a sua estabilidade oxidativa para uso em processos de produção de biodiesel**.**

4 – Conclusões

Conforme os dados apresentados neste trabalho, o etanol permitiu uma boa recuperação dos lipídios da microalga. Como esse é um solvente renovável e de baixa toxicidade, tal procedimento de extração atende parcialmente aos princípios da química verde. Por outro lado, os lipídeos obtidos da *A. obliquus* se apresentam como candidatos para a produção de biocombustíveis. No entanto, suas propriedades não se enquadram para a produção de biodiesel por rotas de esterificação e transesterificação, sendo necessária uma etapa de hidrogenação catalítica parcial e seletiva para aumentar a sua estabilidade oxidativa.

5 – Agradecimentos

CNPq, FINEP, CAPES, CEPESQ/UFPR e LACTA/UFPR.

6 - Bibliografia

RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; CESAR-OLIVEIRA, M.A.F; MUNIZ-WYPYCH, A.S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C.S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustível. *Rev Virt Quimica* **2017**, 9, 317-369.

NAYLOR, R. L.; HIGGINS, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. *Ren Sust Energy Reviews* **2017**, 77, 695-705.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: the charge and the bond of the fuel producing. *Ciência Rural*, **2008,** *3*,843-851.

PRAGYA, N.; PANDEY, K. K.; SAHOO, P. K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 24, 159-171.

GUSNTONE, F. D. ^{13}C-NMR studies of mono-, di-and tri-acylglycerols leading to qualitative and semiquantitative information about mixtures of these glycerol esters. *Chem. Phys. Lipids*. 1991, *58*, 219-224.

CABRAL, P.S.M.; FILHO, A. Z.; VOLL, F.A.; CORAZZA, M. L. Kinetis of enzimatic hidrolysis of olive oil in batch and fed-batch system. *Appl Biochem Biotechnol*, **2014**, *173*,1336-1348.

Cinética de secagem de sementes de canola

Lílian Moreira Costa (IF Goiano – Campus Rio Verde, lmctpg@yahoo.com.br), Osvaldo Resende (IF Goiano – Campus Rio Verde, osvresende@yahoo.com.br), Daniel Emanuel Cabral de Oliveira (IF Goiano – Campus Iporá, daniel.oliveira@ifgoiano.edu.br), José Mauro Guimarães Carvalho (IF Goiano – Campus Iporá, jose10mauro11@gmail.com), Sarah Gabrielle Sousa Bueno (IF Goiano – Campus Iporá, sagagoiana@hotmail.com), Wellytton Darci Quequeto (IF Goiano – Campus Rio Verde, wellytton_quequeto@hotmail.com)

Palavras Chave: *Brassica napus L., dessorção, oleaginosa, pós-colheita.*

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus* L.) é uma oleaginosa pertencente à família das Brassicaceae e vem-se destacando como importante espécie alternativa para produção de sementes e grãos no período de inverno na região sul do Brasil (Krüger et al., 2011). A semente possui em torno de 15% de proteína e 40% de óleo, sendo uma promissora fonte de energia renovável, bem como excelente qualidade nutricional para consumo humano e animal (Lin et al., 2013).

Segundo Corrêa et al. (2011), o ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais é essencial para prever e simular o comportamento dos produtos que são submetidos a um determinado processo. Portanto, o uso de modelos matemáticos para a secagem contribui para a execução dos projetos e dimensionamento dos equipamentos.

Diante disso, objetivou-se com o presente trabalho descrever o comportamento da secagem de sementes de canola, por meio do ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem, selecionar o que melhor representa o fenômeno.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi realizado no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde e Campus Iporá, GO. Foram utilizadas sementes de canola híbrido Hyola 430 com teor de água inicial de 0,3653 (decimal, b.s.). A secagem foi realizada em estufa com ventilação forçada em diferentes condições controladas de temperatura, 40; 60; 80 e 100 °C e umidades relativas de 37,15; 16,93; 8,35; 4,41 e 2,47%, respectivamente. As sementes foram secas em bandejas sem perfurações contendo, aproximadamente, 77 g de produto e perfazendo uma camada em torno de 2 cm de espessura.

Para a determinação das curvas de secagem e ajustes dos modelos, foi estabelecido o teor de água final de 0,080 ± 0,004 g (decimal, b.s.). Os teores de água foram determinados em estufa a 105 ± 3 °C, durante 24 h (BRASIL, 2009).

Para a obtenção do equilíbrio higroscópico da canola foram utilizadas três repetições contendo 10 g, mantidas nas específicas condições de secagem e pesadas, periodicamente, até a massa permanecer constante. As razões de teor de água do produto foram determinadas pela Eq.1:

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} \quad (1)$$

em que: RX - razão de teor de água, adimensional; X - teor de água do produto em determinado tempo de secagem (b.s.); Xi - teor de água inicial do produto (b.s.); e Xe - teor de água de equilíbrio do produto (b.s.)

Para representação da cinética de secagem das sementes de canola foram utilizados os modelos frequentemente usados para descrever a secagem de produtos agrícolas (Tabela 1).

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para predizer a secagem de produtos agrícolas

Designação do modelo	Modelo	
$RX = 1 + a\,t + b\,t^2$	Wang e Singh	(2)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a)\exp(-k_1 \cdot t)$	Verma	(3)
$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	Page	(4)
$RX = \exp(-k \cdot t)$	Newton	(5)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli	(6)

em que: t: tempo de secagem, h; k, k_1: constantes de secagem, h^{-1}; a, b, n: coeficientes dos modelos

Os modelos matemáticos foram ajustados por meio de análise de regressão não linear pelo método Gauss-Newton, e foram selecionados considerando o erro médio relativo (P) e a magnitude do coeficiente de determinação (R^2).

Para selecionar um único modelo matemático para descrever o processo de secagem, os modelos que obtiveram os melhores ajustes foram submetidos ao Critério de Informação Akaike (AIC) e o Critério de Informação Bayesiano Schwarz's (BIC).

3 - Resultados e Discussão

Os modelos matemáticos apresentaram elevados coeficientes de determinação, acima de 0,99 (Tabela 2). Assim, os modelos com elevados coeficientes de determinação indicam uma representação satisfatória para o processo de secagem.

Tabela 2. Valores para o teste de erro médio relativo (P, %) e coeficientes de determinação (R^2, %) ajustado para os onze modelos utilizados na representação da cinética de secagem das sementes de canola (*Brassica napus* L.).

Modelos	40 ºC		60 ºC		80 ºC		100 ºC	
	P	R^2	P	R^2	P	R^2	P	R^2
(2)	1,42	0,999	1,18	0,999	2,31	0,997	2,88	0,998
(3)	2,04	0,998	1,37	0,999	3,40	0,995	4,43	0,997
(5)	1,63	0,999	0,98	0,999	2,57	0,998	3,46	0,998
(6)	2,26	0,998	3,12	0,997	4,35	0,992	6,19	0,992
(7)	1,16	0,999	0,98	0,999	2,01	0,998	3,31	0,998

Ressalta-se que, para os modelos representarem de forma adequada o fenômeno de secagem, é necessário que o erro médio relativo (P) seja inferior a 10% (Mohapatra e Rao, 2005). Dessa forma, todos os modelos estudados nesse trabalho representam, satisfatoriamente, a cinética de secagem.

Considerando os valores mais baixos de AIC e de BIC para um dos critérios de seleção (Tabela 3), nota-se que o modelo de Page apresentou os menores valores. Juntamente com os critérios de ajustes analisados anteriormente, este modelo foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo, portanto, selecionado para representar as curvas de dessorção das sementes de canola.

Tabela 3. Valores de Critério de Informação de Akaike (AIC) e Critério de Informação Bayesiano de Schwarz's (BIC) calculados para a secagem das sementes de canola (*Brassica napus* L.)

Modelos	40 °C		60 °C	
	AIC	BIC	AIC	BIC
(2)	-127,05	-123,64	-126,50	-124,01
(3)	-150,12	-148,13	-127,30	-130,42
(5)	-152,77	-149,89	-131,06	-133,56
(6)	-133,37	-131,10	-94,39	-92,72
(7)	-150,61	-145,28	-127,12	-122,96
Modelos	80 °C		100 °C	
	AIC	BIC	AIC	BIC
(2)	-64,63	-63,18	-62,12	-60,58
(3)	-44,60	-41,98	-52,40	-51,20
(5)	-67,85	-99,82	-65,77	-64,31
(6)	-53,11	-52,14	-51,05	-50,08
(7)	-62,98	-67,56	-62,30	-59,88

Vários critérios podem ser usados para ajustar modelos matemáticos aos dados de secagem, sendo, AIC e o BIC um método adicional para reforçar e endossar a tomada de decisões.

As curvas de secagem das sementes de canola estimadas pelo modelo Page estão apresentadas na Figura 1.

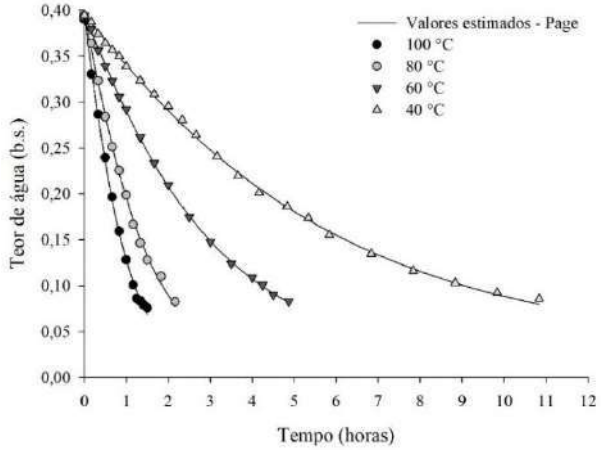


Figura 1. Valores dos teores de água experimentais e estimados pelo modelo Page para a secagem das sementes de canola (*Brassica napus* L.) nas diversas condições de temperatura.

Verifica-se o ajuste satisfatório do modelo aos valores experimentais obtidos ao longo da secagem das sementes de canola. Constata-se neste trabalho que o tempo de secagem está diretamente associado a temperatura do ar e que a redução do teor de água é mais rápida no início do processo da secagem.

Os parâmetros "k" e "n" do modelo Page foram significativos a 1% pelo teste "t" em todas as temperaturas analisadas. Os valores desses parâmetros estão representados nas Eqs. (7, 8, 9 e 10) para as temperaturas de 40, 60, 80 e 100 °C, respectivamente.

$$RX = \exp(-0{,}161556 \times t^{1{,}058301}) \quad (7)$$

$$RX = \exp(-0{,}325076 \times t^{1{,}076186}) \quad (8)$$

$$RX = \exp(-0{,}732860 \times t^{1{,}136222}) \quad (9)$$

$$RX = \exp(-1{,}163299 \times t^{1{,}149194}) \quad (10)$$

Observa-se que a magnitude da constante de secagem (k), que representa o efeito das condições externas de secagem, aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem. A constante de secagem (k) pode ser utilizada como uma aproximação para caracterizar o efeito da temperatura e está relacionada à difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente e à difusão líquida que controla o processo (Madamba et al., 1996).

4 – Conclusões

O modelo de Page apresentou o melhor ajuste aos dados e foi selecionado para descrever a cinética de secagem de sementes de canola.

5 – Agradecimentos

FAPEG, IF Goiano, CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. *Regras para Análise de Sementes*. Brasília: MAPA/ACS, **2009**. p.399.

CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; GARIN, A. S.; JAREN, C.; OLIVEIRA, G. H. H. Mathematical models to describe the volumetric shrinkage rate of red beans during drying. *Engenharia Agrícola* **2011**, 31, 716-726.

KRÜGER, C. A. M. B.; SILVA, J. A. G.; MEDEIROS, S. L. P.; DALMAGO, G. A.; SARTORI, C. O.; SCHIAVO, J. Arranjo de plantas na expressão dos componentes da produtividade de grãos de canola. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2011**, 46, 1448-1453.

LIN, L.; ALLEMEKINDERS, H.; DANSBY, A.; CAMPBELL, L.; DURANCE-TOD, S.; BERGER, A.; JONES, P. J. Evidence of health benefits of canola oil. *Nutrition reviews* **2013**, 71:370-385.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering* **2005**, 66, 513-518.

Qualidade fisiológica durante o armazenamento de sementes de algodão repassadas na mesa densimétrica

Daniel Emanuel Cabral de Oliveira (IF Goiano – Campus Iporá, daniel.oliveira@ifgoiano.edu.br), Osvaldo Resende (IF Goiano – Campus Rio Verde, osvresende@yahoo.com.br), Thaís Adriana Souza Smaniotto (UNEMAT - Campus Tangará da Serra, thais.souza.smaniotto@gmail.com), Lílian Moreira Costa (IF Goiano – Campus Rio Verde, lmctpg@yahoo.com.br)

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L. r., condutividade elétrica, massa específica aparente.*

1 - Introdução

O algodão é uma das plantas mais cultivadas pelo homem devido ao aproveitamento da fibra, óleo, farinha da torta, línter e da casca. Um dos fatores limitantes para o sucesso da cultura do algodoeiro tem sido a dificuldade de obter sementes com qualidade física, fisiológica e sanitária capazes de proporcionar o estabelecimento dessa cultura com população ideal e com plântulas uniformes e vigorosas (Lauxen et al., 2010).

A qualidade das sementes de algodão pode ser influenciada por diversos fatores, que podem ocorrer no campo, antes e durante a colheita e por outras intempéries que ocorrem no período de pós-colheita, e se estender pelas etapas subsequentes de produção, como o beneficiamento, o deslintamento e o armazenamento (Lauxen et al., 2010).

Gadotti et al. (2011), estudando a utilização da mesa densimétrica no beneficiamento de sementes de tabaco, verificaram que as sementes descarregadas na parte alta da zona de descarga da mesa densimétrica apresentam qualidade fisiológica superior às sementes descarregadas na parte baixa e o descarte de sementes na parte baixa da zona de descarga da mesa densimétrica contribui para a melhoria da qualidade fisiológica dos lotes de sementes.

Desta forma, objetivou-se avaliar a qualidade fisiológica das sementes de algodão coletadas em diferentes posições na descarga da mesa densimétrica durante o repasse e posteriormente ao longo do armazenamento.

2 - Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde.

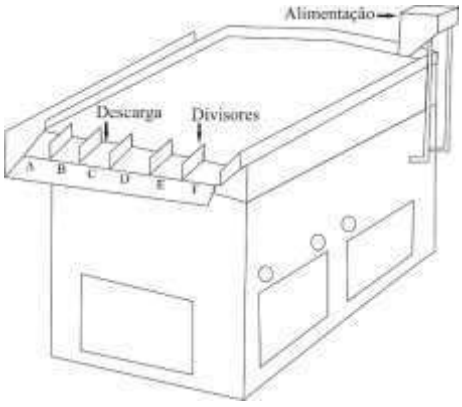


Figura 1. Esquema da mesa densimétrica e os pontos de coleta.

Foram utilizadas sementes de algodão (*Gossypium hirsutum* L. r.) cultivar BRS 269 - Buriti, procedentes do Município de Santa Helena de Goiás, com teor de água inicial 9,98±0,48% base úmida (b.u.). Inicialmente as sementes foram beneficiadas e posteriormente foram repassadas na mesa densimétrica para a separação, conforme a Figura 1.

As sementes foram armazenadas (janeiro/2012 a julho/2012) em ambiente natural e a temperatura e umidade relativa foram monitoradas por meio de um registrador digital. Os tratamentos foram os pontos de coleta na saída da mesa densimétrica: controle (sementes beneficiadas sem repasse na mesa densimétrica); 0 a 16 cm (A); 16 a 32 cm (B); 32 a 48 cm (C); 48 a 64 cm (D); 64 a 80 cm (E) e 80 a 96 cm (F), da posição mais alta para a posição mais baixa da mesa e o tempo de armazenamento (0, 60, 120 e 180 dias).

Foram avaliados ao longo do armazenamento o teor de água, massa específica aparente e condutividade elétrica.

A determinação do teor de água foi realizada por gravimetria, utilizando-se a estufa a 105 °C durante 24 horas (BRASIL, 2009). A massa específica aparente, expressa em kg m^{-3}, foi determinada utilizando-se uma balança de peso hectolitro, com capacidade de 1 L.

A condutividade elétrica (CE) das sementes foi realizada utilizando-se a condutividade de massa, conforme descrito por Vieira e Krzyzanowski (1999).

O experimento foi montado segundo o esquema em parcela subdividida em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com 7 tratamentos: controle (sementes sem repasse na mesa densimétrica); 0 a 16 cm (A); 16 a 32 cm (B); 32 a 48 cm (C); 48 a 64 cm (D); 64 a 80 cm (E) e 80 a 96 cm (F) e nas subparcelas as épocas de armazenamento (0, 60, 120 e 180 dias), em quatro repetições. Os dados foram analisados por meio de análise de variância, sendo os dados qualitativos comparados pelo teste de Tukey, para constatar as diferenças entre os tratamentos.

3 - Resultados e Discussão

A temperatura média durante o armazenamento foi de 26,1 ºC sendo que a média máxima foi de 27,2 ºC, registrada nos 150 dias de armazenamento e a média mínima foi de 24,4 ºC, no início do armazenamento. Com relação a umidade relativa, o valor médio registrado foi 66,9%, a média máxima 72,6% aos 120 dias e mínima 58,6% aos 180 dias de armazenamento.

Verifica-se que o tratamento F iniciou o armazenamento com o teor de água acima dos demais e os tratamentos A, B e C iniciaram o armazenamento com os menores teores de água. Ao final do armazenamento não houve diferença entre os tratamentos (Tabela 1).

Tabela 1. Teor de água das sementes de algodão (*Gossypium hirsutum* L. r.) em função das posições na saída da mesa densimétrica e do tempo de armazenamento.

Tratamento	Época			
	0	60	120	180
Controle	9,50 c	10,58 b	10,13 ab	9,72 a
A	8,45 e	10,23 b	10,21 ab	9,87 a
B	8,69 de	10,12 b	10,24 ab	9,75 a
C	8,43 e	10,53 b	9,85 b	9,80 a
D	9,05 cd	10,28 ab	10,10 ab	9,82 a
E	10,37 b	10,56 ab	10,22 ab	9,93 a
F	12,06 a	11,16 a	10,45 a	9,99 a

As sementes de algodão estão sujeitas aos processos de sorção, ou seja, o teor de água está sempre tendendo ao equilíbrio em função da temperatura e da umidade relativa do ambiente de armazenamento. Mudanças na temperatura e umidade relativa do ar provocam constantes ajustes no teor de água das sementes armazenadas em embalagens permeáveis ao vapor de água (Carvalho e Nakagawa, 2000).

Nota-se que no início e nos 60 dias armazenamento, os tratamentos: Controle, A, B, C, D apresentam os maiores valores de massa específica aparente (Tabela 2), ou seja, superiores aos demais (E e F). O tratamento E apresenta-se superior ao F.

Tabela 2. Massa específica aparente das sementes de algodão (*Gossypium hirsutum* L. r.) em função das posições de saída na mesa densimétrica e do tempo de armazenamento.

Tratamento	Época			
	0	60	120	180
Controle	608,5 a	610,9 a	607,3 b	605,1 ab
A	613,2 a	615,6 a	619,2 a	610,9 a
B	612,5 a	614,7 a	615,2 a	609,6 a
C	611,3 a	615,0 a	608,2 b	605,9 ab
D	610,7 a	614,1 a	606,2 b	603,5 b
E	599,0 b	600,5 b	596,0 c	592,6 c
F	584,3 c	582,4 c	581,3 d	576,0 d

Aos 180 dias de armazenamento notam-se maiores valores de massa específica para os tratamentos A e B, estes não diferem dos tratamentos Controle e C, porém mostra-se superior ao tratamento D. O tratamento D apresenta maior valor de massa específica comparado ao E e F, este último apresenta o menor valor de massa específica ao final do armazenamento. A redução da massa específica aparente, nas diferentes posições, pode estar relacionada a perda de qualidade das sementes.

O armazenamento proporcionou uma crescente liberação de eletrólitos das sementes para a água de embebição ao longo do armazenamento para todos os tratamentos avaliados (Tabela 3). Sendo este, um indicativo de perda de vigor e qualidade fisiológica no armazenamento. Este fato também foi observado por outros autores (Smaniotto et al., 2014; Rubim et al., 2013). Com relação aos tratamentos, na época 0 observa-se que o tratamento A apresentou o menor valor de condutividade elétrica, diferindo dos tratamentos: Controle, C e D, estes diferiram dos tratamentos E e F que apresentaram os maiores valores. Aos 120 dias de armazenamento o tratamento F apresentou o maior valor de condutividade elétrica.

Tabela 3. Condutividade elétrica das sementes de algodão (*Gossypium hirsutum* L. r.) em função das posições na mesa densimétrica e do tempo de armazenamento.

Tratamento	Época			
	0	60	120	180
Controle	144,74 b	174,99 b	187,90 a	195,05 b
A	119,62 a	159,83 ab	167,81 a	171,21 a
B	139,21 ab	157,99 ab	169,59 a	173,88 ab
C	146,42 b	156,45 ab	175,09 a	185,20 ab
D	152,91 b	147,76 a	171,84 a	179,63 ab
E	157,01 c	169,81 b	182,87 a	188,90 ab
F	178,82 c	208,32 c	223,44 b	235,01 c

Este alto índice de condutividade elétrica no tratamento F continua no final do armazenamento, mostrando que este tratamento apresentou maior perda de vigor comparado aos demais, seguido pelo Controle, que se diferiu apenas do tratamento A.

4 – Conclusões

O descarte das sementes da parte mais baixa (Tratamento F) da mesa densimétrica durante o repasse contribui para a melhoria da qualidade fisiológica dos lotes de sementes de algodão.

5 – Agradecimentos

FAPEG, IF Goiano, CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. *Regras para Análise de Sementes*. Brasília: MAPA/ACS, **2009**. p.399.

RUBIM, R. F.; FREITAS, S.P.; VIEIRA, H.D.; GRAVINA, G.A. Physiological quality of fennel (Foeniculum vulgare Miller) seeds stored in different containers and environmental conditions. *Journal of Seed Science* **2013**, 35, p. 331-339.

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F. C. *Vigor de sementes: conceitos e testes*. Londrina, PR: ABRATES, **1999**. Cap. 4, p.1-26.

GADOTTI, G. I.; VILLELA, F. A.; BAUDET, L. Influência da mesa densimétrica na qualidade de sementes de cultivares de tabaco. *Revista Brasileira de Sementes* **2011**, 33, p. 372-378.

SMANIOTTO, T. A. S.; RESENDE, O.; MARÇAL, K. A. F.; OLIVEIRA, D. E. C.; SIMON, G. A. Qualidade fisiológica das sementes de soja armazenadas em diferentes condições. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 2014, 18, p. 446-453.

CARVALHO, N. M.; NAKAGAWA, J. *Sementes: ciência, tecnologia e produção*. 4.ed. Jaboticabal: FUNEP, **2000**. 588p.

LAUXEN, L. R.; VILLELA, F. A.; SOARES, R. C. Desempenho fisiológico de sementes de algodoeiro tratadas com tiametoxam. *Revista Brasileira de Sementes* **2010**, 32, p. 61-68.

Biologia Sintética para Biodiesel: Oportunidades tecnológicas

Antonio Luiz Fantinel (CEPAN-UFRGS, tonifantinel@gmail.com), Alice Munz Fernandes (CEPAN-UFRGS, alicemunz@gmail.com), Edson Talamini (CEPAN-UFRGS, edson.talamini@ufrgs.br), Rogério Margis (PPGBCM-UFRGS, rogerio.margis@ufrgs.br), Homero Dewes (CEPAN-UFRGS, hdewes@ufrgs.br)

Palavras Chave: *Biocombustíveis, Produção microbiana, Ciência da informação*

1 - Introdução

O biodiesel produzido a partir de óleo de soja é o substituto direto para o combustível Diesel. Entretanto, em meio a sérias preocupações sobre a segurança alimentar e energética, novas plataformas utilizando microorganismos vem sendo desenvolvidas empregando ferramentas de engenharia metabólica e biologia sintética para produção desse biocombustível (Lee et al., 2008; Meng et al., 2009; Scott et al., 2010; Wang et al., 2012; Markham et al. 2018).

Para circunscrever esta abordagem, tem-se a *Escherichia coli* e a *Saccharomyces cerevisiae* como exemplos, que consistem em cepas hospedeiras amplamente utilizadas como fábricas vivas em função das suas características desejáveis (Jullesson et al., 2015). Não obstante, com o passar dos anos, outros microorganismos também vêm sendo estudados no intuito de superar as dificuldades das fábricas de células modelos (Lee et al. 2008; Chisti, 2013; Aro, 2016).

Essas fábricas vivas apresentam vantagens significativas e promissoras em comparação a primeira geração de biocombustíveis, utilizando-se de matérias-primas não alimentícia, como biomassa lignocelulósica, CO_2 e luz solar, amplamente disponíveis no globo terrestre (Chisti, 2013; Aro, 2016). Deste modo, promovem soluções que minimizem a competição entre a produção de alimentos e biocombustíveis (Harvey; Pilgrim, 2011; Peralta-Yahya et al., 2012; Tomei; Helliwell 2016), representando mudanças significativas nos sistemas socioeconômicos, agrícolas e energéticos (Mccormick; Kautto, 2013).

A necessidade de se compreender os avanços tecnológicos na construção e manipulação de microorganismos via abordagens biotecnológicas para produção de biodiesel é cada vez importante, haja vista sua relevância bioeconômica (Gomes; Dewes, 2017) para produção de combustíveis mais sustentáveis. Assim, para obter essa visão abrangente e sistemática do desenvolvimento tecnológico em biodiesel usando ferramentas de biologia sintética, recuperam-se e analisaram-se patentes relacionadas a tais tópicos, publicadas entre os anos de 1999 e 2018. Destarte, foram examinadas as principais tecnologias empregadas na P&D e os *gaps* existentes para o campo científico analisado.

2 - Material e Métodos

Os dados de documentos de patentes foram obtidos usando a base Questel Orbit. O sistema de busca Orbit dá acesso à base de dados da FAMPAT.

A consulta utilizada nesta pesquisa contém duas estratégias de busca combinadas. A primeira estratégia aborda diferentes conceitos e abordagens relacionadas à biologia sintética. A segunda estratégia de pesquisa contempla conceitos concernentes ao biodiesel. Operadores booleanos e símbolos de proximidade foram utilizados. Assim, a estratégia de recuperação de dados na entrada dos campos de conceitos, título, resumo dos documentos de patentes foi a seguinte: ((Synthetic 2D (Biolog+ OR Genom+ OR Nets)) OR (Metabolic 2D (Engineer+ OR Pathway+))) AND (Bio-Diesel OR Biodiesel OR Bioóleo). Como retorno, 823 famílias de patentes foram recuperadas nos últimos 20 anos. Procedeu-se com tratamento estatístico utilizando a ferramenta *analyze*, permitindo o cruzamento dos dados e análise semântica das patentes.

3 - Resultados e Discussão

A evolução dos depósitos de patentes em biodiesel com ferramentas de biologia sintética nos últimos 20 anos (1999 – 2018) é apresentado na Figura 1. Um total de 823 famílias de patentes foram depositadas nesse período. Nos primeiros oito anos (1999 – 2006) os depósitos representaram apenas 2%, crescendo exponencial até 2014 e decrescendo posteriormente (2015-2018).

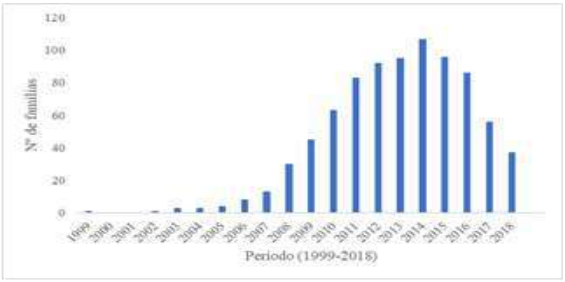


Figura 1. Distribuição de famílias de patentes em biodiesel relacionadas a biologia sintética

A Figura 2 demonstra que as patentes sobre biodiesel usando ferramentas de biologia sintética se referem, em sua maioria, a biotecnologia de microorganismos. Quanto à aplicação das tecnologias, constata-se uma predominância de métodos laboratoriais que utilizam meios de culturas para microrganismos como *S. cerevisiae, E. coli,* algas e outras enzimas na tentativa de analisar sua codificação genética e vectores de expressão para assim melhorar seus caminhos metabólicos. Outra aplicação trata-se da utilização desses microorganismos para produção de ácidos graxos utilizando biomassa ou subprodutos da própria produção de biodiesel.



Figura 2. Aplicação das patentes concedidas em biodiesel relacionadas a biologia sintética

A Figura 3 apresenta o conjunto de documentos agrupados de acordo com sua proximidade semântica. Os conceitos de cada *cluster* são resultado do conteúdo semântico das patentes analisadas em biodiesel usando ferramentas de biologia sintética. Com a utilização dos *clusters* pode-se identificar as principais tecnologias recuperadas na busca, sendo que onze *clusters* foram identificados. As temáticas dos três maiores *clus*ters estão relacionadas a produção de propandiol e produção de ácido hidroxipropiônico (cor rosa), isopreno sintase, leveduras recombinantes, vias metabólicas modificadas (cor vermelha) e sementes alteradas, moléculas de ácido nucléico isoladas e produção livres de células (cor azul).

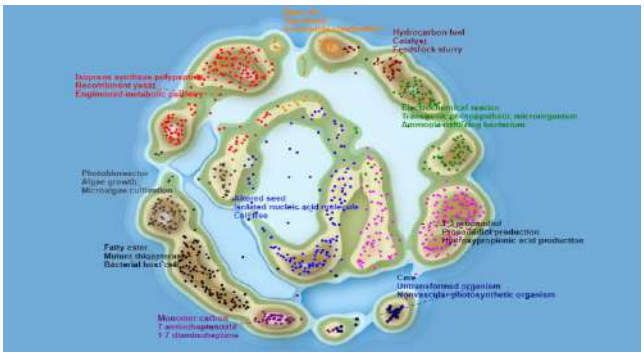
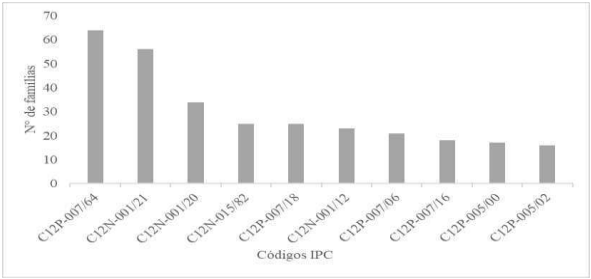


Figura 3. *Clusters* de patentes em biodiesel relacionada a biologia sintética

Na sequência, foram analisados os dez principais códigos segundo a Classificação Internacional de Patentes (IPC) para biodiesel usando ferramentas de biologia sintética (Figura 4). O código com maior número de patentes é classificado como C12P-007/64, descrito como preparação de compostos orgânicos contendo oxigênio do tipo gorduras; óleos graxos; ceras tipo éster; ácidos graxos superiores, i.e. tendo pelo menos sete átomos de carbono em cadeia ininterrupta ligada à grupo carboxila; e óleos ou gorduras oxidados. O segundo e terceiro códigos são classificados como C12N-001/21 e C12N-001/20, descritos como bactérias e seus meios de cultura modificados pela introdução de material genético exógeno. O quarto código é classificado como C12P-007/16, descrito como preparação de células híbridas por fusão de duas ou mais células (ex. fusão de protoplastos) para introdução de material genético recombinante usando vetores e marcadores em células vegetais. Verifica-se também tecnologias relacionadas a preparação de compostos orgânicos contendo oxigênio (C12P-007/18), algas unicelulares e seus meios de cultura como novas plantas A01H 13/00 (C12N-001/12), preparação de compostos orgânicos contendo oxigênio como etanol (C12P-007/06) e butanóis (C12P-007/16), além de hidrocarbonetos (C12P-005/00) acíclicos (C12P-005/02).

Figura 4. Códigos IPC para patentes em biodiesel relacionadas a biologia sintética



4 – Conclusões

O objetivo de examinar o desenvolvimento tecnológico em biodiesel usando ferramentas de biologia sintética foi alcançado. Pode-se sugerir que o campo analisado está pautado na expressão e codificação genética de microorganismos na tentativa de otimizar suas vias metabólicas para a produção de ácidos graxos utilizando biomassa ou subprodutos da própria produção de biodiesel.

Ferramentas de biologia sintética promoverão fábricas vivas cada vez mais eficazes, avançando na conversão de diversificas fontes de CO_2 para geração de biodiesel. Quando compreendidas e otimizadas, essas fábricas poderão levar a uma redução dos custos de produção de biodiesel e um maior aproveitamento da biomassa.

5 – Agradecimentos

CNPq, UFRGS, Agittec-UFSM

6 - Bibliografia

ARO, E.-M. From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio*, **2016,** 45, 24–31.

CHISTI, Y. Constraints to commercialization of algal fuels. *Journal of Biotechnology*, **2013**, 167(3), 201–214.

GOMES, J.; DEWES, H. Disciplinary dimensions and social relevance in the scientific communications on biofuels. *Scientometrics,* **2017,** *110*(3), 1173-1189.

HARVEY, M; PILGRIM, S. The new competition for land: Food, energy, and climate change. *Food Policy*, 2011, 36, p. S40-S51.

JULLESSON, D.; DAVID, F.; PFLEGER, B.; NIELSEN, J. Impact of synthetic biology and metabolic engineering on industrial production of fine chemicals. *Biotechnology Advances*, **2015**, 33(7), 1395-1402.

LEE, S. K.; CHOU, H.; HAM, T. S.; LEE, T. S.; KEASLING, J. D. Metabolic engineering of microorganisms for biofuels production: from bugs to synthetic biology to fuels. *Current Opinion in Biotechnology*, **2008**, 19(6), 556-563.

MARKHAM, K. A.; ALPER, H. S. Synthetic biology expands the industrial potential of Yarrowia lipolytica. *Trends in Biotechnology*, **2018**, 36(10), 1085-1095.

MCCORMICK, K.; KAUTTO, N. The bioeconomy in Europe: An overview. *Sustainability*, **2013**, 5(6), 2589-2608.

MENG, X.; YANG, J.; XU, X.; ZHANG, L.; NIE, Q.; XIAN, M. Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy*, **2009**, 34(1), 1-5.

PERALTA-YAHYA, P P. ET AL. Microbial engineering for the production of advanced biofuels. *Nature*, **2012**, 488, n. 7411, p. 320.

SCOTT, S. A.; DAVEY, M. P.; DENNIS, J. S.; HORST, I.; HOWE, C. J.; LEA-SMITH, D. J.; SMITH, A. G. Biodiesel from algae: challenges and prospects. *Current Opinion in Biotechnology*, **2010**, 21(3), 277-286.

TOMEI, J.; HELLIWELL, R. Food versus fuel? Going beyond biofuels. *Land Use Policy*, **2016**, 56, p. 320-326.

WANG, B.; WANG, J.; ZHANG, W.; MELDRUM, D. R. Application of synthetic biology in cyanobacteria and algae. *Frontiers in Microbiology*, **2012**, *3*, 344.

Otimização do processo de extração de óleo a partir da semente de *Crambe abyssinica Hochst* para produção de biodiesel

Hélio Merá de Assis (ISI Biomassa, hassis@ms.senai.br), Edna Missae Mase (ISI Biomassa, emase@ms.senai.br), Jessica Carolina Medina Gallardo (ISI Biomassa, jessica.gallardo@ms.senai.br), Willian Pereira Gomes (ISI Biomassa, willian.gomes@ms.senai.br), Vitor Vinicius Anjos Bonfim Ribeiro (ISI Biomassa, estagio4.isi@ms.senai.br), Carolina Maria Machado de Carvalho Andrade (ISI Biomassa, candrade@ms.senai.br).

Palavras Chave: *Crambe abyssinica Hochst, Design of Experiments, Biodiesel.*

1 - Introdução

Na produção de biodiesel, um fator de grande importância no processo industrial é o tipo de óleo utilizado e o processo utilizado para sua obtenção. As matérias-primas oleaginosas tradicionais para a produção são: o óleo de soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. O *Crambe abyssinica Hochst* é uma fonte alternativa à produção de biodiesel, tendo em vista que suas sementes apresentam elevado teor de óleo vegetal, rico em ácidos graxos monoinsaturados; impróprio para o consumo humano devido à presença de altos teores de ácido erúcico, tornando-se assim esta leguminosa uma cultura não concorrente com a linha alimentícia e de grande interesse para produzir biodiesel. As sementes apresentam elevado potencial lubrificante e teor de óleo, com valores entre 30 e 45% (Feroldi et. al., 2013).

Dentre as etapas da produção de biodiesel, tem-se a da extração dos óleos vegetais. As tecnologias empregadas são as de extração por prensagem mecânica e extração química por solvente orgânico (hexano), sendo esta última com escalas e investimentos maiores. Os equipamentos modernos chegam a extrair quase todo o óleo, deixando um teor residual na torta menor que 1%. A viabilidade técnica e econômica de uma unidade para extração de óleo vegetal, depende de fatores técnicos, que refletem nos custos de manutenção, operação, na eficiência e na qualidade do óleo extraído (Sartori, *et. al.*, 2009).

O Planejamento de Experimentos (*Design of Experiments*, DOE) é uma técnica utilizada para se planejar experimentos e definir quais dados, em que quantidade e em que condições devem ser coletados durante um determinado experimento, buscando a maior precisão estatística na resposta alvo e o menor custo de execução. Uma das metodologias do DOE é o estudo de Superfície de Resposta, uma técnica estatística utilizada para a modelagem e análise de problemas nos quais a variável resposta é influenciada por vários fatores, cujo objetivo é a otimização dessa resposta (Myers, *et. al.*, 2009).

O objetivo desse trabalho foi realizar a análise estatística de Superfície Resposta para otimização do processo de extração do óleo de Crambe para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A biomassa de *Crambe abyssinica* foi triturada e sua granulometria foi padronizada em 20 mesh. O planejamento experimental de Superfície de Resposta (DOE) foi realizado no software *Minitab*® versão 19.

O planejamento experimental utilizado para os ensaios, foi elaborado para avaliar o efeito das seguintes varáveis independentes: Razão volume de solvente pela massa de amostra R(v/m), Temperatura (°C) e o Tempo (min). Os fatores foram avaliados através de um delineamento composto central rotacional (DCCR), com 4 ensaios nas condições axiais e 5 repetições no ponto central. Os níveis de cada variável estão apresentados na Tabela 01. O experimento estatístico contemplou um total de 20 ensaios com 01 (um) Bloco Base e α=1,68179.

Tabela 01. Variáveis analisadas e seus Níveis.

Fatores	Níveis	
	Inferiores (-1)	Superiores (+1)
Rv:m (mL/g)	6	20
Tempo (min)	60	180
Temperatura (°C)	55	70

Os parâmetros experimentais gerados pelo *Minitab*® são descritos na Tabela 02, sendo considerados um experimento fatorial completo, composto por 8 pontos no cubo, 6 pontos centrais no cubo e 6 pontos axiais.

A biomassa de Crambe e o solvente orgânico acondicionados em erlenmeyer, e posto em um sistema de banho-maria com controles de temperatura e agitação. O sistema de agitação foi isométrico para todos em ensaio, a uma taxa de 60 ciclos por minuto.

3 - Resultados e Discussão

O tratamento estatístico induz que o parâmetro R(v/m) tem maior influência na resposta e as interações quadráticas Tempo-Tempo e Temperatura-Temperatura não se mostraram significativas (Figura 01), as mesmas foram suprimidos na geração do modelo matemático. As porcentagens de óleo (resposta) obtidos experimentalmente estão dispostos na Tabela 02.

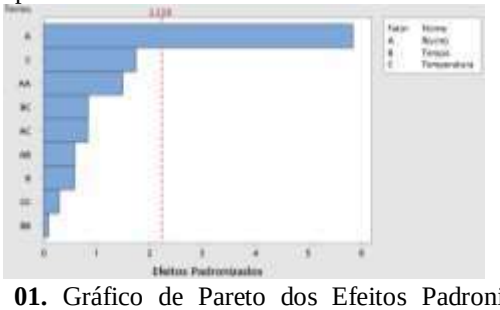


Figura 01. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados (α=0,05).

Tabela 02. Matrix do delineamento experimental e respostas

Ensaios	R(v/m)	Tempo (min)	Temp. (°C)	% de óleo
1	6	50	30	14,43
2	20	50	30	17,67
3	6	180	30	12,76
4	20	180	30	30,21
5	6	50	70	7,6
6	20	50	70	26,47
7	6	180	70	11,89
8	20	180	70	23,36
9	1,2	115	50	0,5
10	24,8	115	50	22,22
11	13	5,7	50	16,54
12	13	224,3	50	14,65
13	13	115	16,4	21,07
14	13	115	83,6	8,89
15	13	115	50	17,88
16	13	115	50	19,21
17	13	115	50	20,04
18	13	115	50	17,94
19	13	115	50	17,72
20	13	115	50	18,11

Com a regressão dos dados, obteve-se um modelo matemático (Eq. 01) para o rendimento da extração de óleo de Crambe. A análise de variância mostra que o modelo é significativo através do teste de Fisher, sendo um modelo preditivo dentro das variáveis e níveis estudados.

$$\%\text{óleo} = 12{,}78 + 1{,}099\ R(v/m) - 0{,}0143\ \text{Tempo} - 0{,}208\ \text{Temp.} - 0{,}0319\ (v/m)*R(v/m) + {,}00187\ R(v/m)*\text{Tempo} + 0{,}00862\ R(v/m)*\text{Temp.} \quad \textbf{Eq. 01}$$

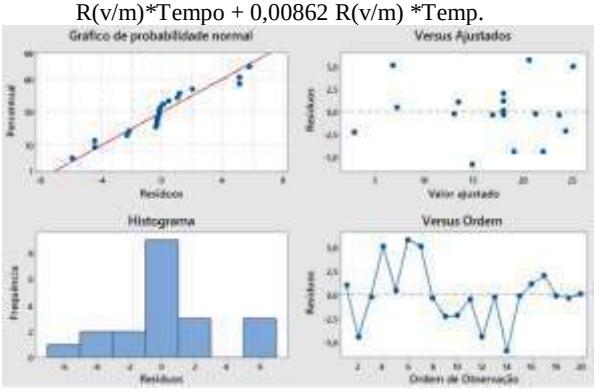


Figura 02. Gráficos de resíduos de % de óleo extraído.

A representação gráfica (pareto), os efeitos em ordem decrescente de seus valores absolutos é demostrada na Figura 01. A linha de referência no gráfico indica que os efeitos são significativos. Por padrão, o software Minitab® o nível de significância é de 0,05 para linha de referência (intervalo de confiança).

Os modelos foram altamente significativos, sendo possível construir as superfícies de resposta comparativas aos fatores relevantes e curvas de contornos para as relativas interações (Figura 03)

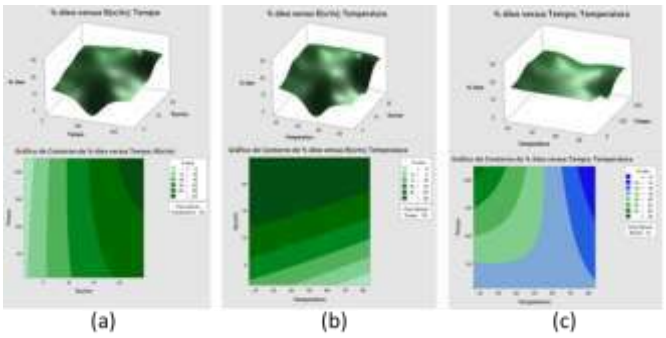


Figura 03. Superfície de resposta (% de óleo) e curva de contorno para (a) R(v/m) x Tempo, (b). R(v/m) x Temperatura, (c) Temperatura x Tempo

O óleo extraído foi caracterizado por FTIR (Figura 02) e evidenciou os estiramentos de absorção característicos do óleo da semente de Cambre descritos pela literatura (Onorevoli, 2012).

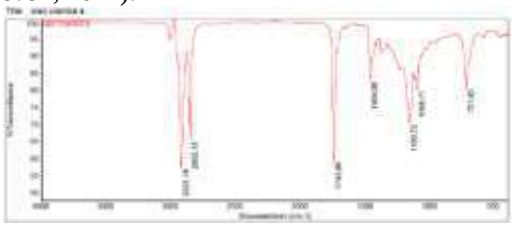


Figura 04. Espectro de IR com bandas de absorção características do óleo de Crambe.

4 – Conclusões

Os resultados indicam que a investigação em escala bancada para otimização de processos de extração é uma ferramenta eficiente para análise e tomada de decisão em rotinas operacionais em plantas de tratamento de biomassa e extração de óleo para produção de biodiesel.

Para próximos passos, serão realizados a validação da equação de regressão e caracterização das diferenças físico químicas dos óleos gerados pelos diferentes ensaios.

5 – Agradecimentos

Instituto SENAI de Inovação em Biomassa, INCT MIDAS e Embrapii.

6 - Bibliografia

FEROLDI, M.; CREMONEZ, P.; FEIDEN, A.; ROSSI, E. CEZAR N. W.; ANTONELLI, J. Cultivo do Crambe: Potencial para produção de Biodiesel. *Rev. Brasileira de Energias Renováveis.* **2013**.

ONOREVOLI, B. Estudo do Crambe Abyssinica como fonte de matéria primas oleagenosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo. Porto Alegre, UFRS, 2012.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 3rd Ed. New York: Wiley, **2009**.

SARTORI, M. A.; PEREZ. R.; JUNIOR, Análise de arranjos para extração de óleos vegetais e suprimento de usina de biodiesel. *Rev. Econ. Sociol. Rural* vol.47 no.2 Brasília Apr./June **2009.**

Plasticidade de componentes do rendimento de grãos em canola

Jorge Alberto de Gouvêa (Embrapa Trigo, jorge.gouvea@embrapa.br), Samuel Kovaleski (samuel.kovaleski@hotmail.com), Genei Antonio Dalmago (Embrapa Trigo, genei.dalmago@embrapa.br), Gilberto Rocca da Cunha (Embrapa Trigo, gilberto.cunha@embrapa.br), Anderson Santi (Embrapa Trigo, anderson.santi@embrapa.br)

Palavras Chave: espaçamento, população de plantas, manejo de cultivos.

1 - Introdução

Entre as oleaginosas de cultivo anual, a canola (*Brassica napu*s L. var. *oleifera*) é a segunda cultura em produção de óleo vegetal no mundo, perdendo apenas para a cultura da soja. O óleo de canola é usado como padrão internacional de qualidade de óleos vegetais para uso em biodiesel, sendo, pelo uso como bicombustível e na alimentação humana, uma commoditie com alta demanda mundial. No Brasil, a canola pode integrar diferentes sistemas de produção de grãos, uma vez que utiliza o mesmo parque de máquinas agrícolas das demais culturas anuais, possui zoneamento agrícola para toda a região Sul do Brasil, e para os estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul e Goiás. A plasticidade é o termo que define a capacidade que as plantas possuem, de modo geral, de ocupar o espaço de cultivo, por meio do aumento da biomassa e da emissão de novas estruturas reprodutivas, e deste modo, fazer melhor uso dos recursos do ambiente. A canola, em função de ser uma espécie de crescimento indeterminado, com longo período de florescimento e maturação, sofre forte modulação nos componentes do rendimento de grãos em função do espaçamento entre linhas utilizado. Bandeira et al. (2013), apontam para melhores rendimentos de grãos uma população mínima de 40 plantas por metro quadrado e um espaçamento ótimo de 17 cm entre linhas. Portanto, para destacar os efeitos da plasticidade da cultura da canola foi realizado um experimento com densidade reduzida de 20 plantas por metro quadrado, semeadas em dois espaçamentos entre linhas, 17 e 51 cm, para avaliar os componentes do rendimento, o rendimento de grãos e outras variáveis fenométricas.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na área experimental da Embrapa Trigo, em Coxilha, RS, situada em 28.186285° S e 52.325390° W, no ano de 2016. A semeadura foi mecanizada e realizada a campo em Latossolo Vermelho distrófico húmico, na densidade de 20 plantas por m^2, em dois espaçamentos entre linhas, de 17 e 51 cm. O material vegetal foi o híbrido comercial de canola, Diamond, e a adubação seguiu as indicações para a cultura. Foi utilizado a média de três plantas, na avaliação das seguintes variáveis: número de síliquas, número de grãos por síliqua, massa seca de grãos, altura da inserção do último ramo na haste principal, área da base da haste principal e massa seca da palha. Foi avaliado o rendimento de grãos por parcela e o número de grãos por ramos foi avaliado por meio de fotografias digitais dos grãos. As imagens foram tratadas e processadas utilizando o software imageJ. O delineamento experimental foi de blocos casualizados com 4 repetições, com parcelas de 15,3 m^2. Foi realizada a análise de variância e as médias foram submetidos ao teste de médias de Tukey a 5% de probabilidade.

3 - Resultados e Discussão

Neste experimento não houve diferença significativas para o rendimento de grãos entre os espaçamentos entre linhas de 17 e 51 cm (Tabela 1).

Tabela 1. Rendimento de grãos (RG), número de síliquas por planta (N° síliquas), massa seca total de plantas (MS Palha) e número totais de ramos de canola (N° Ramos cultivada em espaçamento entrelinha de 17 e 51 cm, Coxilha, RS, 2016.

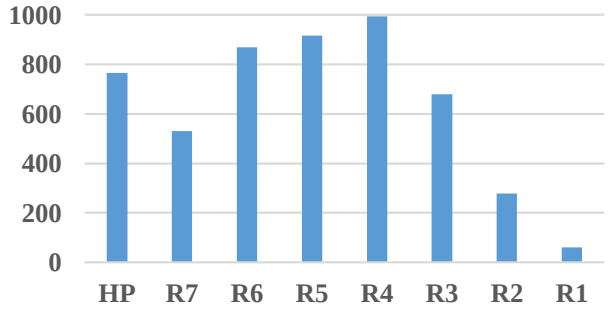
Variáveis	Espaçamento entre linhas (cm)		Valor – P (0,05)	CV %
	17	51		
RG (Kg.ha^{-1})	2195,17 A	2073,94 A	0,62	14,27
Nº Síliquas	261,13 B	323,29 A	0,001	2,23
MS Palha (g)	32,90 B	42,24 A	0,02	8,14
Nº Ramos	10,58 B	13,25 A	0,04	9,35
Altura da inserção do último ramo (cm)	23,82 B	20,15 B	0,75	29,52
Área da base da haste principal (cm^2)	3,42 B	4,40 B	0,10	15,64
MS Grãos (g)	16,42 B	19,52 B	0,06	8,66
N° de Grãos	4470 B	5730 B	0,062	12,05
Nº de Grãos por Síliquas	16,7 B	17,55 B	0,62	13,06

*Letras maiúsculas nas linhas não diferem significativamente entre si (Tukey, 5%).

Esse resultado contraria Bandeira et al. (2013), que verificaram redução linear do rendimento de grãos com o aumento do espaçamento entrelinhas, sendo que, naquele experimento, houve redução de 45% no rendimento de grãos do espaçamento entrelinhas de 67 até 17 cm. Por outro lado, Krüger et al. (2011) não verificaram influência da densidade de plantas e espaçamento entrelinhas no rendimento de grãos da canola, atribuindo este resultado à plasticidade fenotípica, que provoca alterações nos componentes de rendimento de grãos. Johnson & Hanson (2003) também não verificaram aumento no rendimento de grãos da canola com uso de menores espaçamentos entre linhas, sendo essa resposta atribuída à interação do ambiente de cultivo com a cultivar.

O rendimento de grãos obtido nas condições do ensaio foi de 2134 kg.ha^{-1}, cerca de 25% superior à média nacional para o ano de 2016, que foi de 1514 Kg.ha^{-1} (Conab, 2016). Este valor foi obtido utilizando neste ensaio uma densidade de plantas 50% menor do que indicada (40 plantas), apesar da semeadura do ensaio tendo sido realizada mais tardiamente para a região (14/06/2016) e de a cultura ter sofrido efeitos de geada, ocorrida em 23 de agosto de 2016, que causou redução do número de grãos, nos ramos mais produtivos, na haste principal (HP) e no último ramo (R7) (Figura 1).

Figura 1. Número de grãos por ramos, média dos valores obtidos em ambos os espaçamentos entre linhas **(**17 e 51 cm.)



Por outro lado, foram observados aumento significativo no número de síliquas, massa seca total e no número de ramos por planta de canola, no espaçamento entrelinhas de 51 cm em relação ao de 17 cm (Tabela 1). Entretanto, os aumentos verificados nestas variáveis não foram suficientes para gerar diferenças significativas no rendimento de grãos das plantas cultivadas entre os dois espaçamentos. Krüger et al. (2011), Mousavi et al. (2011) e Bandeira et al. (2013) também verificaram crescimento linear do número de síliquas por planta com aumento do espaçamento entrelinhas. Para Bandeira et al. (2013) o aumento de um centímetro no espaçamento entrelinhas resultou em acréscimo de 1,54 síliquas por planta. Embora não tenham avaliado o efeito do espaçamento entrelinhas, Mousavi et al. (2011) e Bandeira et al. (2013) verificaram que o aumento do número de plantas por área resultou em decréscimo do número de ramos secundários por planta.
Os estudos supra mencionados e os resultados deste experimento indicam a necessidade de novos estudos envolvendo arranjo de plantas e densidade de semeadura para a cultura da canola, nas condições ambientais barsileiras.

4 – Conclusões

As diferenças no número de ramos, síliquas e massa seca de palha entre os espaçamentos de 17 cm e 51 cm entre linha não interferiu significativamente no rendimento de grãos em canola.

5 - Bibliografia

BANDEIRA, T. P.; CHAVARRIA, G.; TOMM, G. O. Desempenho agronômico de canola em diferentes espaçamentos entre linhas e densidades de plantas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **2013**, 48, n.10, p.1332-1341.

CONAB, Acompanhamento da Safra de Grãos, V. 4 - SAFRA 2016/17, **2016**, N. 3. p. 121.

JOHNSON, B.L.; HANSON, B.K. Row-spacing interactions on spring canola performance in the northern great plains. *Agronomy Journal*, **2003**, 95, p.703-708.

KRÜGER, C.A.M.B.; SILVA, J.A.G. da; MEDEIROS, S.L.P.; DALMAGO, G.A.; SARTORI, C.O.; SCHIAVO, J. Arranjo de plantas na expressão dos componentes da produtividade de grãos de canola. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **2011**, 46, p.1448-1453.

MOUSAVI, S.J.; SAM-DALIRI, M.; BAGHERI, H. Study of planting density on some agronomic traits of rapeseed three cultivar (*Brassica napus* L.). *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **2011**, 5, p.2625-2627.

Desempenho de híbridos de canola no centro sul do Estado do Paraná

Juliano Luiz de Almeida (Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária, juliano@agraria.com.br), Marcos Luiz Fostim (Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária, mfostim@agraria.com.br), Angélica Furlanetto Soares (Cooperativa Agrária Agroindustrial, acamargo@ agraria.com.br), Juliana Bernardim Wobeto (Cooperativa Agrária Agroindustrial, julianaw@ agraria.com.br).

Palavras Chave*:* *Brassica napus L., rendimento óleo canola, rendimento grãos canola.*

1 - Introdução

A produção de canola no Brasil possui grande valor social, econômico, e ambiental por oportunizar a produção de óleos vegetais e proteína no inverno, vindo se somar à produção de soja (*Glycine max* L.) e milho (*Zea Mays* L.) no verão. Assim, contribui para otimizar os meios de produção (terra, equipamentos e pessoas) disponíveis, dispensando a incorporação de novas áreas para atender a crescente demanda de alimentos e energia. O cultivo de canola se encaixa bem nos sistemas de produção de grãos e apresenta diversos benefícios aos cultivos subsequentes, constituindo excelente opção de cultivo de inverno ou de safrinha, por reduzir problemas fitossanitários de leguminosas, como a soja e o feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), e das gramíneas, como o milho, trigo (*Triticum aestivum* L.) e outros cereais. No Estado do Paraná, a canola tende a constituir alternativa atraente e competitiva, especialmente nas regiões com ocorrência de geadas fortes que impossibilitam a produção de milho-safrinha. A canola além possuir características das mais modernas e desejáveis como fonte de energia e alimento entre os cultivos, apresenta elevada flexibilidade e adaptação a diferentes climas e solos (Almeida & Tomm, 2008).

O objetivo deste trabalho foi avaliar comparativamente genótipos visando identificar àqueles com maior potencial de rendimento de grãos e de óleo e adequação aos sistemas de produção da região centro sul do Estado do Paraná.

2 - Material e Métodos

O ensaio foi instalado em área experimental da Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária – FAPA em solo classificado como latossolo bruno alumínico típico, latitude 25,55 S, longitude 51,48 W e altitude 1.110 m, em resteva de soja. Foram avaliados cinco híbridos comerciais, sendo três do programa da Advanta Seeds (Hyola), um híbrido do programa High-Tech originário do programa Deutsche Saatveredelung – DSV e um híbrido do programa da Atlântica Sementes. O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso com três repetições. A semeadura foi realizada em 07 de maio de 2018, utilizando-se a semeadeira de parcelas SHP para semeadura. A semeadura mecanizada foi realizada em 21 linhas de sete m, espaçadas 0,34 m entre si. A emergência ocorreu em 15 de maio de 2018. A adubação de base utilizada foi de 300 kg ha^{-1} da fórmula 06-16-12. Em cobertura utilizou-se 118 kg ha^{-1} de N, na forma de uréia quando a maioria das plantas estava com 3-4 folhas verdadeiras. Foram realizadas quatro aplicações de inseticida, utilizando uma vazão de 200 l ha^{-1}, de Engeo Pleno na dose de 100 ml ha^{-1}. Foram realizadas quatro aplicações de fungicidas, aplicadas nos seguintes estádios: 1ª – alongamento 2ª – pré-floração, 3ª – florescimento pleno, 4ª – enchimento de grãos. Os produtos e doses utilizadas foram:

1ª - Carbendazin 1,0 L + Comet 0,3 L, vazão 200 ha^{-1}

2ª - Nativo 0,5 L + Opera 0,5 L + Kazumin 0,8 L, vazão 200 ha^{-1}

3ª - Opera 0,5 L + Fosfito de Potassio 1 L, vazão 200 ha^{-1}

4ª - Nativo 0,6 L + Carbendazin 2 L + Kazumin 0,8 L, vazão 200 ha^{-1}.

Quando a maioria das plantas de cada parcela atingiu a maturação fisiológica foi realizada dessecação com Gramocil na dose de 2,5 l ha^{-1} na vazão de 200 l ha^{-1}. O rendimento de grãos foi corrigido com base em 10 % de umidade.

Após limpeza das parcelas e determinações de laboratório, as amostras foram enviadas para o laboratório da indústria de óleo e farelo da Cooperativa Agrária Agroindustrial, onde foi realizada determinação do teor de óleo base bruta utilizando método matéria graxa da A.O.C.S. Official Method Ba 6-61.

Todas as análises estatísticas foram realizadas com o programa SAS.

3 - Resultados e Discussão

O rendimento médio de grãos, teor de óleo base bruta, rendimento médio de óleo estão na Tabela 1. Não ocorreram diferenças entre os híbridos de canola para as variáveis rendimento médio de grãos, teor de óleo e rendimento médio de óleo por hectare. Entretanto, a média do ensaio de rendimento de grãos foi de 1936 kg ha^{-1}, de teor de óleo foi de 38,7 % e de rendimento de óleo foi de 759 kg ha^{-1}. Ainda na Tabela 1, são apresentados os coeficientes de correlação do rendimento de grãos de canola com as outras variáveis. O coeficiente de correlação com valor positivo e altamente significativo foi entre as variáveis “rendimento de grãos de canola” e “rendimento óleo”, com valor de 0,98.

Os resultados de peso de mil sementes (PMS), estatura de planta, notas de reação ao dano de geada e dano de pássaros estão na Tabela 2. O híbrido Hyola 571 CL (4,0 g) apresentou PMS maior que do híbrido Hyola 433 (3,2 g), embora estes dois híbridos não foram diferentes dos demais para esta variável. Não ocorreram diferenças significativas para as variáveis estatura de planta e dano de geada. Ainda na tabela 2 estão as notas de sintomas de dano de pássaros. O híbrido Diamond foi o genótipo com mais síliquas

destruídas pelos pássaros (nota 4,0), quando comparado com o híbrido Hyola 433 (nota 1,7) embora estes dois híbridos não foram diferentes dos demais para esta variável. A correlação significativa e negativa (- 0,80) da variável "notas de dano de geada" com o "rendimento de grãos de canola" indica a importância deste fenômeno na identificação de genótipos para cultivo nas regiões com altitudes próximas ou acima de 1000 metros do Sul do Brasil.

Ocorreram diferenças significativas entre os híbridos para todas as variáveis de ciclo dos genótipos (Tabela 3). Estas diferenças entre genótipos indicam a importância da realização de estudos de épocas de semeadura, com a finalidade de identificar a melhor época para cada híbrido. O híbrido mais precoce foi o Diamond com 113 dias da emergência á maturação fisiológica. O mais tardio foi o híbrido HLHT B4 com 166 dias da emergência á maturação fisiológica. Destaca-se que não ocorreram correlações significativas entre as variáveis de ciclo e rendimento de grãos de canola.

Tabela 1. Rendimento médio de grãos, teor de óleo, rendimento médio de óleo e coeficientes de correlação do Ensaio Competição de Híbridos de Canola 2018. FAPA, Guarapuava, PR.

Genótipo	Rendimento grãos (kg ha^{-1})	Teor de óleo (%)	Rendimento óleo (kg ha^{-1})
HLHT B 4	2131 n.s.	38,8 n.s.	843 n.s.
HYOLA 571 CL	2009	36,2	728
HYOLA 433	1989	39,8	798
DIAMOND	1879	39,3	755
HYOLA 575 CL	1671	39,7	675
Teste F	0,8 $^{n.s.}$	3,8 $^{n.s.}$	0,7 $^{n.s.}$
C.V. Experimento	25,7	3,4	17,3
Média Geral	1936	38,7	759
	Correlação com o rendimento de grãos de canola		
r^2	–	(+) 0,33	(+) 0,98
Pr >F	–	0,24	0,00

† Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade; ‡ n.s.=não significativo.

Tabela 2. Peso de mil sementes, estatura de planta, notas de dano de geada e de dano de pássaros e coeficientes de correlação do Ensaio Competição de Híbridos de Canola 2018. FAPA, Guarapuava, PR.

Genótipo	PMS (g)	Estatura de planta (cm)	Nota dano geada ¶	Dano de pássaros
HLHT B 4	3,5 ab	136 n.s.	3,7 n.s.	2,7 ab
HYOLA 571 CL	4,0 a	136	3,3	2,7 ab
HYOLA 433	3,2 b	119	3,3	1,7 b
DIAMOND	3,9 ab	127	4,7	4,0 a
HYOLA 575 CL	3,8 ab	127	3,7	3,0 ab
Teste F	4,3*	2,6 n.s.	1,0 n.s.	6,1*
C.V. Experimento	7,2	6,1	26,1	12,4
Média Geral	3,7	129	3,7	2,8
	Correlação com o rendimento de grãos de canola			
r2	(+) 0,51	(+) 0,39	(-) 0,80	(-) 0,42
Pr >F	0,05	0,15	0,00	0,12

† Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade; ‡ n.s.=não significativo; ¶ Nota de reação à geada em pré-colheita (síliquas chochas), sendo 0 = nenhum sintoma de dano e 9 = todas as síliquas chochas.

Tabela 3. Peso de mil sementes, estatura de planta, notas de dano de geada e de dano de pássaros e coeficientes de correlação do Ensaio Competição de Híbridos de Canola 2018. FAPA, Guarapuava, PR.

Genótipo	Emergência ao início floração	Emergência ao final floração	Período de floração	Emergência à maturação fisiológica	Emergência à maturação de colheita
			(dias)		
HLHT B 4	61 a	137 a	76 b	166 a	182
HYOLA 575 CL	32 c	108 bc	76 b	145 b	153
HYOLA 571 CL	32 c	111 b	79 b	141 bc	153
HYOLA 433	42 b	109 bc	68 c	137 c	153
DIAMOND	20 d	106 c	86 a	113 d	132
Teste F	340,6**	273,1**	34,9**	328,3**	-
C.V. Experimento	1,1	1,2	2,6	1,3	-
Média Geral	37	114	77	141	155
	Correlação com o rendimento de grãos de canola				
r^2	0,17	(-) 0,13	(-) 0,15	(-) 0,02	(+) 0,07
Pr >F	0,54	0,65	0,59	0,94	0,81

† Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

4 – Conclusões

Como não ocorreram diferenças significativas entre os híbridos com relação ao rendimento de grãos e de óleo, a escolha do híbrido deve ser considerada levando em consideração o ciclo e a tolerância à geada. Desta forma o híbrido mais tardio HLHT B 4, embora produtivo, não seria adequado para semeaduras de canola antes de milho de verão para a região centro-sul do Estado do Paraná. Desta forma, híbridos tardios devem ser indicados para a sucessão canola – soja. Os outros híbridos de ciclo precoce e médio são indicados para anteceder a cultura do milho de verão nesta região.

5 – Agradecimentos

Cooperativa Agrária Agroindustrial.

6 - Bibliografia

ALMEIDA, J.L.; TOMM, G.O. Comportamento de híbridos de canola em Guarapuava, Paraná, 2007. Congresso Internacional de Bioenergia 3º. Anais. Curitiba, 2008.

Hidrólise catalítica do óleo de soja sobre sólidos ácidos

Camilo A. B. Crisóstomo (UFU, camilobrandeq@gmail.com), Ocineria F. Oliveira (UFU, ocineriafidel@hotmail.com), Keven K. M. Ribeiro (UFU, kevenkaster@hotmail.com), Vinicius Rossa (UFU, vinnyrossa@gmail.com), Mylene C. A. F. Rezende (UFU, mylene.rezende@gmail.com), Ricardo R. Soares (UFU, rrsoares@ufu.br)

Palavras Chave: *Hidrólise catalítica, óleo de soja, sítios ácidos.*

1 - Introdução

A reação de hidrólise para produzir ácidos graxos livres é de grande importância para a indústria oleoquímica. O processo pode ser realizado termicamente como uma reação líquido-líquido (ou gás-líquido), ou utilizando um catalisador (Patil et al., 1988). A hidrólise de triacilglicerídeos é uma reação reversível e de primeira ordem, que ocorre na fase oleosa. A utilização de um catalisador pode aumentar a solubilização da água no óleo durante a hidrólise e melhorar o contato entre os reagentes. O catalisador também possibilita que o processo seja realizado em condições moderadas de temperatura e pressão (Rittner, 2002). Sólidos ácidos, como aluminas, zeólitas e outros óxidos metálicos, podem ser utilizados como catalisadores e como suportes. A atividade catalítica destes sólidos ocorre devido à coexistência de diferentes sítios ácidos, denominados sítios de Brönsted e sítios de Lewis (Wang e Tatsumi, 2003).

O presente estudo avaliou o desempenho da γ-Al_2O_3 (G-250) na reação de hidrólise do óleo de soja. Também foram testados o ácido nióbico (Nb_2O_5-HY-340) e o fosfato de nióbio ($NbOPO_4$), cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM-Araxá/MG).

2 - Material e Métodos

Preparo e caracterização das amostras

As amostras foram submetidas à calcinação em uma mufla, para remoção de água e outras substâncias. A γ-Al_2O_3 (G-250-BASF) foi obtida pela calcinação da bohemita a 500 °C, por 4 h. O Nb_2O_5-HY-340 e o $NbOPO_4$ foram calcinados a 300 °C, por 4 h. Os sítios ácidos foram determinados pela adsorção de isopropilamina (DTP-IPA). Foram utilizadas 700 mg das amostras. A adsorção de IPA (Sigma-Aldrich, 99%) foi feita a 40 °C através da saturação da amostra. Os dados foram coletados pelo espectrômetro de massas, durante o aquecimento das amostras a 10 °C/min, sob fluxo de hélio. As condições reacionais estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições reacionais**.**

Temperatura	250 °C
Pressão na reação	48-50 bar
Massa de catalisador	10,0 g
Massa de óleo	100,0 g
Massa de água	100,0 g
Razão molar Óleo/H_2O	1:50
Tempo de reação	1-2 h

3 - Resultados e Discussão

O pico largo em aproximadamente 200 °C é relativo à isopropilamina fracamente adsorvida. Também foi verificado o aparecimento de picos referentes ao propileno e a amônia. Estes picos são formados pela decomposição da isopropilamina, indicando a existência de sítios de Brönsted. A dessorção de amônia, por volta de 600 °C, refere-se apenas aos sítios ácidos de Lewis. A dessorção em temperaturas mais baixas refere-se a sítios ácidos de Brönsted e sítios ácidos de Lewis fracos. A Figura 1 mostra o perfil de DTP-IPA da γ-Al_2O_3.

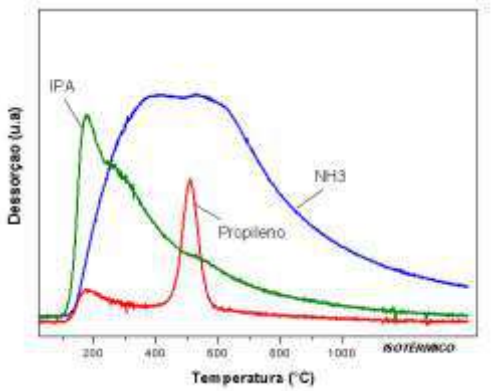


Figura 1. Perfil de DTP-IPA da γ-Al_2O_3.

A Figura 2 mostra o perfil do DTP-IPA obtido para as demais amostras. Verificou-se a existência de sítios ácidos de Brönsted, evidenciados pela decomposição da isopropilamina em propileno e amônia. Este resultado também foi observado para a γ-Al_2O_3.

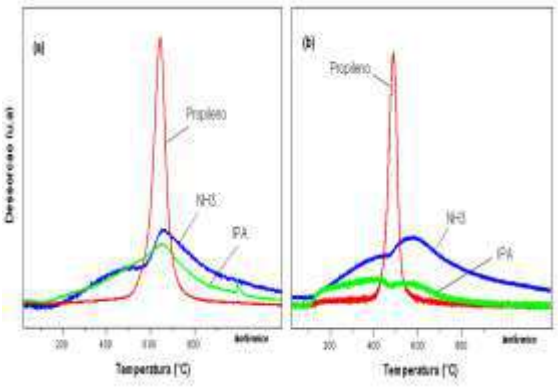


Figura 2. Perfil de DTP-IPA: (a) Nb_2O_5; (b) $NbOPO_4$

Estudo cinético da Hidrólise do óleo de soja

A seguir, são apresentados os resultados obtidos na reação de hidrólise do óleo de soja degomado (250 °C e 48 bar), utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. A Figura 3 mostra os resultados de conversão de triacilglicerídeos (TG). A Figura 4 apresenta o rendimento em ácidos graxos livres totais (AGL).

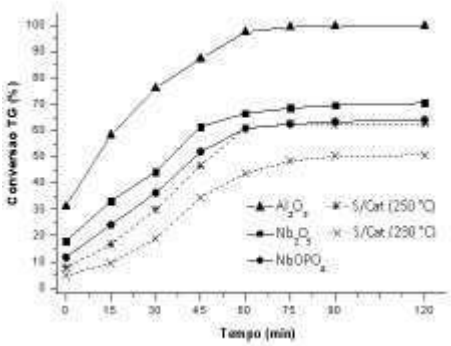


Figura 3. Conversão de Triacilglicerídeos (TG).

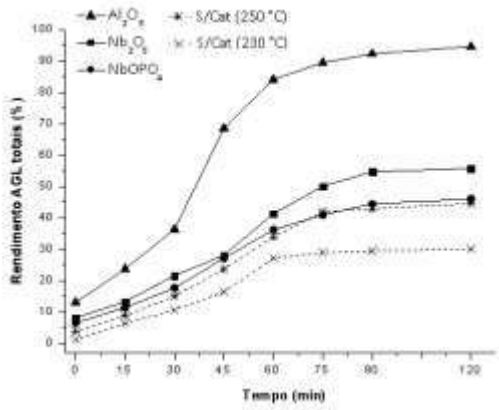


Figura 4. Rendimento em Ácidos Graxos Livres Totais (AGL).

Utilizando a γ-Al_2O_3, foi obtida uma conversão total de TG, em 75 min de reação. O rendimento em MG+DG aumentou até 30 min de reação, diminuindo em seguida até um valor quase mínimo. O rendimento em AGL duplicou entre 30-45 min, chegando a um valor final de 94%. Os resultados das reações com os compostos de nióbio foram similares aos obtidos na reação sem catalisador, a 250 °C. O $NbOPO_4$ mostrou pouca atividade para a reação. A conversão obtida na reação com este composto foi devida à hidrólise térmica. Já o Nb_2O_5 apresentou desempenho pouco superior ao obtido na reação homogênea. As reações catalisadas pelos compostos à base de nióbio tendem a prosseguir lentamente, com baixo rendimento em AGL. Para a reação homogênea (sem catalisador), a conversão de TG é lenta durante os instantes iniciais da reação (período de indução), devido à baixa solubilidade da água na fase óleo. Em baixas temperaturas e pressões, óleos e gorduras são poucos solúveis em água. Contudo, a solubilidade da água no óleo aumenta com a temperatura e quando o óleo está parcialmente hidrolisado (Lascaray, 1952). A utilização de um catalisador adequado pode aumentar a solubilidade da água no óleo, acelerando a reação, conforme mostra o resultado obtido com a γ-Al_2O_3.

Satyarthi et al. (2011) estudaram a hidrólise de diversos óleos, utilizando catalisadores sólidos de cianeto de metal duplo (Fe-Zn), em um reator batelada. Utilizando o óleo de soja, foi obtida uma alta conversão de TG, em 8 h de reação, com rendimento em AGL em torno de 80%, a 190 °C e pressão autógena.

A seletividade dos produtos, no presente trabalho, é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Seletividade dos produtos (% m/m).

	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	MG+DG
S 100%[a]	11,90	4,10	23,30	54,30	6,40	-
S/cat (230 °C)	7,05	3,17	15,32	27,40	5,86	40,92
S/cat (250 °C)	8,23	3,68	19,69	31,63	6,03	29,96
γ-Al_2O_3	11,19	3,92	23,14	50,55	6,16	5,41
Nb_2O_5	10,13	3,67	20,87	37,55	6,04	20,94
$NbOPO_4$	8,97	3,28	18,93	32,30	5,98	28,54

[a] Considerando 100% de conversão em AGL.

Todos os resultados foram semelhantes aos obtidos em processos convencionais de hidrólise não-catalítica, como o processo Colgate-Emery, e nos processos que utilizam catalisadores ácidos homogêneos, como o Processo Twitchell. A presença de MG e DG no produto tende a diminuir a seletividade para os AGL.

4 – Conclusões

A conversão de TG obtida na reação de hidrólise do óleo de soja sem catalisador foi em torno de 55%. Realizando a reação sem catalisador e a uma temperatura inferior (230 °C), a conversão diminuiu para em torno de 38%, evidenciando que a temperatura tem influência direta sobre a reação. Utilizando a γ-Al_2O_3, foi obtida uma conversão total de TG, em 120 min de reação, com um rendimento em torno de 90% em AGL totais. Já nas reações com os compostos a base de nióbio, a conversão e o rendimento foram inferiores, sendo próximos aos obtidos na reação sem catalisador. A presença de MG e DG no produto tende a diminuir a seletividade para os ácidos graxos livres. A melhor atividade apresentada pela γ-Al_2O_3 pode estar associada à sua maior área específica, em relação aos compostos de nióbio. De uma forma geral, os resultados obtidos mostraram que a γ-Al_2O_3 apresenta boa atividade e estabilidade para a reação de hidrólise, podendo ser viável o seu uso como suporte em catalisadores metálicos para o processo de hidrólise-hidrogenação simultânea.

5 – Agradecimentos

CAPES e FAPEMIG

6 - Bibliografia

LASCARAY, L. Industrial fat splitting. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1952**, 29, 362-366.

PATIL, T. A.; BUTALA, D. N.; RAGHUNATHAN, T. S.; SHANKAR, H. S. Thermal Hydrolysis of Vegetable-Oils and Fats 1. Reaction-Kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1988, 27, 727-735.

RITTNER, H. *Tecnologia das matérias graxas: derivados oleoquímicos*. São Paulo: Livraria Triângulo Editora **2002**, 3.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2011, 391, 1-2, 427-435.

WANG, S, Z.; TATSUMI, I. Improvement of the performance of fuel cells anodes with Sn_3^+ doped CeO_2. Acta Physico-Chimica Sinica 2003, 19, 9.

Análise da qualidade fisiológica de sementes de *Moringa oleífera* Lam. submetidas à deterioração controlada

Rafael Peron Castro (UFLA, peron@oleo.ufla.br), Vitor Favaretto Silva (UFLA, vitor.favasilva@gmail.com). Alice Bartel Fernandes (UFLA, alicebartels@oleo.ufla.br), Yasmin Vasques Berchembrock (UFLA, yavasques@yahoo.com.br Heloisa Oliveira dos Santos (DAG/UFLA, heloisasantos@ufla.br) Anônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br) e Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br)

Palavras Chave: *Vigor, deterioração, plântulas, ben-oil, drumstick tree.*

1 - Introdução

O Programa Nacional de Produção de Biodiesel – PNPB procura, desde 2004, promover o desenvolvimento sustentável e descentralizado da matriz energética brasileira por meio de uma série de diretrizes que se prestam a incluir os ésteres etílicos e metílicos de origem orgânica no combustível mineral com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional (Mattei, 2010).

Para que seja possível produzir o biodiesel a partir das mais diversas fontes de ácidos graxos de maneira a fortalecer os sistemas de produção das diferentes regiões brasileiras, é necessário que se conheça as características edafoclimáticas e socio ambientais de cada localidade, bem como as atividades agropecuárias e industriais já inseridas nas mesmas, no sentido de não somente integrar a produção de matérias primas para a produção de biodiesel às atividades locais, mas permitir que intervenções propostas dentro do PNPB possam ser propulsoras do desenvolvimento regional e do bem estar social pelos coprodutos de suas matérias primas.

A *Moringa oleífera* Lamarck é uma planta perene, de sistema radicular tuberoso e pivotante, crescimento rápido, boa produtividade e adaptada a uma ampla faixa do território nacional. Suas folhas têm alto valor nutricional, sendo uma boa fonte de proteína, vitaminas, minerais, aminoácidos, antioxidantes, sendo uma excelente fonte de suplementação alimentar para seres humanos e animais (Rangel, 1999). Suas sementes oleaginosas tem cerca de 78% de seus ácidos graxos de cadeia longa e perfil insaturado, baixa acidez e com características ideais para a produção de biodiesel (Pereira et al, 2016). Com características que a colocam em posição de destaque entre as espécies com potencial para o combate à desertificação do semiárido brasileiro, existe um grande potencial de inclusão da moringa em sistemas de produção agrícola que participam da cadeia produtiva do biodiesel, com enquadramento ao "Selo Combustível Social", componente de identificação concedido pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA produtores de biodiesel que utilizam matéria prima de agricultores familiares cadastrados no PRONAF.

A semente é o principal insumo utilizado na implantação de uma lavoura agrícola, determinante para a manutenção do desempenho agronômico da cultivar investida. Quando a qualidade das sementes é prejudicada, a produtividade esperada é inatingível, mesmo que todos os outros fatores edafoclimáticos, sanitários e nutricionais encontrem-se em níveis satisfatórios. O processo de deterioração inicia-se naturalmente assim que a semente atinge o ponto de maturidade fisiológica, por meio da oxidação/respiração. No entanto, algumas sementes são menos suscetíveis à deterioração, e tem maior capacidade de dar origem a plantas normais e vigorosas mesmo após anos de armazenamento.

O objetivo desse trabalho foi avaliar aspectos da qualidade fisiológica de sementes de moringa submetidas ao envelhecimento acelerado.

2 - Material e Métodos

As sementes de *Moringa oleífera* foram colhidas na cidade de Nova Parnamirim – RN ao Ponto de Maturidade Fisiológica – PMF, conduzidas ao Laboratório de Análise de Sementes da Universidade Federal de Lavras – LAS/UFLA, onde permaneceram armazenadas em câmara fria até 24 horas do início do experimento.

Para a realização do envelhecimento acelerado, as sementes foram divididas em 5 (cinco) lotes e cada um deles foi submetido à deterioração controlada à 35°C em incubadora BOD refrigerada, acondicionada em telas de aço galvanizado em caixas do tipo "gerbox" com umidade homogeneizada pela adição de 40mL de água destilada para cada 100 sementes, sem que houvesse contato direto com as sementes. Cada lote foi submetido a um tempo de deterioração, sendo que o Lote 1 permaneceu nestas condições por 96 horas, o Lote 2 por 72 horas, o Lote 3 por 48 horas, o Lote 4 por 24 horas, e o Lote 5 por 0 horas, representando os níveis de envelhecimento aos quais as sementes de moringa foram submetidas.

Após a deterioração controlada, todos os lotes (L1, L2, L3, L4, L5) foram acondicionados em câmara fria por 7 dias, em temperatura e umidade controladas para um melhor armazenamento. Então, as sementes foram distribuídas entre 3 (três) folhas de papel para germinação de pH neutro do tipo Germitest, embebidos em um volume água destilada correspondente a 2,5 vezes o peso dos papéis; as folhas foram enroladas, protegidas por uma quarta folha igualmente umedecida, e levadas à um germinador de sementes do tipo Mangelsdorf, com umidade saturada e temperatura controlada em 25ºC, durante 11 dias, para posterior avaliação qualitativa e quantitativa da formação de plântulas normais, anormais e das sementes duras de cada lote por meio de análise de imagens com o uso do equipamento GroundEye.

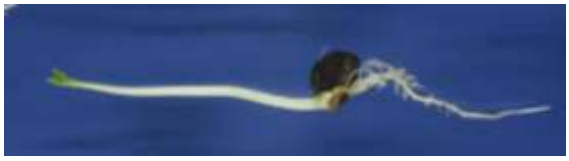


Figura 1. Exemplo de uma plântula normal de *Moringa oleífera* aos 11 dias após a embebição utilizando o GroundEye.

As plântulas foram avaliadas segundo critérios estabelecidos pelas Regras para Análise de Sementes – RAS para outras culturas.

3 - Resultados e Discussão

Após a avaliação das plântulas e a posterior classificação de cada unidade amostral, os dados foram tabulados no software Microsoft Excel e analisados no software Genes, de onde foi gerada uma Análise de Variância – ANAVA (Tabela 1) e um teste de comparação de médias (Tabela 2).

Tabela 1. Análise de Variância para o Teste de Germinação em sementes de *Moringa oleífera* submetidas a diferentes tempos de deterioração controlada.

		Normal	Anormal	Semente dura
FV	**GL**	**QM**	**QM**	**QM**
Tratamento	4	3146	290,8	1578,8
Erro	15	41,06667	41,06667	57,066667
Média		58	12,8	29,2
CV (%)		11,04884	50,05	25,87

Tabela 2. Teste de Tukey Teste de Germinação em sementes de *Moringa oleífera* submetidas a diferentes tempos de deterioração controlada.

	Normal		Anormal		Sementes duras	
L1	31	c	21	a	48	a
L2	25	c	22	a	53	a
L3	70	b	12	ab	18	b
L4	78	ab	4	b	18	b
L5	86	a	5	b	9	b

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey, a 95% de ´probabilidade;

Após a análise de Tukey, os dados foram inseridos no Excel para a elaboração de um gráfico representativo dos resultados obtidos (Figura 1).

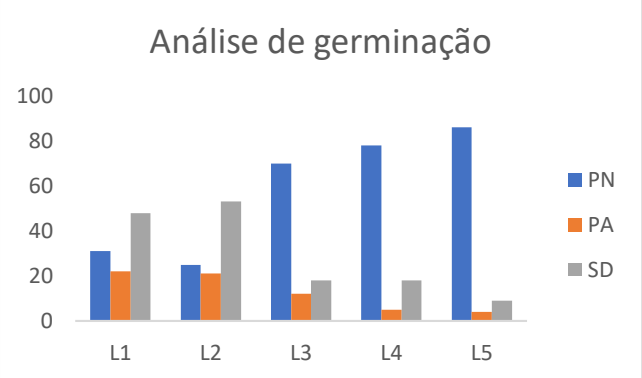


Figura 1. Gráfico representativo do percentual de plântulas normais (PN), plântulas anormais (PA) e sementes duras (SD) entre o Lote mais deteriorado (L1=96hs), os Lotes de deterioração intermediária (L2=72hs, L3=48hs e L4=24hs) Lote menos deteriorado (Lote 5=0hs).

4 – Conclusões

De acordo com os resultados, o envelhecimento acelerado é uma forma eficiente de avaliar os efeitos do processo de deterioração em lotes de sementes moringa, uma vez que os resultados foram estatisticamente condizentes com o tratamento ao qual os lotes foram submetidos, ou seja, lotes que foram submetidos por mais tempo em condições de deterioração originaram maior quantidade de plântulas anormais e sementes duras em comparação com lotes submetidos por menos tempo às mesmas condições, os quais originaram um maior número de plântulas normais.

Os resultados demonstram, ainda, que sementes de moringa são ortodoxas e, em condições de baixa temperatura e umidade, podem ser conservadas por um longo período sem que ocorram perdas significativas em sua qualidade fisiológica. Esta manutenção da viabilidade do embrião pode estar associada ao alto teor de ácidos graxos insaturados que conferem poder antioxidante ao endosperma de sementes de *Moringa oleífera.*

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, Finep, Fapemig, UFLA, RBTB, MCTIC, G-óleo e Olea,

6 - Bibliografia

MATTEI L. Programa nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): trajetória, situação atual e desafios. Revista Econômica do Nordeste. **2010**;41(4):731-40.

BRASIL Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regras para análise de sementes / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : Mapa/ACS, **2009**. 399 p.

RANGEL MS. Moringa oleifera: uma planta de uso múltiplo. Embrapa Tabuleiros Costeiros-Circular Técnica (INFOTECA-E). **1999**.

Pereira FS, de Brito Neto EX, Wei S, Galvão CC, de Lima VF, da Silva VL, de Lima Filho NM. Produção de biodiesel metílico com óleo purificado de Moringa oleifera lamarck. Revista Virtual de Química. **2016**

Métodos de hidratação para avaliação da qualidade fisiológica de sementes de soja

Bruna Neves Pereira da Silva (FCA-UFGD, bruu_neves@hotmail.com), Gislaine da Silva Pereira (FCA-UFGD, gislaine_sylva@hotmail.com), Camila Gianlupi (FCA-UFGD, camilagianlupi@hotmail.com), Tathiana Elisa Masetto (FCA-UFGD, tathianamasetto@ufgd.edu.br).

Palavras Chave: *Glycine max, pré condicionamento, tamanho de sementes.*

1 - Introdução

Diante da preocupação mundial com o efeito estufa e o aquecimento global, diversos países tem buscado tecnologias que permitem utilizar fontes rentáveis de energia. Os óleos extraídos de grãos destacam-se como matérias primas para obtenção de combustíveis rentáveis. Dentre as matérias primas mais utilizadas para a sua produção encontram-se os óleos de soja (Melo et al., 2016).

Atualmente 96,5% da soja produzida no Brasil é transgênica, segundo o Serviço Internacional para a Aquisição de Aplicações Agro-Biotecnológicas (ISAAA, 2018) no estado de Mato Grosso do Sul, uma das variedades mais comercializadas pela Monsanto é a M6410 IPRO, resistente a doenças como a Mancha-alvo, Pústula bacteriana, entre outras (Monsanto, 2018).

Nesse sentido, estudos específicos sobre a análise de sementes de soja são importantes para a geração de resultados confiantes sobre o real estado do potencial fisiológico de sementes e obtenção de estande desejado. Nos últimos anos, as rotinas de análise de sementes têm sugerido que a pré-hidratação das sementes, especialmente de soja, anteriormente à instalação do teste de germinação proporciona resultados mais elevados do que a exposição direta das sementes secas ao substrato umedecido na execução do teste.

Embora o fenômeno de absorção de água em sementes tenha sido estudado em vários aspectos fisiológicos, faz-se necessário expandir o conhecimento sobre os mecanismos de pré-hidratação das sementes de soja que serão submetidas aos testes de germinação de sementes de soja.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade fisiológica de sementes de soja com diferentes tamanhos submetidas à hidratação sob diferentes métodos e temperaturas, visando à elevação do teor de água.

2 - Material e Métodos

A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Sementes da Faculdade de Ciências Agrárias (FCA) da Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS.

O experimento foi desenvolvido em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições com 50 sementes de soja cv. M 6410. Foram utilizadas sementes com cinco tamanhos diferentes (5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0 mm), que foram submetidas a dois métodos de hidratação: sobre tela de aço inox no interior de gerbox com 40 ml de água destilada no fundo e sobre papel umedecido com água ao equivalente a 2,5 vezes o peso do papel seco, ambos durante 4, 6 e 8 horas. Após esses períodos, as sementes foram submetidas ao teste padrão de germinação, onde foram avaliados os percentuais de plântulas normais aos cinco (primeira contagem) e oito dias após a instalação do teste. O vigor das sementes foi avaliado por meio do teste de envelhecimento acelerado e emergência a campo.

Os testes realizados encontram-se descritos a seguir:

Germinação: foi conduzido com quatro repetições de 50 sementes, em papel toalha (germitest) umedecido na proporção de 2,5 vezes a massa do substrato. Os rolos de papel foram acondicionados em sacos plásticos e mantidos em germinador sob temperatura de 25 °C, sob luz branca constante. Foram computadas as porcentagens médias de plântulas normais obtidas aos oito dias após a instalação do teste (Brasil, 2009).

Envelhecimento Acelerado: foi realizado segundo a metodologia descrita por Marcos Filho (1999), onde cerca de 300 sementes, para cada tratamento, foram distribuídas em camada única e uniforme sobre uma tela de aço inoxidável, a qual posteriormente ficou suspensa no interior de caixa plástica do tipo gerbox, contendo 40 ml de água destilada ao fundo. As caixas, então fechadas, foram mantidas em câmara do tipo B.O.D. durante 48 horas com temperatura previamente controlada de 41 °C. Após esse período foi determinado o teor de água das sementes e também realizado o teste de germinação (Brasil, 2009), sendo a porcentagem de plântulas normais computada ao quinto dia após a montagem do teste.

Emergência a Campo – realizou-se em bandejas com células preenchidas com solo (Latossolo Vermelho Distroférrico), onde as sementes foram depositadas e mantidas em casa de vegetação. O experimento foi composto por quatro repetições de 50 sementes. As avaliações foram realizadas diariamente durante 15 dias e os resultados foram calculados de acordo com Maguire (1962).

Os dados foram submetidos à análise de variância e quando significativas, as médias foram comparadas pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3 - Resultados e Discussão

Houve efeito significativo ($p<0,05$) de diferentes métodos de pré-condicionamento para a germinação, primeira contagem e envelhecimento acelerado. De acordo com os resultados obtidos pelos testes de germinação, primeira contagem e envelhecimento acelerado (Tabela 1), verificou-se que a utilização do papel como método de pré-condicionamento das sementes proporcionou resultados superiores quando comparados à exposição das sementes sobre tela, indicando que o contato direto com o substrato umedecido foi superior à pré-hidratação de forma mais lenta.

Não foram observadas diferenças significativas entre os métodos para emergência a campo, e embora esses resultados indiquem que sob condições de cultivo as

sementes não apresentam sensibilidade aos eventuais danos por embebição, os aspectos relacionados à utilização da pré-hidratação de sementes devem ser considerados, pois a análise de sementes em laboratório é uma exigência obrigatória para a comercialização de sementes.

Tabela 1. Teste de germinação (G) (%), primeira contagem (PC) (%), envelhecimento acelerado (EA) (%) e emergência a campo (EC) (%) de sementes de soja submetidas a dois métodos de pré-condicionamento.

Métodos	G	PC	EA	EC
Papel	97a	93a	94a	91a
Tela	96b	92b	93b	91a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Houve efeito significativo dos períodos de pré-condicionamento para a germinação e envelhecimento acelerado, sendo os períodos de seis e oito horas superiores ao período de quatro horas (Tabela 2). Esses resultados indicam que o aumento do período de exposição ao pré-condicionamento é favorável para a germinação e o vigor de sementes de soja. Resultados semelhantes foram encontrados por Silva et al. (2011), que ao avaliarem métodos de pré-condicionamento em sementes de soja constataram que no período de seis horas de pré-embebição em substrato úmido as sementes de soja apresentaram maior vigor e menores danos fisiológicos quando comparados as sementes que foram pré-condicionadas por períodos menores.

Tabela 2. Teste de germinação (G) (%), primeira contagem (PC) (%), envelhecimento acelerado (EA) (%) e emergência a campo (EC) (%) de sementes de soja submetidas a diferentes períodos de pré-condicionamento (h).

Período (h)	G	PC	EA	EC
4	96b	92a	93b	91a
6	97a	92a	94a	91a
8	98a	93a	95a	92a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Houve efeito significativo dos diferentes tamanhos de sementes de soja para os testes de germinação, primeira contagem, envelhecimento acelerado e emergência a campo. Pelos resultados de germinação e de envelhecimento acelerado as peneiras 6.5 e 7 mm foram superiores às demais. Resultados semelhantes foram encontrados na emergência a campo, sendo que as peneiras 6, 6.5 e 7 mm foram superiores e não diferiram entre si (Tabela 3).

Por outro lado, os resultados de primeira contagem foram inversos aos resultados dos demais testes. A primeira contagem avalia, indiretamente, a velocidade de germinação de sementes, indicando que quanto menor o tamanho da semente maior é a superfície de contato com o substrato e maior é a velocidade de entrada de água para o interior do embrião. No entanto, ao final da avaliação, essa vantagem foi minimizada pela eventual quantidade de atributos internos das sementes com tamanho superior a 6.0 mm.

Tabela 3. Teste de germinação (G) (%), primeira contagem (PC) (%), envelhecimento acelerado (EA) (%) e emergência a campo (EC) (%) de sementes de soja de diferentes tamanhos.

Tamanho	G	PC	EA	EC
5	95c	94a	92c	89b
5.5	96b	93ab	93b	90b
6	97ab	92bc	94ab	92a
6.5	98a	92bc	95a	93a
7	98a	91c	95a	93a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferenciam entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

4 – Conclusões

A pré-hidratação de sementes de soja conduzida sobre papel umedecido durante 6 horas é eficiente para a obtenção de resultados elevados de germinação e vigor de sementes de soja.

5 – Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado ao primeiro autor.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regras para análise de sementes. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/ACS, **2009**. 399p.

International Service for the Acquisition of Agri-biotech Applications (ISAAA). **2018.** Disponível em <www.isaaa.org/> acessado em 28 Agosto 2019.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedlig emergence and vigor. Crop Science, v. 2, n. 1, p. 176-177, **1962**.

MARCOS FILHO, J. Teste de envelhecimento acelerado. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. (Eds.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina-PR: ABRATES, **1999.** p.3-1 a 3-24.

MELO, M. A. R.; SILVA, E. V.; VASCONCELOS, G. C.; VASCONCELOS, E. H.; SOUZA, A. G. Qualidade de biodiesel de soja, mamona e blendas durante armazenamento. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, **2016**.

MONSANTO. **2018**. Disponível em < http://www.monsantoglobal.com > acessado em 28 Agosto 2019.

SILVA, K.R.G.; VILLELA. F. A. Pré-hidratação e avaliação do potencial fisiológico de sementes de soja. Revista Brasileira de Sementes, v. 33, n. 2 p. 331-345, **2011**.

Desempenho de sementes de soja: influência do vigor de sementes

Bruna Neves Pereira da Silva (FCA-UFGD, bruu_neves@hotmail.com), Lisiane Sartori Pereira (lisianesarpereira@gmail.com), Tathiana Elisa Masetto (FCA-UFGD, tathianamasetto@ufgd.edu.br).

Palavras Chave: *Glycine max, oleaginosa, tecnologia de sementes.*

1 - Introdução

Dentro da cadeia do biodiesel, a cultura da soja merece destaque devido ao alto percentual de óleo e à tecnologia de produção e obtenção do óleo nos grãos. Nesse sentido, o uso de sementes de alta qualidade resulta em emergência rápida, uniforme e no desenvolvimento de plantas vigorosas, fundamentais à obtenção de alta produtividade.

A avaliação da germinação e identificação de lotes de sementes de alto desempenho é uma iniciativa importante para o sucesso da produção agrícola e, consequentemente, as informações dos laboratórios de sementes devem detectar com precisão as diferenças no potencial fisiológico entre os lotes testados. O desempenho das sementes após a semeadura ou durante o armazenamento demonstra se o potencial identificado pelos testes laboratoriais apropriados foi alcançado e quão adequado foram os procedimentos utilizados para essa avaliação (MARCOS FILHO, 2015).

Sementes de soja com baixo vigor apresentam redução da velocidade e na porcentagem de emergência, emergência desuniforme, reduções no tamanho inicial das plantas, na produção de matéria seca na área foliar e nas taxas de crescimento da cultura (KOLCHINSKI et al., 2006).

Diante da importância da cultura da soja no contexto do biodiesel e da qualidade da semente para a obtenção do estande de plantas, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de sementes de soja por meio dos testes de germinação e vigor.

2 - Material e Métodos

Os lotes de sementes de soja utilizados foram produzidos em Dourados-MS na safra 2017/ 2018. Após a colheita, os lotes de sementes foram padronizadas quanto ao tamanho e levadas ao Laboratório de Tecnologia de Sementes da UFGD, onde foi determinado o teor de água pelo método da estufa a 105 °C durante 24 h (Brasil, 2009).

Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições de 50 sementes cada. O potencial fisiológico das sementes de soja foi avaliado por meio dos seguintes testes:

Germinação: o teste foi conduzido com quatro repetições de 50 sementes, as quais foram dispostas em rolo de papel Germitest previamente umedecidos com água equivalente a 2,5 vezes a massa no papel seco. Os rolos com as sementes permaneceram em câmara B.O.D. A avaliação foi realizada 8 dias após a semeadura, de acordo com os critérios estabelecidos nas Regras para Análise de Sementes (RAS) (Brasil, 2009). Os resultados foram expressos em porcentagem de plântulas normais e anormais (Brasil, 2009).

Índice de velocidade de germinação (IVG) – foram posicionadas 50 sementes em rolo de papel Germitest previamente umedecidos com água destilada equivalente a 2,5 vezes a massa do papel seco. Os rolos com as sementes permaneceram em câmaras B.O.D. As plântulas normais foram contadas todos os dias, até a completa estabilização. O IVG foi calculado pela fórmula proposta por Maguire (1962).

Teste de frio: utilizou-se como substrato rolo de papel Germitest® umedecido com água destilada na proporção a 2,5 vezes a massa do papel seco. Os rolos de papel com as sementes foram acondicionadas dentro de sacos plásticos vedados que permaneceram em B.O.D. previamente regulada a 10°C. Após cinco dias, os rolos de papel foram retirados e mantidos no germinador a 25°C por mais cinco dias, procedendo-se com a avaliação do percentual de plântulas normais (BARROS et al., 1999).

Emergência a campo: As sementes foram semeadas em sulcos de 1,00 m de comprimento, espaçamento de 0,50 m e profundidade aproximada de 0,03 m. Realizou-se a contagem das plântulas emergidas após o período de oito dias de instalação do teste e os resultados foram expressos em porcentagem (NAKAGAWA, 1999). O **índice de velocidade de emergência** foi computado diariamente por meio do registro de plântulas emergidas, conforme Maguire (1962).

Teste de envelhecimento acelerado: as sementes foram distribuídas uniformemente sobre tela de aço no interior de caixa plástica tipo Gerbox® (11,0 x 11,0 x 3,5 cm) com 40 mL de água destilada no fundo. As caixas foram tampadas e mantidas em câmaras do tipo Biochemical Oxygen Demand (B.O.D.) regulada a 41ºC durante 48 horas. Após este período, realizou-se a distribuição das sementes em rolo de papel Germitest® que foram mantidos em germinador à temperatura de 25°C (MARCOS FILHO, 1999). A avaliação ocorreu no quinto dia após a semeadura computando-se a porcentagem de plântulas normais (BRASIL, 2009).

Condutividade elétrica: foi determinada com quatro repetições de 50 sementes previamente pesadas e colocadas em um recipiente contendo 75 mL de água deionizada e mantidas a 25ºC por 24 horas. Decorrido o período de embebição, foram feitas as leituras em condutivímetro digital portátil. O resultado obtido da leitura da solução de embebição foi dividido pela massa de sementes de cada repetição, de modo que o resultado final foi expresso em $\mu S\ cm^{-1}\ g^{-1}$ (VIEIRA e KRZYZANOWSKI, 1999).

Os dados foram submetidos a análise de variância e quando significativos comparados pelo teste de Scott Knot ao nível de 5% de probabilidade utilizando o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2011).

3 - Resultados e Discussão

Houve diferença significativa ($p<0,05$) na qualidade fisiológica dos lotes de sementes de soja. O lote 3

apresentou germinação e vigor elevados em relação aos demais lotes, exceto para a massa seca de plântulas (Tabela 2). Dentre os testes mais recomendados para a avaliação do vigor de sementes de soja, os mais recomendados destacam-se o envelhecimento acelerado; condutividade elétrica e o crescimento de plântulas (MARCOS FILHO et al., 2013).

Tabela 1. Caracterização dos lotes de sementes de soja da cultivar BMX Potência RR, quanto ao teor de água (TA), germinação (G), plântulas anormais (PA), índice de velocidade de germinação (IVG) e teste de frio (TF).

LOTE	TA%	G%	PA%	IVG	TF%
1	5,38	83 b	6 b	10,37 b	58 b
2	5,50	80 b	8 a	9,56 c	59 b
3	5,04	97 a	2 c	12,00 a	90 a
4	5,05	73 b	9 a	8,68 d	44 c
5	5,17	77 b	6 b	8,06 d	50 c
CV(%)		5,59	28,37	6,19	7,48

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Scott Knott, a 5% de probabilidade.

Todos os testes de vigor aplicados foram uniformes em evidenciar que o baixo poder germinativo dos lotes 4 e 5 representava um indicativo de perda da qualidade (Tabelas 1 e 2).

Os testes de vigor determinam índices de qualidade mais sensíveis em relação ao teste de germinação, que simula condições ótimas do ambiente podendo superestimar o potencial fisiológico dos lotes, apesar de ser o mais utilizado na rotina dos laboratórios.

O teste de envelhecimento acelerado é reconhecido como um dos mais populares para avaliação do vigor de sementes e tem apresentado boas correlações com a emergência de plântulas em campo, sendo capaz de diferenciar os lotes em diferentes níveis de vigor, pois são traduzidos pelo grau de tolerância às condições adversas de temperatura e umidade relativa (BARBOSA et al., 2011).

Tabela 2. Caracterização dos lotes de sementes de soja da cultivar BMX Potência RR, quanto ao envelhecimento acelerado (EA), emergência a campo (EM), índice de velocidade de emergência (IVE) e condutividade elétrica (CE).

LOTE	EA (%)	EM (%)	IVE	CE ($\mu S\ cm^{-1}g^{-1}$)
1	62 b	65 b	6,41 b	41,18 b
2	60 b	64 b	6,20 b	42,32 b
3	92 a	94 a	9,33 a	37,04 a
4	66 b	47 c	5,00 b	41,99 b
5	69 b	56 b	5,81 b	42,75 b
CV(%)	9,54	14,22	12,39	6,34

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade pelo Teste de Scott Knott.

No entanto, observou-se que o teste de emergência a campo foi mais sensível em detectar que o lote 4 apresenta o menor vigor em relação os demais lotes (Tabela 2). Conforme observado por SCHUAB et al. (2006), a estimativa de porcentagem de emergência em campo, determina informações na qual é possível identificar os lotes que possuam maiores possibilidades de apresentar melhor desempenho em campo, ou seja, avaliar corretamente o potencial de cada lote.

4 – Conclusões

A germinação e o vigor de sementes de soja influenciam no desempenho de sementes. O vigor é mais sensível em detectar as características de qualidade de lotes de sementes com germinação semelhantes.

5 – Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado ao primeiro autor.

6 - Bibliografia

BARBOSA, R. M.; COSTA, D.; SA, M. E. ACCELERATED AGING OF OLERACEOUS SPECIES SEEDS. PESQUISA AGROPECUÁRIA TROPICAL, 41, 3, STR. 328-335, **2011**.

BARROS A. S. R.; DIAS, M. C. L. DE L.; CÍCERO, S. M.; KRZVZANOWSKI, F. C. TESTES DE FRIO. IN: KRZYZANOWSKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇA NETO, J. B. (ED.). VIGOR DE SEMENTES: CONCEITOS E TESTES. LONDRINA: ABRATES, 218P.**1999**.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. REGRAS PARA ANÁLISE DE SEMENTES. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. BRASÍLIA, DF: MAPA/ACS, **2009**.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. Ciência e Agrotecnologia, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, **2011**.

KOLCHINSKI, E. M.; SCHUCH, L. O. B.; PESKE, S. T. Crescimento inicial de soja em função do vigor das sementes. Revista Brasileira de Agrociência, v. 12, n. 2, p. 163-166, **2006.**

MARCOS FILHO, J. Importância do potencial fisiológico da semente de soja. Informativo Abrates, v. 23, n. 1, p. 21-24, **2013**.

MARCOS-FILHO J. Seed vigor testing: an overview of the past, present and future perspective. Scientia Agrícola, v. 72, n. 4, p. 363-374, 2015.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedlig emergence and vigor. Crop Science, v. 2, n. 1, p. 176-177, **1962**.

NAKAGAWA, J. Testes de vigor baseados no desempenho das plântulas. In: KRZYZANOWSKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇA NETO, J. B. (Ed.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES, **1999**. cap. 1, p. 1-24.

VIEIRA, R. D.; KRZYZANOWSKI, F. C. Teste de condutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇA-NETO, J. B. (Eds.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: Abrates, cap. 4, p. 1-26, **1999**.

Densidades de plantio na qualidade de sementes de canola

Bruna Neves Pereira da Silva (FCA-UFGD, bruu_neves@hotmail.com), Gislaine da Silva Pereira (FCA-UFGD, gislaine_sylva@hotmail.com), Walquíria Ramos (FCA-UFGD, walqui.ramos@gmail.com), Tathiana Elisa Masetto (FCA-UFGD, tathianamasetto@ufgd.edu.br).

Palavras Chave: *Espaçamento de plantas, germinação, vigor de sementes.*

1 - Introdução

Os óleos vegetais e animais são as principais matérias primas para a produção de biocombustíveis rentáveis. A canola é uma cultura oleaginosa com grande capacidade de acúmulo de óleo em suas sementes, porém os cuidados com as recomendações de espaçamento e densidade de semeadura são necessários para o satisfatório estabelecimento do dossel.

A semeadura tem como principal objetivo depositar a semente no solo promovendo o contato e o estabelecimento da cultura no campo. Para que ocorra a emergência de plântulas e consequente desenvolvimento da cultura, é necessário que a semente seja de boa qualidade e que as condições de água, luz, temperatura e atributos do solo sejam favoráveis para a obtenção de elevadas produtividades.

O espaçamento de plantas é um fator que consiste na distribuição de plantas na área e, quando inadequado resulta em competição de recursos disponíveis do ambiente – água, luz e nutrientes – para cada indivíduo (Balbinot Junior, 2015), interfere na cobertura do solo para supressão de plantas daninhas (Foloni et al., 2015) e pode afetar a qualidade das sementes (Marinho et al., 2016).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de espaçamentos e populações de plantas na qualidade fisiológica de sementes de canola.

2 - Material e Métodos

O experimento foi executado durante a safra de inverno na Fazenda Experimental da Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Grande Dourados (FCA/ UFGD).

Foi utilizado o híbrido HYOLA 61 e o delineamento experimental utilizado foi em blocos casualizados, com quatro repetições, em esquema fatorial 3 x 3, que consistiu de três espaçamentos entre linhas (0,2; 0,4 e 0,6 m) e três população de plantas (40, 80 e 120 plantas m^{-2}), totalizando 9 tratamentos e 36 unidades experimentais. Cada parcela constituiu-se de 6 linhas com 5 metros de comprimento, dentre as quais considerou-se como área útil as quatro linhas centrais de cada parcela.

Para a adubação de semeadura utilizou-se 200 kg ha^{-1} da fórmula 10-15-15. A adubação de cobertura foi feita com 40 kg ha^{-1} de N, utilizando-se como fonte do elemento a ureia, quando a cultura se encontrava com quatro folhas desenvolvidas. A colheita foi efetuada manualmente, a partir das quatro linhas centrais de cada parcela.

Após a colheita, as sementes foram enviadas ao Laboratório de Tecnologia de Sementes da UFGD, onde foram realizados os seguintes testes:

Primeira contagem – foi determinada aos cinco dias após a instalação do teste de germinação, registrando-se o percentual de plântulas normais (Brasil, 2009).

Germinação – Conduzida em B.O.D na temperatura alternada de 20-30 ºC e luz branca constante; utilizou-se papel germitest como substrato, umedecido com quantidade de água equivalente a 2,5 vezes o peso do substrato seco. A contagem foi efetuada aos sete dias após a semeadura, de acordo com os critérios estabelecidos nas RAS (Brasil, 2009).

Comprimento de plântulas - Conduzido com quatro repetições de 20 sementes para cada lote que foram posicionadas no terço superior do papel germitest e mantidos em B.O.D. a 20-30 ºC. As medidas de parte aérea e de raiz foram efetuadas aos sete dias após a semeadura com auxílio de régua milimetrada. Massa de matéria seca – foi determinada a partir das plântulas normais resultantes do teste de comprimento de plântula. Após a medição, as partes das plântulas foram separadas e colocadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação de ar regulada à 40 ºC, durante 48 horas. Após este período retirou-se as amostras da estufa e efetuou-se as pesagens para determinação da massa seca; os resultados foram expressos em gramas.

Os dados foram submetidos à análise da variância, segundo delineamento inteiramente casualizado e submetidos ao teste de Scott Knott ao nível de 5% de probabilidade, utilizando-se o software estatístico SISVAR.

3 - Resultados e Discussão

Não houve diferença significativa ($p<0,05$) do espaçamento entre linhas e densidade de plantas para a primeira contagem e germinação de sementes de canola (Tabela 1). Os resultados de primeira contagem foram em média 98% e 99% de germinação, indicando que as sementes produzidas apresentaram germinação elevada.

Tabela 1. Primeira contagem e germinação de sementes de canola (HYOLA 61) produzidas sob diferentes espaçamentos e populações de plantas.

Espaçamento entre linhas (m)	Primeira Contagem (%)	Germinação (%)
0,2	98 a	99 a
0,4	98 a	99 a
0,6	98 a	99 a
População de plantas (plantas m^{-2})		
40	98 a	99 a
80	98 a	99 a
120	98 a	99 a
CV (%)	1,62	1,49

Letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Scott Knott.

Observou-se influência significativa ($p<0,05$) do espaçamento entre linhas e densidade de plantas para o comprimento de parte aérea (CPA) e de raiz (CR) (Figura 1). Com os espaçamentos entre linhas 0,4 e 0,6 metros e população de 120 plantas m^{-2} verificou-se os menores resultados de CPA (0,23 e 0,25 cm, respectivamente).

Para o CR observou-se que o espaçamento de 0,4 m entre linhas foi superior (0,45 cm) aos demais na população de 80 plantas m^{-2}, sendo que para as demais populações de plantas não houve diferença significativa.

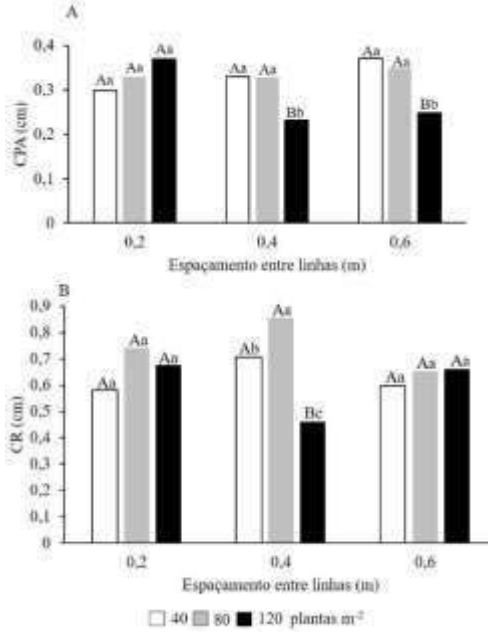


Figura 1. A – Comprimento de parte aérea (CPA); B – comprimento de raiz (CR) de plântulas de canola produzidas sob diferentes espaçamentos e densidades de semeadura. Letras minúsculas comparam diferentes populações de plantas em um mesmo espaçamento. Letras maiúsculas comparam a mesma população de plantas em diferentes espaçamentos pelo teste de Scott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Para a massa seca de parte aérea (MSPA), verificou-se que o menor espaçamento entre linhas (0,2 m) proporcionou o menor resultado na população de plantas de 40 plantas por m^{-2} (Figura 2A). Por outro lado, com as populações de plantas mais elevadas, os espaçamentos entre linhas de 80 e 120 por m^{-2} apresentaram os menores resultados de MSPA (Figura 2A).

Para a massa seca de raiz (MSR) verificou-se que no espaçamento entre linhas de 0,4 m, a densidade de plantas de 120 plantas m^{-2} foi inferior às demais populações de plantas (Figura 2B). Por outro lado, o maior espaçamento entre linhas (0,6 m) foi prejudicial para o vigor de sementes determinado pela MSR em todas as populações de plantas testadas (Figura 2B). Resultados semelhantes foram observados por Marinho et al. (2016) sobre o vigor das sementes de trigo associado a diferentes densidades de semeadura (150, 250, 350 e 450 sementes m^{-2}) e concluiu que as maiores densidades de semeadura reduziram a qualidade das sementes produzidas justificado pela maior competição entre as plantas.

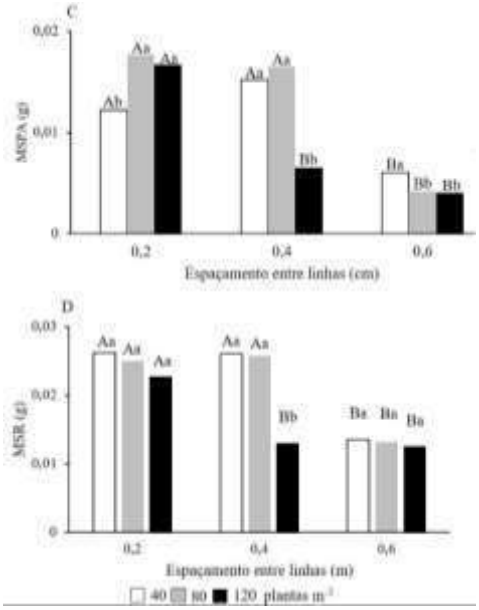


Figura 2. C – Massa seca de parte aérea (MSPA); D – Massa seca de raiz (MSR). Letras minúsculas comparam diferentes populações de plantas em um mesmo espaçamento. Letras maiúsculas comparam a mesma população de plantas em diferentes espaçamentos pelo teste de Scott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

4 – Conclusões

O espaçamento entre linhas e a população de plantas não influenciam a germinação de sementes canola. O espaçamento entre linhas de 0,6 m prejudica o vigor das sementes determinado pela massa seca de plântulas.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal da Grande Dourados pelo auxílio financeiro à primeira e à segunda autora.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regras para análise de sementes. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/ACS, **2009**.

BALBINOT JUNIOR, A. A.; PROCOPIO, S. D. O.; COSTA, J. M.; KOSINSKI, C. L.; PANISON, F.; DEBIASI, H.; FRANCHINI, J. C. Espaçamento reduzido e plantio cruzado associados a diferentes densidades de plantas em soja. Embrapa Soja-Artigo em periódico indexado (ALICE), **2015**.

FOLONI, J. S. S.; CALONEGO, J. C.; CATUCHI, T. A., BELLEGGIA, N. A.; TIRITAN, C. S.; BARBOSA, A. D. M. Cultivares de milho em diferentes populações de plantas com espaçamento reduzido na safrinha. Revista Brasileira de Milho e Sorgo, p. 312-325, **2015**.

MARINHO, J.; BAZZO, J. H. B.; SOUZA, D.; FOLONI, J.; CARDOZO, C.; CESCO, V.; ZUCARELI, C. Vigor de sementes associado à densidade de semeadura na qualidade fisiológica de sementes de trigo. In: REUNIÃO DA COMISSÃO BRASILEIRA DE PESQUISA DE TRIGO E TRITICALE, 10., 2016, Londrina. Anais... Londrina: Comissão Brasileira de Pesquisa de Trigo e Triticale, 2016., **2016**.

Germinação e vigor de sementes de canola produzidas com diferentes doses de nitrogênio e enxofre

Bruna Neves Pereira da Silva (FCA-UFGD, bruu_neves@hotmail.com), Rozangela Vieira Schneider (FCA-UFGD, rozangelaschneider@hotmail.com), Geraldo Acácio Mabasso (FCA-UFGD, geral.do@hotmail.com), Nardelio Santos (FCA-UFGD, nardeliosantos@gmail.com), Rafaela Santtana (FCA-UFGD, rafaela_santtana@hotmail.com) Tathiana Elisa Masetto (FCA-UFGD, tathianamasetto@ufgd.edu.br), Luiz Carlos Ferreira de Souza (FCA-UFGD, luizsouza@ufgd.edu.br).

Palavras Chave: *Brassica napus, adubação, potencial fisiológico.*

1 - Introdução

O Brasil tem um grande potencial para a produção de combustíveis renováveis, pois possui ampla diversidade de espécies agrícolas que podem ser potencialmente usadas para esse fim. A canola figura entre as oleaginosas que vêm ganhando destaque ao longo dos últimos anos como potencialmente adequadas para produção de biodiesel (Gonçalves et al., 2017).

O sucesso do estabelecimento e desempenho de uma cultura depende da qualidade das suas sementes, fator que está diretamente relacionado com altas taxas de germinação e de vigor (CARVALHO; NAKAGAWA, 2012).

Outro fator limitante é a nutrição das plantas, pois ao fornecer nutrientes equilibrados, dá-se condições para que a semente expresse seu potencial de originar uma nova planta, proporcionando uma maior uniformidade à campo e produção de sementes de elevada qualidade fisiológica. Para a canola, nitrogênio (N) e enxofre (S) caracterizam-se como os nutrientes mais limitantes para a cultura, exercendo influência significativa nos componentes de produção.

Diante do acima exposto, e mediante a escassez de informações no que tange à nutrição e adubação para sementes da espécie, este estudo objetivou avaliar o efeito das doses de nitrogênio (N) e enxofre (S) na germinação e vigor de sementes de canola.

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na Fazenda Experimental da Faculdade de Ciências Agrárias (FCA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), município de Dourados, localizado nas coordenadas de latitude 22º 14'S, longitude de 54º 49'W e altitude de 458 metros.

Foi utilizado o Delineamento de Blocos Casualizados (DBC), em esquema fatorial 3 x 3 sendo: doses de Nitrogênio (0; 60 e 120 Kg ha^{-1}) e doses de Enxofre (0; 30 e 60 Kg ha^{-1}) com quatro repetições.

Após a colheita, as sementes foram levadas ao Laboratório de Tecnologia de Sementes da Faculdade de Ciências Agrárias da UFGD, onde foram instalados os seguintes testes em delineamento inteiramente casualizado:

Germinação – os testes foram feitos com papel Germitest umedecidos com água ao equivalente a 2,5 vezes o peso do papel seco. Foi conduzido com quatro repetições de 50 sementes que permaneceram em câmara B.O.D. a 25ºC. A contagem foi realizada aos oito dias após a semeadura, de acordo com os critérios estabelecidos nas RAS (Brasil, 2009).

Índice de Velocidade de Germinação (IVG) - foi feito simultaneamente com o teste de germinação, por meio de contagens diárias de plantas normais. O IVG foi determinado com base na fórmula descrita por Maguire (1962).

Emergência a Campo – o teste foi conduzido em bandejas com células preenchidas com solo (Latossolo Vermelho Distroférrico), onde as sementes foram depositadas e dispostas em casa de vegetação. O experimento foi composto por quatro repetições de 50 sementes. As avaliações foram realizadas diariamente durante 15 dias e os resultados foram calculados de acordo com Maguire (1962).

Índice de velocidade de emergência de plântulas (IVE) – foram semeadas quatro repetições de 50 sementes em vasos contendo solo (Latossolo Vermelho Distroférrico). As avaliações de plântulas emergidas foram realizadas diariamente durante 15 dias e os resultados foram calculados de acordo com Maguire (1962).

Envelhecimento Acelerado - as sementes foram colocadas sobre a tela de aço inox dentro de caixas plásticas gerbox com 40 mL de água no fundo e levadas para BOD a 41 ºC durante 48 h. Após, instalou-se testes de germinação com quatro repetições com 50 sementes, que foram mantidos na BOD a 25ºC durante oito dias, posteriormente realizou-se a avaliação.

Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando significativas, comparados por regressão a 5 % de probabilidade, utilizando o programa estatístico Sisvar.

3 - Resultados e Discussão

A interação entre as diferentes doses de Nitrogênio e Enxofre não foi significativa ($p<0,05$) pelo teste F, mostrando que, os nutrientes atuaram de forma independente. O Nitrogênio teve influência para a germinação, índice de velocidade de germinação, emergência, índice de velocidade de emergência e envelhecimento acelerado, enquanto que, o enxofre foi igualmente significativo ($p<0,05$) para o índice de velocidade de germinação e envelhecimento acelerado.

Verificou-se comportamento linear e positivo da germinação de sementes com o incremento das doses de Nitrogênio, mostrando que, a dose para o máximo potencial de germinação situa-se acima de 120 kg ha^{-1}, com uma taxa de incremento de 0,13% por cada quilograma de Nitrogênio acrescentada (Figura 1).

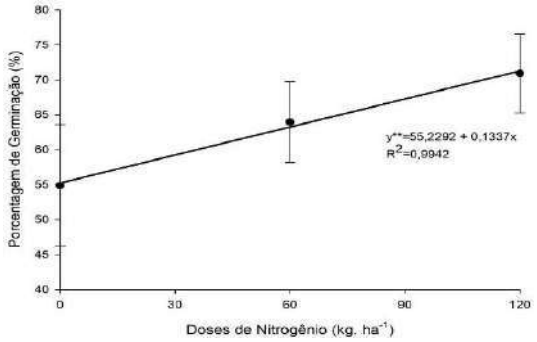


Figura 1. Porcentagem de Germinação de sementes de canola em função de doses de Nitrogênio.

Com relação ao Índice de velocidade de germinação (Figura 2) verificou-se que o aumento da dose de N também contribuiu para o aumento do IVG, sugerindo um maior conteúdo de N sendo translocado para a formação das sementes. Vale ressaltar que durante o processo germinativo há utilização das reservas das sementes, sendo que conforme o maior conteúdo de reservas, maiores as chances de sucesso no estabelecimento das plântulas.

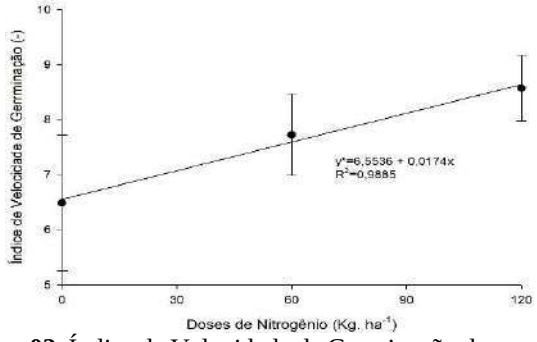


Figura 02. Índice de Velocidade de Germinação de sementes de canola em função de doses de Nitrogênio.

A emergência de plântulas (Figura 3) e o índice de velocidade de emergência (Figura 4) foram positivamente influenciados pelo incremento das doses de N, pois à medida que estas se elevaram, observou-se um aumento em ambos os parâmetros. O nitrogênio está diretamente relacionado aos processos de divisão e diferenciação celular, atuando no crescimento e desenvolvimento vegetal.

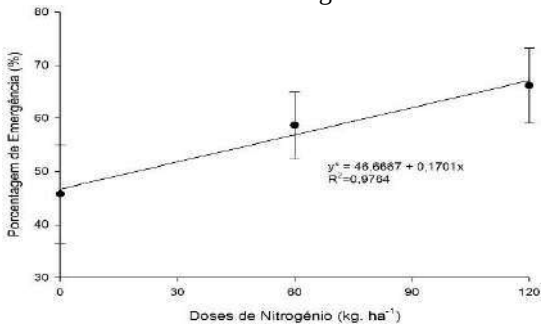


Figura 3. Porcentagem de Emergência de plântulas de canola em função de doses de Nitrogênio.

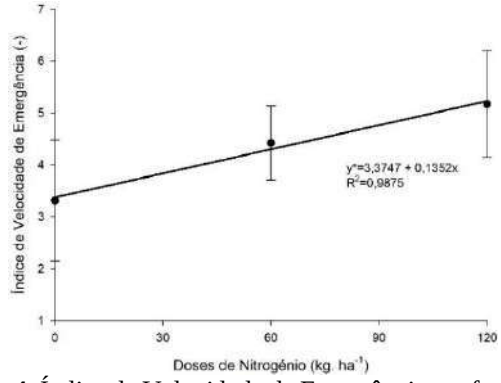


Figura 4. Índice de Velocidade de Emergência em função de diferentes doses de Nitrogênio.

Assim como foi observado para o IVG, emergência e IVE, o aumento das doses de N favoreceu o vigor das sementes de canola, como constatado pelo teste de envelhecimento acelerado (Figura 5). Os resultados obtidos indicam que o adequado fornecimento de N proporcionou sementes de canola com elevado vigor.

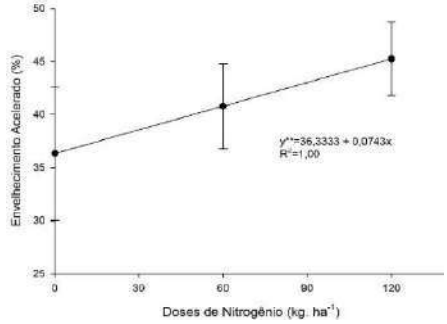


Figura 5. Envelhecimento acelerado em função de doses de Nitrogênio.

4 – Conclusões

O Nitrogênio influenciou a germinação, IVG, emergência, IVE e EA de forma linear e positiva.

O enxofre teve efeito sobre o IVG, EA e CE, porém, não se verificou nenhuma tendência em termos de comportamento.

5 – Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado ao primeiro autor.

6 - Bibliografia

BRASIL. Regras para análise de sementes**.** Brasília: Mapa/ACS, **2009**.

CARVALHO, N. M.; NAKAGAWA, J. Sementes: ciência, tecnologia e produção. Jaboticabal: FUNEP, **2012**.

GONÇALVES, W. M.; MALUF, W. R.; RESENDE, L. V.; SARMIENTO, C. M.; LICURSI, V.; MORETTO, P. Energy balance of biodiesel production from canola. Ciência Rural, v. 47, n. 2, **2017**.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedlig emergence and vigor. Crop Science, v. 2, n. 1, p. 176-177, **1962**.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. 3. ed. Bern: International Potash Institute. p. 295-318, **1982**.

Avaliação do efeito das condições de cultivo na produção de biomassa e lipídeos da diatomácea *HALAMPHORA coffeaeformis*

Camila Cristina Andrade Cardoso (UFBA, andrade.eng.amb@gmail.com), Luciano Matos Queiroz (UFBA, lmqueiroz@ufba.com), Emerson Andrade Sales (UFBA, andradesales.emerson@gmail.com), Louisa Wessels Perelo (University of Tubingen, louperelo@gmail.com).

Palavras Chave: *Microalgas, conteúdo lipídico, biodiesel.*

1 - Introdução

No âmbito mundial, o setor energético é o primeiro em emissões de gases do efeito estufa, com o setor de transportes apresentando as maiores taxas de emissões nesse setor, o que favorece mudanças climáticas. Além das emissões, as crises recorrentes do petróleo por conta da sua insustentabilidade mediante o aumento da demanda a cada ano, também representam um fator de apreensão.

O biodiesel, biocombustível alternativo aos combustíveis fósseis, pode ser produzido a partir de diferentes matérias primas, a saber, oleaginosas vegetais, óleos residuais e microalgas, sendo considerados, desse modo, de primeira, segunda e terceira geração, respectivamente (Martin e Grossmann, 2012).

O biodiesel de microalgas apresenta incontáveis vantagens quando comparado com o biodiesel de plantas oleaginosas, contudo, há a necessidade de aplicação de esforços no sentido de torná-lo competitivo com os combustíveis fósseis. Numerosos autores se dedicaram a estudar alternativas que aumentem esta competitividade, visando a redução dos custos associados ao processo de produção. Rastogi et al. (2018) apontam que as mudanças nas condições de cultivo e a utilização da engenharia metabólica com o objetivo de aumentar a síntese de lipídeos, podem contribuir para este objetivo.

Assim, esse estudo analisou, utilizando a metodologia de planejamento experimental, o efeito das condições de cultivo sobre a produção de biomassa e de lipídeos da microalga (*Halamphora coffeaeformis)*, uma diatomácea marinha.

2 - Material e Métodos

A preservação da espécie foi em meio de cultivo Conway e sob condições controladas, no Laboratório de Efluentes (EFLULAB). E todas as análises foram realizadas no Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC). Ambos fazem parte da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (EPUFBA).

A espécie foi preservada em erlenmayers de 2000 mL, contendo 1500 mL de cultivo. Os frascos foram mantidos em incubadora com fotoperíodo (Ethik B.O.D. 411 – D) com temperatura de 35°C, pH igual a 7,0, radiação luminosa de 1,90 Watt m^{-2} a partir de lâmpadas de LED tubulares de 14 W, com iluminação em fotoperíodo de 12/12 horas (claro/escuro). A cada 10 dias, colocava-se uma parcela de 10% v/v desse cultivo em um novo meio de cultura com o objetivo de manter um inoculo na fase de crescimento para a execução dos experimentos.

Planejamento experimental: Investigação das condições de cultivo

Nessa investigação foi utilizado o Planejamento Experimental Fatorial Fracionário, aplicado de maneira exploratória, de modo a se realizar um "*screening*" dos fatores (Montgomery e Runger, 2003). Foram empregados para tanto 2^4 ensaios, ou seja, dezesseis corridas, sendo adicionadas a esse número, duas repetições do ponto central, totalizando, dessa forma, dezoito experimentos.

Os fatores independentes selecionados foram a concentração de nitrogênio, fósforo, sílica, ferro, o pH e a salinidade e as respostas requeridas, a produção e biomassa e o conteúdo lipídico.

Determinação da Produção de Biomassa

Após o final de cada experimento, a biomassa da (*H. coffeaeformis)* foi separada do meio de cultivo, a princípio, por sedimentação por gravidade, e, posteriormente, por centrifugação (velocidade de 4400 rotações por minuto com duração de cinco minutos). A biomassa coletada foi congelada e depois colocada em placas de Petri, as quais foram postas em estufa (a 60 °C por 24 horas) para secá-las. Por fim, a biomassa seca foi quantificada.

Extração de Lipídeos

A biomassa seca foi macerada com auxílio de graal e pistilo. Posteriormente, à biomassa macerada, foram adicionados 225 µL de n-Hexano e essa foi novamente macerada, junto com o solvente. Logo após, 525 µL desse solvente foi acrescentado e essa mistura é então agitada em vórtex por dois minutos e centrifugada a uma velocidade de 4400 rpm por 3 minutos. 90% do sobrenadante, contendo solvente e óleo, formado mediante a separação da biomassa, foram retirados e dispostos em tubos de reação para que o solvente fosse volatilizado, esse procedimento é uma adaptação da metodologia recomendada por Bligh e Dyer (1959).

Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas mediante análise de variância (ANOVA), considerando um *p-valor* menor ou igual a 0,1. A análise dos efeitos e a elaboração de gráficos foram obtidas com o *software Statistica* 7.0.

3 - Resultados e Discussão

Os 18 ensaios foram rodados por 10 dias em condições modificadas conforme preconizava o planejamento experimental. Após esse período, foi analisada a produção de biomassa e o conteúdo lipídico de cada um, conforme expõem a Figura 1 e a Figura 2.

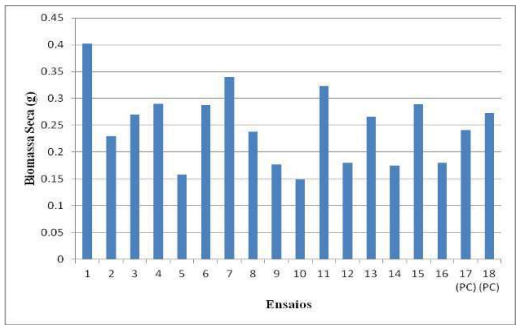


Figura 1. Valores de biomassa seca (g).

Mediante o observado na Figura 1, os maiores valores de biomassa seca foram encontrados nos ensaios 1 (0,40g) e 7 (0,34g), enquanto que os menores foram percebidos nos experimentos 5 (0,1574g) e 10 (0,1487g).

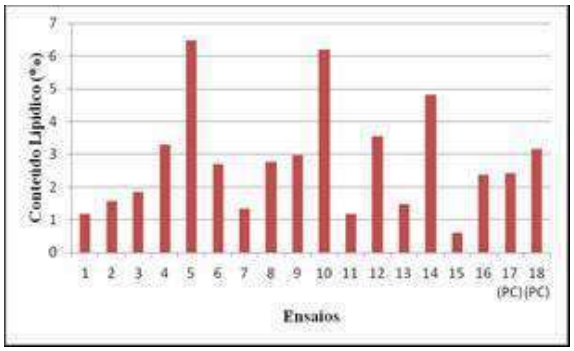


Figura 2. Percentual de conteúdo lipídico (%)

Em contrapartida, analisando a Figura 2, os valores máximos de conteúdo lipídico aconteceram nos ensaios 5 (6,48%) e 10 (6,19%) e os mínimos, nos testes 11 (1,17%) e 15 (0,6%). Nesse estudo ficou explícito o efeito contraposto das condições nos ensaios 5 e 10, uma vez que eles expuseram os valores mínimos e máximos das respostas biomassa seca e conteúdo lipídico, respectivamente. Karpagam *et al.* (2015) obtiveram resultados análogos trabalhando com as espécies dulcícolas (*Coelastrella* sp. M-60) e (*Micratinium* sp. M-13), uma vez que condições que ocasionaram o aumento do conteúdo lipídico, proporcionaram um decréscimo da biomassa.

É possível verificar os efeitos que os fatores independentes apresentaram sobre as respostas observando a Figura 3 e a Figura 4.

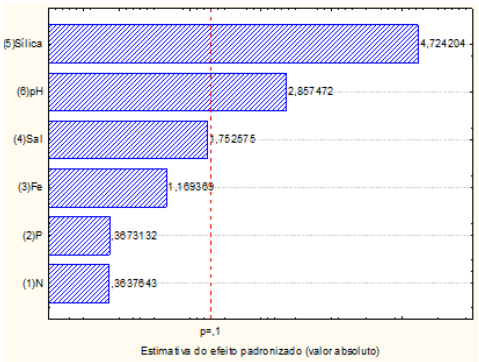


Figura 3. Diagrama de Pareto para a resposta biomassa seca

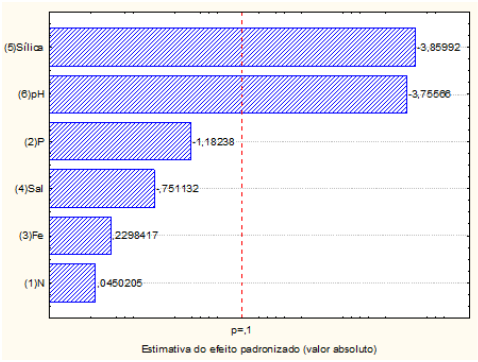


Figura 4. Diagrama de Pareto para a resposta conteúdo lipídico

No caso da variável dependente produção de biomassa (Figura 3), aferiu-se que dentre as seis variáveis, apenas a concentração de sílica e o pH apresentaram efeito estatisticamente significativo ($p<0,10$), conferindo efeitos positivos sobre a resposta, o que significa que, ao permutar os níveis do mínimo para o máximo, a produção de biomassa seca aumenta.

Já com referência aos efeitos sobre a variável dependente conteúdo lipídico (Figura 4) é possível inferir que os fatores que se mostraram estatisticamente significativos foram também a concentração de sílica e o pH, tal qual na resposta biomassa seca. Contudo, de maneira oposta à variável biomassa seca. Em referência ao conteúdo lipídico, esses efeitos se mostraram negativos, ou seja, ao variar os níveis do máximo para o mínimo, o conteúdo lipídico aumenta.

Por fim, levando-se em consideração a média obtida nos pontos centrais (0,257±0,02g), verificou-se que foi possível aumentar a produção de biomassa em até 56%, e o teor lipídico em até 100%, em condições distintas.

4 – Conclusões

Concluiu-se que os fatores pertencentes às condições de cultivo que apresentaram maior relevância estatística na produção de biomassa e conteúdo lipídico da (*Halamphora coffeaeformis*) foram a concentração de Sílica e o pH. Todavia, os efeitos exibidos foram contrários a depender da resposta requerida.

5 – Agradecimentos

Agradecemos a Capes e ao MCTI pelo apoio financeiro ao grupo de pesquisa do LABEC e ao Laboratório de Efluentes (EFLULAB), EPUFBA - Salvador, Bahia.

6 - Bibliografia

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, v. 37, n. 8, p. 911–917, **1959**.

KARPAGAM, R.; RAJ, K. J.; ASHOKKUMAR, B.; VARALAKSHMI, P. Characterization and fatty acid profiling in two fresh water microalgae for biodiesel production: Lipid enhancement methods and media optimization using response surface methodology. Bioresource Technology, v. 188, **2015**.

MARTIN, M.; GROSSMANN, I. Systematic synthesis of sustainable biorefineries: A review. Ind Eng Chem Res, p. 1–41, **2012**.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros, **2003**.

RASTOGI, R. P.; PANDEY, A.; LARROCHE, C.; MADAMWAR, D. Algal Green Energy – R&D and technological perspectives for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, n. August 2017, p. 2946–2969, **2018**.

Produtividade da canola em função de doses de nitrogênio e enxofre

Gislaine da Silva Pereira (FCA-UFGD, gislaine_sylva@hotmail.com), Bruna Neves Pereira da Silva (FCA-UFGD, bruu_neves@hotmail.com), Tathiana Elisa Masetto (FCA-UFGD, tathianamasetto@ufgd.edu.br), Luiz Carlos Ferreira de Souza (FCA-UFGD, luizsouza@ufgd.edu.br).

Palavras Chave: *Brassica napus, ureia, oleaginosa.*

1 - Introdução

A canola tem uma alta resposta a aplicação de nitrogênio, podendo alcançar produtividade de 1.500 kg ha^{-1} com aplicação de 60 kg ha^{-1} de N em solo com teor de matéria orgânica abaixo de 2,5%, no entanto para produtividades acima de 1.500 kg ha^{-1}, acrescentar 20 kg ha^{-1} de N por tonelada adicional de grão (TOMM et al., 2009).

Existe uma necessidade extra de suprir fontes de N em solos tropicais com baixo teor de matéria orgânica. Além da alta resposta na produção, o N influencia o número de ramos e matéria seca de síliqua por planta, área foliar, massa e o teor de óleo nos grãos (KAEFER et al., 2015).

Devido à importância da canola na matriz energética do biodisel e maiores informações sobre a tecnologia de produção da cultura da canola, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência de diferentes doses de enxofre e nitrogênio na produtividade da canola.

2 - Material e Métodos

O experimento foi executado na Fazenda Experimental da Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Grande Dourados (FCA/ UFGD), localizada no município de Dourados, MS, na latitude 22° 14' S, longitude 54° 59' W e altitude de 434 m. O clima é do tipo Cwa, segundo a classificação de Köppen e com solo do tipo latossolo vermelho distroférrico.

A análise química do solo foi realizada na profundidade de 0-20 cm antes da semeadura do milho na segunda safra de 2016 e apresentou os seguintes resultados: M.O.= 28 g dm^{-3}; pH (H_2O)= 5,72; P= 12,8 mg dm-3; K=1,53; Al= 0; Ca= 5,34; Mg= 2,01 mmolc dm-3; [+Al]= 6,5; SB=8,88; T= 15,3; V%= 57,7.

Foi utilizado o híbrido Hyola 433 e o delineamento experimental utilizado foi em blocos casualizados, com 20 tratamentos e quatro repetições, em esquema fatorial 5 x 4, que consistiu de doses de N (0, 40, 80 e 120 kg ha^{-1}) e doses de enxofre (0, 30, 60, 90 e 120 kg ha^{-1}). As fontes utilizadas na aplicação foram ureia (45% de N) e enxofre elementar (99,5% de S). Cada parcela foi constituída por sete linhas, espaçadas em 0,40 m, com cinco metros de comprimento, perfazendo um total de 14 m^2. Na semeadura foi utilizada 200 kg ha^{-1} da fórmula de 00-20-20, distribuído manualmente dentro do sulco de plantio. A semeadura foi realizada a uma profundidade de 2 a 3 cm e a colheita das sementes foi realizada manualmente, a partir das três linhas centrais de cinco metros, sendo o total da área útil colhida 6 m^2.

Para a determinação do teor de N e de proteína, as folhas foram coletadas no início do florescimento, amostrando-se a quarta folha do ápice para a base da planta, totalizando 20 folhas por parcela que foram lavadas em água deionizada e posteriormente secas em estufa de circulação forçada de ar a 65°C. A seguir foram moídas e a determinação do N realizada através da digestão sulfúrica determinada pelo método Kejldahl (Malavolta et al. 1997). O teor de proteína nos grãos foi obtido através de conversão nos dados de N multiplicando-os por 6,25.

Os dados foram submetidos à análise da variância, segundo delineamento inteiramente casualizado e quando significativos, os resultados foram submetidos à análise de regressão, utilizando-se o software estatístico SISVAR.

3 - Resultados e Discussão

Houve efeito significativo da interação N x S para altura de planta com a dose de 30 kg ha^{-1} de S, sendo observado que à medida que as doses de N aumentaram (Figura 2).

A altura de plantas máxima (1,35 m) foi observada com a dose de 120 kg ha^{-1} de N. Este comportamento pode ser explicado devido o N estimular a conversão de carboidratos em proteína, aumentando o tamanho das células favorecendo o crescimento da área foliar e maiores taxas de crescimento da planta (YASARI et al., 2009).

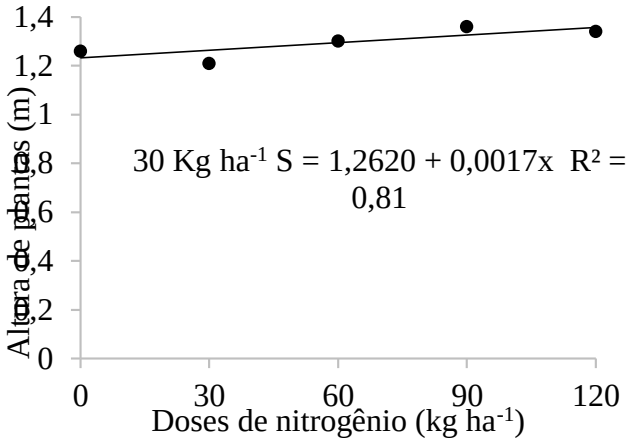


Figura 1. Altura de plantas de canola produzidas com diferentes doses de nitrogênio. Dourados-MS.

Verificou-se efeito significativo da interação N x S para o teor de proteínas nas sementes de canola, que apresentou ajuste de regressão linear somente na dose de 90 kg ha^{-1} de S associada à dose de 120 kg ha^{-1} de N proporcionando 32,38% de proteínas (Figura 2). Esse resultado é superior aos encontrados por Kaefer et al. (2014) que relataram média de 27% de proteínas com a mesma dose utilizada no presente estudo (120 kg ha^{-1} de N) em Toledo (PR).

Os resultados superiores do presente estudo podem estar relacionados às temperaturas mais elevadas que ocorreram durante a maturação das sementes nas condições do experimento em Dourados (MS), sendo verificado que as temperaturas máximas apresentaram média de 23,4°C

durante a fase de enchimento de grãos. Vale ressaltar que temperaturas elevadas (acima de 23°C), reduzem o conteúdo de óleo e aumentam o teor de proteínas nos grãos de canola (Rathke et al. 2006).

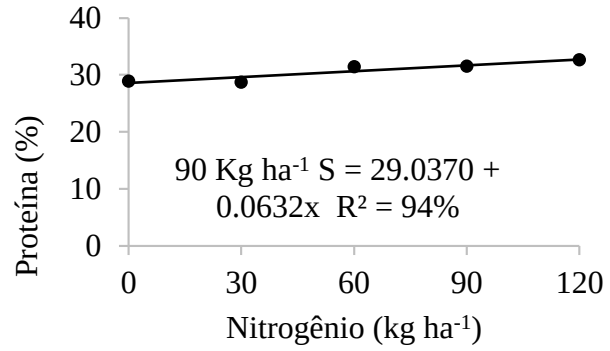


Figura 2. Teor de proteína nos grãos de canola produzidos com diferentes doses de nitrogênio. Dourados-MS.

Para o teor de N foliar, ocorreu efeito significativo na interação N x S. O modelo que melhor se ajustou foi o linear. Na dose de 90 kg ha^{-1} de S e 120 kg ha^{-1} de N, havendo um acúmulo de 32,6 g kg^{-1} de N (Figura 3). Com as menores aplicações de nitrogênio observou-se um acúmulo de 29 g kg^{-1} de N.

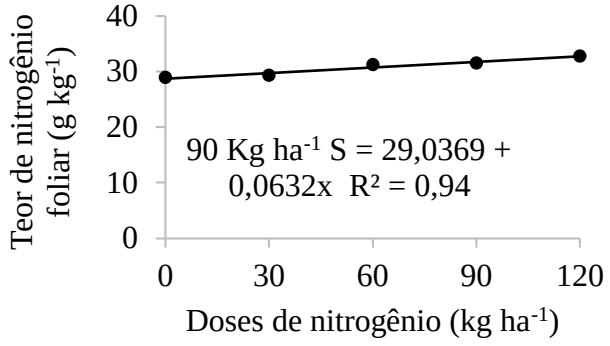


Figura 3. Teor de nitrogenio em folhas de canola de canola produzidas com diferentes doses de nitrogênio. Dourados-MS.

4 – Conclusões

O desempenho da cultura da canola é influenciado positivamente pela interação de doses de nitrogênio e enxofre. O melhor desempenho para altura de plantas foi observado com 30 kg ha^{-1} de S e 120 kg ha^{-1} de N.

Os resultados máximos de teor de proteína e de nitrogênio na folha foram obtidos com as doses de 90 kg ha^{-1} de S e 120 kg ha^{-1} de N, respectivamente.

5 – Agradecimentos

À Universidade Federal da Grande Dourados e ao PPGAGRO-UFGD pelo auxílio financeiro à primeira e à segunda autora, respectivamente.

6 - Bibliografia

KAEFER, J. E.; GUIMARÃES, V. F.; RICHART, A.; TOMM, G. O.; MULLER, A. L. Produtividade de grãos e componentes de produção da canola de acordo com fontes e doses de nitrogênio. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 49, n. 4, p. 273-280, **2014**.

KAEFER, J. E.; RICHARD, A.; NOZAKI, M, H.; DAGA, J; CAMPAGNOLO, R.; FOLLANN, P. E. Resposta da canola a fontes e parcelamento de nitrogênio. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 19, n. 11, nov. **2015**.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, **1997**.

RATHKE, G. W.; CHRISTEN, O.; DIEPENBROCK, W. Effects of nitrogen source and rate on productivity and quality of winter oilseed rape (*Brassica napus* L.) grown in different crop rotations. Field Crops Research, v.94, p.103-113, **2005**.

TOMM, G. O.; WIETHÖLTHER, S.; DALMAGO, G. A.; SANTOS, H. P. Tecnologia para produção de canola no Rio Grande do Sul. Passo Fundo: Embrapa Trigo, **2009**. 88 p. (Embrapa Trigo. Documentos, 92).

YASARI, E.; AZADGOLEH, M. A.; MOZAFARI, S.; ALASHTI, M. R. Enhancement of growth and nutrient uptake of rapeseed (*Brassica napus* L.) by applying mineral nutrients and biofertilizers. Pakistan Journal of Biological Sciences**.** v.12, n. 2, p. 127-133, **2009**.

Germinação de sementes de cártamo: influência da luz e temperaturas

Gislaine da Silva Pereira (FCA-UFGD, gislaine_sylva@hotmail.com), Bruna Neves Pereira da Silva (FCA-UFGD, bruu_neves@hotmail.com), José Vinicius dos Santos Zanzi (FCA-UFGD, zanzivinicius1410@gmail.com) Tathiana Elisa Masetto (FCA-UFGD, tathianamasetto@ufgd.edu.br), Luiz Carlos Ferreira de Souza (FCA-UFGD, luizsouza@ufgd.edu.br).

Palavras Chave: *Carthamus tinctorius* L.*, oleaginosa, tecnologia de sementes.*

1 - Introdução

O biodiesel está ganhando interesse em todo o mundo como combustível de transportes. As principais vantagens do uso desse combustível alternativo ao diesel à base de petróleo são sua rentabilidade, melhor qualidade das emissões de gases de escape, biodegradabilidade e também pelo fato de não aumentar o nível de dióxido de carbono na atmosfera (Ullah e Bano, 2011).

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.*)* é uma espécie herbácea oleaginosa com importância medicinal e industrial. As sementes contêm cerca de 30% de óleo, que despertam interesse na exploração da cultura com grande potencial para produção de biocombustíveis (Dwivedi et al., 2005).

A qualidade das sementes é um fator decisivo para obtenção de elevadas produtividades e diminuição de falhas no estande de plantas. Nesse sentido, o conhecimento acerca da tecnologia das sementes, como a influência das condições exigidas para que as sementes atinjam o desempenho máximo durante a execução de testes de germinação são fatores fundamentais para a tecnologia de produção das culturas.

Diante do crescente interesse pela cultura e da necessidade de aumentar o conhecimento sobre a tecnologia das sementes de cártamo, o objetivo do trabalho foi avaliar a influência de luz e temperaturas na germinação de sementes de cártamo.

2 - Material e Métodos

As sementes utilizadas foram produzidas na Fazenda Experimental da Faculdade de Ciências Agrárias (FAECA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), na safra de inverno de 2018. Após a colheita, as sementes foram padronizadas quanto ao tamanho e sanidade e levadas ao Laboratório de Tecnologia de Sementes da UFGD.

Os experimentos foram conduzidos com o delineamento experimental inteiramente casualizado em esquema fatorial 3x2, constituído por três temperaturas (4, 10 e 25 ºC) na ausência e presença de luz, com quatro repetições.

O efeito temperaturas e luz na germinação das sementes foi avaliado por meio dos seguintes testes:

Germinação: o teste foi conduzido com quatro repetições de 25 sementes, as quais foram dispostas entre papel Germitest previamente umedecidos com água equivalente a 2,5 vezes a massa no papel seco e colocados dentro de caixas plásticas "gerbox". As caixas permaneceram em câmara B.O.D. A avaliação foi realizada 14 dias após a semeadura, de acordo com os critérios estabelecidos nas Regras para Análise de Sementes (RAS) (Brasil, 2009). Os resultados foram expressos em porcentagem de plântulas normais.

Primeira contagem – foi realizada em caixas "gerbox" contendo papel Germitest umedecidos com água destilada ao equivalente a 2,5 vezes a massa seca do papel. Os rolos de germinação foram colocados em câmara B.O.D, com quatro repetições de 25 sementes para espécie, consistindo no registro das porcentagens de plântulas normais no quarto dia após a semeadura (BRASIL, 2009).

Índice de velocidade de germinação (IVG) – foram posicionadas 25 sementes em folhas de papel Germitest previamente umedecidos com água destilada equivalente a 2,5 vezes a massa do papel seco e mantidos em caixas "gerbox". As caixas permaneceram em câmaras B.O.D. As plântulas normais foram contadas todos os dias, até a completa estabilização com 14 dias após a semeadura. O IVG foi calculado pela fórmula proposta por Maguire (1962).

Os dados foram submetidos a análise de variância e quando significativos comparados pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade utilizando o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2011).

3 - Resultados e Discussão

Verificou-se efeito significativo ($p<0,05$) da interação temperatura x luminosidadepara a primeira contagem e efeito isolado de temperatura e luminosidade para germinação e índice de velocidade de germinação (Tabela 1).

Tabela 1. Resumo da análise de variância para primeira contagem (PC), germinação (G), índice de velocidade de germinação (IVG).

Quadrados médios				
FV	GL	PC	G	IVG
Temperatura (T)	2	216 *	4738,6667 *	4,0924 *
Luminosidade (L)	1	96 *	4160,667 *	3,6884 *
Interação TxL	2	96 *	514,6667 NS	0,1609 NS
Resíduo	5	6,6667	162,8889	0,1005
CV (%)		86,07	27,65	25,41

Na presença de luz, não houve diferença significativa entre as temperaturas testadas. No entanto, a temperatura de 25 ºC na ausência de luz favoreceu a formação de plântulas normais de cártamo na primeira contagem do teste (Tabela 2). Vale ressaltar que a primeira contagem é considerada um teste de vigor, que avalia, indiretamente, a velocidade de germinação das sementes.

Tabela 2. Primeira contagem de sementes de cártamo durante o teste de germinação.

	Temperaturas		
	4 ºC	10 ºC	25 ºC
Luz	0 aA	0 aA	3 aB
Escuro	0 bA	0 bA	15 aA

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Resultados semelhantes à primeira contagem foram observados, sendo que na ausência de luz as sementes apresentaram maior germinação e vigor, determinado pelo IVG (Tabela 3). Por outro lado, Silva et al (2016), estudando o efeito da luz na germinação e desenvolvimento de plântulas de pinhão-manso de distintas procedências, relatou que a germinação dessa oleaginosa foi semelhante indiferente da presença ou não de luz, sendo considerada fotoblástica neutra.

A temperatura de 10ºC proporcionou o maior resultado de germinação (72%) e de IVG (1,78). Esses resultados estão de acordo com Oba et al. (2017), que reforçam a aplicabilidade da exposição ao frio afim de quebrar a dormência e estimular da germinação de sementes de cártamo recém-colhidas.

Tabela 3. Germinação e Índice de Velocidade de Germinação em sementes de cártamo.

	G	IVG
Luz	33 b	0,86 b
Escuro	59 a	1,64 a
4 ºC	24 c	0,43 b
10 ºC	72 a	1,78 a
25 ºC	41 b	1,53 a
CV (%)	27,6	25,4

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade pelo Teste de Tukey.

4 – Conclusões

A luz não influencia na germinação de sementes de cártamo. As sementes apresentam maior velocidade de formação de plântulas na ausência de luz.

A temperatura de 10 ºC proporciona maior germinação e velocidade de germinação das sementes de cártamo recém-colhidas.

5 – Agradecimentos

A Universidade Federal da Grande Dourados pelo auxílio financeiro ao primeiro e segundo autor.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado ao segundo autor.

6 - Bibliografia

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. REGRAS PARA ANÁLISE DE SEMENTES. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. BRASÍLIA, DF: MAPA/ACS, **2009**.

DWIVEDI, S.L.; UPADHYAYA, H.D.; HEGDE, D.M. Development of core collection using geographic information and morphological descriptors in safflower (Carthamus tinctorius L.) germplasm. Genetic Resources and Crop Evolution, Dordrecht, v.52, n.7, p. 821-830, **2005**.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. Ciência e Agrotecnologia, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, **2011**.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedlig emergence and vigor. Crop Science, v. 2, n. 1, p. 176-177, **1962**.

OBA, G. C.; GONELI, A. L. D.; MASETTO, T. E.; HARTMANN FILHO, C. P.; PATRICIO, V. S.; SARATH, K. L. L. Dormancy of safflower seeds: effect of storage and cold stratification. Journal of Seed Science, v. 39, n. 4, p. 433-439, **2017**.

SILVA, F. J.; HISATUGO, E. Y.; SOUZA, J. D. Efeito da luz na germinação e desenvolvimento de plântulas de pinhão-manso (Jatropha curcas L.) de distintas procedências. Hoehnea, v. 43, n. 2, p. 195-202, **2016**.

ULLAH, F.; BANO, A. Effect of plant growth regulators on oil yield and biodiesel production of safflower (Carthamus tinctorius L.). Brazilian Journal of Plant Physiology, v. 23, n. 1, p. 27-31, **2011**.

Subsídios para tolerância à seca: mudanças fotoquímicas em plantas de pinhão-manso

Mariela Mattos da Silva (Pós-Doutoranda/PPGBV/UFES, marielamtts@yahoo.com.br), Thaís Araujo dos Santos (Doutoranda/PPGBV/UFES, thaisarsant@gmail.com), Leonardo Faria Silva (Doutorando/PPGBV/UFES, fariasilva.leonardo@gmail.com), Romário Oliveira Silva Jr. (Mestrando/PPGBV/UFES, romario.bio@live.com), Geovane Souza Gudin (Mestrando/PPGBV/UFES, geovanes805@gmail.com), Diolina Moura Silva (Profa. Titular UFES, diolina.silva@ufes.br).

Palavras Chave: *Pinhão manso, fotossíntese, seca, fluorescência da clorofila a*

1 - Introdução

A seca é um dos fatores ambientais mais limitantes ao crescimento e produtividade de lavouras, principalmente devido à sensitividade da maquinaria fotossintética aos efeitos deletérios à restrição do influxo e assimilação de carbono ou às alterações do seu metabolismo, tendo como consequência a inibição do crescimento da planta e, finalmente, redução de acúmulo em matéria seca e rendimento da cultura.

As sementes da oleaginosa pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) apresentam alto teor de óleo, de simples conversão a biodiesel e com alta rentabilidade por hectare, sendo por isso alvo de diversas pesquisas que visam selecionar genótipos. Tais plantas também são conhecidas pela sua rusticidade, sendo capazes de suportar temperaturas elevadas, pouca umidade e solos com pouca disponibilidade de minerais. Porém, sua produtividade em patamares econômicos depende do nível de tolerância às alterações climáticas, visto que a seleção de cultivares que propiciem aumentos na produção torna-se dependente da tolerância de acessos às condições ambientais regionais.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar dois acessos de pinhão manso, proveniente do Banco de Germoplasma do Núcleo de Estudos da Fotossíntese da Universidade Federal do Espírito Santo quanto sua tolerância à seca a fim de fornecer subsídios sobre possíveis acessos menos suscetíveis as restrições de produtividade impostas pela limitação fotossintética.

2 - Material e Métodos

Estacas de dois acessos de *Jatropha curcas* L. (NEF13 e NEF16) foram plantadas em vasos plásticos de 12 L contendo uma mistura de solo e areia (2:1) com 1 planta por vaso em 10 repetições, totalizando 20 plantas. Todas as plantas foram regadas duas vezes ao dia (às 07h00min e às 18h00min), com 400 mL de água, a fim de manter o solo em sua capacidade de campo. Além disso, o solo foi fertilizado com solução nutritiva (Hoagland e Arnon, 1950), ½ força, 50 mL a cada 15 dias, durante os primeiros dois meses de plantio. As plantas foram cultivadas na área experimental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES, Vitória, ES / Brasil; 20°16'S, 40°18'W) a pleno sol. Aos cinco meses, as plantas foram transferidas para uma estufa agrícola não climatizada, com variações de temperatura entre mínimas de 23°C e máximas de até 50°C. Após 20 dias de aclimatação, um grupo de cinco plantas de cada acesso foi designado como controle, permanecendo sob irrigação, enquanto outro grupo de cinco plantas foi designado como tratamento, sendo submetido à restrição hídrica. Dessa forma, embora submetidas a variações de temperatura, o fator de estresse aqui considerado foi apenas o hídrico, visto que as plantas controle estavam submetidas às mesmas condições térmicas.

No 2° e 10° dia de restrição hídrica, e designados aqui como *Seca Moderada* e *Seca Severa*, respectivamente, a fluorescência da clorofila *a* foi medida usando um fluorômetro portátil, modelo Handy-PEA (Photosythetic Efficiency Analyser, Hansatech Instruments, King's Lynn, Norfolk, UK). As análises foram realizadas no período da manhã em folhas jovens completamente expandidas adaptadas ao escuro por 40 minutos. Essas análises permitiram a coleta de dados importantes sobre a fisiologia das plantas de forma rápida, não invasiva e, relativamente, com baixo custo. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância ($p \leq 0,05$), e as diferenças significativas entre as médias dos tratamentos foram determinadas por meio do teste Scott-Knott, com uso do software Infostat.

3 - Resultados e Discussão

Os dados de fluorescência da clorofila *a* (curva OJIP) foram analisados quantitativamente e parâmetros biofísicos foram calculados usando o teste JIP (Strasser et al, 2004). Sob seca moderada plantas do acesso NEF13 apresentaram aumento (70%) no número de ciclos de redução da quinona A (Q_A) (N) (Figura 1).

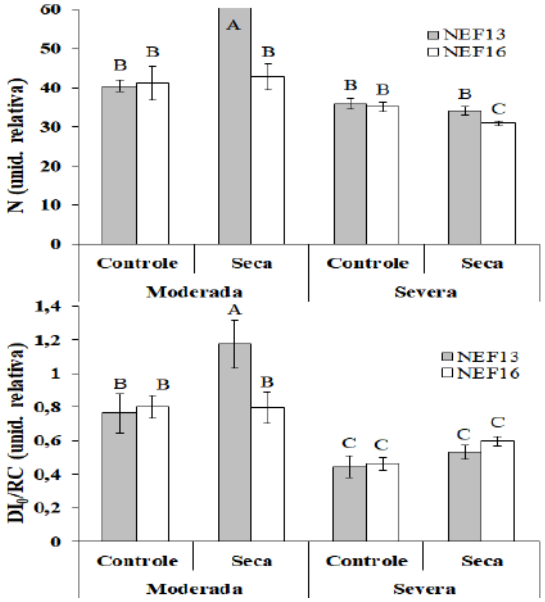


Figura 1. Parâmetros da fluorescência da clorofila *a* de plantas de *Jatropha curcas* L., acessos NEF13 e NEF16,

submetidos à seca moderada e severa. Diferenças significativas entre as médias foram determinadas por meio do teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$). Letras iguais significam que não houve diferença significante entre os tratamentos. (n=5)

Este resultados associados a aumentos em DI_0/RC (23%) e ABS/RC (21%, dados não mostrados) em relação ao controle, indicam uma redução do número de centros de reação ativos e no tamanho funcional das antenas sob estresse hídrico. Entretanto, o aumento de φ_{Ro} observado neste acesso sob seca moderada indica maior eficiência em um elétron de ser movido do intersistema para o aceptor final de elétrons do FSI, quando comparados a NEF16 (Figura 2).

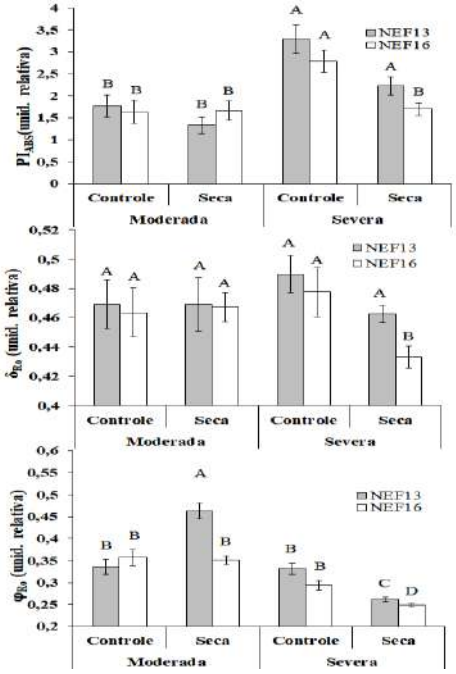


Figura 2. Parâmetros da fluorescência da clorofila *a* de plantas de *Jatropha curcas* L., acessos NEF13 e NEF16, submetidos à seca moderada e severa. (n=5)

Embora os resultados indiquem uma proteção fotossintética por dissipação do excesso de luz em NEF13, a diminuição no número de centros de reação ativos pode ter levado a um aumento nos ciclos para a redução completa do *pool* de plastoquinona (Paunov et al., 2018) visto que não foram observadas reduções significativas em $PI_{ABS,}$ indicando que NEF13 não parece ter sido influenciado por este níveis de seca, ainda que aumentos significativos tenham sido observados em φ_{Ro}.

Plantas de ambos os acessos foram limitados sob seca severa. Contudo, em NEF16 reduções em N podem ter contribuído para as significativas reduções em δ_{Ro}, φ_{Ro} e PI_{ABS} que também foram traduzidas em reduções no desempenho total da cadeia de transporte de elétrons.

Reduções em PI_{ABS} já foram observadas em resposta a estresses resultados de seca (Jedmowski et al. 2014), principalmente sob condições extremas de restrição hídrica em que a fotossíntese também é influenciada por limitações não estomáticas, como redução no conteúdo e atividade da Rubisco e aumento de centros não reduzidos de Q_A (Stirbet et al, 2018).

Santos (2016) ao analisar nove acessos de *Jatropha curcas* L. a pleno sol no verão da região Sudeste do Brasil, verificou que os acessos NEF013 e NEF16 mostraram-se neutros quanto sua sensibilidade ao calor. Entretanto, os resultados aqui apresentados indicam que ambos os acessos apresentam a capacidade de tolerar estresses hídricos moderados, como pode ser observado pela manutenção em PI_{ABS}. Por outro lado, NEF16 parece ser mais sensível a condições de seca mais severa, resultando em menor índice desempenho do PSII e parâmetros relacionados à fase termal do transporte de elétrons fotossintético (δ_{Ro}, φ_{Ro} e etc..), que descrevem a capacidade de redução do aceptor final além de Fotossistema I (Bussotti et al., 2020). Tais efeitos deletérios comprometem eventos desde a captura de fótons até a redução dos aceptores finais da cadeia de transporte neste acesso, tendo como possíveis consequências uma baixa capacidade fotossintética e reduzido crescimento, com impactos negativos na produção da cultura.

4 – Conclusões

Plantas de ambos os acessos apresentam capacidade de tolerar secas moderadas, com manutenção do desempenho em níveis semelhantes ao controle, sendo em NEF13 associados a proteção térmica por dissipação e eficiência da redução de aceptores finais de PSI.

Sob estresse hídrico severo, plantas NEF13 são mais tolerantes ao estresse hídrico, uma vez que o desempenho do FSII foi mantido em níveis iguais aos do controle, com maior aproveitamento da energia, indicando sua utilização para produção em áreas mais afetadas por secas e possível sucesso em cenários futuros de mudanças climáticas desfavoráveis.

5 – Agradecimentos

FAPES e IFES/Itapina.

6 - Bibliografia

BUSSOTTI, F.; GEROSA, G.; DIGRADO, A.; POLLASTRINI, M. Selection of chlorophyll fluorescence parameters as indicators of photosynthetic efficiency in large scale plant ecological studies. *Ecological Indicators* **2020**, 108, 105686.

JEDMOWSKI, C.; BAYRAMOV S.; BRÜGGEMANN W. Comparative analysis of drought stress effects on photosynthesis of Eurasian and North African genotypes of wild barley. *Photosynthetica* **2014,** 52, 564-573.

SANTOS, T.A. Avaliação da tolerância de diferentes acessos de pinhão manso cultivados sob alta temperatura ambiental. 2016. 40 f. Dissertação (*Mestrado em Biologia Vegetal*). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, **2016**. http://repositorio.ufes.br/handle/10/10030

STRASSER, A.; TSIMILLI-MICHAEL, M.; SRIVASTAVA, A. Analysis of the fluorescence transient In**:** Papageorgiou, G. C.; Govindjee (eds.), *Chlorophyll fluorescence*: A signature of photosynthesis. Advances in Photosynthesis and Respiration Series. Springer: Dordrecht, **2004**, p. 321-362.

PAUNOV, M.; KOLEVA, L.; VASSILEV, A. Effects of different metals on photosynthesis: cadmium and zinc affect chlorophyll fluorescence in durum wheat. *International Journal of Molecular Sciences* **2018**, 19, 787.

Diversidade genética em genótipos de *Jatropha curcas* submetidos ao deficit hídrico

Leandro Dias da Silva (UESB, leodias5@yahoo.com.br), Fábio Pinto Gomes (UESC, gomes@uesc.br)

Palavras Chave: *Pinhão manso., distância euclidiana, variabilidade genética.*

1 - Introdução

Jatropha curcas L. (Euphorbiaceae), conhecida popularmente como pinhão manso, é amplamente cultivada em muitas regiões tropicais e subtropicais, vista como uma promissora cultura para a produção de biodiesel, devido à riqueza de óleos em suas sementes (Van Eijck et al., 2014).

Além da sua utilização como biodiesel, o pinhão-manso apresenta alto potencial industrial, sendo o resíduo da extração do óleo rico em proteína (60-65%), podendo ser transformado em um excelente alimento para aves, ruminantes e peixes (Jongschaap et al., 2007).

Apesar de ser amplamente divulgada como espécie tolerante à seca, resultados recentes têm demonstrando efeito negativo da falta de água sobre várias características fisiológicas e morfológicas de *J. curcas* (Santana et al., 2015; Silva et al., 2016; Oliveira et al., 2016; Silva et al., 2019).

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a diversidade genética com base em parâmetros de crescimento em genótipos de *J. curcas* submetidos ao deficit hídrico.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no campus da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), localizada em Ilhéus, BA (14°47'00" S, 39°02'00" W). Durante o experimento, a radiação fotossinteticamente ativa (RFA) foi monitorada por meio de sensores quânticos S-LIA-M003, a temperatura e umidade relativa do ar foram monitoradas utilizando-se sensores combinados S-THB-M002 (Onset, USA). Essas variáveis foram medidas e armazenadas por coletores de dados Hobo Micro Station Data Logger H21-002 (Onset, USA).

Sementes de *Jatropha curcas*, fornecidas pela EMBRAPA-Agroenergia, Brasília, DF, foram germinadas em vasos (cinco por vaso), contendo 12 dm³ de latossolo amarelo distrófico de classe textural franco arenoso e a adubação realizada de acordo com a análise química do solo. Após 20 dias da germinação realizou-se o desbaste, deixando apenas uma planta por vaso. Imediatamente os vasos foram cobertos com papel alumínio para evitar a evaporação e o aquecimento do solo, iniciando assim, o tratamento de deficiência hídrica, sendo mantido por um período de 42 dias.

Os tratamentos consistiram em dois regimes hídricos medidos em percentagem de capacidade de campo (CC): plantas controle (100% da CC) e plantas submetidas à deficiência hídrica (50% da CC) e nove genótipos (CNPAE-121, 124, 148, 168, 222, 215, 226, 298 e 299).

Foram realizados o agrupamento e componentes principais, utilizando variáveis de crescimento (altura, diâmetro do colo, número de folhas, área foliar, volume radicular, comprimento radicular, área total de raiz e área de superfície de raiz), obtidos pela diferença (Δ) entre as plantas controle (100% da CC) e plantas submetidas à deficiência hídrica (50% da CC). Como medida de dissimilaridade calculou-se a distância euclidiana média e para a formação dos agrupamentos utilizou-se o método UPGMA (Unweighted Pair Group Method) com a média aritimética (Sneath e Sokal, 1973), calculando-se as taxas de contribuição relativa para a dissimilaridade pelo método de Singh (1981), e o ponto de corte com base na distância Euclidiana. As análises foram realizadas com auxílio do Programa Genes 7.0 (Cruz, 2008) e o dendrograma foi obtido pelo programa STATISTICA 7.1.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados das análises do agrupamento e dispersão gráfica, considerando- se simultaneamente os parâmetros de crescimento avaliados, revelaram a existência de divergência entre os nove genótipos de *J. curcas.*

O dendrograma resultante da análise de agrupamento das variáveis utilizadas demonstrou, que houve a formação de cinco grupos de genótipos: O grupo I, constituído por: 121 e 168, grupo II, constituído por 298; e o grupo III, formado pelo126, 148, 226 e 215, o grupo IV pelo 222 e o grupo V pelo genótipo 299 (Figura 1).

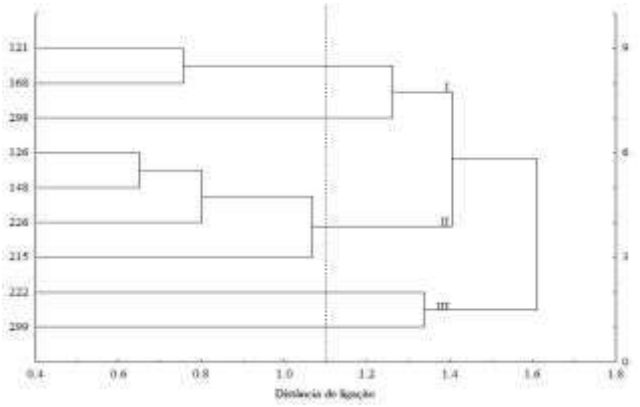


Figura 1: Análise de agrupamento de nove genótipos de *J. curcas* submetidos à deficiência hídrica no solo por 42 dias, com base na distância euclidiana a partir da diferença entre plantas controle e seca para as variáveis altura, diâmetro do colo, número de folhas, área foliar, volume radicular, comprimento radicular, área total de raiz e área de superfície de raiz.

A variável que mais contribuiu para a dissimilaridade genética e consequentemente para a formação dos grupos foi a área total radicular (18.9%), seguida da altura (17.9%) e número de folhas (17.6%) (Tabela 1). Entretanto, das oito variáveis analisadas, as que menos contribuíram para a divergência genética foi a área

foliar (5.0%), comprimento radicular (5.6%) e diâmetro do colo (6.9%). Laviola et al. (2011) constataram que os parâmetros diâmetro do caule e altura da planta contribuíram com 12 e 11%, respectivamente, para a diversidade genética em genótipos de *Jatropha curcas*. Entretanto, Shen et al. (2010) estudando 38 genótipos provenientes de diferentes regiões da China e Indonésia, também observaram que estes estão misturados entre os grupos do dendrograma gerado pelo método UPGMA, mesmo método que utilizamos em nossa pesquisa.

Tabela 1: Contribuição relativa (S.j) dos caracteres para divergência – Singh (1981), para os nove genótipos de *J. curcas* de acordo com parâmetros de crescimento.

VARIÁVEIS	S.j	Valor (%)
Altura	33.9	21.1
Diâmetro do colo	6.34	3.9
Número de folhas	31.3	19.5
Área foliar	6.3	3.9
Volume radicular	30.2	18.8
Comprimento radicular	5.42	3.3
Área total radicular	33.9	21.4
Área de superfície radicular	13.1	8.1

Os dois componentes principais explicaram 65.54% de toda a variação total disponível, sendo 37.65% para o primeiro e 27.89% para o segundo (Figura 2).

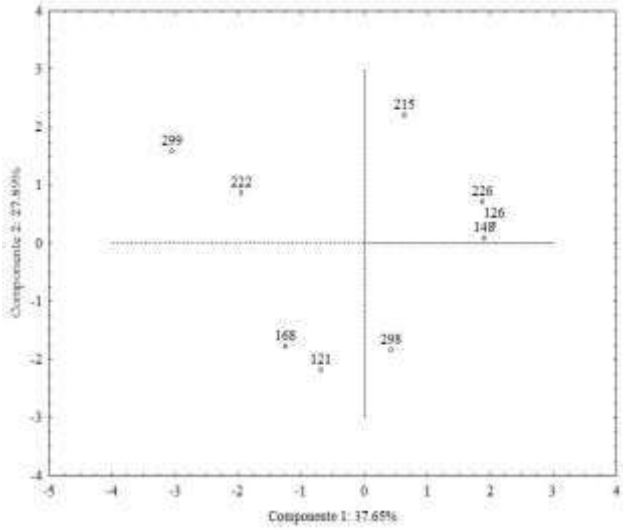


Figura 2: Análise de componentes principais de nove genótipos de *J. curcas* submetidos à deficiência hídrica no solo por 42 dias, com base nas diferenças entre plantas controle e seca para as variáveis altura, diâmetro do colo, número de folhas, área foliar, volume radicular, comprimento radicular, área total de raiz e área de superfície de raiz.

A análise de componentes principais é uma técnica utilizada para verificar quais dos caracteres avaliados mais contribuíram para a variabilidade genética dos genótipos estudados. Em nosso estudo, os valores foram de 65.54%. Observa-se concordância entre a metodologia de Singh (1981) e a análise de componentes principais no que se refere à identificação das características que mais contribuíram para a divergência genética.

4 – Conclusões

Neste estudo, a área total radicular e altura foram as variáveis mais eficientes para explicar a dissimilaridade entre os genótipos, devendo ser priorizadas na escolha de genótipos em futuros estudos com a espécie.

5 – Agradecimentos

Capes, Embrapa-Agroenergia e CNPq.

6 - Bibliografia

CRUZ, C.D. **Programa Genes (versão Windows):** aplicativo computacional em genética e estatística (2008).

JONGSCHAAP, R.E.E., CORRÉ, W.J., BINDRABAN, P.S., BRANDENBURG, W.A. Claims and facts on *Jatropha curcas* L.: Global *Jatropha curcas* evaluation, breeding and propagation programme. *Plant Research International* **2007,** 158.

LAVIOLA, B.G., BHERING, L.L., MENDONCA, S., ROSADO, T.B., ALBRECHT, J.C. Caracterização morfo-agronômica do banco de germoplasma de pinhao manso na fase jovem. *Bioscience Journal* **2011,** 27: 371-379.

OLIVEIRA, P. S., DA SILVA, L. D., DE SANTANA, T. A., LAVIOLA, B. G., PAIVA, A. Q., MIELKE, M. S., & GOMES, F. P. Morphophysiological changes in young plants of *Jatropha curcas* L. (Euphorbiaceae) subjected to water stress and recovery. *African Journal of Agricultural Research* **2016** 11(45): 4692-4703.

SANTANA, T.A., OLIVEIRA, P.S., SILVA, L.D., LAVIOLA, B.G., ALMEIDA, A-A.F., GOMES, F.P. Water use efficiency and consumption in different Brazilian genotypes of *Jatropha curcas* L. subjected to soil water deficit. *Biomass & Bioenergy* **2015** 75: 119-125.

SHEN, J., JIA, X., NI, H., SUN, P., NIU, S., CHEN, X. AFLP analysis of genetic diversity of *Jatropha curcas* grown in Hainan. *Trees* **2010** 24: 455-462.

SILVA, L.D.; SANTANA, T.A.; OLIVEIRA, P.S.; LAVIOLA, B.G.; COSTA, M.G.C.; ALMEIDA, A-AF.; GOMES, F.P. Abscisic acid-mediated stomatal closure and antioxidant defenses in *Jatropha curcas* L. seedlings submitted to moderate water déficit. *African Journal of Agricultural Research* **2016** 11(30): 2806-2816.

SILVA, L.D.; GOMES, F.P.; OLIVEIRA, P.S.; ALMEIDA, F.R.; PIROVANI, C.P.; LAVIOLA, B.G.; AMARAL, J.F.T. Plasticity of photosynthetic metabolism in *Jatropha curcas* genotypes under water deficit. *Genetics and Molecular Research* **2019** v.18, n.2, p. 1-17.

SINGH, D. The relative importance of characters affecting genetic divergence. *The Indian Journal of Genetic and Plant Breeding* **1981** 41: 237-245.

VAN EIJCK J, ROMIJN H, BALKEMA A, FAAIJ A. Global experience with *Jatropha* cultivation for bioenergy: an assessment of socioeconomic and environmental aspects. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2014** 32: 869-889.

Anatomia do xilema foliar em diferentes genótipos de *Jatropha curcas* L. sob déficit hídrico

Crislane Santos Silva das Neves (UESC, cssneves@gmail.com), João Paulo Lima Silva (UESC, jota-pe10@hotmail.com), Bruno Galvêas Laviola (Embrapa Agroenergia, bruno.laviola@embrapa.br), Ândrea Carla Dalmolin (UFSB, andreacarlad@gmail.com), Delmira da Costa Silva (UESC, delmira@uesc.br), Fábio Pinto Gomes (UESC, gomes@uesc.br).

Palavras Chave: Bioenergia, densidade de venação, pinhão-manso, xilema.

1 - Introdução

Apesar da alta potencialidade de *Jatropha curcas* para produção de biodiesel, a espécie ainda está em domesticação, o que requer maior conhecimento da variabilidade genética existente no Brasil, bem como das respostas ao ambiente (Almeida et al., 2016). Genótipos de *J. curcas*, cultivados sob seca, apresentaram diminuição na massa seca de folhas, da área foliar, na condutividade hidráulica, nas taxas de trocas gasosas foliares (Oliveira et al. 2016), um quadro que pode afetar a produtividade futura. A eficiência do transporte de água nos vasos condutores do xilema é um dos principais fatores que regulam o crescimento e a produtividade das plantas. Isso se deve, em parte, ao controle hidráulico da abertura estomática, que, em geral, constitui uma das primeiras respostas à falta de água, como forma de evitar a perda de água por transpiração. Entretanto, essa estratégia de proteção restringe a captura de CO_2, diminuindo então a fotossíntese líquida da planta (Hsie et al., 2015). Como as características anatômicas do xilema variam de acordo com a espécie e com o ambiente, o objetivo deste trabalho foi estudar as modificações anatômicas e fisiológicas em folhas de diferentes genótipos de *J. curcas* submetidos à deficiência hídrica e suas relações com as variações nas trocas gasosas foliares.

2 – Material e Métodos

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação na UESC, Ilhéus, BA (14°47'00" S, 39°02'00" W), de março à maio de 2016. Mudas, oriundas de sementes dos genótipos CNPAE121, 126, 139, 148, 222, 226 e 298, fornecidos da Embrapa Agroenergia de Brasilia–DF, foram submetidas a dois regimes hídricos, medidos em percentagem de capacidade de campo (CC): plantas controle (90 % da CC) e plantas submetidas a corte parcial da irrigação, reduzindo 10% da CC por semana até atingir 40% da CC. Foram avaliados as taxas de trocas gasosas foliares, densidade de venação (Dv), diâmetro e densidade de vasos xilemáticos nas nervuras centrais e pecíolos foliares. Os dados foram submetidos à ANOVA fatorial (teste F) e, quando indicado, as médias foram comparadas pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

3 – Resultados e Discussão

A taxa fotossintética de plantas sob déficit hídrico severo (40% CC) variou, em média, de 9,2 (CNPAE126) a 15,0 µmol m^{-2} s^{-1} (CNPAE148), correspondentes, respectivamente, a 43% e 14% em relação ao controle. Destaca-se o genótipo CNPAE298, em que um decréscimo significativo precoce (80% da CC) de 40% na condutância estomática foi observado (Figura 1).

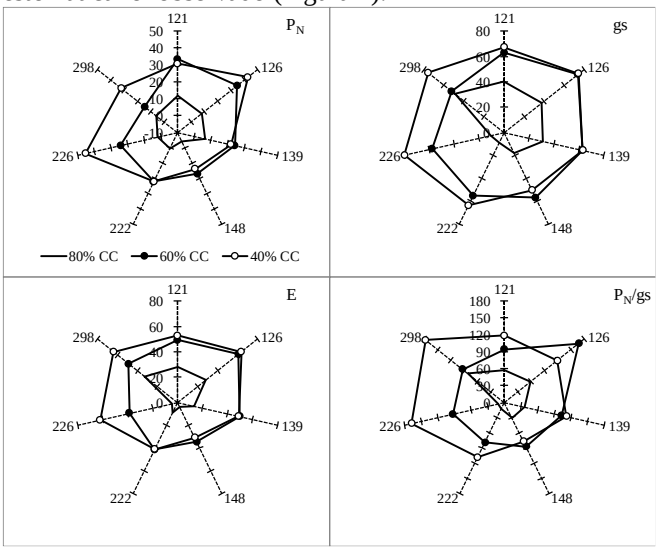


Figura 1. Taxa fotossintética líquida (PN), condutância estomática (gs), transpiração (E) e eficiência intrínseca do uso da água (PN/gs), expressos como percentuais de diminuição ou aumento (PN/gs) em relação ao controle. Os números nas extremidades dos eixos correspondem aos genótipos. Os valores são médias de 4 repetições.

Em plantas irrigadas, densidade de venação das folhas (Dv) significativamente maior foi observada no CNPAE 148 e 298 quando comparados aos demais genótipos. Ainda nesses dois genótipos, a seca levou a diminuição significativa da Dv, enquanto, nos genótipos CNPAE126 e 222 a seca resultou em aumento de Dv, não havendo efeito nos outros genótipos (Figura 2).

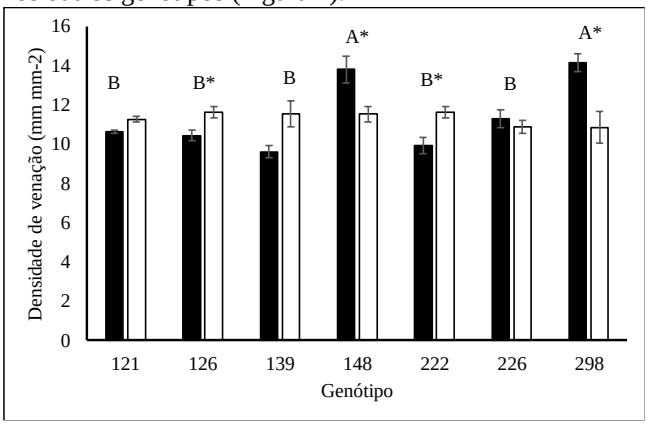


Figura 2. Densidade de venação em folhas de genótipos de *J. curcas* irrigados (preto) ou sob seca (branco). Colunas são médias (n=5) e as barras são erro padrão da média. Letras indicam diferenças entre os genótipos (Tukey, P < 0,05) e * indica diferença significativa entre os tratamentos (F, P < 0,05)

Tabela 1. Diâmetros de vasos do xilema foliar em genótipos de *J. curcas* sob irrigação plena ou seca. Os valores são médias (± erro padrão) de 9 repetições.

	Diâmetro de Vaso (µm)		
Nervura	Controle	Seca	%
CNPAE 121	31,6±2,1 B	27,0±2,1	-14.6
CNPAE 126	35,4±0,4 AB	30,8±1,8	-13.0
CNPAE 139	36,1±1,6 AB	32,9±2,2	-8.8
CNPAE 148	36,2±0,8 AB	30,6±3,0	-15.7
CNPAE 222	39,2±0,9 A	31,4±0,8	-20,1*
CNPAE 226	33,4±1,5 AB	28,7±0,9	-14,1*
CNPAE 298	37,9±0,6 A	31,7±1,4	-16,5*
Pecíolo			
CNPAE 121	41,1±1,9 A	34,7±1,7	-15,7*
CNPAE 126	42,3±0,5 A	34,0±0,4	-19,6*
CNPAE 139	42,4±0,8 A	33,7±1,0	-20,6*
CNPAE 148	40,4±1,2 A	35,0±1,9	-13.3
CNPAE 222	41,9±1,6 A	34,3±2,2	-18,2*
CNPAE 226	39,5±0,3 A	35,1±0,8	-11,2*
CNPAE 298	43,4±1,4 A	35,0±1,8	-19,5*

Letras comparam genótipos no controle (Tukey, P < 0,05); *, efeito significativo da seca (F, P <0,05); %, percentual de efeito da seca, comparado ao controle.

Na comparação entre tratamentos, apenas no CNPAE226 verificou-se efeito significativo para densidade de vasos em pecíolo, com médias de 69,0 (±3,6) mm^{-2} nas plantas controle e de 98,0 (±5,0) mm^{-2} nas plantas sob deficiência hídrica (Figura 3).

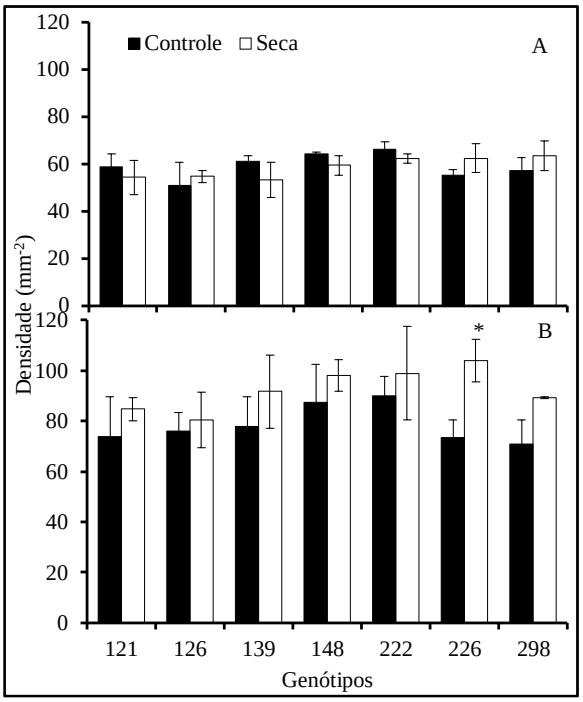


Figura 3. Densidade de vasos do xilema da nervura central (A) e do pecíolo (B) em folhas de genótipos de *J. curcas*. Colunas são médias (n = 4) e as barras de erro são erro padrão da média. *, indica diferença significativa entre tratamentos (teste F, P < 0.05).

As plantas de *J. curcas* responderam à menor disponibilidade de água no solo reduzindo a largura e o comprimento e aumentando a densidade de elementos de vasos do xilema quando submetidos à seca. De acordo com a equação de Hagen-Poiseuille, vasos mais largos tendem a favorecer a eficiência hidráulica do xilema, enquanto vasos mais estreitos são menos suscetíveis à embolia (Apgaua et al., 2016). Por outro lado, a condutividade hidráulica pode aumentar quando a diminuição do diâmetro dos vasos seja compensada pelo aumento da frequência dos vasos (McCulloh e Sperry, 2005). A folha necessita de um sistema hidráulico eficiente, que não permita o ressecamento do mesofilo quando os estômatos estão abertos para a assimilação de CO_2 (Sack et al., 2015). Nota-se ainda que a capacidade de assimilação e transpiração aumentam com o aumento da densidade de venação, gerando impactos na produtividade da planta (Noblin et al., 2008).

4 – Conclusões

As variações anatômicas encontradas entre os genótipos avaliados evidenciam a plasticidade fenotípica da espécie *J. curcas* sob condições de seca moderada.

5 – Agradecimentos

UESC (Suporte financeiro), CNPq (Bolsa PQ, IC, suporte financeiro), CAPES (Bolsas), EMBRAPA – Agroenergia (colaboração).

6 - Bibliografia

ALMEIDA, A. Q.; SILVA, S. A.; ALMEIDA, V. O.; SOUZA, D. R.; ARAÚJO, G. M. Genetic divergence and morpho-agronomic performance of *Jatropha curcas* L. clones for selection of clonal varieties. *Revista Caatinga*, **2016**, 29, 841 – 849.

APGAUA, D. M. G.; TNG, D. Y. P.; CERNUSAK, L. A.; CHEESMAN, A. W.; SANTOS, R. M.; EDWARDS, W. J.; SUSAN, G. W. Plant functional groups within a tropical forest exhibit different wood functional anatomy. *Functional Ecology*, **2016**, 31, 582-591.

HSIE, B. S.; Mendes, K. R.; Antunes, W. C; Endres, L.; Campos, M. L. O.; Souza, F. C.; Santos, N. D.; Singh, B; Arruda, E. C. P.; Pompelli, M. F. *Jatropha curcas* L. (Euphorbiaceae) modulates stomatal traits in response to leaf-to-air vapor pressure deficit. *Biomass and Bioenergy*, **2015**, 81, 273-281.

MCCULLOH, K. A.; SPERRY, J. S. Patterns in hydraulic architecture and their implications for transport efficiency. *Tree Physiology*, **2005**, 25, 257–267.

NOBLIN, X.; MAHADEVAN, L;, COOMARASWAMY, I. A.; WEITZ, D. A.; HOLBROOK, N. M.; ZWIENIECKI, M. A. Optimal vein density in artificial and real leaves. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2008**, 105, 9140–9144.

OLIVEIRA, P. S.; SILVA, L. D.; SANTANA, T. A.; LAVIOLA, B. G.; PAIVA, A. Q.; MIELKE, M. S.; GOMES, F. P. Morphophysiological changes in young plants of *Jatropha curcas* L. (Euphorbiaceae) subjected to water stress and recovery. *African Journal Agricultural*, **2016**, 11, 4692-4703.

SACK, L.; SCOFFONI, C.; JOHNSON, D. M.; BUCKLEY, T. N.; BRODRIBB, T. J. "The anatomical determinants of leaf hydraulic function", In: *Functional and Ecological Xylem Anatomy*, **2015**, 208, 255-271.

Pesquisas com *Jatropha curcas* L. na Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC, Ilhéus, Bahia, Brasil

Fábio Pinto Gomes (UESC, gomes@uesc.br)

Palavras Chave: Bioenergia, pinhão-manso, tolerância à seca, uso de água.

1 - Introdução

Produzir alimentos, fibra e energia para atender uma população crescente, tanto em número quanto em demanda por melhor qualidade de vida desafia a ciência. Além disso, garantir a sustentabilidade social e ambiental das ações aumenta o desafio. Nesse contexto, os biocombustíveis (particularmente o biodiesel) surgem como importantes elementos no rol das alternativas que tendem a ocupar um importante espaço na matriz energética. *Jatropha curcas* L. é uma Euphorbiaceae oleaginosa cultivada em regiões tropicais e subtropicais, que tem sido apontada como promissora para a produção de biodiesel (Abobatta, 2019). Sendo essa espécie ainda considerada não domesticada, é imprescindível produzir conhecimento sobre suas características agronômicas frente a condições adversas, especificamente, caracterização de genótipos para tolerância à seca e eficiência de uso da água. Diante disso, o grupo de pesquisas em Ecofisiologia de Plantas de Clima Tropical Úmido da UESC iniciou as pesquisas com *J. curcas* em 2009. Desde então, mecanismos fisiológicos, bioquímicos e anatômicos de resposta à deficiência hídrica têm sido revelados e quantificados em diversos acessos da espécie. O presente trabalho objetiva, portanto, sintetizar os principais resultados dos estudos realizados, bem como divulgar as pesquisas em andamento na UESC, explorando o tema "relações hídricas de *J. curcas* sob deficiência hídrica".

2 – Material e Métodos

Nos últimos 10anos, foram produzidas 9 Dissertações de Mestrado, 2 Teses de Doutorado e foram treinados 10 estudantes de graduação (Agronomia e Ciências Biológicas) em nível de Iniciação Científica. Além disso, o tema foi explorado em Pós-Doutoramento na Universidade de Cambridge, Reino Unido em 2014/15. Estão em andamento duas Teses de Doutorado, dois projetos de Iniciação Científica (inclusive com o engajamento de voluntários do curso de Agronomia).

A divulgação dos resultados tem sido constante tanto em eventos científicos, com mais de 20 trabalhos, quanto por meio de artigos publicados em revistas indexadas, totalizando 8 artigos (6 publicados e dois submetidos). Outros artigos, capítulos de livros, revisões estão sendo produzidos e deverão estar disponíveis em breve.

Os trabalhos têm sido realizados junto ao Programa de Pós Graduação em Produção Vegetal da UESC (PPGPV), bem como em parceria com as Universidades Federal do Espírito Santo (UFES), Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB).

3 – Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados em casa de vegetação, no campus da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), localizada em Ilhéus, BA (14°47'00" S, 39°02'00" W) (Figura 1).



Figura 1. Visão geral de experimentos com *J. curcas*.

Têm sido estudados genótipos oriundos de várias fases do programa de melhoramento genético da EMBRAPA, desde os materiais iniciais, que formaram o banco de germoplasma daquela Instituição, até os materiais do último ciclo de melhoramento (Tabela 1).

Tabela 1. Genótipos de *J. curcas* usados nos experimentos da UESC.

Fonte	Genótipo	Local
Santana et al., 2015	CNPAE126, 137 e 139	
Silva et al., 2016		
Oliveira et al., 2016	CNPAE183	MG
	CNPAE191	RS
Santana et al., 2017	Garanhuns	PE
Oliveira et al., 2018	CNPAE516, 517, 520, 528	
	CNPAE556, 557, 559	
	CNPAE564, 569 e 570	
Silva et al., 2019	CNPAE121	RJ
	CNPAE124	MA
	CNPAE148	BA
	CNPAE168 e 215	MG
	CNPAE222	PR
	CNPAE226	SP
	CNPAE298	MS
	CNPAE299	RS

Além disso, os estudos têm focado nos efeitos de seca moderada, sempre procurando usar recipientes que não limitem o crescimento das plantas (Tabela 2).

Tabela 2. Genótipos de *J. curcas* usados nos experimentos da UESC.

Tratamento (Ψm, kPa)		Volume	Tempo	Fonte
C	DI	(L)	(dias)	
-8,6	-66,0	50,0	108	Santana et al., 2015
-23,1	-229,4	50,0	55	Oliveira et al., 2016
-8,6	-66,3	50,0	66	Silva et al., 2016
Corte total		20,0	21	Santana et al., 2017
22*	14,0	20,0	60	Oliveira et al., 2018
-24,2	-148,5	20,0	42	Silva et al., 2019

Os resultados publicados até agora confirmam o eficiente controle estomático da transpiração sob deficiência hídrica, com reflexos negativos para a assimilação de carbono e crescimento (Figuras 2 e 3). Menor condutância estomática (resultado de controle químico por ácido abscísico e hidráulico) resulta em diminuição das taxas de trocas gasosas foliares que explica o menor crescimento (Figura 3). Por outro lado, as folhas tendem a permanecer hidratadas, como sugere o inexpressivo efeito da seca sobre o teor relativo de água. Acúmulo de osmolitos compatíveis e ativação do sistema enzimático antioxidante foram também demonstrados (Figura 3).



Figura 2. Efeito da deficiência hídrica sobre o crescimento de *J. curcas*.

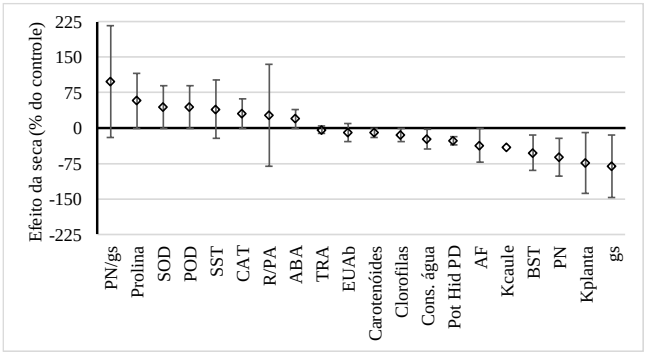


Figura 3. Efeito da deficiência hídrica sobre taxa fotossintética líquida (PN), condutância estomática (gs), superoxido dismutase (SOD), peroxidases (POD), catalase (CAT), razão biomassa seca de raiz/parte aérea (R/PA), ácido abscísico (ABA), teor relativo de água (TRA), eficiência de uso da água da biomassa (EUAb), teores foliares de Prolina, sólidos solúveis totais (SST), clorofilas e carotenoides, consumo de água, potencial hídrico pre-dawn (Pot Hid PD), área foliar (AF); condutividade hidráulica no caule (Kcaule) ou na planta inteira (Kplanta), biomassa seca total (BST), expressas em percentagem em relação ao controle. Os valores são médias (DP) dos resultados publicados pelo grupo.

Respostas similares tem sido observadas entre os genótipos estudados para a maioria das variáveis. Entretanto, algumas diferenças importantes foram identificadas. Por exemplo, significativa plasticidade intra e intergenotípica para as características anatômicas (dimensões dos elementos de vaso do xilema do caule) e hidráulicas foi demonstrada (Oliveira et al., 2018).

Medidas de transpiração em planta inteira mostraram que (1) a transpiração noturna é muito pequena, mas (2) aumentou de, em média, 4 para 11% do total transpirado em plantas sob deficiência hídrica (dados não publicados).

4 – Conclusões

Estão em andamento pesquisas visando (1) determinar, em escala temporal, indução de metabolismo ácido das crassuláceas em *J. curcas* pela seca e (2) verificar se o processo de domesticação tem alterado o padrão de respostas à deficiência hídrica, com foco em transporte e eficiência de uso da água.

5 – Agradecimentos

UESC (Suporte financeiro), CNPq (Bolsa PQ, IC, suporte financeiro), CAPES (Bolsas), EMBRAPA – Agroenergia (colaboração).

6 - Bibliografia

ABOBATTA, W. F. *Jatropha Curcas*: an overview. *Journal of Advances in Agriculture*, **2019**, 10, 1650-1656.

OLIVEIRA, P. S.; PEREIRA, L. S.; SILVA, D. C.; SOUZA JÚNIOR, J. O.; LAVIOLA, B. G.; GOMES, F. P. Hydraulic conductivity in stem of young plants of *Jatropha curcas* L. cultivated under irrigated or water deficit conditions. *Industrial crops and products* **2018**, 116, 15-23.

OLIVEIRA, P. S.; SILVA, L. D.; SANTANA, T. A.; LAVIOLA, B. G.; PAIVA, A. Q.; MIELKE, M. S.; GOMES, F. P. Morphophysiological changes in young plants of *Jatropha curcas* L. (Euphorbiaceae) subjected to water stress and recovery. *African Journal Agricultural*, **2016**, 11, 4692-4703.

SANTANA, T. A.; OLIVEIRA, P. S.; SILVA, L. D.; LAVIOLA, B. G.; ALMEIDA, A.-A. F.; GOMES, F. P. Water use efficiency and consumption in different Brazilian genotypes of *Jatropha curcas* L. subjected to soil water deficit. *Biomass and Bioenergy*, **2015**, 75, 119-125.

SANTANA, T. A.; SILVA, L. D.; OLIVEIRA, P. S.; BENJAMIN, C. S.; RAMOS, E. P.; SOUZA JÚNIOR, J. O.; GOMES, F. P. Leaf gas exchange and biomass partitioning in *Jatropha curcas* L. young plants subjected to flooding and drought stresses. *Australian Journal of Crop Science*, **2017**, 11, 792-798.

SILVA, L. D.; GOMES, F. P.; OLIVEIRA, P. S.; ALMEIDA, F. R.; PIROVANI, C. P.; LAVIOLA, B. G.; AMARAL, J. F. T. Plasticity of photosynthetic metabolism in *Jatropha curcas* genotypes under water deficit. *Genetics and Molecular Research*, **2019**, 18, DOI: 10.4238/gmr18228.

SILVA, L. D.; SANTANA, T. A.; OLIVEIRA, P. S.; LAVIOLA, B. G.; COSTA, M. G. C.; ALMEIDA, A-A. F.; GOMES, F. P. Abscisic acid-mediated stomatal closure and antioxidant defenses in *Jatropha curcas* L. seedlings submitted to moderate water deficit. *African Journal of Agricultural Research*, **2016**, 11, 2806-2816.

Utilização da argila e biomassa da casca de banana como adsorventes para redução do índice de acidez do óleo de fritura residual visando a produção de biodiesel

Kaisson Almeida Ferreira (Unifesspa, kayssonalmeida@unifesspa.edu.br), Dyenny Ellen Lima Lhamas (Unifesspa, dyenny@unifesspa.edu.br), Gicelia Rodrigues (Unifesspa, gicelia.rodrigues@unifesspa.edu.br)

Palavras Chave: *biodiesel, óleo de fritura residual, adsorção, índice de acidez.*

1 - Introdução

Vários estudos vêm buscando uma nova fonte de energia sustentável que além de suprir a demanda energética sobre o petróleo, possa suprir também a necessidade de uma produção com viabilidade econômica, sendo assim, sustentável na parte ambiental e econômica. Nessa perspectiva, entre as diversas fontes energéticas, o biodiesel destaca-se como uma fonte renovável.

O biodiesel é um conjunto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos com cadeias longas, nos quais podem ser produzidos por craqueamento, esterificação e transesterificação (ANP, 2019). Geralmente, o processo mais utilizado é a transesterificação (MARINS, 2017) por catálise homogênea básica, em que um óleo vegetal composto de triglicerídeos reage com um álcool de cadeia pequena catalisada por uma base, produzindo assim um conjunto de ésteres (biodiesel) e uma molécula de glicerol que em conjunto formam glicerina.

Dentre as diversas matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, se encontra o óleo de fritura residual (OFR), que por ser uma fonte de matéria-prima reciclada, diminui consideravelmente o preço de produção.

Contudo, o óleo vegetal, quando utilizado várias vezes na cocção (fritura) dos alimentos, perde as suas características iniciais, comprometendo a sua estabilidade oxidativa. No processo de cocção, a água embutida no alimento entra em contato com o óleo, que em alta temperatura, causa reações hidrolíticas e, como consequência, ocorre a formação de ácidos graxos livres (AGL) que aumenta consideravelmente o nível de acidez do óleo (LIMA, 2015).

Um dos principais fatores que afetam o processo convencional de transesterificação para a produção de biodiesel utilizando óleos residuais é a acidez, uma vez que as moléculas de AGL reagem com o catalisador básico formando sabão, ou seja, ocorre uma reação de saponificação em paralelo a reação de transesterificação, e isso diminui substancialmente o rendimento da formação do produto de interesse (biodiesel).

Um dos métodos mais efetivos para a diminuição dos AGL presentes no OFR é o processo de adsorção com algum material poroso e que tenha afinidade com essas moléculas (ZANON, 2013). Diante disso, o presente trabalho visa o pré-tratamento do OFR por meio de adsorção física, utilizando adsorventes como a argila e a biomassa da casca de banana (BCB) para a redução do índice de acidez (I.A.), variando a concentração de adsorventes.

2 - Material e Métodos

O procedimento experimental (Figura 1) foi dividido em 5 etapas, sendo elas: Preparação dos adsorventes e do OFR, processo de adsorção em batelada, análise físico-química e demonstração dos resultados do processo de adsorção, produção de biodiesel com o melhor resultado e, por último, análise físico-química do biodiesel.



Figura 1. Fluxograma geral do procedimento experimental.

O óleo residual de fritura foi coletado em uma pastelaria da região do município de Marabá-PA, as cascas de bananas foram fornecidas por um hortifruti também da região, e a argila foi fornecida pela empresa cerâmica castanheira (Marabá-PA). Para a preparação dos adsorventes e do óleo residual, foram utilizados moinho de bolas para a redução da granulometria da argila, estufa (Vitchlab) para a secagem dos materiais, almofariz e pistilo para a maceração da casca de banana seca, agitador magnético com peneiras de 35 e 230 mesh para a uniformização granulométrica da BCB e argila, respectivamente, e bomba á vácuo (Prismatec) e kitassato para a filtração do OFR.

No processo de adsorção, foram utilizados béqueres, um agitador magnético com temperatura, barra magnética para a agitação e uma balança analítica para medir a quantidade de adsorvente e de óleo. Após o processo de adsorção foram utilizados funil e papel filtro para a remoção dos adsorventes. O procedimento experimental para a adsorção, foi dividido, primeiramente, em amostras com concentrações de 3%, 8%, 13% e 18% de adsorvente em relação a massa do OFR, ocorrendo em processo batelada durante 1 hora.

Para a análise titulométrica do I.A., foi utilizado como parâmetro o método AOCS Cd 3d-63, no qual foram empregados os seguintes materiais: pipeta volumétrica, erlenmayer, agitador magnético, barra magnética, tolueno P.A. ACS 99,5% (êxodo científica), álcool etílico absoluto P.A. 99,8% (êxodo científica), amostras de óleo adsorvida (e biodiesel produzido) e fenolftaleína.

Para a produção de biodiesel, foram utilizados como reagentes, o álcool etílico absoluto P.A. 99,8% (êxodo científica), NaOH 97% (êxodo científica) como catalizador, e, o óleo adsorvido que obteve o melhor resultado da análise do IA. O sistema reacional, relativamente simples, foi

constituído por um balão de vidro de 500 mililitros com 3 saídas, conectado em uma das saídas um condensador, utilizado para promover refluxo, evitando perdas de álcool, e na outra saída lateral, foi conectado um termômetro de mercúrio, para monitorar a temperatura, que foi mantida constante ao longo das reações. E o aquecimento foi promovido pela imersão do balão em banho-maria. As condições reacionais foram, 1 % de catalisador básico (NaOH) para promover a transesterificação alcalina, temperatura constante em 45 °C, tempo de reação em 60 minutos e razão molar de óleo/álcool em 1/8.

3 - Resultados e Discussão

No primeiro teste de adsorção, podemos observar que os melhores resultados para o I.A. de ambos os adsorventes é a concentração de 13% (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados da análise do IA com variação na concentração

Amostra	Tipo de adsorvente	Concentração	IA (mg de KOH/g)	Redução do IA
óleo bruto	---	---	2,20	0%
1	BCB	3%	2,04	6%
2	BCB	8%	1,93	11%
3	BCB	13%	1,52	30%
4	BCB	18%	1,64	24%
5	Argila	3%	2,03	8%
6	Argila	8%	1,82	17%
7	Argila	13%	1,38	37%
8	Argila	18%	1,47	33%

O melhor resultado, referente à biomassa da casca de banana (BCB), foi a amostra 3, com 13% de concentração, e em relação à argila, as amostras 7 e 8 obteve os melhores resultados com 13% e 18% respectivamente. Em comparação com a BCB, a argila teve um melhor resultado, e isso se deve ao fato de que a argila possui maior número de sítios ativos, com alto teor de óxido de silício, maior porosidade e uma maior área superficial.

Diante disso, o melhor resultado comparando todas as amostras, foi a amostra 7, com concentração de 13%, obtendo-se um índice de acidez com um valor de 1,38 mg de KOH por grama de óleo. Esse resultado foi excelente, uma vez que para um OFR ser matéria-prima do biodiesel utilizando transesterificação alcalina e obter um rendimento elevado, seu I.A. não pode ultrapassar 1,8 mg KOH/g (KNOTHE, 2005), caso contrário, poderiam ocorrer reações excessivas de saponificação no qual competiria com a reação de transesterificação.

Após a obtenção do melhor resultado, foi produzido biodiesel e realizadas algumas análises físico-químicas (Tabela 2).

Tabela 2. Correlação dos resultados obtidos nas análises físico-químicas com o limite pré-estabelecido pela ANP

Tipo de análise	Norma/Método	Limite máx. (ANP)	Biodiesel produzido
Massa específica (g/cm³) 20°C	Adaptação da norma ABNT NBR 14065	0,85-0,9	0,89
I.A. (mg de KOH/ g de biodiesel)	Adaptação da norma ABNT NBR 14448	0,5	0,6
Viscosidade cinemática 40°C (mm²/s)	Adaptação da norma ASTM D 445	3-6	3,45
Rendimento (%)	Massa de biodiesel/massa de óleo utilizado	---	87

A massa específica e a viscosidade cinemática obtida para o biodiesel produzido a partir do OFR adsorvido com argila, teve excelentes resultados quando comparados com os limites prefixados pela Agência Nacional de Petróleo e Gás (BRASIL, 2014), e em relação ao I.A., parâmetro essencial para a estabilidade oxidativa do biodiesel, no qual confere a mínima degradação do produto no motor do veículo, ficou bem próximo ao limite previsto pela ANP.

Conclusões

O uso de argila como adsorvente para a redução do índice de acidez dos óleos de frituras residuais é promissor visando a elaboração de biodiesel. Além disso, a pesquisa desse artigo é baseada em maximizar o custo benefício para a produção de um biodiesel com qualidade.

5 – Agradecimentos

Concelho nacional de pesquisa e desenvolvimento (CNPq), Laboratório de Controle ambiental, de química geral, de tratamento de minério e de engenharia química (UNIFESSPA).

6 - Bibliografia

ANP (Agência Nacional de petróleo e gás). BIODIESEL. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustíveis/biodiesel>. Acesso em: 10 set. 2019.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

KNOTHE, G. Basics of the transesterification reaction. The biodiesel handbook, 2005, Vol. 1, AOCS Press, USA.

LIMA, A. K. M. Purificação do óleo residual de fritura por carvão ativado visando a produção de biodiesel**.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade federal tecnológica do Paraná, Ponta Grossa-PR, 2015.

MARINS, D. S.; SANTOS, M. E. Pré-tratamento do óleo residual de fritura para elevação de ph e diminuição de sólidos para a produção de biodiesel. *Revista da União Latino-americana de Tecnologia*, 2017, Jaguariaíva, n. 5, p. 1-20.

Zanon, E. Estudo de agentes adsorventes para a redução do índice de acidez de óleo residual para a produção de biodiesel. Trabalho de conclusão de curso, Universidade federal do Paraná, Palotina-PR, 2013.

Evolução da Incidência de Mofo Branco em diferentes híbridos de canola

Ana Paula Wenglarek (Centro Universitário Vale do Iguaçu, wenglarekanapaula@gmail.com), Anderson Luiz Durante Danelli (Centro Universitário Vale do Iguaçu, andersodanelli@hotmail.com) Daiane Kreutzfeld Macuco (Centro Universitário Vale do Iguaçu, daianemacuco@hotmail.com), Elizandro Fochesatto (Centro Universitário Vale do Iguaçu elizandrofochesatto@hotmail.com),

Palavras Chave: *Brassica napus, Sclerotinia sclerotiorum, Intensidade da doença*

1 - Introdução

No Brasil um dos principais problemas enfrentados pelos produtores de canola é o ataque de mofo branco, causado pelo fungo *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) de Bary. A ocorrência dessa doença em lavouras comerciais de canola, pode ser um dos fatores limitantes para a expansão da cultura no país.

Além disso, são poucas as informações relacionadas a resposta de híbridos de canola a doença, como também o progresso da doença e condições de manejo em diferentes híbridos. O único trabalho realizado que quantificou a incidência de mofo branco no Brasil foi realizado no estado do Paraná em diferentes híbridos de canola testados a campo. Nesse trabalho a incidência variou de 18 a 57% (Martins et al., 2019).

Nesse sentido o progresso de uma doença pode ser útil para estudos que busquem caracterizar relações entre patógeno, hospedeiro e ambiente, definir estratégias de manejo e estimativas de intensidades futuras de doença (Bergamin Filho; Amorim, 1996).

Objetivo deste trabalho foi avaliar o progresso do mofo branco em diferentes híbridos de canola, testados a campo na região Sudeste do Paraná.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na localidade de Faxinal Emboque município de São Mateus do Sul, Paraná (25°54'19.70"S, 50°28'15.81"O; 812 m de altitude) localizado no Sul do estado do Paraná. O delineamento experimental utilizado foi em faixas, com cinco repetições por faixa. Os tratamentos, constaram de cinco híbridos de canola (Nuola, Diamond, Hyola 575, Hyola 433 e Alth B4). As parcelas experimentais foram de 5x 5 m com área útil de 25 m^2 por parcela.

A semeadura foi realizada no dia 12/04/2019, inicialmente foram marcadas as linhas com uma semeadora adubadora da marca *Semeato modelo Jumil*, juntamente foi realizada a adubação de base com adubo formulado 4-14-08 na quantidade 670 kg ha^{-1}. Imediatamente após foi realiza a semeadura manual com semeadora da marca *Kinapik*. O espaçamento entre linhas utilizado foi de 0,45 m, com 11 linhas por parcela. Na adubação de cobertura foram utilizados 100 kg de nitrogênio por ha^{-1}, sendo parcelo em duas vezes. A primeira foi realizada no estádio B5 na quantidade de 50 kg de N por ha^{-1} na forma de uréia, em C1 foi aplicado o restante do N utilizando Sulfato de amônia.

Para a avaliação da intensidade da doença foram utilizadas 50 plantas aleatórias do centro de cada parcela. Foram realizadas cinco avaliações de incidência (%) durante o ciclo da cultura.

Os dados de incidência foram submetidos a análise de regressão não-linear, utilizando o modelo Logístico (Y=(1/(1+b1*exp(-b0*t)))) para representar o progresso da epidemia (Campbell; Madden, 1990), sendo utilizado o programa estatístico SAS (SAS INSTITUTE INC., 2015). Onde, **Y** representa a intensidade da doença, **b1** significa a assíntota máxima estimada pelo modelo, **b0** representa a taxa de progresso da doença e **t** o tempo.

3 - Resultados e Discussão

A presença de mofo branco foi registrada em todos os híbridos semeados no campo. Diamond apresentou incidência máxima de 21,8%, Alth B4 30,9%, Hyola 433 33,2%, Hyola 575 53,6% e Nuola 72,0%.

Os resultados encontrados no presente trabalho, de intensidade da doença nos diferentes híbridos testados, não ficaram de acordo com os encontrados por Martins et al. (2019), que encontraram os maiores valores de incidência no híbrido Diamond.

No Canada existem relatos de incidência de 10 a 20 %, em média, porém a campo pode ser observado até 94% de incidência em lavouras comerciais (Derbyshire; Denton-Giles, 2016). A presença da doença no campo representa redução de rendimento de grãos, que pode chegar a 13,13 kg ha^{-1} (Del Rio et al., 2007).

Em relação a evolução da epidemia no campo, os híbridos Nuola, Hyola 575, Diamond, Hyola 433 e Alth B4 apresentaram taxas de progresso de 0,148 (R^2 0,96); 0,057 (R^2 0,87); 0,041 (R^2 0,82); 0,012 (R^2 0,97) e 0,008 (R^2 0,96) unidades/dia, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 1- Resumo das análises de regressão não-linear, estimadas pelo modelo Logístico, dados gerados pela incidência de mofo branco em diferentes híbridos de canola safra 2019. Uniguaçu, União da Vitória-PR, 2019

Híbrido	***b1***	***b0***	***R^2***
Nuola	42,384	0,148	0,96
Diamond	38,867	0,041	0,82
Hyola 575	15,669	0,057	0,87
Hyola 433	1,0963	0,012	0,97
Alth B4	1,0777	0,008	0,96

***b1** é a assíntota máxima estimada pelo modelo;
***b2** representa a taxa de progresso da doença.

As curvas de progresso da doença nos diferentes híbridos testados mostraram-se similares, apresentando crescimento linear (Figura 1).

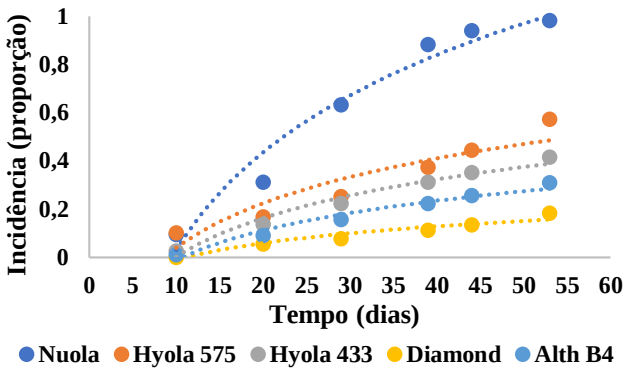


Figura 1. Curvas de progresso da incidência (proporção) do mofo branco em diferentes híbridos de canola, representadas pelo modelo Logístico, safra 2019. Uniguaçu, União da Vitória, 2019.

Aghajani et al. (2010) estudando o progresso da epidemia de mofo branco em canola, com o modelo Gompertz, para estimar o desenvolvimento da doença, encontraram valores de taxa variando de 0,003 a 0,077 unidades/dia.

4 – Conclusões

O modelo de progresso da doença Logístico pode ser utilizado para o crescimento temporal do mofo branco em canola.

A incidência é um método fitopatométrico que pode ser utilizado para avaliar o progresso de epidemias do mofo branco em canola.

5 - Bibliografia

AGHAJANI, M. A. SAFAIE, N.; ALIZADEH, A. Disease Progress Curves of Sclerotinia Stem Rot of Canola Epidemics in Golestan Province, Iran. J. Agr. Sci. Tech. (2010) Vol. 12: 471-478.

ALAMDARLOO, R M.; AGHAJANI, M. A. Incidence-Severity Relationships for Sclerotinia Stem Rot of Canola. **Journal of Applied Environmental and Biological Sciences**, 2013. 5 (12S), 689-699.

BERGAMIN FILHO, A.; AMORIM, L. Doenças de plantas tropicais: epidemiologia e controle econômico. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1996, 289 p.

CAMPBELL, C. L.; MADDEN, L. V. Introduction to Plant Disease Epidemiology. New York. John Wiley & Sons 1990,532p.

DEL RIO, L. E et al. **Impact of Sclerotinia Stem Rot on Yield of Canola. Plant Disease**. 2007, 91, 2, 191-194.

DERBYSHIRE, M. C; DENTON-GILES M. The control of sclerotinia stem rot on oilseed rape (Brassica napus): current practices and future opportunities. **Plant Pathology**. 2016, 65, 859-877.

MARTINS, G. et al. Incidência e produção de esclerócios de mofo branco em diferentes híbridos de canola. In: 51° Congresso Brasileiro de Fitopatologia, 1., 2019, Recife, Pe. **Anais**. Recife, 2019. p. 395.

MEYER, M. C. et al. Ensaios cooperativos de controle biológico de mofo-branco na cultura da soja-safras 2012 a 2015. Londrina: Embrapa Soja, 2016.

Acúmulo térmico de híbridos de canola em duas épocas de semeadura

Raquel Aksenen Soares Dembeski (Centro Universitário Vale Do Iguaçu, raqueldembeski@gmail.com), Elizandro Fochesatto (Centro Universitário Vale Do Iguaçu, elizandrofochesatto@hotmail.com) , Anderson Luiz Durante Danelli (Centro Universitário Vale Do Iguaçu, andersondanelli@hotmail.com), Danieli Fernanda Chaves Stanczyk (Centro Universitário Vale Do Iguaçu, danieli_chaves@hotmail.com)

Palavras Chave: *Brassica Napus, Graus-dia, temperatura do ar*

1 - Introdução

A canola (*Brassica napus var. oleífera*) é cultivada no Brasil ainda em pequena escala comparada com outros países tradicionais. A região Sul do Brasil tem a maior área de cultivo da canola com 33,9 mil de hectares representando 100 % do cultivo e produção (Conab, 2019). Porém ainda é bastante restrito o seu cultivo devido à instabilidade meteorológica do período de cultivo, trazendo ainda insegurança aos produtores.

Estudos que avaliam a influência do ambiente no desenvolvimento da cultura são importantes no Brasil para possibilitar a expansão do cultivo da canola nas áreas tradicionais de cultivo e em novas áreas. Para que isso ocorra, compreender os processos biológicos envolvidos no desenvolvimento de plantas é necessário, além dos que foram elucidados até o momento. Um deles está relacionado ao crescimento e desenvolvimento da canola que, ainda precisa ser explorado amplamente e refinadamente. Neste sentido, a duração do ciclo da canola em condições meteorológicas, épocas e regiões distintas e diferentes híbridos. Possibilitando assim, orientar os produtores quanto a melhor época de semeadura e posicionamento dos híbridos, visando aumentar o rendimento de grãos e reduzir os riscos com as condições meteorológicas adversas, além disso possibilitar refinar o zoneamento agroclimático para a cultura da canola para a região Sul do Brasil.

Em relação a duração do ciclo da canola, pode variar com média de 1261 a 1588 GD, cerca de 130 a 150 dias, desde emergência a maturação fisiológica (Fochesatto, 2014). A variação na necessidade térmica da canola para os subperíodos de desenvolvimento e para o ciclo total é função de genótipos e ambiente de cultivo.

Desta forma, o objetivo do trabalho foi avaliar o acúmulo térmico (graus-dia) em híbridos de canola cultivados em duas épocas de semeadura na região Sul e Sudoeste do Paraná.

2 - Material e Métodos

O experimento foi conduzido na Fazenda Experimental do Centro Universitário do Vale do Iguaçu – UNIGUAÇU em União da Vitória, Paraná (26°11’59.73”S, 51°0”31.14”W; 780 m de altitude). O clima predominante na cidade segundo a classificação de Köppen é o Cfb, Clima subtropical úmido (mesotérmico), com média do mês mais quente superior a 22 °C e do mês mais frio inferior a 18 °C, sem estação seca definida.

O delineamento experimental foi de blocos cazualizados, com 5 tratamentos e 4 repetições. Os tratamentos foram cinco híbridos de canola (Hyola 433, Hyola 61, Hyola 575, Diamond e Alth B4) em duas épocas de semeadura 06/04 e 10/05 de 2018, respectivamente, os tratos culturais adubação foi realizada seguindo as recomendações da cultura.

A fenologia da canola foi observada três vezes por semana, determinando as datas de ocorrência dos principais estádios, baseados na escala desenvolvida pelo Centre Technique Interprofessionnel des Oléagineux et du Chanvre (CETIOM). Os estádios fenológicos observados foram emergência ao final da roseta (EM-FR), Final da roseta ao início do florescimento (FR-IF), Início da floração até síliquas com mais 4 cm de comprimento (IF-G3).

Os dados meteorológicos diários foram obtidos da estação meteorológica da Epagri/Ciran, localizadas a 12 km de distância do experimento, no município de Porto União, Santa Catarina. Os dados utilizados para a caracterização meteorológica foram de temperatura do ar média, mínima e máxima e precipitação pluvial.

A partir dos dados fenológicos foi realizado o cálculo da soma térmica (graus-dia) pelo método residual, considerando a temperatura base inferior (*Tb*) de 5ºC, conforme equação:

$$ST = \sum_{d=1}^{n} (Tmed - Tb)$$

sendo: *Tmed* temperatura média diária. Assim foi obtido o acúmulo térmico de graus-dia para cada estádio fenológico estudados (EM-FR, FR-IF e IF-G3). Os dados foram submetidos a análise de variância utilizando o delineamento blocos casualizados, e as comparações foram realizadas pelo teste Tukey a 5% de probabilidade, sendo analisado o acúmulo térmico necessário para cada híbrido em cada época de semeadura da canola.

3 - Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão as condições meteorológicas de temperatura do ar mínima, média e máxima e precipitação pluvial acumulados no período de abril a novembro, compreendendo as duas épocas de semeadura do experimento.

A precipitação pluvial acumulada de abril a novembro foi de 785,60 mm, em outubro choveu 388,20 mm e os meses de junho e julho obtiveram o acumulado de 5 mm. Os mesmos meses sem precipitação compreenderam os estádios fenológicos de D1 (Inflorescência visível) até G3 (síliquas de 4 cm) para a primeira época de semeadura e para a segunda época os estádios afetados foram de B2 (duas folhas verdadeiras) a F1 (início de florescimento).

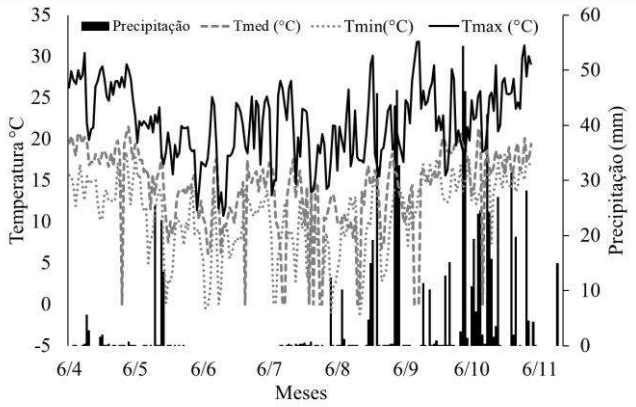


Figura 1. Precipitação pluvial acumulada (PP mm), temperatura mínima (Tmin °C), temperatura média (Tmed °C) e temperatura máxima (Tmax °C) do ar no período de abril a novembro de 2018 de Porto União, SC.

A temperatura média do ar variou de 6,12 a 21,5 °C, já a temperatura mínima do ar de -1,45 a 18,4 °C e a temperatura máxima do ar oscilou de 10,7 a 31,7°C.

O acúmulo térmico entre o estádio de EM-G3 foi significativamente diferente entre os híbridos avaliados na primeira e segunda época de semeadura. Para a primeira época a Hyola 575 foi o que apresentou maior acúmulo térmico 1029,57 GD, Alth B4 e Hyola 61, o menor acúmulo de GD, com 1001 e 998 GD respectivamente (Figura 2).

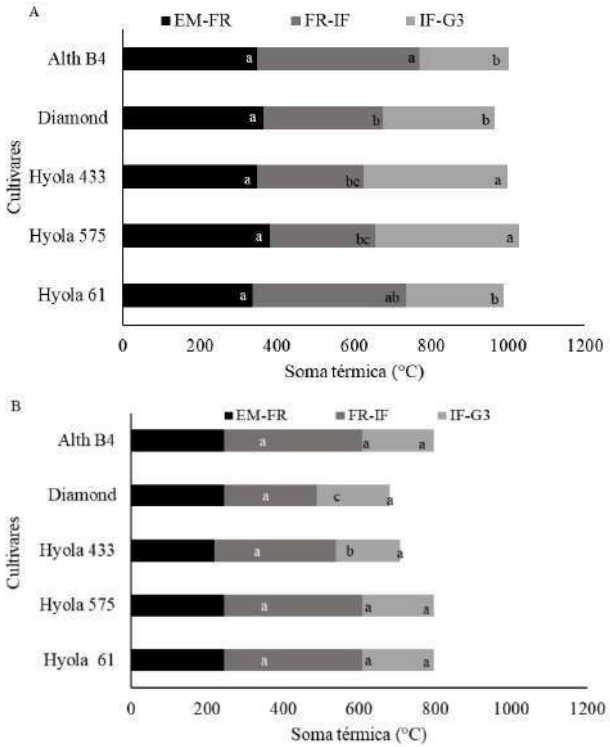


Figura 2. Acúmulo térmico (°C) de híbridos de canola necessário para completar os subperíodos de desenvolvimento de emergência ao final de roseta (EM-FR), final de roseta ao início de florescimento (FR-IF) e início de florescimento a síliquas com 4 cm (IF-G3), para a primeira época (A) e segunda época (B) de semeadura no munícipio de União da Vitória – PR.

Na segunda época de semeadura os híbridos Alth B4, Hyola 575 e Hyola 61 foram os que necessitaram maior acúmulo de GD para atingir o estádio G3, sendo 798 GD para as 3 cultivares. Hyola 433 e Diamond e obtiveram 707 e 680 GD, respectivamente, até G3. O que explica a diferença na duração do estágio de EM até G3 é a diferença no acúmulo de GD entre a roseta e o Início da floração, resultados semelhantes foram observados por Nied (2013).

O acúmulo térmico médio foi de 996 e 756 GD para a primeira e segunda época de semeadura respectivamente, com diferença entre elas de 31,7%. O que explica essa diferença entre as épocas foi o período de deficiência hídrica (Figura 1) na primeira época de semeadura, aumentando os subperíodos de FR- IF e IF-G3. Fochesatto (2012); Fochesatto et al., (2014) descrevem em seu trabalho que, a deficiência hídrica contribui para o aumento do acúmulo térmico em colza.

A primeira época de semeadura o híbrido Hyola 575 foi o que menos necessitou de acúmulo térmico do FR-IF, sendo necessários 274 GD, diferente dos híbridos Alth B4 e Hyola 61 foram os que mais necessitaram GD para o mesmo estádio fenológico (422 e 399 GD). Nied (2013) estudando híbridos de canola também encontrou diferença para o mesmo subperíodo. Já no período de IF-G3, os híbridos Alth B4, Hyola 61 e Diamond necessitaram menor acúmulo térmico com 230, 253 e 288 GD, respectivamente, em comparação ao híbrido Hyola 575.

Verifica-se que a semeadura mais tardia tem os subperíodos IF-G3 mais curtos que semeaduras no início do período recomendado, isso está relacionado com elevação da temperatura do ar (Figura 1). Resultados semelhantes foram encontrados por Fochesatto (2012).

4 – Conclusões

O acúmulo de graus-dia entre os híbridos estudados em cada época de semeadura é influenciado pela duração dos subperíodos de desenvolvimento e pelas condições meteorológicas ocorridas durante os subperíodos de desenvolvimento fenológico.

5 - Bibliografia

CETIOM. Stades Repères du Colza. Disponível em: <http://www.cetiom.fr/colza/cultiver-du-colza/atouts-rendez-vous/stades-reperes/>. Acesso em: 10 set 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira**: grãos, safra 2018/2019, décimo segundo levantamento, setembro 2019. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento – Conab, 2019. 126 p.<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 06 set 2019.

FOCHESATTO, E. **Fenologia da colza em diversos ambientes no Rio Grande do Sul.** 2012. 54f. Relatório de estágio (graduação), Curso de Graduação em Agronomia, Instituto de Desenvolvimento Educacional do Alto Uruguai-IDEAU, 2012.

FOCHESATTO, E. *et al.* **Influência de variáveis ambientais no acúmulo de graus dia em canola**. 1° Simpósio Latino Americano de Canola. Passo Fundo, RS. 2014.

NIED, A. H. **Parâmetros bioclimáticos e respostas da canola ao ambiente físico.** 2013. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Fitotecnia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

Cultivo da microalga *Scenedesmus* sp. em diferentes variáveis de cultivo, para extração e quantificação de lipídeos

Flávia Costa Oliveira (UFU, *flaviacosta.iub@hotmail.com*), Witter Duarte Guerra (UFU, *witter_guerra@yahoo.com.br*), Jaqueline Elise Chiesa (UFU, *jaquelineelisegarcia@hotmail.com*), Isabela de Souza Dias (UFU, isabeladias97@gmail.com), Andressa Tironi Vieira (UFU, *dessaqtironi@yahoo.com.br*), Anízio Marcio de Faria (UFU, *anizio@ufu.br*), Wesley da Silva Borges (ILES/ULBRA, *wesley.itb@gmail.com*), Antônio Carlos Ferreira Batista (UFU, *batistaacf@ufu.br*).

Palavras Chave: Biodiesel, Biocombustíveis, Biomassa.

1 - Introdução

O biodiesel a partir de microalgas apresenta características favoráveis e promissoras, onde se destaca vantagens como a não competição com a agricultura, o menor consumo de água e a reutilização de águas residuais, condições de adaptação variáveis, produção contínua e crescimento rápido, não necessitam de insumos para combate de pragas, competentes fixadoras de carbono atmosférico, contribuindo assim para minimizar a emissão de gases do efeito estufa.

Estudos apontam que as algas verdes unicelulares são as mais indicadas para conversão de biomassa em biodiesel, com potencial lipídico em torno de 50% e alta densidade de biomassa, sendo consideradas excelentes matérias primas para produção de biocombustíveis. O poder calorífico do biodiesel derivado de microalgas, é de 41 MJ / kg, próximo ao diesel de petróleo que é de 42,7 MJ / kg, tornando-o uma alternativa viável.

Ao apresentar um rápido ciclo de vida, as microalgas se despontam frente a outras matérias primas, sendo assim métodos que viabilizem as análises de crescimento algal em função do tempo, são de suma importância para um maior conhecimento da velocidade de sua reprodução frente as variáveis impostas ao cultivo

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar o crescimento de microalgas *Scenedesmus* sp. em diferentes meios nutricionais, com variações no tempo de cultivo e porcentagem inicial de inóculo para fins de extração e quantificação de lipídeos. O melhoramento das condições de crescimento de microalgas para maximizar a produção de biomassa em termos de concentração lipídica é uma forte justificativa para a realização deste trabalho, pois melhorando estas condições é possível aumentar o potencial de utilização desta espécie para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A cepa da microalga *Scenedesmus* sp. utilizada nesse trabalho é proveniente do Laboratório de Química, do Instituto Luterano de Ensino Superior (ILES/ULBRA). Isoladas e mantida no LEMARC, Laboratório de Energias Renováveis, Materiais e Catálise, na Faculdade de Ciências Integradas do Pontal (Química) - UFU - Universidade Federal de Uberlândia.

A fim de comparar o comportamento dos cultivos em meios distintos e viabilizar a melhor condição de produção para as amostras de biomassa algal, utilizou-se o plano experimental 2^3, o foi cultivo disposto em 08 reatores, onde avaliou-se os meios distintos (Chu – Guillard), em tempos determinados por 20 dias e 30 dias, com adição de inóculo que variava entre 25 e 35% de cepas de microalgas *Scenedesmus* sp.

As condições operacionais realizadas em escala experimental laboratorial, ocorreram em reatores horizontais, do tipo bandeja aberta em acrílico com volume total de 2 L, mas com volume útil de 1 Litro, fechados com plástico filme de pvc com perfurações alternadas para auxiliar na oxigenação e minimizar a evaporação, mantidos em temperatura ambiente próxima a 25°C, com controlador de fotoperíodo em 12 horas de luz e 12 horas de escuro.

Para colheita de biomassa e determinação de seu peso seco (g.L-1), os volumes totais dos reatores foram submetidos a centrifugação. O sobrenadante foi descartado para que o sedimento de biomassa fosse levado para secagem em estufa a 80°C por 48 horas, em seguida realizou-se a quantificação de biomassa seca final expressas em g/L, submetidas a extração de lipídeos.

3 – Resultados e Discussão

As respostas analisadas diante das técnicas de cultivo empregadas, visão a produção de teor lipídico. A Tabela 1 indica a otimização do processo de cultivo a partir da matriz de planejamento de experimentos, apresentando os coeficientes de contraste, onde estão expostos os resultados de porcentagem de teor lipídico, frente aos três efeitos principais 1 (Meio), 2 (Tempo de cultivo em dias), 3 (Porcentagem de inóculo).

Tabela 1. Resultados para o teor de lipídeos, frente as variações de meio nutricional, tempo de cultivo em dias e porcentagem inicial de inóculo da microalga *Scenedesmus* sp.

	Variáveis			
Ensaio	**M**	**T**	**I**	**% T.L**
1	Chu	20	25	1,67
2	Guillard	20	25	0,28
3	Chu	30	25	10,87
4	Guillard	30	25	0,50
5	Chu	20	35	5,23
6	Guillard	20	35	1,94
7	Chu	30	35	11,02
8	Guillard	30	35	3,42

Os ensaios 1 e 3, foram cultivados nas mesmas condições de meio e variação de inóculo, quando submetido ao cultivo por 30 dias (ensaio 3), o experimento apresentou maior concentração de teor lipídico (10,8773%). Indica-se que o tempo de 30 dias, aparentemente é mais promissor do que a variável do ensaio 1 (20 dias) conforme demonstrado

na Tabela 1. Segundo estudos apontados por Ramirez (2013), a microalga *Scenedesmus* sp., entra e fase exponencial de crescimento a partir do décimo dia de cultivo, onde se faz necessário avaliar o ciclo de operação para que o cultivo em fotobiorreatores obtenha a concentração máxima de teor lipídico em tempo de cultivo favorável com a presença de nutrientes para uma colheita satisfatória.

É possível observar que o meio de cultivo Chu vem sempre apresentando melhores resultados, inclusive quando comparados os ensaios 7 e 8, onde ambos apresentavam em seus parâmetros, o mesmo tempo de cultivo (30 dias) e presença de inóculo inicial (35%), variando apenas o meio. O ensaio 8 cultivado em meio Guillard demonstrou baixo teor lipídico quando comparado ao percentual obtido no ensaio 7, com cerca de rendimento 68,97% menor.

Entre os resultados obtidos, de forma geral todos os experimentos apresentaram melhores rendimentos no teor lipídico, quando submetidos ao cultivo em meio Chu. No entanto, observa-se que com o aumento da quantidade de dias os resultados desses parâmetros tendem a serem mais elevados, o que demonstra a possibilidade de adaptação da *Scenedesmus* sp. em cultivo com 30 dias.

O processo adaptativo de microalgas, assim como o estudo das melhores interações entre as variáveis analisadas tem grande importância tecnológica. A utilização do design fatorial, demonstrou diferentes combinações dos níveis dos fatores estudados através do planejamento de experimentos 2^3, porém ainda é necessário empregar o planejamento composto central (PCC), o que viabilizará a produção de uma matriz de superfície de resposta, que apresente o melhor desempenho quantitativo das variáveis.

4 – Conclusões

Neste trabalho, variáveis estão sendo avaliadas para estimar a melhor combinação metodológica, entre tempo de cultivo, porcentagem inicial de inóculo e meio nutricional. Entre os resultados preliminares obtidos, de forma geral todos os experimentos apresentaram melhores rendimentos no teor lipídico, quando submetidos ao cultivo em meio Chu. No entanto, observa-se que com o aumento da quantidade de dias os resultados desses parâmetros tendem a serem mais elevados, o que demonstra a possibilidade de adaptação da *Scenedesmus* sp. em cultivo com 30 dias.

Os processos biológicos a partir do cultivo de microalgas para produção de biodiesel, apresentam vantagens por serem competentes fixadoras de carbono atmosférico, controlando e prevenindo a poluição; no entanto, para uma produção competitiva é relevante baixar os custos com o meio de cultivo assim como otimizar os processos de colheita e extração lipídica.

Por tanto, entende-se que há uma necessidade de otimização entre as variáveis de cultivo, que atendam às demandas energéticas, empregando um novo planejamento experimental composto central, que venha possibilitar uma análise quantitativa dos resultados, apresentando assim os parâmetros mais indicados para uma produção em larga escala, que proporcione maior rendimento lipídico e menor custo operacional.

5 – Agradecimentos

A Finep, CNPq, Fapemig e a Capes.

6 - Bibliografia

FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANE-STANLEY, G. H. A simple method for the isolation and purification of total lipideos from animal tissues. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 999–1033, 1956.

FONTOURA, J. T. DA. Crescimento de microalgas em efluente de curtume : remoção de nutrientes , viabilidade de produção de biodiesel e utilização da biomassa residual. [s.l.] Tese (Doutorado em Engenharia: Departamento de Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

GOES, H. H. D. **Estudo da produção de biodiesel catalisada por liquidos iónicos**. [s.l.] Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Bragança, 2018.

RAMIREZ, N. N. V. **Estudo Do Crescimento Da Microalga** *Scenedesmus* **sp. em vinhaça**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia: Departamento de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

Cultivo de microalgas em pequena escala visando otimização para aumento de biomassa e produção de lipídeos

Jaqueline Elise Garcia Chiesa (UFU, *jaquelineelisegarcia@hotmail.com*), Witter Duarte Guerra (UFU, witter_guerra@yahoo.com.br), Flávia Costa Oliveira (UFU, *flaviacosta.iub@hotmail.com*), Isabela de Souza Dias (UFU, *isabeladias97@gmail.com)*, Andressa Tironi Vieira (UFU,*dessaqtironi@yahoo.com.br*) Anízio Marcio de Faria (UFU, anizio@ufu.br), Antônio Carlos Ferreira Batista (UFU, *batistaacf@ufu.br*).

Palavras Chave:,*Chlorella,Scenedesmus* sp *microalgas, bicombustíveis.*

1 - Introdução

A biomassa proveniente de matéria orgânica continuamente renovável, como cereais, árvores, algas e resíduos de origem vegetal e animal, como matéria-prima para a produção de biocombustíveis apresenta-se como uma das potenciais soluções para a competição de biocombustíveis x alimentos. Neste contexto, o uso de microalgas como biomassa para a produção de biocombustíveis e outros produtos tem sido estudado por diversos autores. No entanto, a exploração a nível comercial e industrial não se apresenta ainda como sendo economicamente viável, pelo que é necessário um esforço por parte de todas as entidades interessadas por estimular o crescimento deste setor. Com isso o presente trabalho vem testar diferentes condições de cultivo das microalgas *Chlorella* e *Scenedesmus*, a fim de viabilizar maior produção de teor lipídico. Assim o melhoramento das condições de crescimento das microalgas para maximizar a produção de biomassa em termos de densidade celular das algas e concentração lipídica se faz necessário sendo assim uma forte justificativa para a realização deste trabalho, pois melhorando estas condições é possível aumentar o potencial de utilização das espécies para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Para a realização da pesquisa contamos com toda infra-estrutura cedida pelo laboratório de Energias renováveis materiais e catálise (LEMARC), da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Pontal em Ituiutaba–MG. Onde foram realizados todos os testes com ambas as culturas.

O crescimento das microalgas é estimulado em meio suplementado, portanto para o cultivo e manutenção do inóculo, foi utilizado o meio sintético Chu.

A fim de viabilizar a melhor condição de produção para as amostras de biomassa algal, foi feito a preparação deste meio sob quatro condições diferentes: 150% de nitrato, 30% de nitrato, 150% de ferro, e 200% de ferro. Preparou-se as respectivas soluções, com as concentrações (g/L) de cada reagente utilizado para cada litro de meio.

As diferentes concentrações de nitrato e ferro foram adotadas objetivando verificar em qual destas o crescimento algal teria melhor resultado em termos de porcentagem de lipídios.

As condições operacionais realizadas em laboratorio, ocorreram em reatores horizontais, do tipo bandeja aberta em acrílico com volume útil de 1 Litro, fechados com plástico filme de pvc com perfurações alternadas auxiliando assim na oxigenação e minimizando a evaporação. As culturas foram luz e 12 horas mantidas em temperatura ambiente próxima a 25°C, com controlador de fotoperíodo em 12 horas de de escuro, utilizando lâmpadas fluorescentes brancas de 40 Volts por 30 dias.

A partir das variáveis selecionadas e seus níveis, foi construída a matriz do planejamento fatorial 2^3, que apresenta a combinação de todas as condições experimentais para o cultivo das algas visando a produção de lipídeos. **A tabela 1** apresenta a matriz do planejamento de experimentos, realizada para otimização do processo de cultivo das algas estudadas.

Tabela 1: variáveis estudas para otimização do cultivo de microalgas

	Variáveis	Nível inferior (-)	Nível superior (+)
M	Esp de Microalgas	Snedesmus	Chlorella
N	Nitrato	150%	30%
F	Ferro	150%	200%

Após o fim do ciclo de cultivo foi realizado a colheita de biomassa e determinação de sua massa seca ($g.L^{-1}$), os volumes totais dos reatores foram submetidos a centrifugação, em um equipamento da marca AAKER, em um campo centrífugo relativo de 4000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante composto pelo meio de cultivo, será descartado para que o sedimento de biomassa seja alocado em béquers previamente pesados, levados para secagem em estufa a 80°C por 48 horas.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos (Dispostos na Tabela 2) para os 8 experimentos do planejamento fatorial fracionário 2^3, com relação ao teor de lipídeos, quantidade de óleo produzido e biomassa seca do reator horizontal estão de acordo com o modelo experimental adotado.

Tabela 2. Resultados para o teor de lipídeos, quantidade de óleo produzido e biomassa para as variaves.

	Biomassa (g/L)	Óleo (g)	Teor Lipídico (%)
Ensaio 1	0,9714	0,0684	7,04
Ensaio 2	0,53772	0,0828	15,4
Ensaio 3	0,8918	0,0833	9,34
Ensaio 4	0,9802	0,1315	13,41
Ensaio 5	1,4233	0,1353	9,50
Ensaio 6	1,8427	0,1076	5,8
Ensaio 7	0,7061	0,0341	4,82
Ensaio 8	2,3628	0,4771	20,19

Com base na **Tabela 2**, verifica-se que os maiores valores dispostos em porcentagem para rendimento de óleo são 2,4,e 8, com os valores de 15,4%, 13,41%, e 20,19%..

De acordo com os valores, acima de 10% de teor de lipídeos extraído das células são valores aceitáveis quando existe uma otimização de processos de cultivo de microalgas, dessa forma para um melhor aprimoramento da otimização do processos de cultivo, os resultados e estudos das variáveis foram otimizados para melhores resultados posteriormente. As variáveis estudadas foram: espécie de cultivo, adição de nitrato ao meio de cultivo, e adição de ferro ao meio de cultivo.

A partir da comparação entre as variáveis do planejamento fatorial 2^{5-1}, pode-se notar que o ensaio que teve melhor resultado foi com a espécie *Chlorella* onde a mesma se adaptou melhor as condições expostas, assim como a depleção de nitrato em 30%, quando comparados ao cultivo com aumento de nitrato.

Tabela 3: Efeitos das variáveis estudadas e suas interações.

	Variáveis	Efeitos
1	Espécies de microalga	+ 6,03
2	Nitrato	+ 2,51
3	Ferro	-1,22
12	Espécies x Nitrato	+3,69
13	Espécie x Ferro	-0,19
23	Nitrato x Ferro	+2,35
123	Espécie x Nitrato x Ferro	+5,84

Os efeitos apresentados na **tabela 3** que mostram efeitos significativos para a resposta são:12, 123 e 1. Mas como valores compostos tem menor influência que uma variável pura, podemos dizer que o efeito 1 (Espécie de microalga) é o que teve maior influência sobre os resultados encontrados (% TL).

Mostrando assim que a espécie que apresentou melhores resultados foi a espécie *Chlorella*.

4 – Conclusões

Sendo assim, mais testes serão intensificados com a espécie de microalga *Chlorella*, determinando os melhores parâmetros de cultivo para a mesma, pois sabe-se que a otimização de outras variáveis podem aumentar o valor de porcentagem de lipídeos, podendo ser a aeração, temperatura, a adição de vitaminas e tempo do ciclo de cultivo.

A microalga *Chlorella*. É rica em acidos graxos poli-insaturados e adapta-se bem em diferentes condições de cultivo em pequena e larga escala, além de ser conhecida por vários autores como uma excelente tanto pelo cultivo fotoautotroico como pelo heterotrófico.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq, Finep, Fapemig e a Capes.

6 - Bibliografia

DEMIRBAS, Ayhan; DEMIRBAS, M. Fatih. Importance of algae oil as a source of biodiesel. **Energy conversion and management.** v. 52, n. 1, p. 163-170, 2011.

ESPINOSA, L.; Tapanes, N. L. C. O.; Aranda, D. A. G.; Cruz, Y. R. As microalgas como fonte de produção de biodiesel: discussão de sua viabilidade. **Acta Scientiae & Technicae.** v. 2, n. 1, jun. 2014.

FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANE-STANLEY, G. H. A simple method for the isolation and purification of total lipideos from animal tissues. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 999–1033, 1956.

SANTOS, C. S. DOS; COSTA, T. M. F. DA.

Solventes alternativos para desacidificação do óleo de polpa de Macaúba por extração líquido-líquido para produção de biodiesel

Júlia de Barros Dias Moreira (Universidade Federal de Minas Gerais, jbdmoreira@gmail.com), Daniel Bastos de Rezende (Universidade Federal de Minas Gerais, bastos_rezende@hotmail.com) e Vânya Márcia Duarte Pasa (Universidade Federal de Minas Gerais, vmdpasa@gmail.com).

Palavras Chave: *óleo de macaúba, desacidificação, extração líquido-líquido.*

1 - Introdução

A escolha da matéria-prima a ser utilizada na produção de biodiesel é um dos fatores mais relevantes que influenciam no preço do combustível bem como nas propriedades do produto final (ANUAR; ABDULLAH, 2016). A utilização de óleos com baixo custo e de boa qualidade é essencial para garantir a viabilidade econômica do biocombustível, uma vez que a maior parte do preço final do biodiesel é associada ao custo da matéria-prima (MANAF et al., 2019). Nesse sentido, o uso de óleos não comestíveis, como o óleo de macaúba, apresenta-se como uma alternativa vantajosa, podendo resultar na redução de custos de produção e evitando a competição de mercado com setores alimentícios (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

A macaúba é uma palmeira nativa de regiões tropicais que apresenta alta produtividade de óleo por área plantada, alta capacidade de adaptação e alta capacidade de recuperação de solos, podendo ser plantada consorciada com outras culturas ou com a agropecuária, como alternativa para recuperação de áreas degradadas (CÉSAR et al., 2015; PIRES et al., 2013). Entretanto, a colheita e a extração do óleo do fruto da macaúba favorecem processos degradativos, resultando em óleos de polpa com alto teor de ácidos graxos livres (AGLs), o que é indesejável para sua utilização como matéria- prima na produção de biodiesel via transesterificação alcalina (SOUZA et al., 2016). Em contrapartida, AGLs são compostos de grande interesse industrial (REZENDE et al., 2015). Alguns processos de desacidificação de óleos já foram propostos, como a neutralização química com hidróxido de sódio. Porém, nesse tipo de processo, a recuperação dos AGLs se torna inviável, visto que tais compostos reagem com a base formando sabão. Além disso, há grande perda de óleo neutro, devido à hidrólise dos triglicerídeos, assim como à oclusão de óleo no sabão formado (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; NUNES et al., 2015).

Considerando o exposto, neste estudo avaliou-se a utilização da extração líquido-líquido como um processo alternativo para remoção dos AGLs do óleo de macaúba. Esse método se baseia na diferença de solubilidade entre os AGLs e os triglicerídeos em um solvente (extratante). Trata-se de um processo vantajoso por apresentar baixo consumo de energia e possível recuperação de todos compostos envolvidos, diminuindo gastos e a geração de resíduos.

2 - Material e Métodos

Os solventes foram escolhidos de acordo com resultados apresentados na literatura, sendo eles: acetonitrila 99,5%, acetonitrila 95%, isopropanol 95%, etanol 95% e mistura de etanol e acetonitrila 1:1. A acidez inicial em ácido oleico do óleo de polpa de macaúba utilizado foi de 4,76 % m/m.

As extrações foram realizadas em batelada, com agitação magnética moderada por 15 minutos, à temperatura ambiente e na proporção entre solvente e óleo de 1:1 em massa. Após as extrações, realizou-se a separação das fases por centrifugação a 7000 rpm por 10 minutos.

As composições das fases foram determinadas a partir da acidez em ácido oleico (AAO) e dos teores de solvente das fases. O teor AAO foi obtido por titulação colorimétrica de acordo com o método AOCS Cd3d-63.10. Já a determinação do teor de solvente no extrato e no refinado foi feita indiretamente por evaporação em estufa a 105°C.

A partir da composição das fases, calcularam-se parâmetros físico-químicos do equilíbrio líquido- líquido: o coeficiente de partição (β) e a seletividade (k), de acordo com as equações químicas 1 e 2, respectivamente, apresentadas na Figura 1.

$$\beta = \frac{(\text{fração em massa de } C \text{ em } E)/(\text{fração em massa de } A \text{ em } E)}{(\text{fração em massa de } C \text{ em } R)/(\text{fração em massa de } A \text{ em } R)} \quad (1)$$

$$k = \frac{(\text{fração em massa de } C \text{ em } E)}{(\text{fração de massa de } C \text{ em } R)} \quad (2)$$

$A = alimentação \quad E = extrato\ (fase\ rica\ em\ solvente)$

$C = soluto \quad R = refinado\ (fase\ rica\ em\ óleo\ neutro)$

Figura 1. Equações para cálculo do coeficiente de partição e da seletividade.

O valor de β é inversamente proporcional à quantidade de solvente necessária para promover a separação do soluto. Já a seletividade reflete a efetividade do solvente em remover preferencialmente o soluto da alimentação. Para que haja uma extração líquido-líquido eficaz, a seletividade deve ser maior do que uma unidade (TREYBAL, 1981). Além desses dois parâmetros, calculou-se o coeficiente de partição livre de solvente, que é o coeficiente de partição desconsiderando a contribuição do solvente, sendo um parâmetro mais significativo para avaliar um equilíbrio líquido-líquido. Os parâmetros citados foram utilizados para estudar a eficiência dos solventes testados na extração de AGLs do óleo macaúba.

3 - Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta as composições das fases obtidas após as extrações.

Tabela 1. Composições das fases solvente e óleo após as extrações.

SOLVENTE	FASES	FRAÇÃO DE SOLVENTE (%m/m)	FRAÇÃO DE ÓLEO (%m/m)	FRAÇÃO DE AGLs (%m/m)
Etanol 95%	Solvente	94,79	3,13	2,08
	Óleo	6,11	91,68	2,21
Acetonitrila 99,5%	Solvente	98,68	0,15	1,17
	Óleo	8,43	88,58	2,99
Acetonitrila 95%	Solvente	98,39	0,37	1,24
	Óleo	6,06	90,65	3,29
Isopropanol 95%	Solvente	89,88	7,56	2,56
	Óleo	18,98	78,68	2,34
Mistura etanol e acetonitrila	Solvente	96,72	1,19	2,09
	Óleo	9,33	87,43	3,24

A partir das composições das fases, calcularam-se o coeficiente de partição, a seletividade e o coeficiente de partição livre de solvente para as extrações de cada solvente testado. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos obtidos para os equilíbrios líquido-líquido entre os solventes e o óleo ácido de macaúba.

Solvente	Seletividade (β)	Coeficiente de partição (k)	Coeficiente de partição livre de solvente (k')
Etanol 95%	27,57	0,94	16,96
Acetonitrila 99,5%	231,08	0,39	27,15
Acetonitrila 95%	92,34	0,38	21,99
Isopropanol 95%	11,39	1,09	8,76
Mistura etanol e acetonitrila	47,39	0,65	17,83

Foi possível observar que o equilíbrio líquido-líquido utilizando a acetonitrila 99,5% como solvente apresentou valores de seletividade e de coeficiente de partição livre de solvente consideravelmente maiores, quando comparados aos outros solventes testados. Quanto maior o valor da seletividade, menor é a perda de óleo neutro, resultando na obtenção de compostos de maior pureza e na obtenção de maior quantidade de óleo neutro. Quanto maior o valor de coeficiente de partição livre de solvente, menor a quantidade de solvente necessária para extrair uma mesma quantidade do composto de interesse (TREYBAL, 1981). Valores altos de seletividade e coeficiente de partição livre de solvente são duas características desejáveis para viabilizar o processo de desacidificação de óleos ácidos pelo método de extração líquido-líquido. Sendo assim, pode-se afirmar que a acetonitrila é o melhor solvente nas condições avaliadas, dentre os solventes testados, para extrair AGLs do óleo de macaúba. Além disso, pode-se observar que a maior quantidade de água na acetonitrila implica em redução da eficiência da extração, já que os valores de seletividade e coeficiente de partição livre de solvente diminuem com um aumento da porcentagem de água. Pode-se observar também que os álcoois testados, etanol e isopropanol hidratados, foram os menos eficientes.

4 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos, foi possível avaliar a eficiência na extração de AGLs do óleo de polpa de macaúba utilizando-se diversos solventes. Concluiu-se que, dentre os solventes testados, a acetonitrila apresentou os resultados mais promissores, sendo muito eficiente na extração proposta. Além disso, concluiu-se também que os álcoois hidratados testados apresentaram os piores resultados, sendo pouco eficientes para serem utilizados no processo de desacidificação. Trabalhos futuros devem focar em um estudo do equilíbrio líquido-líquido do óleo ácido de macaúba, com maiores valores de acidez, com a acetonitrila, a fim de se obter um processo eficiente para remoção dos AGLs e obtenção de um óleo neutro adequado para produção de biodiesel via transesterificação alcalina.

5 – Agradecimentos

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP; à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

6 - Bibliografia

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 90, 356-369.

ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 58, 208-223.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils - A review. *Journal of Food Engineering* **2005**, 69, 481-494 v.

CÉSAR, A. D. S. et al. The prospects of using Acrocomia aculeata (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 49, 1213-1220.

MANAF, I. S. A. et al. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. *Energy Conversion and Management* **2018**, 185, 508-517.

NUNES, A. A. et al. Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2015**, 2036-2043.

PIRES, T. P. et al. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Industrial Crops and Products* **2013**, 44, 200-210.

REZENDE, D. B. DE et al. Kinetic Modeling of Esterification Reaction of Free Fatty Acids Present in Macauba Oil Using a Cationic Resin as Catalyst. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2015**, 9, 153-161.

SOUZA, G. K. et al. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (Acrocomia aculeata) for biodiesel production. *Fuel* **2016**, 165, 360–366.

TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations. 3rd. ed. Singapura: McGraw-Hill Book Company, 1981.

Reesterificação de Óleo Ácido de Macaúba Visando a Produção de Biodiesel

Daniel Bastos de Rezende (UFMG, daniel@deq.ufmg.br), Vânya Márcia Duarte Pasa (vanya@ufmg.br)

Palavras Chave: biodiesel de *macaúba,, óleo ácido, glicerólise.*

1 - Introdução

O biodiesel tem sido usado em larga escala como substituto parcial do diesel de petróleo. Um dos grandes desafios nesta área é a utilização de óleos menos nobres, que não competem com o setor alimentício e que apresentem preços baixos, uma vez que a matéria-prima corresponde a 80% do custo total de produção, segundo Tu et al. (2017).

A rota mais utilizada industrialmente para a produção do biodiesel é a transesterificação homogênea alcalina. Todavia, essa rota requer uma matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres, inferior a 2% em massa.

A macaúba (Acrocomia aculeata), palmeira naturalmente encontrada no Brasil, tem sido apontada como potencial matéria-prima na produção de biocombustíveis devido a sua robustez e elevada produtividade (6000 l óleo/ha/ano). Por ser uma planta nativa, pode ser usada em recuperação de áreas de preservação e em proteção de áreas de nascentes, segundo estudo de Nobre et al. (2014). Porém, a forma extrativista de colheita gera um óleo degradado, com elevada acidez, o que dificulta sua utilização na produção de biodiesel por transesterificação alcalina.

A reesterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo é uma rota com grande potencial para recuperação de óleos degradados, visando a produção de biodiesel. Nesta rota, os ácidos graxos livres (AGL) reagem com o glicerol (GLI), formando monoglicerídeos (MG), diglicerídeos (DG) e triglicerídeos (TG):

GLI + AGL <=> MG + H_2O
MG + AGL <=> DG + H_2O
DG + AGL <=> TG + H_2O
TG + GLI <=> MG + DG
DG + GLI <=> 2MG

Como as reações são reversíveis, a água gerada deve ser continuamente removida a fim de se deslocar a reação no sentido de formação dos produtos, conforme reportado por Felizardo et al. (2011).

O objetivo deste trabalho foi reduzir a acidez de uma amostra degradada de óleo de macaúba através da sua reesterificação e posterior obtenção de biodiesel via transesterificação com metanol (catálise homogênea alcalina).

2 - Material e Métodos

As reações de reesterificação foram conduzidas em um reator de aço inoxidável com fluxo de nitrogênio de 1,0 L/min para remoção da água formada e para manter o meio livre de oxigênio, temperatura de 235±5 °C e agitação magnética. Cada reação foi monitorada por 180 minutos, com amostras sendo coletadas a cada 30 minutos para determinação da acidez. Após cada coleta, as amostras foram centrifugadas (7000 rpm, 15 minutos) para remoção de sólidos, glicerol, água e catalisador.

Foram realizadas três reações: sem catalisador, com fosfato de nióbio ($NbOPO_4$) e zinco metálico como catalisadores. Em todas elas, o glicerol foi adicionado em 100% de excesso, considerando que cada mol de glicerol pode reagir com três mols de ácidos graxos livres. O teor de ácidos graxos livres foi determinado por titulação ácido-base conforme AOCS Cd3d-63.10. Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A reação de transesterificação foi realizada com metanol na razão molar de 6:1 (metanol:óleo), 0,5% m/m de NaOH com relação à massa de óleo, a 65 °C por 1 hora, sob agitação vigorosa e refluxo. Após a reação, as fases glicerol e éster foram separadas por decantação e a fase éster foi lavada com água destilada até a remoção total do catalisador. A água residual contida no biodiesel foi removida por rotaevaporação, segundo protocolo de Maddikeri et al. (2012). O teor de éster do produto foi avaliado por Cromatografia Gasosa (CG) (método EN 14103-2011).

3 - Resultados e Discussão

A amostra de óleo da polpa do fruto da macaúba utilizada neste trabalho apresentou cor escura indicando forte degradação, além de acidez inicial de 43,90 % em massa de ácido oleico. Sua acidez foi acompanhada durante as reações de reesterificação e os resultados estão apresentados na Figura 1.

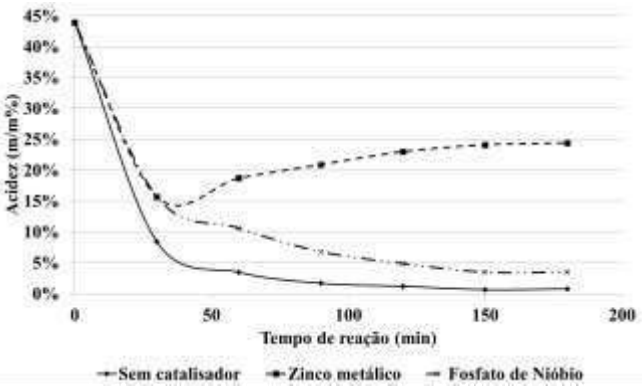


Figura 1. Variação da acidez do óleo de macaúba em função dos tempos de reação de reesterificação (sem catalisador e catalisadas com zinco metálico e fosfato de nióbio).

Os resultados da cinética das reesterificações apresentados na Figura 1 apontam para a reação sem catalisador como a melhor alternativa para redução da acidez. Nesta reação, foram necessários, aproximadamente, 80 minutos para se atingir o equilíbrio, alcançando um produto com acidez de 0,8% em massa, valor suficientemente baixo para a transesterificação alcalina

homogênea. Reações com zinco metálico e fosfato de nióbio, indicados em literatura como bons catalisadores, apresentaram menores conversões.

A reação com zinco metálico como catalisador apresentou resultado que contradiz a literatura disponível. A acidez reduziu a 15% e, a partir desse valor, voltou a subir até o equilíbrio em 25% em massa de ácido oleico.

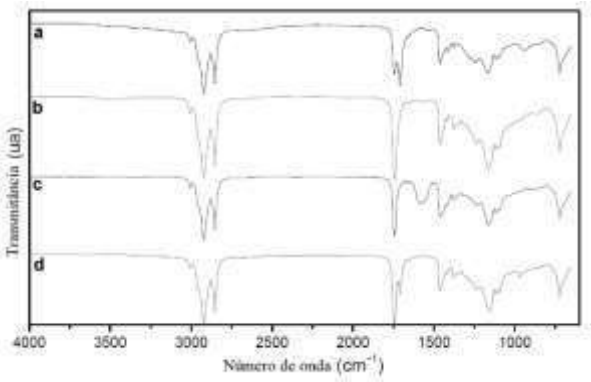


Figura 2. Espectros FTIR para (a) óleo de macaúba ácido e produtos de reação (b) sem catalisador, (c) com zinco metálico e (d) com fosfato de nióbio após 180 minutes de reação.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR do óleo de macaúba ácido e dos produtos após 180 minutos de reação. No espectro do óleo de macaúba verifica-se a presença de uma banda em 1742 cm^{-1} referente C=O de ésteres (glicerídeos) e em 1712 cm^{-1} referente a C=O de ácidos carboxílicos (ácidos graxos livres) conforme Sousa et al. (2018). Observou-se o desaparecimento da banda de ácidos graxos livres nas reações sem catalisador e com zinco metálico. A redução desta banda foi apenas parcial na reação com fosfato de nióbio, ratificando a baixa conversão obtida nesta reação. Observou-se o surgimento de uma nova banda em 1536 cm^{-1} na reação com zinco metálico, associada a presença de grupos carboxilatos (COO^-) [Hermans et al.]. Esta banda indica a formação de sabão de zinco durante a reação, o que é evidenciada na sobreposição das bandas em 1465 cm^{-1} devido à deformação simétrica do grupo COO^-.

Com relação à formação do sabão de zinco, o comportamento da acidez apresentado na Figura 1 para esta reação pode ser explicado conforme se segue. Inicialmente, durante os primeiros 30 minutos de reesterificação, a reação entre o glicerol, mono- e diglicerídeos com os ácidos graxos livres ocorreu de forma intensa, reduzindo a acidez e formando água como subproduto. A água formada oxidou o Zn metálico a Zn^{2+} que, por sua vez, reagiu com ácidos graxos livres, formando o carboxilato de zinco. Após os primeiros 30 minutos, o carboxilato de zinco reagiu com o excesso de água ainda não purgada do meio, produzindo o ácido, aumentando a acidez. Comportamento semelhante não foi observado para o fosfato de nióbio devido a sua baixa solubilidade e lixiviação para o meio reacional.

Observou-se a partir da Figura 2, que não houve aumento de intensidade da banda em 3008 cm^{-1}, indicando que as insaturações dos triglicerídeos continuaram presentes após as reações, sem variações significativas, sugerindo que o óleo não sofreu degradação, nem polimerização.

O óleo obtido na reação de reesterificação não catalisada foi utilizado para a produção de biodiesel por transesterificação alcalina homogênea. Após a transesterificação, o teor de éster foi determinado por cromatografia gasosa, obtendo-se em valor de 98,4%, resultado em conformidade com a norma ASTM D 6751-15ª, indicando êxito no processo como um todo.

4 – Conclusões

A acidez de uma amostra degradada de óleo da polpa do fruto da macaúba foi reduzida de 43,9% a 0,8% através de reesterificação do óleo com glicerol, sem a presença de catalisador. O método se mostrou eficiente na recuperação de óleos degradados, sendo uma aplicação adicional para o glicerol gerado na transesterificação.

Uma amostra de biodiesel foi produzida por transesterificação alcalina homogênea a partir do óleo de macaúba reesterificado. O biodiesel produzido apresentou teor de éster de 98,4%, valor em conformidade com os requisitos internacionais de qualidade do biodiesel.

Contrariando a literatura disponível, o zinco metálico não deve ser utilizado com catalisador nas condições de reesterificação testadas, pois pode reagir com o ácido graxo livre produzindo carboxilatos de zinco.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao LEC/UFMG pelo financiamento deste estudo.

6 - Bibliografia

EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A. S.; PIMENTEL, L. D.; et al. Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (Acrocomia aculeata) oil quality attributes. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 63–73, 2016.

FELIZARDO, P.; MACHADO, J.; VERGUEIRO, D.; et al. Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1225–1229, 2011.

HERMANS, J. J.; KEUNE, K.; VAN LOON, A.; IEDEMA, P. D. An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 7, p. 1600–1608, 2015.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 45, p. 14610–14628, 2012.

NOBRE, D. A. C.; TROGELLO, E.; BORGHETTI, R. A.; DAVID, R. M. S. S. Macaúba: sustainable palm extraction for biofuel. **Colloquium Agrariae**, v. 10, n. 2, p. 92–105, 2014.

SOUSA, F. P.; SILVA, L. N.; DE REZENDE, D. B.; DE OLIVEIRA, L. C. A.; PASA, V. M. D. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. **Fuel**, v. 223, p. 149–156, 2018.

TU, Q.; LU, M.; KNOTHE, G. Glycerolysis with crude glycerin as an alternative pretreatment for biodiesel production from grease trap waste: Parametric study and energy analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 504–511, 2017.

Óleo da semente de tomate como fonte potencial para produção de biodiesel.

Lucas Oliveira Gomes (LAMES/UFG, lukasog@hotmail.com), Aline Terra Soares (LAMES/UFG, alineterras1@hotemail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br).

Palavras Chave: *resíduo industrial, ácidos graxos, óleo, caracterização.*

1 - Introdução

O tomate consiste em uma planta de origem Andina que tem se destacado como uma das principais culturas desenvolvidas no mundo, segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) sua produção tem sido crescente e atingiu no ano de 2017 mais de 180 milhões de toneladas. E nesse cenário o Brasil vem se destacado com um dos principais produtores do fruto, segundo a FAOSTAT (2019). A grande produção do tomate está atrelada tanto aos benefícios que os carotenóides proporcionam à saúde, quanto à versatilidade do fruto, o qual pode ser consumido na forma in natura e também processado como ketchups, sopas, compostas, extratos, molhos entre outros (Grassiano et al., 2016).

No processamento de tomates é aproveitado somente a polpa do fruto, produzindo assim grandes quantidades de resíduos, o qual é composto basicamente por cascas, sementes e água, considerando o alto teor de umidade presente no resíduo. Entretanto, a esse resíduo tem sido desprendido pouco interesse comercial, visto que geralmente é descartado em aterros sanitários e uma pequena quantidade misturada em rações para bovinos.

Assim, nos últimos anos os problemas ambientais com o gerenciamento de resíduos industriais tem se agravado, diante disso, novas alternativas têm buscado aproveitar diversos resíduos agroindustriais. Nesse sentido, algumas alternativas para o resíduo do processamento industrial do tomate tem se tornado realidade, a extração industrial da enzima pectina presente no tomate e que apresenta capacidade de inibir a corrosão em superfícies metálicas (Grassiano et al., 2016). Além de outras buscas no sentido de extrair compostos bioativos como licopeno e betacaroteno, carotenóides importantes na prevenção de câncer de próstata, bem como o envelhecimento precoce.

Contudo, o aproveitamento do resíduo de tomate ainda não tem se consolidado como alternativa na solução desse passivo ambiental. Assim, este estudo tem como objetivo trazer o resíduo do processamento industrial do tomate como uma fonte aliada a outras matrizes energéticas como material graxo para produção de biodiesel. Neste sentido, este estudo mostra uma avaliação do rendimento da extração de óleo da semente de tomate, advindo do resíduo da indústria tomateira, além da sua estabilidade oxidativa e a caracterização quanto ao perfil de ésteres metílicos (FAME), visando sua utilização na produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A amostra de resíduo do processamento industrial de tomates foi disponibilizada pela indústria alimentícia Predilecta Alimentos LTDA, localizada na cidade de São Lourenço do Turvo, município da cidade de Matão – SP.

O resíduo é composto por cascas, sementes, água cujo teor de umidade é cerca de 80%. Inicialmente, as sementes presentes na amostra foram separadas e secas em estufa de circulação de ar forçada na temperatura 60ºC. Finalizado esse processo as sementes foram trituradas e posteriormente extraídas o óleo. Assim, foi utilizada extração a quente com hexano, através de um extrator Soxhlet, por um período de 6 horas.

O óleo da semente de tomate foi transesterificado através da metodologida de Hatman e Lago adaptado para microescala conforme descrito por Soares e colaboradores (SOARES et al. 2014), para a determinação do perfil de FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos). A determinação da composição de FAME foi realizada por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS). Foi utilizado um Cromatógrafo a Gás, modelo Shimadzu 17A, com injetor split/splitless acoplado a Espectrômetro de Massas QP-5050 (Shimadzu) cuja a interface estava operando a 280 °C. Como gás de arraste foi utilizado o hélio, com uma velocidade linear de 42 $cm.s^{-1}$. Foi utilizada uma coluna capilar de troca aniônica fraca LM-100 (Carbowax 20 - 25 m x 0.25 mm x 0.3 μm). A temperatura inicial do forno foi de 70 ºC, com rampa de aquecimento de 10 $ºC.min^{-1}$ até 240 ºC e mantido nessa temperatura por 21 min. Após esse período, a rampa seguiu a 5 $ºC.min^{-1}$ até 250 ºC. A temperatura do injetor foi mantida 310°C com volume de injeção de 2 μL, no modo split, com razão de split de 10:1. A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi por comparação direta com amostras conhecidas como soja, amendoim e crambe.

3 - Resultados e Discussão

A extração do óleo da semente do tomate proporcionou um de aproximadamente 27%, em relação a base seca de sementes de tomate. Assim, se consideramos como exemplo que mil toneladas de resíduo oriundo processamento industrial de tomates geram cerca de 100 toneladas de sementes, isso proporciona um rendimento em óleo de aproximadamente 27 toneladas.

A composição de ácidos graxos do óleo extraído da semente do tomate, advinda do resíduo do industrial da indústria tomateira, está descrita na Tabela 1. Assim, é possível observar que o perfil de FAME desse óleo é representado majoritariamente por ácidos graxos insaturados, sendo dividido em 60 % do total em di-insaturados, 18,9% em ácidos graxos saturados e 18,6 % em monoinsaturados. E os triinsaturados proporcionando 2,3% do total de FAMEs.

Assim, é possível observar que a composição de ácidos graxos do óleo da semente de tomate tem característica

equivalente ao óleo de soja, o qual apresenta 84% de ácidos insaturados e 16% de saturados e tem se destacado com uma matriz energética relevante para a produção de biodiesel.

TABELA1. Composição de FAME do óleo da semente de tomate.

Ácidos Graxos	Composição de ácidos graxos do óleo de tomate (%)
C14:0	0,1
C15:0	0,1
C16:0	13,8
C16:1 *cis 9*	0,3
C16:2 *cis 9*, 12	0,1
C17:0	0,1
C18:0	4,3
C18:1 *cis 9*	17,9
C18:2 *cis 9,12*	59,9
C18:3 *cis 9,12, 15*	2,3
C20:0	0,3
C20:1 *cis 9*	0,2
C22:0	0,1
C22:1 *cis13*	0,2
C24:0	0,1
Saturados	18,9
Monoinsaturados	18,6
Diinsaturados	60,0
Triinsaturados	2,3

A determinação da composição de ácidos graxos de um óleo é de suma importância para avaliar suas características, visto que esses ácidos influenciam diretamente na qualidade do biodiesel. Dentre as propriedades pode-se destacar o ponto de entupimento a frio e ponto de névoa, a viscosidade, a estabilidade oxidativa, ponto de fulgor entre outras. Assim, fazendo uma comparação direta com o perfil de FAME do óleo de tomate, verifica-se que ele possui cerca de 80% de ácidos insaturados, o que implica em uma redução da viscosidade, devido a presença das ligações do tipo π, presentes na cadeia dos ácidos graxos.

Essa característica marcante do óleo da semente do tomate, também garante uma maior fluidez a frio, promovendo a redução de entupimento, sem a necessidade de aditivos, em regiões frias. Entretanto, a natureza desse óleo rica em ácidos insaturados compromete a estabilidade oxidativa do biodiesel, assim com no óleo de soja, sendo muitas vezes necessária a adição de matérias graxas saturadas para melhorar tal propriedade.

O perfil de FAME também influencia diretamente o índice de cetano, o qual é caracterizado por avaliar a qualidade de ignição do combustível, ou seja, o início da injeção do combustível e o início da combustão. Assim, o grau de saturação e a o tamanho da cadeia carbônica influencia diretamente tal propriedade. O biodiesel composto por ésteres metílicos de ácidos graxos com cadeia predominantemente saturada e longa apresentam maiores número de cetanos, o que favorece a qualidade do combustivel, proporcionando uma ignição mais efetiva, bem como gera um melhor desempenho do motor.

Entretanto, quando se observa a Tabela 1, o óleo da semente de tomate, é caracterizado por apresentar baixo teor de ésteres metílicos com cadeia saturada, além de apresentar cadeia relativamente pequena, o que implica em um biodiesel com baixo índice de CN. Todavia essa propriedade pode ser ajustada com a adição de aditivos, ou através da adição de biodiesel produzidos por outras fontes alternativas de matérias graxas, como por exemplo, o sebo bovino.

Avaliando os parâmetros estabelecidos pela EN 14214, o limite máximo determinado para o teor de ácido linolênico (C18:3 *cis 9,12,15*) é de 12%, e de 1% para os ácidos graxos com mais de três duplas ligações (PUFA). Levando em consideração tais parâmetros, o óleo da semente de tomate apresenta 2,3% de ácido linolênico e não possui ácidos com mais de três insaturações, o que mostra que o mesmo está de acordo com a EM 142124.

Já com relação à estabilidade oxidativa do óleo da semente do tomate, foi observado um período de indução de aproximadamente de 3 horas, esse valor já era estimado devido à característica marcante dos ácidos graxos compostos majoritariamente por insaturados. Essa propriedade apresenta resultado similar para o óleo de soja, visto que o mesmo é rico em matéria graxa insaturada. Entretanto, a adição de matéria graxa saturada, como por exemplo, sebo bovino pode garantir uma melhora nessa propriedade.

4 – Conclusões

Diante do exposto, o óleo da semente de tomate apresenta característica equivalente ao óleo de soja, ou seja, uma composição de cerca de 80% em ácidos graxos insaturados, demonstrando potencial para ser utilizado como matéria prima graxa para a produção de biodiesel, assim como o óleo de soja. Além disso, o óleo da semente de tomate é extraído do resíduo industrial de tomates, o que de fato agrega valor à cadeia produtiva e não compete com a alimentação humana.

5 – Agradecimentos

FUNAPE, FINEP, FAPEG, UFG, Predilecta Alimentos LTDA, LAMES-UFG

6 - Bibliografia

FAOSTAT, Food and Agriculture Organization of the United Nations, **2019**. Disponível em: < http://www.fao.org /faostat/en/?#data/QC>. Acesso em: 15 setembro, 2019.

GRASSINO, A. N.; HALAMBEK, J.; DJAKOVIĆ, S.; RIMACBRNČIĆ, S.; DENT, M.; & GRABARIĆ, Z.; Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor. *Food Hydrocolloids*, **2016**, 52, 265–274.

SOARES, A.T., COSTA, D.C., SILVA, B.F., LOPES, R.G., DERNER, R.B., ANTONIOSI FILHO, N.R.; Comparative Analysis of the Fatty Acid Composition of Microalgae Obtained by Different Oil Extraction Methods and Direct Biomass Transesterification. *Bioenergy Research.* 2014, 73, 1035-1044.

Produção de Biodiesel com *Moringa oleífera* no Laboratório G-Óleo da UFLA

Alberto Kazushi Nagaoka (Mecanização Agrícola UFSC, alberto.nagaoka@ufsc.br), Diego Scarpari Borges (UFSC, dy.scarpari@hotmail.com), Jucal Belval *(UFSC, jucalbest@gmail.com), Pedro Castro Neto (UFLA, oleo@deg.ufla.br)*

Palavras Chave: *Combustível, Moringaceae, Tecnologia*

1 - Introdução

A matriz energética mundial é dominada pelos combustíveis fósseis como carvão, petróleo, gás natural, entre outros. Por não serem uma fonte de energia renovável e sustentável, acabam causando danos ambientais em sua extração e construção de forma exagerada. Assim foram criados vários programas e eventos internacionais e nacionais visando o incentivo de projetos na produção de biodiesel, etanol e no aproveitamento de outras alternativas como sol, vento, marés, com finalidade de aumentar a participação destas fontes na matriz energética mundial e diminuir a dependência energética de combustíveis fosseis, os quais são poluentes. A discussão atual é sobre qual tipo de fonte renovável e/ou oleaginosa a ser industrializada e qual tipo de processo para obtenção da mesma (BELVAL, 2015).

A queima exaustiva de combustíveis fósseis contribui para uma série de problemas socioambientais como mutação gênica, poluição, efeito de estufa, etc. Além disso, varias crises políticas, econômicas e, consequentemente o aumento do preço dos derivados de combustíveis fosseis tiveram impactos negativos sobre o poder aquisitivo dos consumidores. (BEEDLOW et al., 2004).

Segundo Parente (2003), durante e após a crise de petróleo na década de 1970 os países entram na busca de outras fontes alternativas de energia. Esta preocupação permitiu realçar as questões ambientais que sempre foram marginalizadas, como aquecimento global causado pela emissão de Dióxido de Carbono (CO2) na atmosfera.

Após várias discussões entre os interessados e tentativas, o Brasil adotou em 2002 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, PNPB (pelo decreto n° 702 de 30 de outubro de 2002) para substituir gradativamente o diesel fóssil por ésteres de ácido graxos. Este programa obrigou a adoção de B5, ou seja, de 5% de biodiesel e 95% de diesel fóssil, até 2005. Pois, deverá haver 20% de Biodiesel em 2020 no combustível (PNPB, 2014).

Em 2015, a produção de biodiesel, nas indústrias apresentou uma proporção das matérias-primas de 80% de óleo de soja e 20% de sebo de bovino, devido ao aumento de B5 (5% de biodiesel misturado ao diesel) para B7 (7%) (ANEEL, 2015).

Segundo OLIVEIRA et al. (2012), a semente Moringa oleifera produz um óleo amarelo claro de alta qualidade, similar em qualidade ao azeite de oliva, que pode ser de 35% a 40% da massa total da semente. A torta restante, após extração de óleo, não é tóxica, podendo ser usada como decantador no tratamento de água para o consumo humano e como alimentação de animais. A produção das sementes de Moringa oleifera pode variar entre 20.000 a 24.000 sementes por planta com os cuidados adequados.

O objetivo desse trabalho foi acompanhar a caracterização dos processos físicos e químicos de extração de óleo residuais, de *Moringa oleífera*. Avaliando deste modo o volume de produção e a classificação do Biodiesel.

2 - Material e Métodos

Este trabalho foi realizado no Laboratório G-Óleo – Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biocombustíveis, da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Sendo o objetivo principal, acompanhar as pesquisas e funcionamento do laboratório na área de fontes renováveis de energia com enfoque na produção de Biodiesel a partir de óleo vegetal de moringa (*Moringa oleífera)*.

Para extração do óleo da Moringa, inicialmente separou se as sementes das vagens e das amêndoas que as rodeiam, restando às sementes com casca. Estas foram submetidas a um processo de secagem por 24 h em uma estufa a 105 ºC para retirar a umidade.

A extração do óleo foi realizada por sistema de extração de prensagem mecânica e por extração química. O processo de extração por prensagem mecânica, foi realizado em prensa contínua tipo Expeller, de extração radial tubular, com capacidade de processamento de até 120 $kg.h^{-1}$ de matéria-prima. Foi feita a prensagem das sementes e posteriormente da torta de Moringa da primeira passada na máquina. Sendo separada uma amostra da torta da primeira passada e da segunda para realização da extração química que possibilita assim saber quanto de óleo ainda restou na torta.

A torta de sementes obtida no processo prensagem mecânica, foi moída com o Moinho de Facas tipo willye modelo STAR FT 50 da FORTINOX®. Posteriormente, procedeu-se envelopamento das amostras em papel filtro, que foi pesado anteriormente. As amostras foram pesadas e extraiu-se o óleo utilizando-se de extratores tipo Soxhlet e como solvente o hexano (C6H14; 99%). As amostras ficaram em uma média de 4 horas nos extratores em temperatura acima de 69°C (ponto de ebulição do hexano) até que fossem totalmente desengorduradas. Com o produto final obteve-se uma solução de hexano e óleo de Moringa. O hexano é recuperado através de uma rota de evaporação e então obteve-se o óleo puro. As amostras foram secas em estufa a 80°C por uma hora e pesou-se novamente e, assim, obteve-se o teor de óleo das sementes,

O rendimento do óleo no processo foi definido como sendo a massa de óleo extraída em função da massa de semente de moringa usada na extração.

3 - Resultados e Discussão

Sabe-se que mais de 90% das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel provem da soja e da gordura animal, por este motivo, é necessário investir em

pesquisas e profissionais visando a diversificação das matérias-primas (tipo de oleaginosas), e o desenvolvimento do biodiesel da segunda e terceira geração em escala maior, no intuito de obter a sustentabilidade.







Figura 1. Processo de obtenção do óleo de moringa oleífera: a) Semente de Moringa oleífera junto com a casca do fruto b) Sementes separadas da casca do fruto c) Extração mecânica de óleo a partir de uma prensa extratora de óleos vegetais d) Sistema Soxhlet e) Evaporador rotativo f) Óleo de moringa da extração química do sistema Soxhlet g) Óleo de moringa da extração Mecânica.



Figura 2. Prensa ou extrator mecânico; Prensa Expeller: Sementes de moringa; Separação torta e óleo; Coleta de óleo.



Figura 3. Extratores tipo Soxhlet realizando a extração química de óleo de Moringa.

Os resultados sobre o estudo das duas formas de extração de óleo de Moringa, e posteriormente caracterizar a viabilidade do óleo das sementes deste vegetal para produção de biodiesel, ainda não foram analisados, porém, observou-se que:

- Em media, as sementes provindas de Moringa oleífera apresentam ter bom teor de óleo, sendo uma alternativa para a produção de biodiesel a partir de transesterificação básica.
- A extração mecânica foi menos eficiente e mais rápido que a química, pois, não retirou totalmente o óleo contido nas sementes, tem menor custo inicial de instalação; maior capacidade de processar o material; não utiliza solvente, o que leva a um menor custo de operação.
- Este processo gerou pouco gasto operacional e pode ser considerado uma metodologia viável.

4 – Agradecimentos

Laboratório G-Óleo – Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biocombustíveis, da Universidade Federal de Lavras (UFLA)

5 - Bibliografia

ANEEL; AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Fontes renováveis. Parte II. Cap. 5, Outras Fontes: Disponível em http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par2_cap5.pdf Acesso em 16/05/2015.

BEEDLOW, P. A., TINGEY, D.T., PHILLIPS, D. L., HOGSETT, W. E., OLSZYK, D. M. Rising atmospheric CO2 and carbon sequestration in forest. Frontiers in Ecology and the Enviroment, v. 2, p. 315 – 322, 2004.

BELVAL, J. ENERGIA RENOVÁVEL: BIODIESEL E COLETOR SOLAR. 2015. 101 f. TCC (Graduação) - Curso de Agronomia, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/159690>. Acesso em: 09 set. 2019.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. 1ª ed. Unigráfica, Fortaleza, 2003.

Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Brasília-DF; 2014.

OLIVEIRA, D. S., FONSECA, D. S., FARIAS, P. N. OBTENÇÃO DO BIODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE Moringa Oleífera Lam. HOLOS, Ano 28, Vol 1; Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, Mossoró-RN. 2012.

Políticas públicas e desenvolvimento sustentável



Programa para Desenvolvimento em Energias Renováveis da Rede Federal das Instituições de Ensino da Região Sul

Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br); Claudia R.C.S. Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br), Anderson Favero Porte (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do rio Grande do Sul – IFRS, Campus Rio Grande, anderson.porte@riogrande.ifrs.edu.br)

Palavras Chave: *ENERGIF, Região SUL, ofertas de cursos, biocombustíveis.*

1 - Introdução

A O Programa para Desenvolvimento em energias renováveis e eficiência energética na Rede Federal de Educação Profissional, Científica e Tecnológica – EnergIF – é um projeto do Ministério da Educação (MEC), por meio da Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica (SETEC), que busca induzir a cultura do desenvolvimento de Energias Renováveis e Eficiência Energética na Rede Federal de Educação.

O Programa torna possível a aplicação de medidas de melhoria no desempenho energético da Rede Federal – a fim de reduzir as despesas de custeio com energia elétrica; impulsionar a aquisição de equipamentos de geração de energia e para centros de treinamento nas áreas de energia eólica, solar, biogás e eficiência energética, biocombustíveis; com intuito de impulsionar a formação profissional e tecnológica em energias renováveis e eficiência energética com novos cursos; e fomentar pesquisa, desenvolvimento, inovação e empreendedorismo em energias renováveis e eficiência energética na Rede Federal.

O EnergIF estrutura-se em quatro eixos temáticos e um transversal, que se subdividem em 15 ações. Os eixos são:1. Infraestrutura; 2. Formação Profissional; 3. Pesquisa, Desenvolvimento, Inovação e Empreendedorismo; 4. Gestão de Energia; 5. Engajamento e Difusão.

Espera-se que o Programa contribua, entre outras medidas, para o aumento da capacidade instalada de energias renováveis no país. Para tanto, são desenvolvidos novos cursos e itinerários na área, possibilitando maior qualificação profissional e novas oportunidades de empregos relacionados com as energias renováveis.

O EnergIF é um programa da SETEC/MEC apoiado pela Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH e pelo Núcleo de P&D para Excelência e Transformação do Setor Público (NEXT), da Universidade de Brasília (UnB), com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

O Objetivo deste trabalho foi obter informações relativas a Região Sul do País nas ofertas de cursos relacionadas a Empreendedorismo e Inovação, buscando identificar conteúdos que direcionem para um futuro competitivo do Biodiesel na Região Sul, por meio da educação, disponibilizando subsídios para futuras ações orçamentárias da SETEC/MEC na Região Sul relativa a matriz de Biodiesel.

2 - Material e Métodos

Foram analisados os Projetos Pedagógicos de Curso relacionados de alguma forma a produção de biocombustíveis, principalmente o biodiesel, de todos os Institutos Federais e Universidades da Região Sul: IFSC, IFPR, UFSM, IFFarroupilha, IFSUL e IFRS.

Os dados coletados foram relativos a cursos técnicos, tecnólogos e bacharelados, sendo que foram avaliados os Campus de São Miguel do Oeste (IFSC), Colombo, Paranavaí, Umuarama, Pitanga (IFPR), Camobi (UFSM), Alegrete, Júlio de Castilhos, Santo Ângelo, Santo Augusto, Jaguari (IFFarroupilha), Bagé, CAVG (IFSul), Sertão (IFRS).

Foram observadas as ementas das disciplinas específicas relacionadas a toda a matriz produtiva de biocombustíveis, no intuito de mapear as ofertas de cursos voltados à área de biocombustíveis nos cursos ofertados.

3 - Resultados e Discussão

A partir dos dados coletados dos Projetos pedagógicos de Cursos (PPCs) dos cursos selecionados é possível inferir que as modalidades ofertadas nos cursos técnicos se referem a cursos Técnicos em Agroindústria em 100 % dos casos, sendo que os tecnólogos se subdividem em Tecnologia em Agroindústria (75%) e Tecnologia em Gestão do Agronegócio (25%), e os bacharelados em Gestão do Agronegócio (75%) e Biocombustíveis (25%). O número de vagas ofertadas anualmente no nível técnico é de 240 alunos /ano, nas Tecnologias é de 200 alunos/ano e bacharelados 160 alunos/ano. Pode ser observado a quantidade de alunos por Instituições Federais de Ensino, perfazendo um total de 600 alunos/ano, com possibilidades de ingresso nos referidos cursos.

Em relação as disciplinas aderentes à matriz produtiva de biocombustíveis foram detectadas disciplinas ligadas produção de oleaginosas (37,5%), a produção de biocombustíveis (25%) e Tecnologia de óleos e gorduras (25%), produção de Biodiesel e Álcool (12,5%).

4 – Conclusões

Foi possível a partir das consultas realizadas nos sítios eletrônicos das Instituições de ensino, obter informações relativas a Região Sul do País nas ofertas de cursos relacionadas a Empreendedorismo e Inovação, possibilitando disponibilizar um Futuro Competitivo para o Biodiesel na Região Sul. Com os resultados deste trabalho e alinhando-se ao Programa ENERGIF espera-se investimentos da SETEC MEC, no intuito de consolidar os cursos existentes a criar novas oportunidades para a Região Sul na Matriz produtiva do Biodiesel.

5 – Agradecimentos

Ao Programa ENERGIF por possibilitar a dinâmica de coleta de dados e pela formação dos Grupos de Trabalho Regionais. A SETEC MEC, ao Sr. Marco Antônio Juliatto – Coordenador do Programa ENERGIF

6 - Bibliografia

IFSC, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, 2019, página Inicial/Ensino, Disponível em https://www.ifsc.edu.br/ , Acesso em 20/07/2019.

IFPR, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Paraná, 2019, página Inicial/Ensino, Disponível em http://reitoria.ifpr.edu.br/, Acesso em 21/07/2019.

IFFarroupilha, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Farroupilha, 2019, página Inicial/Ensino, Disponível em https://www.iffarroupilha.edu.br/, Acesso em 21/07/2019.

IFSul, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Sul Rio Grandense, 2019, página Inicial/cursos, Disponível em http://www.ifsul.edu.br/, Acesso em 22/07/2019.

IFRS, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, 2019, página Inicial/cursos, Disponível em https://ifrs.edu.br/, Acesso em 23/07/2019.

UFSM, Universidade Federal de Santa Maria RS, 2019, página Inicial/, Disponível em https://www.ufsm.br/, Acesso em 24/07/2019.

Programa para Desenvolvimento em Energias Renováveis da Rede Federal dos Institutos Federais de Ensino dos Estados do Rio de Janeiro e de São Paulo, ofertas de cursos relacionados a matriz de Biodiesel

Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br); Claudia R.C.S. Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br), Ronney Arismel Mancebo Boloy (*Centro* Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do *R*io *de Janeiro*, Campus *Maracanã*, ronney.boloy@cefet-rj.br)

Palavras Chave: *ENERGIF, São Paulo, Rio de Janeiro, ofertas de cursos, biocombustíveis.*

1 - Introdução

A O Programa para Desenvolvimento em energias renováveis e eficiência energética na Rede Federal de Educação Profissional, Científica e Tecnológica – EnergIF – é um projeto do Ministério da Educação (MEC), por meio da Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica (SETEC), que busca induzir a cultura do desenvolvimento de Energias Renováveis e Eficiência Energética na Rede Federal de Educação.

O Programa torna possível a aplicação de medidas de melhoria no desempenho energético da Rede Federal – a fim de reduzir as despesas de custeio com energia elétrica; impulsionar a aquisição de equipamentos de geração de energia e para centros de treinamento nas áreas de energia eólica, solar, biogás e eficiência energética, biocombustíveis; com intuito de impulsionar a formação profissional e tecnológica em energias renováveis e eficiência energética com novos cursos; e fomentar pesquisa, desenvolvimento, inovação e empreendedorismo em energias renováveis e eficiência energética na Rede Federal.

O EnergIF estrutura-se em quatro eixos temáticos e um transversal, que se subdividem em 15 ações. Os eixos são:1. Infraestrutura; 2. Formação Profissional; 3. Pesquisa, Desenvolvimento, Inovação e Empreendedorismo; 4. Gestão de Energia; 5. Engajamento e Difusão.

Espera-se que o Programa contribua, entre outras medidas, para o aumento da capacidade instalada de energias renováveis no país. Para tanto, são desenvolvidos novos cursos e itinerários na área, possibilitando maior qualificação profissional e novas oportunidades de empregos relacionados com as energias renováveis.

O EnergIF é um programa da SETEC/MEC apoiado pela Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH e pelo Núcleo de P&D para Excelência e Transformação do Setor Público (NEXT), da Universidade de Brasília (UnB), com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

O Objetivo deste trabalho foi obter informações relativas aos estados de São Paulo e Rio de Janeiro nas ofertas de cursos relacionadas a Empreendedorismo e Inovação, no âmbito do EnergIF, como foco em biocombustíveis, especialmente o biodiesel.

2 - Material e Métodos

Foram analisados os Projetos Pedagógicos de Curso (PPC), relacionados de alguma forma à produção de biocombustíveis, principalmente ao biodiesel. As consultas foram realizadas pela internet nas páginas de todos os Institutos Federais do Rio de Janeiro e São Paulo, sendo eles o Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro-IFRJ e CEFETRJ Centro Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro.

Os dados coletados foram relativos a cursos técnicos, bacharelados, especialização e mestrado, sendo que foram avaliados os Campus de Maracanã, Maria da Graça (CEFETRJ), Paracambi, Duque de Caxias, Nilópolis, Rio de Janeiro, São Gonçalo (IFRJ), Guarus (IFF), Matão (IFSP).

Foram observadas as ementas das disciplinas específicas relacionadas a toda a matriz produtiva de biocombustíveis, no intuito de mapear as ofertas de cursos voltados à área de biocombustíveis nos cursos ofertados.

3 - Resultados e Discussão

A partir dos dados coletados dos PPCs é possível inferir que a distribuição das modalidades ofertadas com aderência à matriz de biocombustíveis é a seguinte: nos cursos técnicos é Técnico em Sistemas de Energias Renováveis (50%) e Técnico em Mecânica e Técnico em Química e Açúcar e Álcool (50%); nos bacharelados Engenharia Ambiental (25%), Engenharia Mecânica (50%) e Engenharia de Energias (25%). Já na especialização 50% tem o foco em Produção Sucroenergética e no Mestrado 50% em Engenharia de Produção e Sistemas também. O número de vagas ofertadas anualmente no nível técnico é de 360 alunos /ano, nos bacharelados 320 alunos/ano, na especialização 40 alunos /ano e no mestrado 20 alunos ano. Foi observada a quantidade de alunos por Instituições Federais de Ensino avaliadas/estudadas, perfazendo um total de 700 alunos/ano, com possibilidades de ingresso nos referidos cursos.

Em relação às disciplinas aderentes à matriz produtiva de biocombustíveis foram detectadas disciplinas ligadas Termoeconomia e Impacto Ambiental (12,5%), à produção de biocombustíveis (25%), Tecnologia de óleos e gorduras (25%) e produção de Biodiesel e Álcool (12,5%).

4 – Conclusões

Foi possível a partir das consultas realizadas nos sítios eletrônicos das Instituições de ensino, obter informações relativas aos Estados do Rio de Janeiro e São Paulo nas ofertas de cursos relacionadas a Empreendedorismo e Inovação, possibilitando disponibilizar um Futuro Competitivo para o Biodiesel nestes Estados. Os percentuais de aderência dos cursos ao tema considerado no estudo, que trata da matriz de biocombustíveis/biodiesel está foi estimado e como estudos posteriores pretende-se oferecer consolidações dos cursos existentes, bem como alavancar novos cursos de capacitação profissional nos estados de são Paulo e Rio de Janeiro.

5 – Agradecimentos

Ao Programa ENERGIF por possibilitar a dinâmica de coleta de dados e pela formação dos Grupos de Trabalho Regionais. A SETEC MEC, ao Sr. Marco Antônio Juliatto – Coordenador do Programa ENERGIF

6 - Bibliografia

IFSP, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Sao Paulo, 2019, página Inicial/cursos, Disponível em http://mto.ifsp.edu.br/ / , Acesso em 25/07/2019.

IFRJ, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 2019, página Inicial/Ensino, Disponível em https://portal.ifrj.edu.br/ , Acesso em 26/07/2019.

CEFETRJ, Centro Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 2019, página Inicial, Disponível em http://www.cefet-rj.br/, Acesso em 27/07/2019.

IFF, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense, 2019, página Inicial, Disponível em http://portal1.iff.edu.br/, Acesso em 22/07/2019.

Programa para Desenvolvimento em Energias Renováveis da Rede Federal dos Institutos Federais de Ensino da Região Nordeste

Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, aristeu@ifsp.edu.br); Claudia R.C.S. Tininis (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP – Campus Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br), Márcio Cleivo de Morais Souza (*Instituto* Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do *R*io *Grande do Norte*, Campus *Apodi*, marcio.souza@ifrn.edu.br).

Palavras Chave: *ENERGIF, Região Nordeste, ofertas de cursos, biodiesel.*

1 - Introdução

A O Programa para Desenvolvimento em energias renováveis e eficiência energética na Rede Federal de Educação Profissional, Científica e Tecnológica – EnergIF – é um projeto do Ministério da Educação (MEC), por meio da Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica (SETEC), que busca induzir a cultura do desenvolvimento de Energias Renováveis e Eficiência Energética na Rede Federal de Educação.

O Programa torna possível a aplicação de medidas de melhoria no desempenho energético da Rede Federal – a fim de reduzir as despesas de custeio com energia elétrica; impulsionar a aquisição de equipamentos de geração de energia e para centros de treinamento nas áreas de energia eólica, solar, biogás e eficiência energética, biocombustíveis; com intuito de impulsionar a formação profissional e tecnológica em energias renováveis e eficiência energética com novos cursos; e fomentar pesquisa, desenvolvimento, inovação e empreendedorismo em energias renováveis e eficiência energética na Rede Federal. Na área de biocombustíveis (um dos escopos do Programa EnergIF, temos toda a cadeia de produção e utilização de BIODIOESEL.

O EnergIF estrutura-se em quatro eixos temáticos e um transversal, que se subdividem em 15 ações. Os eixos são:1. Infraestrutura; 2. Formação Profissional; 3. Pesquisa, Desenvolvimento, Inovação e Empreendedorismo; 4. Gestão de Energia; 5. Engajamento e Difusão.

A partir dos dois eixos iniciais acima citados (Formação profissional e Engajamento e difusão) foi proposto ao Grupo de Trabalho um levantamento em cada unidade da Federação para levantar as ofertas de cursos que tivessem relação direta com a cadeia produtiva de biodiesel.

Espera-se que o Programa contribua, entre outras medidas, para o aumento da capacidade instalada de energias renováveis no país. Para tanto, são desenvolvidos novos cursos e itinerários na área, possibilitando maior qualificação profissional e novas oportunidades de empregos relacionados com as energias renováveis.

O EnergIF é um programa da SETEC/MEC apoiado pela Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH e pelo Núcleo de P&D para Excelência e Transformação do Setor Público (NEXT), da Universidade de Brasília (UnB), com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

O Objetivo deste trabalho foi obter e organizar informações relativas à Região Nordeste nas ofertas de cursos relacionadas a Empreendedorismo e Inovação, possibilitando disponibilizar um Futuro Competitivo para o Biodiesel. Com possibilidades de dinamizar o oferecimento de novos cursos futuramente, na formação de alunos direcionados parta a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Foram analisados os Projetos Pedagógicos de Curso relacionados de alguma forma a produção de biocombustíveis, principalmente o biodiesel, de todos os Institutos Federais do Rio Grande do Norte (IFRN), Ceará (IFCE), Paraíba (IFPB), Pernambuco (IFPE), Alagoas (IFAL) e Maranhão (IFMA).

Os dados coletados foram relativos a cursos técnicos, tecnólogos e bacharelados, sendo que foram avaliados os Campus Apodi, Ipanguaçu, Ipanguaçu, Macau, Nova Cruz e Natal (IFRN); Sobral, Crato, Fortaleza, Tauá (IFCE); Cabedelo, Picuí ,Sousa, João Pessoa (IFPB); Vitória de Santo Antão, Garanhuns, Recife (IFPE); Batalha, Maceió, Marechal Deodoro , Penedo, Santana do Ipanema (IFAL); Açailandia, Bacabal (IFMA), tais dados são descritos na **Tabela 01**.

Foram observadas as ementas das disciplinas específicas relacionadas a toda a matriz produtiva de biocombustíveis, no intuito de mapear as ofertas de cursos voltados à área de biocombustíveis nos cursos ofertados.

3 - Resultados e Discussão

A partir dos dados coletados dos PPCs dos cursos selecionados é possível inferir que as modalidades ofertadas nos cursos técnicos se referem a cursos Técnico em Biocombustíveis, Agropecuária, Química, Agroecologia, Meio Ambiente; Tecnólogos em Processos Químicos, Automação Industrial, sendo que os bacharelados em Química, Agroecologia, Meio Ambiente.

O número de vagas ofertadas anualmente no nível técnico é de 480 alunos /ano, nos bacharelados 420 alunos/ano, e nos Tecnólogos 300 alunos/ano. Pode ser observado a quantidade de alunos por Instituições Federais de Ensino, perfazendo um total de 1220 alunos/ano, com possibilidades de ingresso nos referidos cursos, na **tabela 01** é possível observar estes dados distribuídos por Campus.

Em relação as disciplinas aderentes à matriz produtiva de biocombustíveis foram detectadas disciplinas ligadas relacionadas ao Biodiesel: Processos de Produção de biocombustíveis (25%), Produção de Oleaginosas (25%), Reações de Transesterificação e Esterificação (12,5%), Produção de Oleaginosas (12,5%), produção de Biodiesel e Álcool (12,5%), outras (12,5%).

Tabela 01: Instituições de ensino da Região Nordeste que oferecem cursos e disciplinas relacionadas com a produção e utilização de BIODIESEL, e as vagas ofertadas anualmente.

Instituição	Campus	Cursos Ofertados (vagas anuais oferecidas)
IFRN	Apodi	Biocombustíveis (20), Agropecuária(40) , Química (40)
	Ipanguaçu	Agroecologia (40), Meio Ambiente (40)
	Macau	Química (40)
	Nova Cruz	Química (20), Processos Químicos (20)
	Natal	Automação Industrial (40)
IFCE	Sobral	Agroindústria (40)
	Crato	Agopecuária (40)
	Fortaleza	Química (40)
	Tauá	Agronegócio (40)
IFPB	Cabedelo	Meio Ambiente (40), Química (40)
	Picuí	Gestão dos Recursos Ambientais do Semiárido (40)
	Sousa	Agroindústria (40), Agroindústria (40)
	João Pessoa	Controle Ambiental (40)
IFPE	Vitória de Santo Antão	Agricultura (40), Agopecuária (40), Agroindústria (40)
	Garanhuns	Meio Ambiente (40), Química (40)
	Recife	Química (40)
IFAL	Batalha	Agroindústria (40)
	Maceió	Química (40)
	Marechal Deodoro	Meio Ambiente (40)
	Penedo	Açucar e Álcool (40)
	Santana do Ipanema	Agropecuária (40)
IFMA	Açailandia	Meio Ambiente (40)
	Bacabal	Química (40)

4 – Conclusões

Foi possível a partir das consultas realizadas nos sítios eletrônicos das Instituições de ensino, obter informações relativas à Região Nordeste nas ofertas de cursos relacionadas a Empreendedorismo e Inovação, possibilitando disponibilizar um Futuro Competitivo para o Biodiesel nos Estados estudados. Como continuidade deste trabalho (que é do escopo do Programa ENERGIF) teremos todo o levantamento das indústrias do setor, bem como suas demandas para o fortalecimento da capacitação profissional por áreas, de acordo com as necessidades do setor industrial.

5 – Agradecimentos

Ao Programa ENERGIF por possibilitar a dinâmica de coleta de dados e pela formação dos Grupos de Trabalho Regionais. A SETEC MEC, ao Sr. Marco Antônio Juliatto – Coordenador do Programa ENERGIF.

6 - Bibliografia

IFPE, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Pernambuco, 2019, página Inicial/cursos, Disponível em https://www.ifpe.edu.br/ , Acesso em 25/07/2019.

IFRN, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, 2019, página Inicial/Ensino, Disponível em http://portal.ifrn.edu.br/ , Acesso em 28/07/2019.

IFCE, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, 2019, página Inicial, Disponível em https://ifce.edu.br/, Acesso em 29/07/2019.

IFPB, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Paraíba, 2019, página Inicial, Disponível em https://www.ifpb.edu.br/, Acesso em 30/07/2019.

IFAL, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Alagoas, 2019, página Inicial, Disponível em https://www2.ifal.edu.br/, Acesso em 30/07/2019.

IFMA, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão, 2019, página Inicial, Disponível em https://portal.ifma.edu.br//, Acesso em 22/07/2019.

Biofertilizantes e Entraves na Legislação Brasileira

Ana Clara Mendes da Silva (Universidade de Brasília - clara.mendes@colaborador.embrapa.br) Alex Nunes de Oliveira (Universidade de Brasília, alexnunes.geografia@gmail.com), Ana Cristina dos Santos (Embrapa Agroenergia - anacristina.santos@embrapa.br), Sergio Saraiva Nazareno dos Anjos (Embrapa Agroenergia - sergio.saraiva@embrapa.br), Tatiana Barbosa Rosado (Universidade de Brasília, tatianarosado@unb.br) e Letícia Jungmann Cançado (Embrapa Agroenergia, leticia.jungmann@embrapa.br)

Palavras Chave: *Bioproduto, biofertilizante, microalgas, legislação.*

1 - Introdução

O uso dos insumos agrícolas está ligado diretamente ao crescimento da produção agrícola, garantindo ou melhorando a produtividade no cultivo. Eles podem ser classificados em mecânicos, biológicos ou químicos. Os insumos mecânicos são as máquinas, implementos e equipamentos agrícolas, que se caracterizam pelos arados, tratores, pulverizadores, equipamentos de irrigação, entre outros. Os insumos biológicos são constituídos por materiais orgânicos diversos, adubos de estercos de animais, compostagem, microrganismos, biofertilizantes, etc. Dentre os insumos químicos, que são os mais difundidos nos processos agrícolas, tem-se os inoculantes, que facilitam a absorção do nitrogênio do ar, os defensivos que também são conhecidos como agrotóxicos, os pesticidas, praguicidas ou produtos fitossanitários, que são utilizados no combate de doenças e pragas, e os fertilizantes. Os fertilizantes são conhecidos também como adubo sintético ou adubo inorgânico. São normalmente de origem mineral e processados em indústrias químicas. Classificam-se em nitrogenados, fosfatados, potássicos, mistos e calcários e são compostos por macronutrientes, que são necessários para o desenvolvimento das plantas em maiores quantidades (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, cálcio, magnésio e potássio) e micronutrientes, que são necessários para o desenvolvimento das plantas em menores quantidades (boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco).

Pelo fato dos fertilizantes conterem em sua composição uma grande quantidade de nitratos e fosfatos, eles são considerados poluentes, pois, uma vez que são pulverizados nas lavouras, normalmente nas folhas das plantas, são posteriormente lixiviados para leitos de rios ou se infiltram no solo, contaminando o próprio solo, os lençóis freáticos e mananciais.

Considerando todos os efeitos adversos do uso prolongado de fertilizantes químicos, a agricultura biológica emergiu como uma alternativa em termos de demanda crescente por alimentos saudáveis, sustentabilidade a longo prazo e preocupações com a poluição (REDDY 2013).

Embora o uso de produtos químicos fertilizantes pareça inevitável para atender à crescente demanda por alimentos no mundo, há oportunidades em que algumas culturas selecionadas podem ser bem cultivadas através da agricultura biológica (MACILWAIN 2004; CHEN 2006). Os biofertilizantes incluem, principalmente, a fixação de nitrogênio, solubilização de fosfato e promoção de crescimento de plantas por meio do uso de microrganismos (GOEL ET AL., 1999).

O biofertilizante é uma substância que contém microrganismos vivos que, quando aplicados a sementes, plantas ou solo, colonizam a rizosfera ou o interior das plantas e promovem o seu crescimento, devido o fornecimento de nutrientes para a planta hospedeira. Por esse motivo, é plausível prever que, o uso dos biofertilizantes ofereça alternativas para o desenvolvimento sustentável do campo agrícola (MALUSA e VASSILEV, 2014).

Nesse contexto, a avaliação do uso de microalgas para a produção de biofertilizantes aumentou nos últimos anos, tanta pela academia, como pela indústria nos Estados Unidos e na Europa, e destaca-se como uma possível atividade com grande potencial lucrativo para o Brasil. Por esta razão, a Embrapa Agroenergia vem atuando no desenvolvimento de biofertilizantes e bioestiumulantes a partir de microalgas. Estes organismos podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de uma infinidade de bioprodutos, como produtos químicos, materiais, ração animal e suplementos alimentares. biocombustíveis, óleos, pigmentos e polímeros. O desenvolvimento de biofertilizantes a partir de microalgas representa uma alternativa sustentável para a integração de diferentes cadeias produtivas, inclusive podendo ser cultivados em diferentes efluentes agroindustriais.

Todavia, o registro de novos biofertilizantes no Brasil, encontra diversos gargalos na legislação. O Brasil possui duas leis principais para regulamentar os insumos agrícolas; a lei dos agrotóxicos, que versa também sobre estimulantes, desfolhantes, inibidores de crescimento e dissecantes. E a lei dos fertilizantes, objeto de estudo dessa pesquisa, que também se aplica aos biofertilizantes e aos inoculantes.

Desde a primeira lei federal de fertilizantes, Lei Nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, o biofertilizante é citado, mas só foi conceituado de forma regulamentar em 2004, com a publicação do Decreto Nº.4.954. Como ainda hoje não existe um protocolo de registro destes produtos junto ao MAPA, este projeto tem por objetivo identificar os seguintes gargalos: o conceito legal de biofertilizante no Brasil, os custos de pesquisa e produção e o processo de registro do produto.

2 - Materiais e Métodos

A metodologia de pesquisa utilizada foi a análise documental, com a revisão de leis, decretos e instruções normativas relevantes para compreender gargalos oriundos do arcabouço regulatório no qual os biofertilizantes estão inseridos.

O trabalho revisa a regulação que o ambiente institucional oferece ao setor de biofertilizantes, identificando barreiras técnicas para o lançamento e registro de novos produtos, orientação específica sobre os

procedimentos de validação agronômica para os biofertilizantes, elaboração conjunta de protocolos entre indústria, Ministério da Agricultura e academia, classificação consistente de substância e agentes orgânicos elegíveis para a categoria biofertilizante, e interpretação de aspectos das leis, decretos e instruções normativas que facilitem a adoção de biofertilizantes na agricultura nacional, sob uma regulação própria. Os dados utilizados na composição do trabalho, em sua maioria, são oriundos da revisão das disposições regulatórias existentes para o setor. Não existem dados oficiais de desempenho do setor de biofertilizantes, o que dificulta maior precisão na análise de evolução do setor no Brasil.

3 – Resultados e Discussão

Ao realizar levantamento de dados junto ao MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), verificou-se que em 2.496 ocorrências de produtos de fertilização agrícola, apenas 01 possui o registro ativo de biofertilizante. Este único registro de biofertilizante brasileiro ocorreu em 12 de dezembro de 2018. Este produto obteve anteriormente um registro provisório que somente pôde ser efetivado após a publicação em revistas científicas com qualificação mínima Qualis B, de ensaios agronômicos do produto. Isso aponta o quanto a pesquisa e a publicação acadêmica são importantes para a regulação dos biofertilizantes no Brasil e mostra também que a regulação dos biofertilizantes possui entraves que dificultam a inovação e o trabalho de pesquisadores e empresas.

Nesse contexto, pode-se verificar as seguintes lacunas científicas relacionadas ao tema: as entidades responsáveis pela regulamentação de novos produtos associados aos compostos orgânicos e descobertas biotecnológicas não tem acompanhado o avanço crescente das pesquisas e com isso, não produz mecanismos para validar e inserir os biofertilizantes no mercado. Dessa forma, se faz necessário verificar se a legislação em vigência tem capacidade para abranger e regulamentar o registro de novos produtos caracterizados como biofertilizantes.

4 – Conclusões

Para compreender a atual regulamentação de defensivos agrícolas, com foco na aprovação de novos biofertilizantes faz-se necessário um criterioso estudo sobre de que maneira a atuação prática dos órgãos federais MAPA, ANVISA e IBAMA contribui para o registro de insumos agrícolas e sua previsibilidade de aprovação. Para isso, pode-se documentar qual caminho foi utilizado para o registro do primeiro biofertilizante brasileiro e de que forma esse primeiro registro pode auxiliar na criação de um protocolo para um futuro processo regulatório padrão.

Também é necessário revisar a regulação que o ambiente institucional oferece ao setor de biofertilizantes, identificando quais as barreiras técnicas para o lançamento e registro de novos produtos, conceituar e diferenciar clara e objetivamente as terminologias "*fertilizante orgânico*" e "*biofertilizante*" e ainda, buscar uma orientação específica sobre os procedimentos de validação agronômica para os biofertilizantes de forma a viabilizar a regulação acerca dos biofertilizantes na agricultura nacional.

Esse estudo será realizado através de interpretação das seguintes leis, decretos e instruções normativas: Lei nº 6894 de 1980, Decreto nº 4954 de 2004, Instrução Normativa nº 53 de 2013 (registros), Instrução Normativa nº 05 de 2007 (Fertilizantes minerais), Instrução Normativa nº 25 de 2009 (Fertilizantes orgânicos), Instrução Normativa nº 35 de 2006 (Corretivos), Instrução Normativa nº 13 de 2011 (Inoculantes) e Instrução Normativa nº 14, de 2004 (Substratos).

5 – Agradecimentos

UnB, Embrapa, CNPq, Capes e FAP-DF.

6 - Bibliografia

CHEN, J. H. The combined use of chemical and organic fertilizers and/or biofertilizer for crop growth and soil fertility. Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung Hsing University, Taiwan, R.O.C. *Development*, 1–11. Oct.**2006**.

GOEL, A. K., LAURA, R. D. and PATHAK, D. V. Use of biofertilizers: Potential, constraints and future strategies – a review. *International Journal of Tropical Agriculture*. Haryana, Índia. **1999**, V. 17, p. 1-18.

MACILWAIN, C. 2004. Organic: is it the future of farming? *Nature*. Reino Unido. V. 428, p. 792-793, Apr. **2004**.

MALUSA, E. and VASSILEV, N. A contribution to set a legal framework for biofertilizers. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Skierniewice, Poland. **2014**, V. 98, p.6599–6607.

MAPA, 2004. *Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de **2004***, disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2004/Decreto/D4954.htm
(Acesso em: 23 de Junho de 2019).

REDDY, B. S. Soil health: issues and concerns: a review. *Research Unit for Livelihoods and Natural Resources***.** Begumpet, Hyderabad, India. Nov. **2013**, Nº. 23, p.01-44.

O estudo da evolução de pesquisa em biodiesel no Brasil

Roger Pereira Alves (LAMES/UFG, rogerokuringa@hotmail.com), Igor Savioli Flores (RMN/UFG, igor.savioli@gmail.com), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: PNPB, história do biodiesel, RBTB, desenvolvimento regional.

1 - Introdução

Com o 'nascimento' do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, surgiu a necessidade de se buscar meios para sustentar a cadeia de produção do biocombustível no Brasil. Um dos principais objetivos do programa PNPB, foi a promoção da inclusão social, o desenvolvimento econômico e regional, via geração de empregos e renda[1]. De fato, a tendência de política do Governo Federal foi de promover a inclusão social gerando uma parceria entre a agricultura familiar e os produtores de biodiesel de grande porte[2]. Porém, não era certo que a agricultura familiar seria capaz de competir com o agronegócio.Talvez, mais que os próprios financiamentos o governo deveria investir em assistência social e técnica para que esses agricultores pudessem se tornar ainda mais competitivos como fornecedores para à indústria de produção do biodiesel[3]. No lançamento deste programa, criou-se também a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB) em 2005, tendo atividades centradas nos principais pilares do setor relacionados ao biocombustível, como: o armazenamento, a agricultura, o uso de co-produtos, a produção, aplicação, os processos químicos, a sustentabilidade, o controle de qualidade e o uso do biodiesel[4].

Um evento de elevado reconhecimento da RBTB foi o II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia para Produção de Biodiesel, realizado na capital do país, em novembro de 2007. O evento foi de grande sucesso quando comparado aos anos anteriores, elevando em três vezes o número de participantes, além de trabalhos submetidos e aceitos. No entanto, esperava-se que este Congresso se manifestasse de forma descentralizada e cercada de maior rigor técnico e científico, e, que fosse capaz de evidenciar os resultados tecnológicos da rede, e não apenas da iniciativa isolada de alguns grandes grupos de pesquisa. Talvez o principal problema esteja relacionado à falta de uma gestão coordenada e participativa, até mesmo para orientar as tomadas de decisão do Governo Federal, suas agências e órgãos de fomento e os centros de pesquisa. Com o passar dos anos, vários problemas foram sanados; além disso, cresceu o número de investimentos por parte das agências de fomento, surgindo um maior número de laboratórios espalhados pelo país relacionados a tecnologia do biodiesel.

A importância do surgimento do PNPB e da RBTB para o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas a produção do biodiesel em caráter nacional, além do estudo de novas técnicas e rotas sintéticas para a produção do biodiesel ambientalmente mais favorável, foi e é de grande valia para o setor produtivo e tecnológico. Tendo em vista os resultados gerados a partir do estudo do Biodiesel antes e após o surgimento de programas de políticas públicas, faz-se necessário o estudo da produção científica a cerca deste assunto.

O objetivo do trabalho foi de analisar de forma estatística, através da base de dados do 'Web of Science', a evolução Nacional da tecnologia do biodiesel em um contexto histórico, produtivo, e a viabilidade de custos, voltada para as cinco regiões do país, usando como modelo as matérias-primas animal e vegetal.

2 - Material e Métodos

Foi feito um levantamento pelo portal de periódicos da Capes, através de uma busca avançada pela base de dados do 'Web of Science', para verificar a quantidade de artigos publicados tendo a palavra biodiesel no título e o endereço de regiões situadas no Brasil. Fez-se posteriormente a análise de dados por ano, por instituições participantes e localidade, com o intuito de elencar os principais instituições e regiões de maior destaque em número publicações antes e após o surgimento do PNPB e da RBTB, começando em 2000 e terminando em 2019.

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 indica um crescimento considerável da publicação de trabalhos relacionados a tecnologia do biodiesel por grupos de pesquisa no Brasil nos últimos 20 anos. Fica evidente o avanço da produção científica sobre o tema após o surgimento do Programa Nacional de Biodiesel e da Rede Brasileira do Biodiesel no final de 2004, através da ação do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT). Antes do surgimento Programa e da Rede Brasileira haviam sido publicados apenas 4 artigos no quinquênio (2000-2004). No segundo quinquênio (2005-2009) já se havia publicado quase 200 artigos com o tema biodiesel e por pelo menos uma instituição nacional. Na última década foram publicados mais de 1600 artigos em revistas nacionais e internacionais de elevado fator de impacto.

Tabela 1- Número de artigos publicado por quinquênio.

Anos	2000 - 2004	2005-2009	2010 - 2014	2015-2019
Artigos	04	178	687	775

O Gráfico 1 representa o número de artigos nacionais e internacionais publicados em revistas específicas utilizando a plataforma de dados da Clarivate Analytics no período de 2000 à 2019.

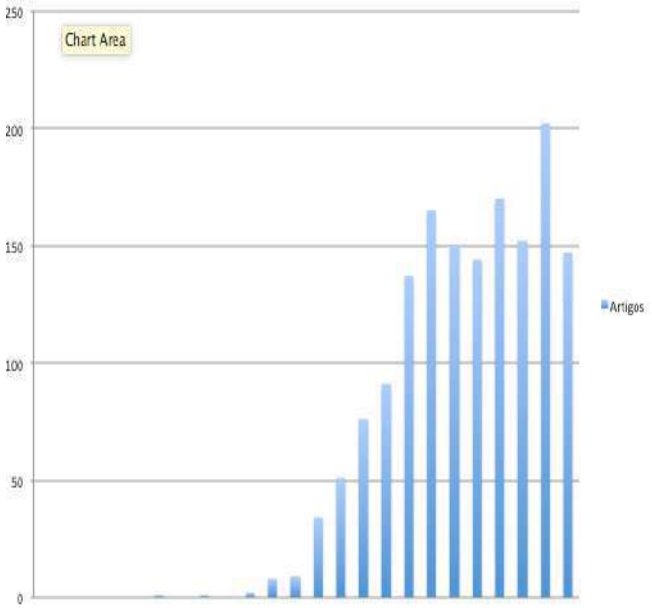


Gráfico 1: Número de artigos sobre biodiesel no Brasil por ano de publicação.

Observa-se um aumento relevante no número de artigos publicados a partir do ano de 2008 em concordância com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel pelo MCT em meados de 2007. Além disso outros recursos foram aportados pelo Fundo Nacional de Ciência e Tecnologia (FNDCT), as Fundações Estaduais de Amparo à Pesquisa (FAP) e a Financiadora de Projetos (FINEP) além dos recursos aplicados pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (Capes), através de recursos federais, como: Leis de Incentivo a Pesquisa e dos Fundos Setoriais.

A Figura 1 refere-se à contribuição percentual de artigos publicados por regiões do país. É importante ressaltar que a região Nordeste apesar de não receber maior aporte financeiro se encontra em segundo lugar, atrás apenas da região Sudeste que possui um investimento muito mais elevado em pesquisa no país. Outra região que merece destaque de forma positiva pelos quase 200 artigos publicados, é a região Centro Oeste, com baixo quantitativo de universidades federais, mas alto índice de publicação sobre o tema investigado.

Por outro lado, de forma preocupante encontra-se a região Norte com um quantitativo percentual de apenas 3,1 % do número de publicações, indicando um baixo rendimento perante o aporte das Fundações de Amparo à Pesquisa de cada estado e de Fundos Setoriais.

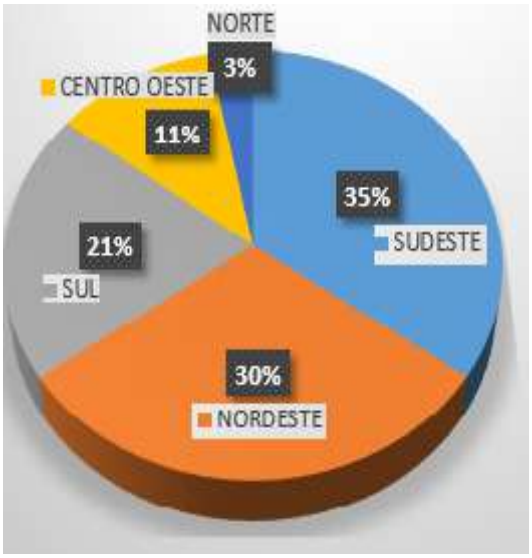


Figura 1: Percentual de artigos publicados por região do Brasil.

4 – Conclusões

Ao analisar os dados levantados na plataforma de dados 'Web of Science' foi possível observar a dispersão das publicações sobre o tema biodiesel no país. Concluiu-se que os estados mais ricos e desenvolvidos estão com o maior quantitativo percentual nos últimos vinte anos desde início da produção científica e estudo de biodiesel no país (2000). É notório a importância da criação do PNPB em meados de 2004, elevando exponencialmente a publicação nacional de 04 artigos por quinquênio para 178 artigos no final do quinquênio posterior.

5 – Agradecimentos

Ao MCTIC, a CAPES, FUNAPE, CNPQ, UFG e ao LAMES.

6 - Bibliografia

[1] www.biodiesel.gov.br; acessada em setembro.de 2006.

[2] Prado, J. N.; Estudo sobre o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Uma análise sobre os municípios produtores de soja e as cooperativas de agricultura familiar. Tese de Doutorado, UFJF, *Juiz de Fora-MG, Brasil*

[3] Pousa, G. P. A.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; *Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, UnB, Brasília-DF, Brasil.*

[4] Vigliano, R.; Combustível socialmente correto. *Brasil Energia 274*, 54-55, 2003.

Políticas Públicas do Biodiesel no Brasil: uma análise em sua cadeia produtiva

Luciana Antoniosi (UNIARA– Universidade de Araraquara – Prgm PG Desenv Territorial e Meio Ambiente/Araraquara-SP), Sandra Imaculada Maintinguer (Unesp - Inst Pesq Bioenergia - Rio Claro/SP, UNIARA - Prgm PG Desenv Territorial e Meio Ambiente Araraquara/SP- mainting2008@gmail.com).

Palavras Chave: *Marco Regulatório, Selo combustível Social, PNPB, Matriz energética*

1 - Introdução

O Brasil está entre os quatro maiores produtores mundiais de biodiesel (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA - MCT, 2015). Após o lançamento do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel), a produção vai batendo recordes consecutivos desde o início do projeto em 2005. Em 2018 foram produzidos 5,3 milhões de m³ de biodiesel, com projeções crescentes na sua adição ao diesel, regulamentado pela legislação do Marco Regulatório. Com isso, a produção do biodiesel pode chegar a 10 bilhões de litros até 2023, crescimento significativo em relação a produção atual (ANP, 2018). Tal ampliação surge na tentativa de diminuir a capacidade ociosa das usinas, estimulando a produção (IPEA-Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2015).

No entanto, nota-se ainda que existem vários desafios envolvendo o mercado de biodiesel, já que atividades econômicas deste gênero exigem regularidade de produção elevada, demandas constantes e previsíveis, escala de produção, recursos volumosos e competências técnicas (COSTA, 2011).

Além disso, políticas públicas efetivas e coerentes que impulsionem e proporcionem maior representatividade ao setor nos mercados interno e externo são necessárias. No entanto, a falta de intervenção governamental pode inviabilizar o desenvolvimento sustentável com a produção de várias culturas, mesmo o país possuindo diferenciais e vantagens naturais. Enfim, existem várias vertentes que merecem a análise crítica e profunda discussão na tentativa de propor novas diretrizes e proposituras em políticas públicas para o setor (COSTA, 2011).

Diante deste cenário, foi realizada uma investigação inédita sobre as políticas publicas existentes do biodiesel nacional, numa visão exploratória dos principais envolvidos que compõem a sua cadeia produtiva e de mercado.

2 - Material e Métodos

A coleta dos dados foi realizada em questionário estruturado, não disfarçado, com questões abertas e fechadas, de forma encadeada, com total transparência, visando uma análise quantitativa e qualitativa das políticas públicas nacionais do biodiesel. Foram considerados: potencial do setor; eficácia e eficiência das políticas públicas; capacidade técnica e pesquisas científicas; avaliação do Selo Combustíveis Social (SCS) e; avaliação da mistura obrigatória (Diesel e Biodiesel)– Marco Regulatório.

Os entrevistados foram selecionados de acordo com o potencial de conhecimento junto aos setores de pesquisa e desenvolvimento, governamentais e técnicos, com efetiva participação junto às políticas públicas do biodiesel, buscando a análise, discussão, planejamento, implantação e atuação no setor. Assim, diante da problemática em questão e das informações obtidas junto aos coordenadores da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, o levantamento da amostra ficou concentrado em 2 grandes grupos:

Grupo 1 - Entidades produtivas (UBRABIO, BIODIESELBR, APROBIO, ABIOVE E UNICA) e governamentais (SETEC/MCTI, Casa Civil, CEIB – Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel); Membros da academia científica e tecnológica que compõem a Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel (RBTB) e a Rede Inter-univesitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroalcooleiro (RIDESA); Agências de Fomento (FINEP e CNPQ); Pesquisadores e Docentes das Instituições de ensino superior que tratam especificamente desta temática. A amostra totalizou 120 representantes que receberam os questionários, em conjunto com os coordenadores da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel e coordenadores de Biocombustíveis da Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (SETEC/MCTIC).

Grupo 2 - Representantes das Usinas (instalações produtivas) com Selo Combustível Social. Para este grupo foram enviados 37 questionários, um total de 100% da amostra de usinas credenciadas com o Selo Combustível Social, segundo dados da Secretaria Especial da Agricultura Familiar e Desenvolvimento Agrário – MDA (2016).

A análise dos dados obtidos foi realizada com a ferramenta estratégica denominada de Matriz SWOT (*Strength Weakness Opportunity Treaten*) que permitiu identificar pontos fortes, fracos, oportunidades e ameaças no setor do biodiesel nacional (DIAS, 2006).

3 - Resultados e Discussão

No Grupo 1 foi verificada resposta em 100 questionários preenchidos, totalizando 83% da amostra inicial. No grupo 2 foram obtidos 100% dos questionários respondidos, denotando a importância desse setor para o os envolvidos. Para ambos os grupos entrevistados ficou evidente a necessidade de formular e implementar políticas públicas adequadas e coerentes para, efetivamente impulsionar a dinamização da produção e comercialização do biodiesel brasileiro. Não foram verificadas unanimidades nas respostas obtidas e críticas foram pontuadas nos questionários analisados.

Através da Matriz SWOT foi verificado que a visão dos investigados resultou na identificação de vários pontos fortes (potencialidades), pontos fracos (fraquezas), ameaças e oportunidades.

Pontos Fortes: Importância do setor como vetor de desenvolvimento social, econômico e ambiental; potencial nacional de substituição do biodiesel ao diesel; alternativa

viável de substituição aos derivados de combustíveis fósseis; potencial nacional para ser o maior produtor mundial; potencial de consolidação do biodiesel na matriz energética; importância para a preservação e sustentabilidade ambiental; geração de emprego e renda; políticas públicas existentes na resolução de problemas e desafios; vetor de desenvolvimento regional na produção de biodiesel; capacidade técnica, científica e produtiva elevadas; capacidade elevada das usinas brasileiras na qualidade de biodiesel; Marco Regulatório como estímulo à produção, avanço tecnológico, ampliação da capacidade produtiva das usinas, estímulo ao transporte público.

Pontos Fracos: O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel é a única política do setor; competitividade elevada a custo/benefício; pouca participação da cadeia produtiva nas decisões governamentais; desunião entre produtores, cooperativas e usinas com interesses distintos; Políticas públicas de governos específicos e não de estado com maior visibilidade para a sociedade; Custo final elevado - falta de investimento em novas tecnologias que diminua a geração de poluentes (glicerol); Elevados preços praticados pelas cooperativas com SCS junto as usinas; Dificuldade logística na origem da matéria-prima e na distribuição pelas usinas; Assistência técnica reduzida à agricultura familiar; Sem padrão de qualidade para a matéria prima; Dificuldade de aproveitamento de subprodutos das oleaginosas; Burocracia do sistema de adesão ao SCS; Incentivos fiscais e isenção de tributos, benefícios do SCS pouco atrativos; Geração centrada na soja; Cooperativas de Agricultores familiares sem exclusividade na comercialização da matéria prima paras as usinas com Selo Combustível Social.

Oportunidades: Surgimento de novas políticas públicas que consolidem o biodiesel na matriz energética; Potencial ambiental do país na diversificação das matérias-primas e regularidade da produção e incentivo a extração das oleaginosas; Novas políticas públicas que consolidem o âmbito social e fortaleça a agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel; Tributação diferenciada para cada região; Capacidade produtiva elevada de biomassa; Possibilidade de redução da importação do diesel, Ampliação da mistura obrigatória (Marco Regulatório); Usinas com capacidade produtiva para atender a regulamentação do Marco Regulatório; Novas políticas para bioprodutos, derivados dos resíduos e rejeitos da cadeia produtiva; Reverter consumo excessivo de fontes energéticas não renováveis.

Ameaças: Baixo investimento do Governo Federal em inovação, Incentivos fiscais e tributáveis pouco atrativos; Ampliação do desmatamento para áreas agricultáveis voltadas à produção de matéria-prima em larga escala, excluindo a agricultura familiar do setor; Ausência de políticas públicas válidas para todos os biocombustíveis (biodiesel, etanol e biogás) que ampliem a geração de energia e promova uma matriz de biocombustíveis diversificada com solidez ao setor.

Entraves e desafios ainda permeiam as políticas publicas do biodiesel brasileiro. Entretanto, os resultados inéditos obtidos neste estudo revelaram que as políticas públicas existentes foram importantes e efetivas, mesmo com existências de fragilidades. Paralelamente a isso, os programas analisados conseguiram manter uma articulação efetiva entre os envolvidos, apesar de apresentarem interesses econômicos distintos. Vale ressaltar ainda, o importante papel do Marco Regulatório e do SCS como mecanismos de geração de emprego, estímulo à produção, distribuição e comercialização do biodiesel brasileiro e de fomento social e econômico. Aliado a isso, o momento econômico e político não ameaçou a posição do Brasil em estar entre os maiores produtores de biodiesel, com uma produção anual que se encontra em constante evolução. Muitas barreiras ainda deverão ser superadas na busca de mecanismos e políticas públicas estatais agressivas que proporcionem resultados efetivos na cadeia do biodiesel brasileiro.

4 – Conclusões

Os Programas e as políticas públicas vigentes como forma de fortalecimento do biodiesel proporcionaram evolução, solidez e competitividade para a sua cadeia produtiva.

A criação de novas políticas públicas se faz necessário, com a maximização de estímulos do Estado e de toda a cadeia produtiva de biodiesel brasileiro, para assim atender às demandas e carências reais de todo segmento.

5 – Agradecimentos

FUNADESP, PROSUP, UNIARA.

6 - Bibliografia

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP, 2018). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP 2018, Ano Base 2017. (acessado em 18 de fevereiro de 2019). Disponível em: http://www.anp.gov.br

COSTA, Marcelo Marchesini. Institucionalização, mudança institucional e isomorfismo: mercado e política pública de biodiesel no Brasil, 2011. XXXV Encontro da ANPAD. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.anpad.com.br>, acesso em: 03 de março de 2015.

DIAS, Sérgio Roberto e Professores do Departamento de Mercadologia da FGV – EAESP - Convidados. Gestão de Marketing. São Paulo: Saraiva, 2006.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – MCT. Programa Nacional de Biodiesel. Março, 2015. Disponível em: <http://www.mct.gov.br>; Acesso 2 setembro 2019.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO – MDA. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Abril, 2016. Disponível em: <http://www.mda.gov.br>; Acesso em: 25 de abril de 2016.

IPEA – INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA; IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Relatório econômico. Brasília: Ipea; IBGE, 2014. Relatório estatístico. Brasília: Ipea; IBGE, 2015.

Dinâmicas do mercado de biodiesel no Brasil: Uma análise estratégica do Marco Regulatório na visão das Usinas com Selo Combustível Social

Luciana Antoniosi (Universidade de Araraquara – UNIARA, luantoniosi@gmail.com), Sandra Imaculada Maintinguer (UNIARA - Prgm PG Desenv Territorial e Meio Ambiente Araraquara/SP; Unesp - Inst Pesq Bioenergia - Rio Claro/SP, mainting2008@gmail.com).

Palavras Chave: Biocombustível, Energia Renovável, Matriz SWOT.

1 - Introdução

O país tem em sua geografia grandes vantagens agronômicas, por se situar em uma região tropical, com taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais elevadas. Associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para a produção de energia renovável, como o biodiesel.

Há há vários desafios a serem vencidos envolvendo o setor, já que atividades econômicas deste gênero exigem alta regularidade de produção, demandas constantes e previsíveis, escala de produção, recursos volumosos, competências técnicas e políticas públicas efetivas que impulsionem e proporcionem maior representatividade aos mercados interno e externo, onde os biocombustíveis se apresentam como importante instrumento de desenvolvimento sustentável para as cadeias produtivas e de várias outras matérias-primas.

2 - Material e Métodos

Este estudo contemplou na análise crítica do Marco Regulatório, baseada em pesquisa empírica, informações bibliográficas, pesquisas de variáveis de mercado, levantamento de dados em usinas de biodiesel credenciadas com o Selo Combustível Social.

Os dados primários foram obtidos por meio da aplicação de um questionário estruturado, não disfarçado, com questões abertas e fechadas, de forma encadeada aplicada junto aos representantes das usinas (instalações produtivas) com Selo Combustível Social. Para este grupo foram enviados 37 questionários, um total de 100% da amostra de usinas credenciadas com o Selo Combustível Social, segundo dados da Secretaria Especial da Agricultura Familiar e Desenvolvimento Agrário – MDA (2017). O respectivo questionário foi elaborado e interpretado visando uma análise quantitativa e qualitativa.

Os resultados foram apresentados por meio de uma avaliação estratégica, com a ferramenta denominada de Matriz SWOT (*Strength Weakness Opportunity Treaten*) que permitiu identificar pontos fortes, fracos, oportunidades e ameaças no setor do biodiesel nacional (DIAS, 2006).

3 - Resultados e Discussão

A execução deste projeto permitiu conhecer e oferecer subsídios para o aprimoramento do setor de energia renovável, o qual, do ponto de vista do mercado, é o que mais cresce no Brasil e o que possui potencial de impactar o desenvolvimento de novas fronteiras agrícolas e, consequentemente, o meio ambiente, bem como permitir a integração da agricultura familiar a um contexto de elevada produção industrial. No entanto, a importância do Marco Regulatório para o crescimento do setor foi revelada como vetor de desenvolvimento tecnológico, de geração de emprego e renda, e de estímulo ao uso do biodiesel pelo setor de transporte. Entraves como a necessidade de diversificação de matérias-primas, de ampliação dos incentivos governamentais, de maior investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação para atender a ampliação do percentual também foram destaques para a efetiva consolidação do biodiesel à matriz energética brasileira. Em contrapartida, destaque para a necessidade de investimentos em novas regulamentações com a maximização de estímulos do Estado e a necessidade de maior participação de toda a cadeia produtiva de biodiesel na construção de novas políticas públicas e de regulamentações que atendam as demandas e carências reais de todo o segmento.

Foi verificado, através da matriz SWOT, a identificação de vários pontos fortes (potencialidades), pontos fracos (fraquezas), ameaças e oportunidades descritas e detalhadas a seguir.

PONTOS FORTES (POTENCIALIDADES)

- Importância do setor como vetor de desenvolvimento social, econômico e ambiental;
- Potencial nacional de substituição do biodiesel ao diesel,;
- Alternativa viável de substituição aos derivados de combustíveis fósseis;
- Potencial nacional em ser o maior produtor mundial de biodiesel;
- Potencial de consolidação dos biocombustíveis e do biodiesel na matriz energética, fruto do conhecimento e experiências de pesquisa e produção do mercado brasileiro;
- Importância do biodiesel para a preservação e sustentabilidade ambiental;
- Importante papel da política pública de biocombustíveis e de biodiesel na geração de emprego e renda;
- Capacidade e contribuição das políticas públicas existentes na resolução de problemas e desafios do setor;
- Políticas Públicas de biodiesel foram consideradas vetor de desenvolvimento regional, com o estímulo governamental à produção de diferentes fontes de oleaginosas e de estímulo as atividades de pesquisa;
- Políticas públicas contribuem na sua produção;
- Capacidade técnica, científica e produtiva elevadas;
- Capacidade elevada de qualidade e geração das usinas;;
- Importância do Marco Regulatório para o setor e estímulo à produção, avanço tecnológico, ampliação da capacidade produtiva das usinas, geração de emprego e renda, estímulo ao transporte público e na consolidação da matriz energética brasileira;

PONTOS FRACOS (FRAQUEZAS)

• Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) é a única política específica do setor;
• Competitividade elevada com relação a seu custo/benefício;
• Pouca participação dos agentes da cadeia produtiva nas decisões governamentais;
• Falta de união entre os agentes da cadeia produtiva (produtores, cooperativas e usinas), com interesses distintos;
• Políticas públicas consideradas de governos específicos e não de estado;
• Políticas públicas com maior visibilidade para a sociedade;
• Necessidade de novas políticas públicas que consolidem o biodiesel na matriz energética;
• Políticas Públicas deficientes na agricultura familiar ;
• Necessidade de mais investimento em pesquisa e desenvolvimento;
• Custo final do biodiesel elevado - falta de investimento em novas tecnologias que gere competitividade e diminua a geração de poluentes (glicerol);
• Elevados preços praticados pelas cooperativas com SCS (Selo Combustível Social) junto as usinas;
• Dificuldade logística na origem da matéria-prima e na sua distribuição pelas usinas;
• Assistência técnica reduzida à agricultura familiar junto à produção de matéria-prima de qualidade, favorecendo a aquisição dessas em grandes produtores (agronegócio);
• Ausência de padrão de qualidade na a matéria prima voltada à sua produção;;
• Dificuldade de aproveitamento de subprodutos das oleaginosas;
• Burocracia do sistema de adesão ao SCS;
• Incentivos fiscais e isenção de tributos, benefícios do SCS pouco atrativos para as usinas;
• Geração centrada na soja;;
• Cooperativas de Agricultores familiares sem exclusividade na comercialização da matéria prima paras as usinas com Selo Combustível Social;

OPORTUNIDADES

• Surgimento de novas políticas públicas de biocombustíveis que consolidem o biodiesel na matriz energética;
• Potencial ambiental do país na diversificação das matérias-primas e regularidade da produção, incentivado a extração por meio das oleaginosas;
• Novas políticas públicas que consolidem o âmbito social e fortaleça efetivamente a agricultura familiar na sua cadeia produtiva,;
• Possibilidade de tributação diferenciada de acordo com as necessidades de cada região;
• Capacidade produtiva elevada de biomassa no país;
• Possibilidade de redução das importações de óleo diesel, diminuindo a dependência do país;
• Ampliação dos percentuais da mistura obrigatória (Marco Regulatório);
• Usinas com capacidade produtiva para atender a regulamentação do Marco Regulatório;
• Novas políticas para os bioprodutos, derivados dos resíduos e rejeitos da cadeia produtiva;
• Reverter o cenário do consumo excessivo de fontes energéticas não renováveis.

AMEAÇAS

• Baixo investimento do Governo Federal em inovação, pesquisa tecnológica e de desenvolvimento para novas misturas, novas matérias primas e para o incremento da qualidade e maior incentivo aos biocombustíveis;
• Incentivos fiscais e tributáveis federais pouco atrativos;
• Setor requer maior atuação do Governo Federal para efetivamente regulamentar o Programa de Biodiesel ;
• Ampliação do desmatamento para áreas agricultáveis voltadas à produção de matéria-prima em larga escala, estimulando o agronegócio e excluindo a agricultura
• Ausência de políticas públicas válidas para todos os biocombustíveis (biodiesel, etanol e biogás), que ampliem a geração de energia, promova uma matriz de biocombustíveis diversificada e proporcione solidez ao setor.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo são inéditos e revelaram que políticas de regulamentação são importantes quando efetivas, mesmo com certas fragilidades e desafios.

Os programas analisados conseguiram manter uma articulação efetiva entre os envolvidos, mesmo com distintos interesses econômicos. Vale ressaltar, o importante papel do Marco Regulatório como mecanismos de geração de emprego, estímulo à produção, distribuição e comercialização do biodiesel brasileiro e de fomento social e econômico.

Necessidade de investimentos em novas regulamentações com a maximização de estímulos do Estado e de maior participação de toda a cadeia produtiva de biodiesel em novas políticas públicas que atendam demandas e carências reais de todo o segmento.

A obrigatoriedade legal normatizada pelo Marco regulatório visou o estímulo e aumento da produção, apesar da crise econômica que marcou o período de análise e , dessa forma, não ameaçou a posição do Brasil em estar entre os maiores produtores de biodiesel, com produção anual em constante evolução.

5 – Agradecimentos

Uniara e Capes.

6 - Bibliografia

DIAS, Sérgio Roberto e Professores do Departamento de Mercadologia da FGV – EAESP - Convidados. Gestão de Marketing. São Paulo: Saraiva, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Boletim Mensal dos Biocombustíveis, edição n° 107, 2016. Disponível em: <http://www.mme.gov.br >; Acesso em: 27 de outubro de 2017.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – Programa Marco Regulatório. Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/marco_regulatorio>; Acesso em: 06 de novembro de 2017.

Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Energias Renováveis e Biocombustíveis: o biodiesel como destaque na Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (2016-2022)

Rafael Silva Menezes (SEMPI/MCTIC, rsmenezes@mctic.gov.br), Gustavo de Lima Ramos (SEMPI/MCTIC, gustavo.ramos@mctic.gov.br), Diane Parreira da Silva (SEMPI/MCTIC, diane.silva@mctic.gov.br), Eduardo Soriano Lousada (SEMPI/MCTIC, esoriano@mctic.gov.br)

Palavras Chave: inovação, empreendedorismo, biocombustíveis, bioeconomia.

1 - Introdução

Para alçar o País a um novo patamar de desenvolvimento por meio da construção de uma sociedade do conhecimento, o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) lançou a Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (ENCTI). Para sua elaboração foram consultados diversos órgãos governamentais integrantes do Sistema Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (SNCTI), assim como as maiores e principais entidades representativas e setoriais da indústria, da Academia, do setor de serviços e da sociedade civil de modo geral. A ENCTI, validada pelo Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia (CCT), contém a orientação estratégica de médio prazo (até 2022) para a implementação de políticas públicas na área de CT&I, bem como subsídios à formulação de outras políticas de interesse (MCTIC, 2016).

No âmbito da grande área de energia, estabelecida como prioridade pela ENCTI, destacam-se iniciativas voltadas para a promoção das energias renováveis e dos biocombustíveis. Os biocombustíveis despontam como uma alternativa sustentável à dependência de combustíveis de origem fóssil, bem como auxiliam na redução das emissões dos gases de efeito estufa e de outros nocivos à saúde humana (Brasil, 2018). Segundo o Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE 2027), o aumento da demanda desses energéticos é evidente nos próximos anos e, no caso específico do biodiesel, acompanhará os limites do mandatório definido por lei. Atualmente, segundo a EPE (2019), a capacidade instalada da indústria nacional é maior que 7 bilhões de litros por ano, sendo que, no acumulado do ano de 2018, o consumo total foi de 5,3 bilhões de litros, relativo à adição obrigatória de biodiesel ao diesel mineral, hoje em 11% (B11), com a perspectiva de aumento para 15% até 2023.

Dessa forma, devido à crescente demanda desse combustível nos últimos 10 anos, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias orientadas em toda a cadeia de produção e uso, de forma a garantir a sua competitividade e possibilitar a expansão de sua utilização na matriz de combustíveis com qualidade e segurança.

Com esse propósito dentre as estratégias propostas na temática de energia da Estratégia Nacional, cabe destaque a elaboração de um "Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação em Energias Renováveis e Biocombustíveis", que promova o conhecimento científico e desenvolvimento tecnológico em fontes renováveis de geração de energia elétrica, na produção e uso de biocombustíveis e no uso eficiente da energia, garantindo a segurança e o abastecimento energético, tendo em vista a importância econômica, social e ambiental para o País.

O desenvolvimento tecnológico e a inovação na cadeia de produção e uso do biodiesel são destaques desse plano, que identifica desafios, propõe metas e iniciativas em CT&I para supera-los. Além de divulgar as ações e o planejamento proposto para a atuação em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I) em biodiesel, esse trabalho objetiva apresentar a metodologia de elaboração do Plano em Energias Renováveis e Biocombustíveis, com destaque para os desafios e metas do biodiesel propostas pela Secretaria de Empreendedorismo e Inovação (SEMPI/MCTIC), para o período entre 2018-2022

2 - Material e Métodos

As ações de CT&I identificadas neste Plano foram estabelecidas com o apoio da sociedade, após a realização da Consulta Pública MCTIC nº 04/2018, e refletem as prioridades de investimentos nas áreas de energias renováveis e biocombustíveis. Cabe destacar que a base para elaboração do documento foi a agenda de CT&I desenvolvida pelos pesquisadores da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel (RBTB), diante das diversas demandas apresentadas durante a realização dos congressos da RBTB e de eventos setoriais.

As ações do Plano de C,T&I para Energias Renováveis e Biocombustíveis são articuladas pelo MCTIC, por meio da Coordenação-Geral de Estratégias e Negócios (CGEN), ligada ao Departamento de Tecnologias Estruturantes (DETEC), da Secretaria de Empreendedorismo e Inovação (SEMPI). Contudo, a efetiva implementação dessas ações dependerá da disponibilidade orçamentária do MCTIC, suas agências, unidades de pesquisa, bem como outras instituições pertencentes ao SNCTI.

Dentre as principais estratégias de implementação das ações de CT&I deste Plano, destacam-se: (i) fontes de financiamento; (ii) instrumentos; (iii) programas e mecanismos; (iv) projetos cooperativos e redes de pesquisa; (v) articulação com parceiros; (vi) integração de políticas públicas; e (vii) cooperação internacional.

3 - Resultados e Discussão

Resumidamente, entre os principais gargalos tecnológicos a serem superados no biodiesel, destacam-se: (i) alto custo da matéria-prima - cerca de 80% do custo total de produção; (ii) forte dependência de uma única fonte de matéria-prima – a soja; (iii) predominância da transesterificação alcalina, a qual exige matérias-primas de

alta qualidade, o que torna o processo caro e limita o potencial de produção; (iv) manutenção da qualidade na produção e pós-produção, principalmente durante o transporte e o armazenamento; (v) predominância do metanol (fóssil) na produção de biodiesel, em detrimento do etanol; (vi) baixo aproveitamento e rentabilidade econômica dos coprodutos gerados no processo de produção, principalmente o glicerol.

Nesse sentido, o Plano considerou estratégico desenvolver ações voltadas ao incentivo à PD&I, principalmente com a participação da RBTB, de forma a contribuir na superação dos seguintes desafios tecnológicos identificados na área de biodiesel: (a) diversificação das fontes de matérias-primas para a produção de biodiesel; (b) elevar o uso de materiais graxos de baixa qualidade e de menor custo na produção de biodiesel; (c) otimizar tecnologias de produção de biodiesel e de derivados graxos; (d) simplificar metodologias de controle da qualidade de biodiesel; (e) garantir a qualidade do biodiesel em toda a cadeia; (f) aumentar os percentuais de biodiesel nas misturas com óleo diesel, com garantia de qualidade na produção, pós-produção e uso em motores e veículos; (g) agregar valor aos coprodutos gerados. As metas e ações de CT&I propostas para superar os desafios tecnológicos da área de biodiesel são descritas a seguir:

Meta 1 - Apoiar a diversificação de fontes de matérias-primas e tecnologias de produção de Biodiesel no Brasil	
	AÇÕES
1	Apoiar o desenvolvimento de oleaginosas de ciclo curto (OCC) e de ciclo longo (OCL) com maior produtividade, qualidade de óleo e coprodutos, adaptadas às mais diversas condições edafoclimáticas brasileiras; OCC - prioritariamente: canola, cártamo e girassol OCL - prioritariamente: palma de óleo, macaúba, babaçu e pinhão-manso
2	Apoiar projetos voltados para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade (misturas de ácidos graxos e derivados, novos ou resíduais, que apresentem teor mássico de ácidos graxos superior a 10% e/ou teor mássico de impurezas superior a 10%);
3	Apoiar o desenvolvimento e/ou otimização de tecnologias de obtenção de biodiesel por esterificação, hidroesterificação e transesterificação em escala piloto, utilizando catalisadores heterogêneos em regime contínuo;
4	Apoiar plantas piloto e/ou demonstrativas de produção de biocombustíveis e bioprodutos (biorrefinaria) a partir da biomassa de microalgas;
5	Implantação de unidades de demonstração de cultivo de oleaginosas para validação de tecnologias visando a diversificação de matérias-primas, preferencialmente nas regiões Nordeste e Norte do Brasil.

Figura 1. Meta 1 e ações para superar os desafios "a", "b" e "c".

Meta 2 – Contribuir com a garantia da qualidade do biodiesel na sua cadeia de produção e uso e solucionar problemas associados	
	AÇÕES
1	Desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de metodologias, processos e produtos que permitam garantir a confiabilidade dos procedimentos de caracterização e controle da qualidade nas etapas de produção e pós-produção;
2	Desenvolver metodologias de monitoramento dos processos de degradação do biocombustível, blendas e misturas durante a estocagem, produção, transporte, armazenamento e distribuição, com a respectiva validação;
3	Apoiar o desenvolvimento de aditivos e blendas de aditivos naturais e/ou sintéticos, buscando compreender os processos sinérgicos entre os compostos, nos diferentes processos que ocorrem durante o armazenamento;
4	Apoiar projetos voltados para o estudo de biodieseis modificados quimicamente como agentes para a solução dos problemas associados ao armazenamento;
5	Apoiar testes em motores e veículos para validação do uso de biodiesel e misturas BX.

Figura 2. Meta 2 e ações para superar os desafios "d", "e" e "f".

Meta 3 – Agregar valor aos coprodutos gerados na cadeia produtiva do biodiesel	
	AÇÕES
1	Apoiar projetos quanto ao destino e uso de coprodutos da cadeia produtiva do biodiesel, incluindo a caracterização do potencial de utilização de resíduos e rejeitos, visando à agregação de valor e sustentabilidade;
2	Apoiar novas aplicações para a glicerina, principalmente nas áreas química, de materiais e energia, bem como métodos de purificação;
3	Apoiar estudos e projetos direcionados para o uso da glicerina para a produção de biometanol e de gás de síntese.

Figura 3. Meta 3 e ações para superar o desafio "g".

As ações de CT&I propostas neste documento possuem aderência aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), em especial aos objetivos 7, 9 e 12, conforme a proposta do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) de adequação dos ODS - Agenda 2030. Por fim, destaca-se que as ações deste Plano visam contribuir com a execução do Plano Plurianual (PPA 2016-2019), no qual o MCTIC, no âmbito do Programa 2021 é, por exemplo responsável pela iniciativa 04UV (Ampliação das ações relativas ao módulo de desenvolvimento tecnológico do PNPB).

Para a efetiva implementação das ações é necessário a integração entre políticas e planos governamentais. Em especial, cabe destaque a nova Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), instituída pela Lei nº 13.576/2017, cujo objetivo é expandir a produção de biocombustíveis no Brasil, baseada na previsibilidade, sustentabilidade ambiental, econômica e social, compatível com o crescimento do mercado. A partir desta expansão, almeja-se uma importante contribuição dos biocombustíveis na redução das emissões de GEE no país.

4 – Conclusões

O Plano de CT&I apresenta um conjunto de desafios, metas, ações e estratégias de implementação para o período compreendido entre os anos de 2018 e 2022. As ações de CT&I propostas no Plano para o biodiesel visam contribuir para solucionar os principais desafios tecnológicos da sua cadeia de produção e uso, manter o País como referência mundial em energias renováveis, bem como expandir a liderança alcançada na produção e uso de biocombustíveis.

Por fim, espera-se que este Plano contribua de forma significativa para que o País caminhe na rota do desenvolvimento sustentável, com o aumento da competitividade e da participação das fontes renováveis de energia na matriz energética brasileira.

5 – Agradecimentos

A toda equipe da CGEN/DETEC/SEMPI/MCTIC que se dedicaram muito em todas as etapas da construção desse Plano de C,T&I em Energias Renováveis e Biocombustíveis.

6 - Bibliografia

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Ministério de Minas e Energia (Brasil) (MME). Plano Decenal de Expansão de Energia 2027 – PDE 2027. Disponível em: http://www. epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Plano-Decenal-de-Expansao-deEnergia-2027. Acesso em: 24 ago. 2019.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA) (Brasil). ODS – Metas Nacionais dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável Proposta de adequação. Brasília: 2018. 502p.

MENEZES, Rafael Silva (Org.). Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico. Volume 1/Lavras: UFLA, 2016. 244 p

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES (Brasil) (MCTIC). Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação – ENCTI 2016-2022.

Brasil. Plano de ciência, tecnologia e inovação para energias renováveis e biocombustíveis: 2018-2022/ SETEC - Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, 2018. 58p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Ministério de Minas e Energia (Brasil) (MME). Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2018.

Evolução da produtividade científica em biodiesel no Brasil de 2005 a 2019

Rafael Silva Menezes (MCTIC e LAMES/UFG, rsmenezes@mctic.gov.br); Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *Divulgação científica; Pesquisa científica; RBTB.*

1 - Introdução

Em 2005, por uma iniciativa do então MCT, a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB) foi criada, congregando pesquisadores de todos os estados do país, atuando basicamente em temáticas como 1) Matérias-primas graxas; 2) Produção; 3) Controle de Qualidade; 4) Armazenamento; 5) Coprodutos; 6) Uso e Políticas públicas. De 2005 a 2019, estima-se que somente via Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (atual Secretaria de Empreendedorismo e Inovação) o MCTIC tenha investido cerca de 600 milhões de reais em projetos de pesquisa visando o estudo de biodiesel. Nesse trabalho avalia-se a produção de artigos científicos de pesquisadores brasileiros de 2005 a 2019, como fruto do investimento público feito em biodiesel pelo governo brasileiro.

2 - Material e Métodos

O quantitativo de artigos científicos e revisões publicadas por pesquisadores brasileiros de 01 de janeiro de 2005 a 15 de setembro de 2019 foi feito utilizando a base Web of Science - Coleção Principal (Clarivate Analytics), disponível via Periódicos da CAPES, via busca da palavra biodiesel no título associada aos endereços Brazil e Brasil.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a evolução do número de artigos científicos e revisões produzidas por pesquisadores que atuam no Brasil no período de avaliação.

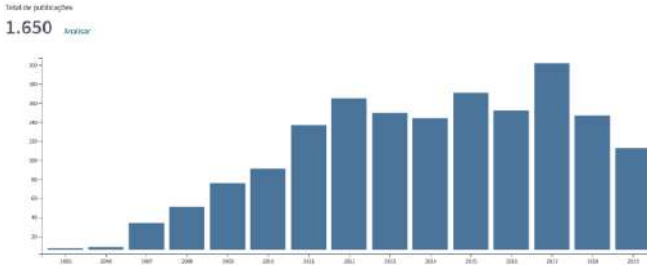


Figura 1. Evolução do quantitativo de artigos e revisões de 2005 a 2019.

Um total de 1650 artigos e revisões científicas foram publicadas por pesquisadores que atuam no Brasil de 2005 a 2019, enquanto 14322 foram publicados no mundo. Partindo de 8 produções em 2005 e 9 em 2006, houve um crescente até 2012 quando 165 produções foram publicadas. A partir de 2013, coincidindo com o incremento do contingenciamento de recursos à pesquisa, o número de produções deixou de crescer, tendo havido apenas uma retomada de crescimento em 2017, com 202 produções.

Tais 1650 artigos receberam 25271 citações, com uma média de 15,32 citações por produção, equivalendo a um h-index de 65. Dentre as dez instituições que mais produziram destacam-se: UNICAMP (166 produções), USP (161), UFRJ (158), UFBA (97), UFPR (90), FURGS (86), UNESP (76), UFPB (75), UFMG (60) e UFSC (60). Dentre os 100 autores que mais produziram, tem-se:

SOUZA AG (38)	CARDOZO L (14)	CAVALCANTE CL (11)	CURTIUS AJ (9)
DE CASTRO HF (34)	DARODA RJ (14)	DA ROCHA GO (11)	DA CRUZ RS (9)
BORSATO D (30)	DE ANDRADE JB (14)	DANTAS MB (11)	DA ROCHA GN (9)
SUAREZ PAZ (28)	DE MOURA CVR (14)	JACOB-LOPES E (11)	DA SILVA C (9)
SANTOS IMG (27)	MACIEL R (14)	MARQUES ALB (11)	DA SILVA ND (9)
OLIVEIRA JV (26)	NETO WB (14)	MEIRELLES AJA (11)	DRUZIAN JI (9)
TUBINO M (26)	QUINTELLA CM (14)	PEPE IM (11)	GONTIJO LC (9)
FERNANDES VJ (23)	COUTINHO JAP (13)	STRADIOTTO NR (11)	LAGO RM (9)
MACIEL MRW (21)	LIMA AS (13)	TRINDADE MAG (11)	NOBREGA JA (9)
SAMIOS D (19)	MONTEIRO MR (13)	ALBERICI RM (10)	PINTO AC (9)
ARANDA DAG (18)	PEREZ VH (13)	AMAIS RS (10)	SANTANA HS (9)
BENTO FM (18)	PESSOA FLP (13)	AYUB MAZ (10)	SANTOS AGD (9)
CAIRES ARL (18)	STRAGEVITCH L (13)	CHAVES ES (10)	SANTOS NA (9)
DE SANT'ANA HB (18)	ANGILELLI KG (12)	DA ROS PCM (10)	SILVA TM (9)
MUNOZ RAA (18)	CESAR AD (12)	DE SOUZA SNM (10)	SODRE JR (9)
RICHTER EM (18)	CONCEICAO MM (12)	MARQUES EP (10)	SOLEDADE LEB (9)
FERRAO MF (17)	DE MOURA EM (12)	MAZUTTI MA (10)	TARANTO OP (9)
OLIVEIRA RL (17)	FERNANDES FAN (12)	MEIRA M (10)	VOLL FAP (9)
ANTONIOSI NR (16)	FREIRE DMG (12)	MENEGHETTI SMP (10)	BUCKER F (8)
CORAZZA ML (16)	NASCIMENTO IA (12)	OLIVEIRA SL (10)	CARVALHO AKF (8)
EBERLIN MN (16)	PIMENTEL MF (12)	REZENDE MJC (10)	CAVALCANTI EHS (8)
TEIXEIRA LSG (16)	RAMOS LP (12)	RIBEIRO REX (10)	DE SANTIAGO-AGUIAR RS (8)
SANTOS DQ (15)	ROCHA FRP (12)	YAMAMOTO CI (10)	DE SOUZA V (8)
TORRES EA (15)	ROSENHAIM R (12)	BATISTA EAC (9)	DO CARMO FR (8)
ARAUJO AS (14)	BEZERRA LR (11)	COPPO RL (9)	FERREIRA VS (8)

Figura 2. Produção nacional por autores.

Dessa forma, o pesquisador aposentado desde 2018, Dr. Antonio Gouveia de Souza, da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), é o pesquisador que atua no Brasil que mais produziu com enfoque em Biodiesel no Brasil desde a criação da RBTB.

4 – Conclusões

A criação da RBTB impulsionou a produção científica em Biodiesel no Brasil, sendo que no período de avaliação o país respondeu por cerca de 11% da produção mundial, em analogia ao B11 agora utilizado no país. A UNICAMP e o Dr. Antonio de Souza Gouveia (UFPB) destacam-se respectivamente no topo da produção nacional institucional e pessoal.

5 – Agradecimentos

MCTIC, UFG, CNPq, Capes e Funape.

6 - Bibliografia

Web of Science - Coleção Principal (Clarivate Analytics).

Implantação do Campo Experimental "Expedito Parente" no Extremo Sul da Bahia

Thyane Viana da Cruz (IFBA – Campus Porto Seguro, thyanecruz@ifba.edu.br), Allívia Rouse Carregosa Rabbani (IFBA – Campus Porto Seguro, alliviarouse@ifba.edu.br), Bartolo Elias Barrios Barrios (IFBA – Campus Porto Seguro, barrios@ifba.edu.br), André Burigo Leite (IFBA-Porto Seguro andreburigo@ifba.edu.br), Luciano da Silva Lima (lucianolima@ifba.edu.br), Allison Gonçalves Silva (allison.goncalves@yahoo.com.br)

Palavras Chave: *manejo de plantas, culturas energéticas, biocombustíveis*

1 - Introdução

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA)- Campus de Porto Seguro possui o Curso Técnico em Biocombustíveis no seu quadro de formação profissional. Nesse contexto, o governo brasileiro tem enviado esforços significativos no sentido de fomentar estudos e pesquisas no desenvolvimento de projetos relacionados às cadeias produtivas do setor de bioenergia. Em 05 de dezembro de 2007, o Governo Estadual, através do DECRETO Nº 10.650 (Bahia, 2007), instituiu o Programa Estadual de Produção de Bioenergia, no qual foram definidas as Secretarias de Ciência, Tecnologia e Inovação - SECTI, de Meio Ambiente - SEMA, de Desenvolvimento e Integração Regional - SEDIR, da Indústria, Comércio e Mineração - SICM e da Agricultura – SEAGRI, como responsáveis pelo programa. Em consonância com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

A Bahia, que tem terras zoneadas no Extremo-Sul, Recôncavo e Oeste e dentre estas regiões zoneadas no Estado, o Extremo-Sul oferece uma vantagem adicional, expressa na disponibilidade ampla de eucalipto (supridor das indústrias locais de celulose), cuja casca, no médio prazo, deverá servir como fonte complementar de bagaço de cana nos projetos de etanol celulósico (SEI, 2016).

Além disso a região tem 21 municípios e abriga a maior produtora de etanol da Bahia e do Nordeste, a Usina Santa Maria, localizada no município de Medeiros Neto, com mais de 25 anos de funcionamento, a indústria tem produção média diária de acima 550 mil litros de etanol. Além disso, a região já conta desde 2011 com empreendimentos no setor sucroalcooleiro como a União Industrial Açucareira (Unial), em Lajedão e a usina Ibirálcool, localizada em Ibirapuã. Dessa forma, o Território Extremo Sul se consolida como um polo sucro-alcooleiro no Estado da Bahia, destacando-se pelas características edafoclimáticas favoráveis à produção de cana-de-açúcar e eucalipto e pelos empreendimentos agroindústrias para produção etanol e para produção de papel e celulose (UNICA, 2016).

Em observância a matriz agrícola regional, o IFBA - Campus Porto Seguro oferta cursos que estão diretamente relacionados ao setor bioenergético como o Curso Técnico em Biocombustíveis e o Curso Superior Tecnólogo em Agroindústria. Além disso, há também pós-graduações (especialização e mestrado) em Ciência e Tecnologia Ambiental com linhas de pesquisas na área de bioenergia.

Dentro desse contexto surgiu Campo Experimental "Expedito Parente" que tem por objetivo ser utilizado para pesquisas de diversas culturas com potencial energético no IFBA - Campus Porto Seguro. A área foi nomeada como Campo Experimental "Expedito Parente" como forma de homenagear o Químico nordestino, **Expedito José de Sá Parente**, inventor do biodiesel no Brasil, professor e pesquisador da Universidade Federal do Ceará, que contribuiu para o avanço dos biocombustíveis no contexto nacional desde a década de 1960 e faleceu em 2011.

A criação de um *Campo experimental* de pesquisa e tecnologias para culturas energéticas ou com potenciais energéticos propõe-se a oferecer a elevação da qualidade dos serviços prestados da instituição à sociedade, contribuindo para formação dos profissionais nas diversas modalidades de cursos oferecidas no campus (técnico, tecnólogo, especialização e mestrado) por meio de um processo de apropriação e de produção de conhecimentos científicos e tecnológicos, capaz de impulsionar o desenvolvimento econômico da Região e do Estado.

A instalação de Campo Experimental no Campus IFBA Porto Seguro contribui com o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias, viabilizando o campo como uma área demonstrativa e fomentadora de práticas agrícolas sustentáveis, cientificamente testadas, considerando as condições edafoclimáticas regionais.

3 - Resultados e Discussão

O Campo Experimental "Expedito Parente" para culturas energéticas foi instalado no centro do IFBA - Campus Porto Seguro no ano de 2018, em uma área aberta e desprovida de construção.



Figura 1. Área onde está localizado o Campo Experimental "Expedito Parente" (🟡) antes da instalação no IFBA – Campus Porto Seguro (🔴).

As pesquisas no Campo Experimental estão sendo geridas por uma equipe experiente, multidisciplinar, pertencente ao quadro efetivo do IFBA, com conhecimento

em: química, bioquímica, biotecnologia, transformação de biomassa e produção vegetal (Tabela 1).

Tabela 1. Docentes que atuam no Curso Técnico em Biocombustíveis do IFBA (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia) – Campus de Porto Seguro.

Docente	Graduação	Área de atuação
Dra. Allívia Rouse Carregosa Rabbani	Engenharia Florestal	Produção Vegetal e Consevação dos Sistemas Naturais
Me. André Búrigo Leite	Engenharia Química	Produção de Biodiesel e Processo de Recuperação de Poluentes Atmosféricos
Me. Bartolo Elias Barrios	Engenharia agrícola	Aproveitamento de Biomassa
Dra. Luciano da Silva Lima	Química – Lic.	Química dos Produtos Naturais e Biotransformação,
Dra. Thyane Viana da Cruz	Engenharia Agronômica	Produção Vegetal

Como as formas de produção de energia ainda representam um grande desafio científico, tecnológico, social e político. Novas tecnologias em energias renováveis devem ser integradas às circunstâncias econômicas, políticas e culturais em cada território, sendo necessário construir um modelo sistêmico de produção de energia.

O incentivo da bioenergia na região poderá contribuir para a preservação ambiental e o desenvolvimento sustentável. Entretanto, estas formas de produção de energia ainda representam um grande desafio científico, tecnológico, social e político.

Pretende-se instalar parcelas experimentais para avaliação agronômica de culturas agrícolas, teste de competição, ensaios regionalizados de melhoramento genético, avaliação de técnicas de manejo e práticas agrícolas de plantas de interesse bioenergético nas condições climáticas do município de Porto Seguro (BA).

O Campo Experimental promoverá resultados como:

1. Respostas das culturas agrícolas s próximas à realidade das lavouras locais, com as peculiaridades de solo e clima, viabilizando desenvolvimento rural sustentável;
2. Área difusora de tecnologias, aberto aos agricultores e aos alunos da região que poderão conhecer e acompanharem as pesquisas que forem realizadas no local;
3. Consolidação de ações positivas que poderá culminar em cooperação técnica, fortalecendo o papel extensionista do IFBA frente ao arranjo produtivo regional;
4. Formação e treinamentos na pesquisa e extensão de alunos de nível técnico, de graduação e de pós-graduação, compromissados com a sustentabilidade ambiental, econômica e social da cidade de Porto Seguro e região.
5. Realização do "Dia de campo" para divulgação dos resultados e promoção das tecnologias desenvolvidas, que contemplarão o público interno e externo ao Campus.
6. A partir de resultados relevantes para o setor agrícola regional, a emissão de boletins técnicos que poderão ser indexados as mídias locais para atingir maior número de público.

Ainda como apoio o IFBA - Campus Porto Seguro também possui uma casa de vegetação aonde poderão ser realizados os primeiros experimentação e produção de mudas para o Campo Experimental.

Além disso, cabe frisar que a instituição conta com laboratórios e usinas de biodiesel e etanol que possibilitam integração com as pesquisas do campo experimental, o que viabiliza o desenvolvimento pesquisas que contemplem toda cadeia produtiva.

Novas tecnologias em energias renováveis devem ser integradas às circunstâncias econômicas, políticas e culturais em cada território, sendo necessário construir um modelo sistêmico de produção de energia, e dentro deste contexto e justificativa o Campo Experimental foi montado.

5 – Agradecimentos

A Pró-Reitoria de Extensão do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA) pelo apoio e incentivo.

Ao Programa de Educação Tutorial, grupo PET Licenciaturas pelas bolsas concedidas.

6 - Bibliografia

BAHIA. **Decreto nº 10.650 de 05 de dezembro de 2007**. Institui, no âmbito do Estado da Bahia, o Programa Estadual de Produção de Bioenergia e dá outras providências. Governo do Estado da Bahia. 2007. Disponível em: < https://governo-ba.jusbrasil.com.br/legislacao/75942/decreto-10650-07>. Acesso em: 19 set. 2019.

SEI – Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia. **Sistema de Informações Municipais**. 2016. Disponível em: <http://sim.sei.ba.gov.br/sim/index.wsp>. Acesso em: 19 set. 2019.

UNICA – **União da Indústria de cana-de-açúcar**. 2016. Disponível em:< http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2&acao=visualizar&idTabela=1802&produto=etanol_total&safraIni=2014%2F2015&safraFim=2015%2F2016&estado=BA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA>. Acesso em: 19 set. 2019.

Análise de rejeitos da produção de biodiesel da microalga *Nannochloropsis oculata*

Matheus Mendonça Lucena (LAMES/UFG, math.mend@discente.ufg.br), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (LAMES/UFG, dalessandro.e.b@gmail.com), Julião Pereira (LAMES/UFG, racalelerahi@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br), Roberto Bianchini Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br)

Palavras Chave: *Microalga., biodiesel, ICP-OES, Nannochloropsis oculata*

1 - Introdução

As microalgas estão em vasta concentração e variedades dispostas em praticamente todas as regiões aquáticas do planeta. Portanto, o estudo das microalgas pode contribuir imensamente à diversas áreas.

A *Nannochloropsis oculata* é uma microalga mais comumente encontrada em águas salgadas, porém pode ser encontrada em água doce. Com o cultivo tradicionalmente natural e de baixo custo de nutrientes, essa espécie de alga cresce rapidamente (SUKARNI et al., 2014). O custo do substrato para o cultivo de microrganismos para a produção de proteína unicelular e outros bioprodutos costuma representar de 40 a 60% do custo total (BERTOLDI; SANT'ANNA; BARCELOS OLIVEIRA, 2008).

Tendo em vista que a problemática dos substratos é recorrente, estudos que busquem metodologias destinadas a aumentar a eficiência dos processos de produção de microalgas são necessários, pois dessa forma podem reduzir os custos.

Assim, o objetivo deste trabalho foi de analisar os rejeitos aquosos da produção de biodiesel de microalga e também a água de lavagem da biomassa residual, via Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

2 - Material e Métodos

A microalga marinha *Nannochloropsis oculata* foi cultivada no Laboratório de Cultivo de Microalgas da Universidade Federal de Santa Catarina. Em resumo, a cultura foi desenvolvida em frascos de dois litros (1,8 litro de volume útil) em meio LCA-AM, com irradiância de 600 μmol fótons m^{-2} s^{-1}, fotoperíodo integral e com agitação constante (ar atmosférico mais 0,5% CO_2, v/v) até atingir fase estacionária. Posteriormente, a biomassa foi separada por centrifugação, congelada e liofilizada.

O experimento foi dividido em duas etapas, primeiramente a produção do biodiesel de *Nannochloropsis oculata*,, e por fim foi feita a análise via ICP-OES para a caracterização dos componentes residuais (água, e água de lavagem) em termo de elementos, para a ponderar a viabilidade de reuso desses componentes. Todo o experimento foi realizado em triplicata, dentro do Laboratório de Métodos de Extração de Separação do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (LAMES-IQ-UFG).

Pesou-se aproximadamente 100 mg de biomassa seca que foi transesterificada segundo método de Hartman e Lago (HARTMAN; LAGO, 1973) adaptado para microescala (MENEZES et al., 2013), o qual efetua a conversão de ácidos graxos livres e ligados a acilglicerídeos e a outros lipídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). A transesterificação da amostra foi feita em triplicata.

Para a extração do biodiesel utilizou-se 5 mL de heptano,, e 10 mL de água ultrapura (Milli-Q). Após remoção do heptano, a água residual (AR) juntamente com a biomassa residual foram centrifugadas a uma rotação de 3000 RPM durante 5 minutos. Após, a água residual foi filtrada, e analisada via ICP-OES Thermo Scientific iCAP série 6000.

A biomassa residual restante foi lavada duas vezes com 5 mL de água ultrapura (Milli-Q), e a água de lavagem (AL) de cada amostra foi analisada por ICP-EOS, para a avaliação do potencial reuso.

3 - Resultados e Discussão

Foram analisados 26 elementos por ICP-OES da mesma forma aplicada em SILVA (SILVA et al., 2015) (Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn), entretanto a maioria destes elementos ficaram menor que o limite de quantificação, tendo em vista que para cada elemento existe um LQ distinto. Portanto o enfoque da discussão destes resultados foi na concentração de macroelementos, Fe e Zn na água.

Foram registrados seis elementos na AR e também na AL. Os elementos estiveram mais concentrados na AR do que na AL (Tabela1 e Tabela 2).

Tabela 1. Concentração de Macroelementos e Fe (ppm) em água residual (AR) da produção de biodiesel da *N. oculata.*

	Noc1	*Noc2*	*Noc3*
Ca	15,26 ±0,77	12,36 ±1,09	11,96 ±0,23
K	27,20 ±0,62	33,50 ±0,46	31,72 ±2,09
Mg	7,11 ±0,29	5,57 ±0,32	5,80 ±0,09
Na	56,99 ±0,79	55,38 ±2,24	52,53 ±0,82
P	157,5 ±1,48	157,7 ±0,21	153,7 ±4,52
Fe	9,17 ±0,11	7,23 ±0,22	7,95 ±0,11

Tabela 2. Concentração de Macroelementos e Fe (ppm) em água de lavagem (AL) da produção de biodiesel da *N. oculata.*

	Noc1	*Noc2*	*Noc3*
Ca	3,99 ±0,23	4,82 ±0,20	8,64 ±0,68
K	4,01 ±0,32	5,11 ±0,39	7,95 ±2,09
Mg	2,03 ±0,13	2,33 ±0,09	3,92 ±0,19
Na	15,51 ±0,78	19,04 ±0,56	35,19 ±1,38
P	3,91 ±0,01	4,52 ±0,08	6,15 ±0,06
Fe	0,78 ±0,05	0,77 ±0,02	1,13 ±0,05

Todos os elementos apresentaram mais de 50% de redução em suas concentrações se tratando de AR e de AL. Outro elemento a ser destacado em concentração mais elevada nas amostras se trata do zinco, um elemento bastante importante para atividades biológicas.

Tabela 3. Concentração de zinco nas águas residuais (AR) e de lavagem (AL) do processo de produção de biodiesel da *N. oculata*.

Amostras	*Concentração de Zinco (ppm)*
AR Noc 1	9,47 ± 0,07
AR Noc 2	9,48 ± 0,30
AR Noc 3	9,07 ± 0,07
AL Noc 1	0,69 ± 0,04
AL Noc 2	1,37 ± 0,04
AL Noc 3	2,36 ± 0,12

A resolução CONAMA nº 430 de 2011 pressupõe um limite máximo de 5ppm (ou 5mg/L) de Zn em efluentes, então as águas residuais de forma que as águas residuais não poderiam ser descartadas indiscriminadamente sem tratamento prévio, mas possui várias outras aplicabilidades, por outro lado a quantidade de Zn nas águas de lavagem está dentro dos parâmetros estabelecidos pela resolução, o que abrange ainda mais aplicações além de viabilizar o descarte.

4 – Conclusões

O reuso das águas residuais e de lavagem do processo de produção de biodiesel da microalga *N. oculata* é viável principalmente a água residual pela sua grande concentração de macroelementos, os quais fornecem grande aplicabilidade para o reuso desta água seja para uma recirculação de água em um reator de produção de microalga ou também podendo ser usado como fertilizante.

5 – Agradecimentos

MCTIC, Finep e Funape

6 - Bibliografia

BERTOLDI, F. C.; SANT'ANNA, E.; BARCELOS OLIVEIRA, J. L. REVISÃO: BIOTECNOLOGIA. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 26, n. 1, 18 jul. 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de Maio. 2011.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–6, jul. 1973.

MENEZES, R. S. et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 10–15, 2013.

SILVA, B. F. et al. Analysis of some chemical elements in marine microalgae for biodiesel production and other uses. **Algal Research**, v. 9, p. 312–321, 1 maio 2015.

SUKARNI et al. Potential and properties of marine microalgae Nannochloropsis oculata as biomass fuel feedstock. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 5, n. 4, p. 279–290, 2014.

Panorama Nacional do Bioquerosene de Aviação (BioQAV)

Elias Gabriel Magalhães Silva (Mestrando em Bioenergia, UFPR - Palotina, elias.silva@ufpr.br), Anderson Farias (Mestrando em Bioenergia, UEPG afarias.agro@gmail.com), Cindy Hellen Seixas Bonfati (Mestranda em Bioenergia, UEPG , cindy-seixas@hotmail.com)

Palavras Chave: *Biocombustível de aviação, desenvolvimento sustentável, potencial.*

1 - Introdução

O consumo mundial de querosene de aviação é de 200 milhões de toneladas por ano. A queima de combustíveis de origem fóssil é atualmente uma das maiores fontes de emissões de gases do efeito estufa. Estima-se que 2% da emissão global de CO_2 é proveniente do setor de aviação. Segundo Liu (2014) o combustível de aviação representa 15% do custo para as empresas aéreas, (EB, 2013; CHIARAMONTI et al., 2014).Uma opção para substituição do querosene de aviação utilizado atualmente são os biocombustíveis. Estes podem ser obtidos a partir do produto resultante de culturas energéticas, como por exemplo óleos vegetais, quais são definidas como material vegetal plantado ou cultivado com a finalidade de produzir grande volume de biomassa utilizada posteriormente na produção de diferentes tipos de biocombustíveis (Ferreira, 2015).Algumas das culturas que podem ser utilizadas para a produção do bioQAV são: camelina, pinhão manso, capim elefante, soja, cana de açúcar, milho, palma, entre outros. Durante a Rio+20, duas empresas fizeram voos de demonstração. A Azul Linhas Aéreas voou com um Embraer E-195, utilizando combustível renovável "drop-in" a partir de cana-de-açúcar. A Gol Linhas Aéreas voou com um Boeing 737-800 usando combustível fóssil misturado com biocombustível derivado de óleo de milho. Em 2010, a TAM testou um combustível de aviação contendo 50% de combustível fabricado com sementes de pinhão manso produzidas.A indústria aeronáutica tem enfrentado problemas, investindo no desenvolvimento de aeronaves mais eficientes e com menor impacto sobre o meio ambiente, mas não é o suficiente (GUPTA et al., 2010). Assim , o bioQAV acaba por ser vantajoso .O dióxido de carbono absorvido pelas plantas durante o crescimento da biomassa é equivalente à quantidade produzida quando o combustível é queimado num motor de combustão, quando será devolvido para a atmosfera. Esse processo permite que o biocombustível receba a condição de carbono neutro durante o seu ciclo de vida (LLAMAS et al., 2012A). Além disso, os biocombustíveis possuem quantidades menores de impurezas (tais como enxofre), o que permite ainda uma maior redução na emissão de dióxido de enxofre e de fuligem (ENVIRO.AERO,2011).O bioquerosene de aviação é definido pela Lei n° 12.490/2011 e pela resolução ANP n° 20 de 2013, como combustível derivado de biomassa renovável destinado ao consumo em turbinas de aeronaves, produzido pelos processos que atendam ao Regulamento Técnico ANP nº 01/2013 (BRASIL,2013). Esta resolução também menciona que o bioquerosene poderá ser adicionado ao Querosene de Aviação até o limite máximo de 50% em volume. O objetivo deste trabalho foi levantar o atual cenário de pesquisa e desenvolvimento da cadeia produtiva do bioQAV no Brasil.

2 - Material e Métodos

O estudo foi realizado através de consultas na bibliografia específica e em portais oficiais do governo federal.

3 - Resultados e Discussão

A inclusão de aeronaves cada vez mais modernas baixou o consumo de oito litros por passageiro/100 km, em 1985 para três litros por passageiro/100 km, em 2010, como apontam estudos feitos pela AIAB (2011), eficiência similar à de carros de passeio, porém com velocidade dez vezes maior. Destaca-se que mesmo com avanços tecnológicos, a combustão do combustível continua gerando GEE, o que estimula a obtenção de um biocombustível que atenda as características do setor aéreo e agrida menos o meio ambiente.Segundo dados da ANAC ,o transporte aéreo doméstico de longa distância tem substituído o rodoviário. Nos últimos 10 anos podemos perceber um aumento de 22,6% de voos no Brasil. Percebe-se demanda crescente em relação ao combustível de aviação, e atualmente o Brasil não possui o suficiente para suprir essa demanda, ficando refém de importações. O Querosene de aviação tem origem fóssil, foi obtido em meados do século XVIII, e foi utilizado para iluminação, mesmo antes da invenção do avião. É produzido através da destilação do petróleo, possui em sua cadeia a predominância de hidrocarbonetos parafínicos entre 9 e 15 carbonos e atualmente tem seu uso principal em turbinas de aeronaves, (BRASIL et al.,2011).O BioQAV com potencial para substituir o querosene de aviação, o qual não será de curto ou médio prazo, onde uma mistura será sempre necessária no curto prazo, é essencialmente obtido a partir de óleos vegetais em processos que podem ser termoquímicos ou transesterificados . Nesse processo , perde-se massa com a conversão de um material orgânico para um hidrocarboneto, já no processo químico não ocorre, o que pode gerar problemas de qualidade. A Tabela 1 apresenta a divisão dos processos de obtenção.(AIAB, 2011).

Tabela 1. Processos para a obtenção de Bioquerosene.

Processos de Obtenção		
Processos Químicos	Processos Bioquímicos	Processos Termoquímicos
Transesterificação + Purificação (descarbonilação e hidrogenação)	Leveduras (Saccharomyces cerevisae ou Escrerichia coli geneticamente modificadas) + hidrogenação	Craqueamento Catalítico ou Gaseificação e síntese catalítica (processo Fischer Tropsch)

Visto que o Brasil é um país amplo, com território diversificado, o zoneamento agrícola é de extrema importância para organização dos programas de trabalho e suporte do planejamento da agricultura. Este é baseado em fatores que definem as aptidões agrícolas, que diferem de região para região. O conhecimento das condições climáticas da região é fundamental, pois uma vez conhecidas às regiões climaticamente homogêneas, pode-se estabelecer os indicadores do meio físico e biológico que são compatíveis ou não com a exploração de determinadas culturas. Os fatores climáticos interferem diretamente na evapotranspiração de uma cultura, as condições do solo, doenças, pragas, e nas características de crescimento da cultura, além de práticas agrícolas à serem efetuadas (Nunes et al., 2007).Uma grande vantagem na diversificação das fontes para produção de biocombustíveis, é a inserção da agricultura familiar,que aumenta a geração de renda local, fixa o homem no campo e tem papel importante na preservação do meio ambiente,visto que a produção pode ser feita de forma sustentável.Vale salientar que grande parte das culturas bioenergéticas não são culturas utilizadas para a alimentação humana, reduzindo assim possível interferência na segurança alimentar.A Organização da Aviação Civil Internacional na 39ª Assembleia Geral junto a COP-21, aprovou no dia 6 de outubro de 2016, o CORSIA (Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation), que entrará em vigor a partir de 2020, obrigando a indústria de aviação civil dos países signatários, a neutralizar ou compensar suas emissões de CO2, além disto, como já diz o Ministério de Minas e Energia, esta assinatura trará a geração direta e indireta de empregos, tanto na produção de matérias-primas, do próprio bioquerosene e coprodutos,a oportunidades de desenvolvimento econômico e social, diversificação da Matriz Energética, redução da dependência de querosene importado e o incentivo à pesquisa e inovação.Aqui destaca-se alguns projetos em andamento no Brasil, em diferentes fases,viabilização ou execução: TerraVia, Byogy ; Plataforma Mineira de Bioquerosene e Renováveis ; Plataforma Pernambucana e em 2019 foi lançado o projeto Plataforma de Bioquerosene e Renováveis na Zona da Mata mineira.Um grande obstáculo para o bioQAV é se adequar aos padrões necessários impostos pelo setor aéreo. A turbina, local onde ocorrerá a queima do biocombustível, é um elemento com características bem particulares e que opera em um ambiente com condições adversas, portanto o bioQAV precisa possuir características que se assemelhem ao combustível usado atualmente.

4 – Conclusões

A falta de incentivos políticos (regulações técnicas, P&D, financiamento) para o desenvolvimento da cadeia produtiva do Bioquerosene dificultam a ampla exploração e maior utilização desse combustível. Limitando assim benefícios ambientais, econômicos e sociais.Porém como o texto nos mostra, existe um alto potencial sobre o BioQAV, com desafio em se encontrar a melhor matéria prima para cada ambiente e de se encontrar a melhor conversão na questão energética, ambiental e de qualidade

.

5 – Agradecimentos

UFPR, UEPG e Programa de Pós Graduação em Bioenergia.

6 - Bibliografia

ALMEIDA, T. S.; CALIJURI, M. L.; PINTO, L. B. Zoneamento agro-climático da cana-deaçucar para o estado de Minas Gerais com base em regressões múltiplas. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 28, n. 3, p. 352-355, 2013.

Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafios – Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. p.; il, 21 cm (Série Documentos Técnicos, 8), 2010.

CHEN, J.; SHI, H.; LI, K. Deoxygenation of methyl laurate as a model compoundto hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. 144: 870– 84, 2014;

ENVIRO.AERO. Beginner's Guide to Aviation Biofuels. Edition 2, 2011;

EUROPEAN BIOFUELS.A performing biofuels supply chain for EU aviation. Disponível em: <http://ec.europa.eu/energy/renewables/biofuels/doc/20130911_a_performing_biofuels_suppl y_chain.pdf >. Acesso em 26 de Maio de 2019.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.Resolução ANP n° 20, de 24.06.2013. Regulamenta as especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos e suas misturas com o Querosene de Aviação (QAV-1). **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 de junho de 2013;

ENVIRO.AERO. **Beginner's Guide to Aviation Biofuels**. Edition 2, 2011;

FERREIRA, Ana Luisa Diogo. **Culturas energéticas: produção de biomassa e bioenergia**. 2015. Dissertação de Mestrado.

GUPTA, K.K.; REHMAN, A.; SARVIYA, R.M. Bio-fuels for the gas turbine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 14: 2946–55, 2010;

LLAMAS, A.; AL-LAL, A.M.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOIRA, L.Biokerosene from Babassu and Camelina Oils: Production and Properties of Their Blends with Fossil Kerosene. **Energy & Fuels**. 26: 5968– 76, 2012A;

MME (**Ministério de Minas e Energia**) Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) - Agentes da cadeira aeronáutica no Brasil.Consulta Pública do Ministério de Minas e Energia nº 26 de 15/02/2017

NUNES, E. L.; AMORIM, R. C. F. DE; SOUZA, W. G. DE; RIBEIRO, A.; SENNA, M. C. A.; LEAL, B. G. Zoneamento agroclimático da cultura do café para a bacia do Rio Doce. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.22, n.3, p.297-302, 2007

Comparação entre estimativas da emissão de gases de efeito estufa na produção de biodiesel no Brasil

Marina Weyl Costa (Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos - UFSC, marina.costa@labcet.ufsc.br), Amir A. M. Oliveira (Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos - UFSC, amir.oliveira@gmail.com),

Palavras Chave: *Uso da terra na produção de biodiesel, Avaliação do ciclo de vida*

1 - Introdução

Em outubro de 2018, o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) divulgou um relatório destacando a necessidade de zerar o balanço de emissões de gás carbônico (CO2) para parar o aquecimento global. Os biocombustíveis, juntamente com melhorias de logística e aumento da eficiência, são apontados como soluções a curto prazo para caminhões, aviões e barcos. O relatório ressalta a importância de avaliação das emissões geradas pela mudança de uso da terra na produção de biocombustíveis (Rogelj *et al.*, 2018). Além do crescente consumo interno, o Brasil é um grande exportador de biodiesel (Castanheira *et al.*, 2015). Por outro lado, as emissões de CO2 por uso da terra são 8 vezes maiores que as emissões por combustíveis fósseis no país (Matthews *et al.*, 2014). Entender as emissões geradas na produção de biodiesel de diferentes fontes é fundamental para o desenvolvimento de políticas públicas sustentáveis e investimentos em tecnologia. Os objetivos deste trabalho foram: 1) Revisar a literatura existente sobre emissões de gases de efeito estufa (GEE) na produção de biodiesel de diferentes fontes no Brasil; 2) Comparar os dados disponíveis; 3) Destacar lacunas existentes no conhecimento.

2 - Material e Métodos

Foram realizadas três pesquisas na ferramenta de busca Google Acadêmico (Google Acadêmico, 2019). Primeiramente, buscou-se termos “biodiesel + emission + Brazil + production”. A segunda busca foi pelos termos “biodiesel + production + Brazil + "Life Cycle Assessment""; e a terceira por “biodiesel + produção + Brasil +"Avaliação do Ciclo de Vida"". Selecionou-se o período 2014-atual. Dentre os resultados encontrados, foram selecionados apenas os artigos de pesquisa e revisão publicados em revistas. Dentre os artigos de revisão, foram selecionados apenas aqueles cujo título apresentava as palavras “biodiesel” ou “biofuel” ou “life-cicle assessment”e “Brazil” ou “brazilian”. Foi feita uma busca pela palavra “biodiesel” no corpo do texto daqueles artigos selecionados que não tinham a palavra no título. Dentre os artigos de pesquisa, foram excluídos artigos cujo título indicava que: a) não tratavam de biodiesel; b) tratavam apenas de outros aspectos do biodiesel que não as emissões decorrentes da produção; c) eram artigos de outras regiões que não incluíam o Brasil; d) focavam apenas em matérias-primas, e não no biodiesel.

3 - Resultados e Discussão

Foram selecionados 66 artigos, sendo 8 de revisão e 58 de pesquisa. A figura 1 apresenta a distribuição dos artigos de pesquisa por matéria-prima e ano. Os principais resultados dos estudos mais recentes para cada matéria-prima de ácido graxo estão sintetizados na tabela 1. A metodologia mais utilizada foi a avaliação de ciclo de vida (LCA), com diferentes abordagens. Dentre as revisões, abordaram com aprofundamento a questão das emissões de GEE decorrentes da produção de biodiesel os trabalhos de Rocha *et al.* (2014), Shonnard *et al.* (2015) e Bodurin *et al*. (2018). Dentre os artigos de pesquisa, destaca-se o trabalho de Searchinger *et al*. (2018).

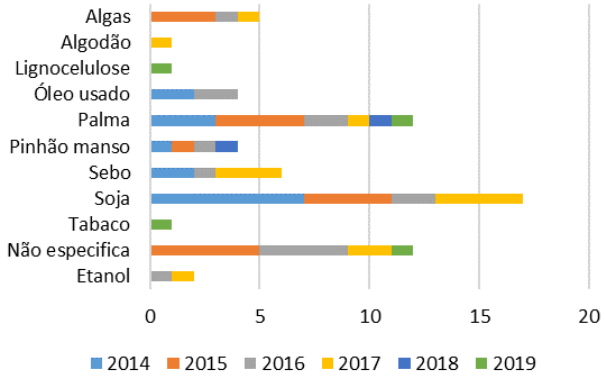


Figura 1. Matérias-primas estudadas em artigos analisados. Com exceção dos artigos sobre etanol, todos os outros consideram transesterificação metílica. Alguns artigos tratavam de mais de uma matéria prima.

Bodurin *et al.* (2018) avaliaram a disponibilidade de estudos de LCA no Brasil. A pesquisa foi feita no Google Acadêmico, buscando artigos em inglês publicados entre 2000 e 2016. Eles encontraram 7 estudos para LCA de biodiesel, dos quais 5 foram escritos a partir de 2014; e ressaltam que alguns artigos que tratavam sobre o tema pesquisado não foram encontrados devido a diferença entre os termos pesquisados e os termos usados nos artigos. O mesmo pode ter ocorrido no presente trabalho. Os trabalhos citados por Bodurin *et al.* (2018) já haviam sido catalogados neste trabalho; com exceção do trabalho de Matsuura *et al.* (2017), que foca na matéria prima e não no biodiesel em si. Rocha *et al*. (2014) compararam estudos de biodiesel de soja e de palma, sendo dois de cada focados no Brasil. As emissões de biodiesel de soja dos estudos brasileiros estavam entre 0,025 e 0,035 kg CO2-eq/MJ, sendo mais da metade das emissões na etapa de refino. Para o biodiesel de palma, as emissões para os dois estudos são 0,0025 kg CO2-eq/MJ; sendo que um dos estudos não considera a etapa de plantio. Shonnard *et al.* (2015) revisaram os diferentes LCA de biocombustíveis disponíveis para as Américas a partir dos anos 2000. Eles consideraram artigos em português, espanhol e inglês; e também relatórios

técnicos. Encontraram 8 trabalhos sobre biodiesel no Brasil, todos anteriores a 2014. Destes trabalhos, 5 tratavam de biodiesel de palma e 3 de biodiesel de soja. Eles calcularam as emissões médias para biodiesel de diferentes fontes, mas o uso da terra não foi considerado. Os valores médios encontrados considerando todos os países estudados foram 20 g CO2-eq/MJ para o biodiesel de soja, e 22 g CO2-eq/MJ para o biodiesel de palma. Searchinger *et al*. (2018) criticam a dificuldade de algumas abordagens de LCA de estimar as emissões de carbono devido ao uso da terra. Eles propõem um índice de benefício de carbono que, apesar de não estimar valores relativos ao dano a ecossistemas, consegue medir como as mudanças no uso da terra afetam as emissões de GEE e a capacidade do solo estocar carbono. Este trabalho não apresenta estimativas específicas para o biodiesel brasileiro, mas calcula que o custo dos biodieseis de colza, palma e soja esteja bem próximo, em média entre 600 e 650 gCO2eq/km (entre 420 e 850 gCO2eq/km com a margem de erro).

Tabela 1. Resultados de emissões por matéria prima.

Matéria-prima	Emissões	Metodologia	Referência
Algas	Entre 6,58 e 27,12 ± 0,01kg CO2-eq/kg	LCA	Siqueira *et al.* (2018)
Algodão	1475 kg CO2/1000 kg	LCA	Lima *et al.* (2017)
Ligno-celulose	-30 a 40 kg CO2-eq/GJ	LCA	Tanzer *et al.* (2019)
Óleo usado	4,53 tCO2e/kg	LCA	Moecke *et al.* (2016)
Palma	866kgCO2/m³	Exergoeco-nomia	Flórez *et al.* (2015)
Pinhão-manso	0.96 Ton/ha·ano	ESA	Sanchez *et al.* (2018)
Sebo	4,6g CO2/ MJ	LCIA	Souza *et al.* (2017)
Soja	-0,564 a 0,238 kg CO2eq/kg	LCA	Esteves *et al.* (2018)
Tabaco	0,18 kg CO2-eq/MJ	LCA	Carvalho *et al.* (2019)

Obs: CO2-eq/GJ, tCO2e.kg-1 são unidades sugeridas pelo IPCC. Os GEE são convertidos em impacto equivalente do CO2. As siglas utilizadas significam *Life Cycle Assesment* (LCA); *Ecosystem Services Approach* (ESA) e *Life Cycle Impact Assessment* (LCIA).

4 – Conclusões

Existem vários estudos sobre emissões de GEE na produção de biodiesel no Brasil. A grande maioria dos estudos é feita através da análise do ciclo de vida. As diferentes abordagens e unidades utilizadas dificultam a comparação entre diferentes matérias-primas. As revisões comparativas encontradas abordam apenas duas matérias primas e não incluem os resultados de trabalhos dos últimos cinco anos.

5 – Agradecimentos

CNPq, Pós-graduação em engenharia mecânica da UFSC.

6 - Bibliografia

BODUNRIN, Michael O. et al. The availability of life-cycle assessment, water footprinting, and carbon footprinting studies in Brazil. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23, n. 8, p. 1701-1707, 2018.

CARVALHO, F. S. et al. Life cycle assessment of biodiesel production from solaris seed tobacco. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 1085-1095, 2019.

CASTANHEIRA, Érica Geraldes et al. Life-cycle assessment of soybean-based biodiesel in Europe: comparing grain, oil and biodiesel import from Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 102, p. 188-201, 2015.

ESTEVES, Elisa Maria Mano et al. Greenhouse gas emissions related to biodiesel from traditional soybean farming compared to integrated crop-livestock systems. **Journal of cleaner production**, v. 179, p. 81-92, 2018.

FLÓREZ-ORREGO, Daniel et al. Renewable and non-renewable exergy costs and CO2 emissions in the production of fuels for Brazilian transportation sector. **Energy**, v. 88, p. 18-36, 2015.

GOOGLE ACADÊMICO. Disponível online em https://scholar.google.com.br/. Visto em 31/08/2019 e 18 e 19/09/2019

MATSUURA, Marília IS Folegatti et al. Life-cycle assessment of the soybean-sunflower production system in the brazilian Cerrado. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 4, p. 492-501, 2017.

LIMA, Ângela Maria Ferreira et al. Environmental impacts of the biodiesel production chain of cotton seed in Bahia, Brazil. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 5, p. 1523-1534, 2017.

MATTHEWS, H. Damon et al. National contributions to observed global warming. **Environmental Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 014010, 2014.

MOECKE, Elisa Helena Siegel et al. Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in artisanal fishing boats: Integrating environmental, economic and social aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 679-688, 2016.

ROCHA, Mateus Henrique et al. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: a meta-analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 435-459, 2014.

SÁNCHEZ, Antonio Santos et al. Alternative biodiesel feedstock systems in the Semi-arid region of Brazil: Implications for ecosystem services. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 2744-2758, 2018.

SEARCHINGER, Timothy D. et al. Assessing the efficiency of changes in land use for mitigating climate change. **Nature**, v. 564, n. 7735, p. 249, 2018

SIQUEIRA, Stefania Fortes et al. Life Cycle Assessment (LCA) of Third-Generation Biodiesel Produced Heterotrophically by Phormidium Autumnale. **The Open Biotechnology Journal**, v. 12, n. 1, 2018.

SHONNARD, David R. et al. A review of environmental life cycle assessments of liquid transportation biofuels in the Pan American region. **Environmental management**, v. 56, n. 6, p. 1356-1376, 2015.

SOUSA, Vitor MZ et al. Life cycle assessment of biodiesel production from beef tallow in Brazil. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 11, p. 1837-1850, 2017.

ROGELJ, Joeri et al. Mitigation pathways compatible with 1.5 C in the context of sustainable development. 2018.

SÁNCHEZ, Antonio Santos et al. Alternative biodiesel feedstock systems in the Semi-arid region of Brazil: Implications for ecosystem services. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 2744-2758, 2018.

TANZER, Samantha Eleanor et al. Lignocellulosic marine biofuel: Technoeconomic and environmental assessment for production in Brazil and Sweden. **Journal of Cleaner Production**, v. 239, p. 117845, 2019.

Estudo de caso: parceria entre usinas produtoras de biodiesel e empresa produtora de macaúba *(Acrocomia aculeata)* no âmbito do Selo Combustível Social

Vitor Salomão Ferreira Franco[1], (INOCAS, vitor.franco@inocas.com.br), Johannes Zimpel[2] (INOCAS, zimpel@inocas.com.br), Gustavo Lagares Xavier Peres[3] (PUC-MG, gustavolagares@hotmail.com).

Palavras Chave: macaúba, biodiesel, Selo Combustível Social.

1 - Introdução

O Selo Combustível Social é concedido pelo Ministério da Agricultura às empresas produtoras de biodiesel que promovem a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio da geração de empregos e renda para os agricultores familiares enquadrados nos critérios do PRONAF (Programa Nacional de fortalecimento da Agricultura Familiar).

A empresa deve originar um percentual mínimo (que varia em função da região e da oleaginosa) de matéria-prima para a produção de biodiesel pela compra da produção agrícola dessas famílias. O Selo Social é exigido pelo Governo Federal para a participação nos leilões de venda de biodiesel da ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelos quais é comprado pela Petrobras todo o biodiesel necessário para dar cumprimento ao B15. O B15 foi recentemente aprovado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e consiste na mistura obrigatória de 15% de biodiesel ao diesel mineral usado no país até 2023 (MME, 2019).

A maior parte da compra no âmbito do Selo Combustível Social é proveniente da soja vendida por agricultores familiares para usinas de biodiesel, entretanto, tem crescido a demanda por outras fontes de óleos vegetais e a possibilidade de parcerias para diversificação dos insumos e fornecedores.

Nesse sentido, a empresa INOCAS, executora do Projeto Macaúba (MMA, 2018), iniciativa premiada pelo Banco Mundial e financiada pelo Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), tem desempenhado um importante papel de promoção da cadeia produtiva da macaúba *(Acrocomia aculeata)* na região do Alto Paranaíba, MG. A empresa tem oferecido uma alternativa à soja como fonte de acesso à política pública através de um modelo de parceria inovador. Atualmente, a INOCAS planta macaúba, uma palmeira oleaginosa nativa do cerrado, nas terras de agricultores familiares e garante a compra dos frutos do plantio.

Considerando que a empresa possui experiência com o plantio da macaúba e seu processamento, bem como na articulação de agricultores e extrativistas da região do Alto Paranaíba; usinas de biodiesel do Brasil e a INOCAS começaram a desenvolver modelo de parceria no âmbito do Selo Combustível Social, capaz de impulsionar a cadeia produtiva da macaúba e de outras culturas oleaginosas.

O objetivo desse trabalho foi apresentar estudo de caso sobre novas formas de parceria triangular, envolvendo agricultores familiares, usinas de biodiesel e empresas do setor agrícola que trabalham com a produção de oleaginosas no âmbito da política do Selo Combustível Social.

2 - Material e Métodos

O atual estilo de desenvolvimento da indústria de óleos vegetais, em sua maioria apoiada no modelo de monocultura, se demonstra insustentável, principalmente sob a ótica social e ambiental, o que tem aberto brechas para novas oportunidades. Diante da manifestação da comunidade internacional por modelos de negócios geradores de desenvolvimento e mantenedores de uma base de capital natural (GRANKOW, 2019), a estruturação da cadeia produtiva da macaúba se apresenta como solução alternativa sustentável e escalável através do plantio em sistema silvipastoril nas pastagens degradadas do cerrado brasileiro, capaz de gerar renda para os agricultores familiares, interromper o êxodo rural e mitigar os efeitos negativos da mudança climática e seus impactos.

Diante dessa conjuntura, usinas de biodiesel começaram a buscar fontes alternativas para a produção de biocombustíveis e acesso ao Selo Combustível Social.

Neste cenário, o Projeto Macaúba da INOCAS surge como interessante opção às usinas. A iniciativa visa até 2022, plantar 2.000 hectares de macaúba em sistema silvipastoril em parceria com agricultores familiares e promover a coleta extrativista de até 1.500 toneladas de frutos de palmeiras nativas por ano.

Desde 2017, reuniões entre usinas de biodiesel, INOCAS e o antigo Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA) têm sido celebradas com o objetivo de viabilizar parcerias para a compra do coco macaúba pelas usinas dos agricultores familiares que plantaram macaúba e daqueles que realizam a coleta extrativista.

Entretanto, diferentemente da soja, tais usinas não possuem expertise no beneficiamento da macaúba para a produção de óleos vegetais, o que impossibilitaria a comercialização do coco, realidade aplicável também a outras culturas oleaginosas. Nesse sentido, se chegou à seguinte proposição a ser apresentada à Coordenação de Fomento às Energias Renováveis, hoje vinculada ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), para a anuência da celebração deste tipo de parceria.

[1] Assessor da Diretoria da empresa INOCAS, é formado em Relações Internacionais pela Universidade Estadual Paulista (UNESP) e mestre em Cooperação Internacional pela Universidade de Salamanca na Espanha. Possui experiência nas áreas de cooperação internacional e gestão pública e atualmente apoia a coordenação do Projeto Macaúba.

[2] Diretor Executivo da empresa INOCAS, é formado em Economia e Administração pela Universidade de Witten/Herdecke na Alemanha. Trabalha na área de desenvolvimento sustentável e cooperação internacional há mais de dez anos, e atualmente coordena o Projeto Macaúba.

[3] Doutorando em Relações Internacionais pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, é graduado e mestre em Relações Internacionais pela Universidade Federal de Uberlândia, com ênfase em Política Internacional e Desenvolvimento Agrário.

1) Celebração de contrato de compra de frutos de macaúba (ou outras oleaginosas) do plantio de agricultores familiares nos termos estabelecidos pela Portaria nº 144 (MAPA, 2019) do Selo Combustível Social;
2) Contratação da INOCAS (ou outras empresas do setor agrícola de oleaginosas) para a prestação de assistência técnica aos agricultores familiares, fornecedores de macaúba nos termos da Portaria;
3) Revenda dos frutos para a INOCAS, interessada no processamento dos frutos para fins comerciais.

3 - Resultados e Discussão

Entende-se que a Portaria nº 144/2019 prevê a legalidade das relações jurídicas a serem estabelecidas entre as usinas de biodiesel, os agricultores familiares e a INOCAS como prestadora de assistência técnica e compradora final dos frutos de macaúba.

Por fim, a Portaria nº 144/2019 não prevê a possibilidade do estabelecimento de contratos no âmbito do Selo Combustível Social para plantios já iniciados, independentemente da cultura, mesmo se tratando de culturas perenes, como é o caso da macaúba. Devido a esta restrição, algumas das áreas de plantio feitas pela INOCAS em 2018 não seriam passíveis de integrar a parceria, mesmo que o início da produção esteja previsto somente para meados de 2022. Nesse sentido, entende-se necessária uma revisão do dispositivo para a possibilidade de inclusão da safra esperada de culturas perenes que já foram plantadas, mas ainda não iniciaram produção na esfera do Selo Combustível Social a partir da data de assinatura dos respectivos contratos de compra e prestação de assistência técnica.

Sendo assim, como resultado das reuniões que ocorreram entre 2017 e 2019, elaborou-se ofício a ser encaminhado ao MAPA pelas usinas de biodiesel interessadas, visando alterações pontuais e factíveis, assim como a anuência da Coordenação de Fomento às Energias Renováveis do MAPA para a celebração destas parcerias.

4 – Conclusões

Existe real interesse de usinas de biodiesel do Brasil em celebrar parcerias com culturas oleaginosas perenes, em especial a macaúba, no âmbito do Selo Combustível Social.

O dispositivo legal em voga (MAPA, 2019) permite, desde já, a celebração deste tipo de parceria triangular, envolvendo o agricultor familiar, usina de biodiesel e empresa do setor agrícola especializada em culturas oleaginosas perenes.

Alterações à Portaria nº 144/2019 podem permitir a ampliação do acesso ao Selo Combustível Social a plantios de culturas perenes que ainda não iniciaram produção.

A introdução da macaúba na esfera do Selo Combustível Social é fator crucial para o desenvolvimento de sua cadeia produtiva, assim como ação pioneira para o ingresso de outros produtos da sociobiodiversidade no campo desta política pública que tem fortalecido a agricultura familiar brasileira.

5 – Agradecimentos

Banco Interamericano de Desenvolvimento.

6 - Bibliografia

BIODIESEL BRASIL (2018). **Soja: a principal matéria-prima do biodiesel.** Disponível em: https://biodieselbrasil.com.br/soja-a-principal-materia-prima-do-biodiesel/. Acesso em 31 ago. 2019.

EPAMIG (2011). **Macaúba: potencial e sustentabilidade para o biodiesel.** Revista Informe Agropecuário, v. 32 – n. 265 – nov/dez. 2011.

GRANKOW, Camila L. (2019). **O Big Push Ambiental no Brasil: Investimentos coordenados para um estilo de desenvolvimento sustentável.** Friedrich-Ebert-Stiftung e CEPAL, São Paulo, Brasil.

INITIATIVE 20X20 (2019). **Producing sustainable palm oil in innovative silvopasture systems.** Disponível em: <http://initiative20x20.org/restoration-projects/producing-sustainable-palm-oil-innovative-silvopasture-systems>. Acesso em 15 jul. 2019.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA (2019). **Portaria nº 144, de 22 de julho de 2019.**

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA (2018). **Projeto Macaúba.** Disponível em: <http://fip.mma.gov.br/projeto-macauba/#more-57>. Acesso em 20 jul. 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME (2019). **Relatório de consolidação dos testes e ensaios para validação da utilização de Biodiesel B15 em motores e veículos**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/0/Relatorio+B15+-+B20.pdf/3c637ba4-e15f-4756-ba34-74ff4b83065a>. Acesso em 31 ago. 2019.

Sistema silvipastoril como opção de desenvolvimento econômico sustentável para produção de biodiesel no Vale do Paraíba: protagonismo da palmeira macaúba

Carlos A. Colombo (IAC, Centro de Recursos Genéticos, ccolombo@iac.sp.gov.br, Joaquim A. de Azevedo Filho (APTA Monte Alegre do Sul, joaquimadelino66@gmail.com), Brenda G. Diaz Hernandez (Unicamp, diaz.brenda04@gmail.com), Hélio Minoru Takada (APTA Vale do Paraíba, minoru@apta.sp.gov.br), Luiz Henrique Chorfi Berton (ACROS, acros.macauba@gmail.com)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata*, bioeconomia, óleo vegetal, política pública.

1 - Introdução

O Vale do Paraíba encontra-se localizado em área estratégica, formando o complexo metropolitano que liga as capitais federais São Paulo e Rio de Janeiro, destacando-se por concentrar parcela considerável do PIB do Brasil. A paisagem característica são seus "mares de morros" e abrange a Mesorregião Metropolitana do Vale do Paraíba e Litoral Norte do estado de São Paulo e Mesorregião do Sul Fluminense do estado do Rio de Janeiro, sendo cortada pelo rio Paraíba do Sul (Ross, 1996). Formado por 39 cidades e com população estimada de 3,3 milhões de habitantes, a estrutura fundiária é resultado de alterações na distribuição das terras a partir da decadência do café, quando as grandes fazendas cafeeiras foram sucessivamente retalhadas em partilhas e heranças familiares. Assim, a região é caracterizada por pequenas propriedades e produção agropecuária marcadamente familiar (IBGE, 2018).

A agropecuária ainda é uma atividade de grande importância para vários municípios da região e, embora com baixos níveis técnicos, a região se posiciona com o segundo lugar na produção de leite do país, com 220 milhões de litros.ano-1 (CATI, 2018). A cafeicultura em larga escala foi a atividade que mais radicalmente transformou a paisagem de Mata Atlântica (Drummond, 1997). O uso intensivo do solo sob regime de monocultura cafeeira durante cerca de 150 anos e a posterior ocupação da mesma área por pastos introduzidos foi o principal fator de desencadeamento de processos erosivos, ainda hoje atuantes (Guerra e Mendonça, 2004).

As emissões de gases de efeito estufa da agricultura, silvicultura e pesca quase dobraram nos últimos 50 anos e em 2050 esse volume deverá crescer 30% se a expansão do setor não for reduzida, de acordo com o relatório da FAO [1]. Parte das soluções para mitigação de gases de efeito estufa converge tanto para reduzir as emissões quanto para seqüestrar o excesso de CO2. Assim, uma contribuição importante para esse problema está no cultivo de florestas.

O diesel representa 50% das emissões de CO2 geradas pelo uso de combustíveis no Brasil. Diante do forte impacto desse combustível nas emissões de CO2, foi regulamentado, em 2005, pelo governo brasileiro, o Programa de Produção e Utilização do Biodiesel (PNPB), que estabelece a adoção de mesclas crescentes de biodiesel ao diesel de petróleo em todo o território nacional. A demanda atual por biodiesel é da ordem de 5,4 bilhões de litros anuais (ANP, 2019).

Portanto, no contexto de degradação ambiental, de se apresentar alternativas de desenvolvimento sustentável ao Vale do Paraíba e da necessidade de se diversificar as fontes de produção de biodiesel é que que apresentamos uma proposta de política pública para adoção de sistema silvipastoril, tendo a macaúba (*Acrocomia aculeata*) um importante protagonismo desse modelo para produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A macaúba é uma palmeira perene, de 4 a 15 m de altura, com distribuição continental no Brasil, sobretudo na região centro-sul do país (Figura 1). Da macaúba podem ser extraídos dois tipos de óleo: o fino, retirado da amêndoa, tendo potencial para utilização nobre na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética; e o óleo da polpa, com até 80% de ácido oleico na sua composição, o que lhe garante especial interesse para biodiesel. Estimativas de produção de óleo a partir de populações nativas de macaúba são da ordem de 3 a 4 mil litros por ha.ano^{-1}. Ainda, as tortas produzidas a partir do processamento da polpa e da amêndoa da macaúba podem ser aproveitadas para ração animal, com ótimas características nutricionais e de palatabilidade. Assim, os produtos gerados pela produção de óleo da polpa representam importante portfólio de bioprodutos com aplicação diversa pelas indústrias de alimentos, cosméticos e de tecnologia industrial, conferindo à macaúba propriedades de uma espécie de alto grau de interesse bioeconômico (Figura 2).

3 - Resultados e Discussão

A macaúba foi incluída no modelo silvipastoril com braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf) no sistema adensamento com até 357 plantas ha-1 (7,0x4,0m), sem prejudicar a qualidade nutricional, os rendimentos fotossintéticos e com crescimento em patamares similares ao da braquiária em monocultivo. Isto foi verificado em propriedade rural no município de Olaria (MG), onde um milhão de mudas de macaúba foram plantadas em uma área de 400 ha em sistema integrado com pasto (Figura 3). Este sistema oferece condições ideais para o descanso, ócio e ruminação dos animais. Além disso, o consorcio de pastagem com macaúba evita a erosão, melhora a qualidade química e a CTC do solo, incrementa a fração orgânica e a biomassa microbiana. Com essa densidade de plantas por hectare, estima-se uma produção de 28 toneladas de frutos ano-1, que pode render de 2 a 3 t de óleo da polpa e 0,8 t de óleo da amêndoa. A torta produzida a partir do processamento da polpa (7,5 t) e da amêndoa (0,5 t), assim como a casca do fruto (7,5 t) podem ser aproveitadas para

ração animal, com ótimas características nutricionais e de palatabilidade. Conforme anteriormente apresentado, a torta da polpa pode conter até 8,5% de proteína, 57% de fibras e 8% de lignina, a da amêndoa até 50% de proteína, 64% de fibras e 22% de lignina e a da casca contém 3% de proteína, 45% de fibra e até 29% de lignina, coprodutos para a alimentação de ruminantes e não ruminantes.

Figura 1. Macaúba: a planta adulta, b cacho, c fruto e suas frações



Figura 2. Co-produtos do fruto da macaúba e suas principais características químicas



Figura 3. Sistema silvipastoril com macaúba em plantio comercial silvipastoril na Fazenda Cachoeirinha, município de Olaria, MG. Foto: Orlando Arruda



4 – Conclusões

O Brasil consome 5,3 bilhões de litros de biodiesel para cumprir seu compromisso de reduzir o consumo de óleo diesel (mistura B10 ou 10%). Em outras palavras, o Brasil precisaria implementar um pouco mais de um por cento de sua área de pastagem (ou seja, 1,7 milhão de hectares) no sistema silvipastoril com macaúba para a produção de todo biodiesel consumido hoje. Além disso,estaria atuando no seqüestro de CO_2 atmosférico, recuperando solos degradados, aumentando a fração orgânica e a microbiologia do solo e oferecendo maior conforto aos animais, sem prejudicar o desenvolvimento de graminea. Portanto, a palma da macaúba apresenta valores bioeconômicos capazes de contribuir para uma agricultura de futuro, conciliando inovação e sustentabilidade ambiental.

5 – Agradecimentos

FAPESP, CNPq e Capes

6 - Bibliografia

Agriculture's greenhouse gas emissions on the rise. 2014. http://www.fao.org/news/story/en/item/216137/icode/. Accessed August 9, 2019

ANP. 2019. http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos. Consultado em 8 de agosto de 2019

CATI. Mais Leite, Mais Renda é tema no Vale do Paraíba. 2018. www.cati.sp.gov.br/portal/imprensa/.../mais-leite-mais-renda-tema-no-vale-do-paraba, Disponível em: Acesso em 29 de abril de 2019.

DRUMMOND, J.A. Devastação e preservação ambiental: os parques nacionais do Estado do Rio de Janeiro. Niterói: EDUFF, 306 p., 1997.

GUERRA, A. J. T.; MENDONÇA, J. K. S. 2004. Erosão dos solos e a questão ambiental. Reflexões sobre a geografia física no Brasil. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 225-256.

IBGE. Diretoria de Pesquisas - DPE - Coordenação de População e Indicadores Socias – 2018. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9103-estimativas-de-populacao.html?=&t=o-que-e

ROSS, J.L.S. Geografia do Brasil. 3. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

As políticas de consumo obrigatório de biocombustíveis dos Estados Unidos e União Europeia e os impactos para o biodiesel

Jakeline de Oliveira (Universidade Federal de Goiás, jakelinedeoliveira26@gmail.com) e Laís Forti Thomaz (Universidade Federal de Goiás, laisthomaz@ufg.br)

Palavras Chave: *Biocombustíveis; Política Energética; Biodiesel, Estados Unidos, União Europeia*

1 - Introdução

Para promover a produção e consumo de bioenergia e diminuição de Gases de Efeito Estufa (GEE), os Estados Unidos e União Europeia estabeleceram políticas que podem ser tidas como estímulos aos biocombustíveis. Tais políticas são os programas de consumo obrigatório: o *Renewable Fuel Standard* (RFS) dos EUA; o *Low Carbon Fuel Standard* (LCFS) da Califórnia; e o *Renewable Energy Directive* (RED) da União Europeia.

Esses programas, muitas vezes, podem exigir especificações e certificações que levam a questionamentos e podem ser entendidas como barreiras não-tarifárias. Esse cenário impõe verificarmos como isso pode impactar o Brasil e como a Organização Mundial do Comércio (OMC) insere o tema dentro das regulamentações e políticas comerciais entre os países. Vale ressaltar que a inserção da Agenda Ambiental no comércio internacional é um tema relativamente novo que tomou relevância na agenda em 2001.

O objetivo geral do trabalho foi realizar a comparação dos programas e suas especificações, entender como os programas de consumo obrigatórios de biocombustíveis afetam o comércio internacional, buscando compreender quais os reais efeitos dessas medidas no plano doméstico e se podem ser entendidos como barreira não-tarifárias segundo as regras da OMC, explicitando os impactos para o biodiesel.

2 - Material e Métodos

A proposta deste trabalho compreendeu uma análise comparativa das diretrizes e certificações exigidas no RFS, regulamentado pela *Environmental Protection Agency (EPA)* ; o LCFS regulamentado pelo *California Air Resources Board (CARB)*; e o RED da UE e as certificações exigidas, com foco no biodiesel, assim como os impactos do programa para o Brasil. Também foi feita uma análise qualitativa e exploratória das regras da OMC e os impactos dos programas de consumo obrigatórios de biocombustíveis, a partir da revisão bibliográfica e do acompanhamento do debate contemporâneo, além da coleta e análise de relatórios e documentos disponibilizados no site da OMC sobre as resoluções que tratam acerca dos biocombustíveis e sobre possíveis barreira não-tarifárias relacionadas.

3 - Resultados e Discussão

Os programas de consumo obrigatório de biocombustíveis analisados diferenciam-se de outros tipos de subsídios. Zilberman (2015) argumenta que os programas obrigatórios não representam custos para os governos. Deste modo, os custos seriam repassados para os consumidores de biocombustíveis, o que poderia ocasionar o aumento dos preços. Além disso, outra diferença entre os mandatos de consumo e os incentivos fiscais, como os subsídios, é o efeito reverso: uma vez que tais programas poderiam elevar os preços dos biocombustíveis e poderiam gerar menor demanda pelos mesmos, além de externalidades negativas.

Os programas poderiam então gerar entraves ou coibir a entrada de biocombustíveis importados de outros países com competência de ampla produção e exportação. Isto pode gerar um impasse no âmbito da OMC no que compete ao comércio internacional de energias renováveis, visto que os entraves e coibições são atribuídos às certificações ambientais.

Os três programas analisados apresentam especificações distintas. O RFS estabelece volumes de consumo obrigatório para biocombustíveis, o LCFS está baseado em redução de emissões de GEE e permite que o mercado estabeleça qual mistura de combustível será usado para alcançar as metas do programa. Por sua vez, o RED estabelece metas de consumo e de emissões de GEE.

RENEWABLE FUEL STANDARD	LOW CARBON FUEL STANDARD	RENEWABLE ENERGY DIRECTIVE
36 bilhões de galões de biocombustíveis, onde 21 bilhões serão de biocombustíveis avançados. A meta de redução de GEE dependerá da classificação do biocombustível, o etanol convencional (de milho) deverá reduzir em 20%, o biodiesel ou biocombustível avançado (cana-de-açúcar) em 50%; e 60% de redução com os biocombustíveis celulósicos.	10% de redução na média de intensidade do carbono (GEE) no ciclo de vida dos combustíveis em 2020. Não há limite mínimo para biocombustíveis individualmente. A mistura de combustíveis deve atingir uma redução de 10% em 2020 comparando com uma linha de base	Meta de 10% de energia renovável no transporte; FDQ exige uma redução de 6-10% das emissões de GEE no ciclo de vida até 2020. Os biocombustíveis devem reduzir em ao menos 35% as emissões do GEE comparando as com as referências de combustíveis fósseis. O limite mínimo sobre para 20% em 2017 e 60% para biocombustíveis produzidos em instalações novas.

Tabela 1: Especificações dos programas.

O biodiesel é classificado como um produto industrial . Essa classificação pode ser considerada benéfica porque os países que almejam exportar os biocombustíveis tenderão a classificá-lo como bem industrial, devido à menor quantidade de barreiras tarifárias e não-tarifárias. (KOJIMA et al., 2007). Porém, podem existir barreiras não-tarifárias ao biodiesel no que diz respeito à sua matéria-prima e ao risco do uso indireto da terra, em inglês *Indirect Land Use Changes* (ILUC).

A UE estabeleceu em 2018 que o biodiesel de óleo de palma não poderia continuar sendo considerado como renovável. Isto porque o biodiesel de óleo de palma obteve um alto risco ILUC, sua expansão em “terras de alto teor de carbono” foi calculada em 41,92%, acima dos 10% permitidos pela diretiva. O RED traz dois conjuntos de sustentabilidade: redução de emissões de GEE e uso da terra (ICTSD, 2010).

O RFS estabelece que é necessário que os biocombustíveis alcancem reduções de GEE em relação à gasolina e ao diesel, com base no seu ciclo de vida. É necessário uma redução de 50% de emissões para ser considerado diesel à base de biomassa. A EPA determina o volume de biocombustíveis ao longo do ano, também determina o volume aplicável da mistura de biodiesel ao diesel, que atualmente é quase 5%. Para o biodiesel, foi estabelecida a meta para 2,43 bilhões de galões para o ano de 2022. A EPA utiliza um sistema *compliance* de crédito negociável (RINs). Os RINs também servem como incentivo econômico para expandir o consumo de biocombustíveis, os preços dos RINs representam o custo marginal de produção e o consumo de volumes necessários de cada combustível renovável. Alguns combustíveis podem gerar mais RINs que outro devido a diferença do valor energético (EV). O biodiesel tem um EV de 1,5 ao ser usado como um biocombustível avançado, 1.000 galões de biodiesel equivaleriam a 1.500 galões RINs de biocombustíveis. Em relação às especificações ambientais, o programa considera a origem das matérias-primas, mudança do uso do solo direto e indireto (DLUC e ILUC).

O LCFS da Califórnia definiu suas metas a partir dos padrões anuais de intensidade de carbono (IC). Este programa leva em consideração a IC em todo o processo produtivo, desde a fase das queimadas até a da distribuição do biocombustível, além de variáveis o ILUC. A IC de um combustível é calculada por meio da avaliação das emissões de GEE no ciclo de vida ou "*pathway*" do combustível. A *pathway* é dada pela avaliação das emissões de GEE em cada estágio de produção, conversão e uso de matéria-prima do combustível. Para tanto, é utilizado um sistema chamado GREET (*Greenhouse gases, Regulated Emissions and Energy in Transportation*).

Levando em consideração as preocupações com o ILUC há preocupações relacionadas ao uso do óleo de palma como matéria-prima para biodiesel. O biodiesel de palma tem ILUC substancial quando em comparação com outras matérias-primas. O biodiesel de soja apresenta 29,1 (gCO_2 / MJ); e o biodiesel de óleo palma 71,4 (gCO_2 /MJ) de emissão ILUC. O óleo de palma não é explicitamente proibido no programa LCFS; no entanto, está sujeito a valor de IC muito superior a outras matérias-primas para biodiesel. Portanto, provavelmente não deve ser usado como matéria-prima de biocombustível em grande escala.

Considerando os fatores de certificação dos programas, os critérios estão muito relacionados à matéria-prima utilizada, sobretudo no RED II, a atualização da diretiva europeia. O RED II estabelece a redução da participação de biocombustíveis a partir de biomassa e um fortalecimento da sustentabilidade e requisitos de certificação, que também precisam se em países terceiros como pré-requisito para o acesso ao mercado no europeu. A produção brasileira de biodiesel se adequa de modo geral aos critérios estabelecidos pelos programas, exceto pela produção de biodiesel de óleo de palma, uma vez que este produto foi classificado como não renovável pela diretiva e é visto com alto IC pelo *LCFS*.

De acordo com Mitchell e Tran (2009) o RED está nos parâmetros da OMC, sendo assegurado pelo Artigo XX do GATT, pois um tratamento análogo aos produtos ambientais não significa uma violação às regras da OMC. O ILUC no RED poderia se caracterizar como uma discriminação, como no caso da produção de biodiesel de óleo de palma, porém segundo Mitchell e Tran (2009), o critério ILUC se enquadra no Artigo XX do *GATT*. No entanto, é possível considerar que isto não faz com que as exigências ambientais não represente uma barreira não-tarifária, como destaca Zilberman (2015) acerca dos programas de consumo obrigatório e o protecionismo aplicado à indústria nacional. O mesmo Artigo XX pode ser aplicado aos programas RFS e LCFS, pois poderiam ser justificados a partir do critério de "medidas necessárias para proteger a vida humana, animal ou vegetal, ou a saúde". No entanto, existe uma grande, dificuldade de países como o Brasil dominarem o mercado mundial. Além disso, o ILUC da UE pode afetar em demasiado os produtores malaios e indonésios (ICTSD, 2010).

4 – Conclusões

Os programas analisados apresentam metas e especificações diferentes para alcançar as reduções de GEE. A partir disso, foi possível estabelecer os impactos dos programas às regras da OMC e também para o Brasil. No que diz respeito aos impactos à OMC, o critério que mais pode gerar controvérsias é o ILUC: os países que produzem a partir de matérias-primas de alto risco podem enfrentar problemas para exportar o biodiesel para a UE e os EUA, e isto pode levar à disputas no âmbito da OMC. Para a produção brasileira os programas não representam barreiras não-tarifárias expressivas, uma vez que a produção de biodiesel é pautada em matérias-primas consideradas renováveis pelos programas até o momento, exceto pelo biodiesel de óleo de palma.

5 – Agradecimentos

UFG, INCT-INEU e CNPq.

6 - Bibliografia

ICTSD. International Centre for Trade and Sustanaible Development. Os critérios de sustentabilidade da UE para biocombustíveis são compatíveis com as regras da OMC?

KOJIMA, M.; MITCHELL, D.; WARD, W. Considering trade policies for liquid biofuels. Washington, DC: World Bank, **2007**.

MITCHELL A.; TRAN, C.. The Consistency of the EU Renewable Energy Directive with the WTO Agreements. Georgetown Business, Economics & Regulatory Law Research, **2009**.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA. M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. Rev. Virtual de Química., 2017, 9 (1), 317-369. **2016**.

ZILBERMAN, Edward David. Bioenergy Economics and Policies. In.: SOUZA, G. M.; VICTORIA, R.; JOLY, C.; VERDADE, L. (Eds.). Bioenergy & Sustainability: Bridging the gaps .Vol. 72. p. 700. Paris: SCOPE, **2015**.

UFOP. Biodiesel 2017/2018 Assessment report and outlook – Excerpt from the UFOP annual report, **2018.**

Cenários de ampliação da demanda de biodiesel e processamento de soja no Brasil

Rosana do Carmo Nascimento Guiducci (Embrapa Agroenergia, rosana.guiducci@embrapa.br); Bruno Galveas Laviola (Embrapa Agroenergia, *bruno.laviola@embrapa.br*)

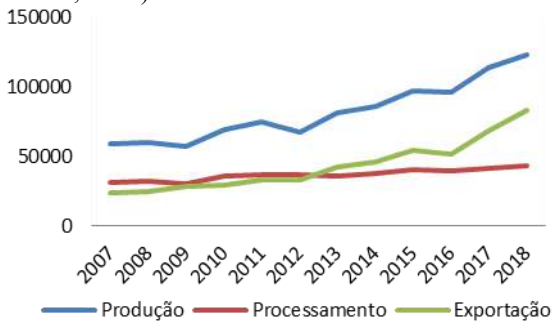
Palavras Chave: Biodiesel, óleo de soja, matéria prima, processamento, industrialização.

1 - Introdução

Na última década a produção brasileira de biodiesel variou 358%, passando de 1,61 milhão de m^3 em 2009 para 5,35 milhões de m^3 em 2018. A taxa de crescimento médio anual no período foi de 13%, com participação majoritária do óleo de soja como matéria prima. Esse desempenho foi em grande medida alavancado pelo incentivo do governo que estabeleceu, a partir de 2008, percentual de adição obrigatória de biodiesel no diesel. Atualmente, a adição de biodiesel é de 11% (mistura B11) e chegará a 15% em 2023 (MME, 2019).

Em 2018, as matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil foram basicamente óleo de soja (69,8%) e gordura animal (16,2%). O restante (13,9%) foi composto de óleo de algodão, palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, canola, milho, óleo de fritura usado e outros materiais graxos (ANP, 2019). Embora existam fontes alternativas muito promissoras em termos de rendimento de óleo, a soja é uma realidade concreta no que diz respeito à estrutura de processamento, escala de produção e domínio tecnológico, o que lhe confere vantagem comparativa para atender demandas futuras do mercado de biodiesel.

Todavia a dicotomia com relação à destinação dos grãos de soja (exportação/processamento) poderá criar obstáculos para a utilização de óleo de soja em um cenário de expansão da produção de biodiesel. A evolução recente da produção, exportação e processamento de soja no Brasil deixam claro o ritmo acentuado das exportações de grãos (Figura 1). Enquanto a produção de grãos cresceu em média 6% ao ano, entre 2007 e 2018, as exportações cresceram 11% e o processamento 3%. Em termos de percentuais da produção (Figura 2), observa-se que até 2012 o processamento superava as exportações. Essa relação se inverteu a partir de 2013, quando as exportações passaram a superar o percentual de processamento, atingindo 65% em 2018 (ABIOVE, 2019).



Fonte: ABIOVE.

Figura 1 - Produção, Processamento e Exportação de soja, 2007 a 2018, em 1000 toneladas.

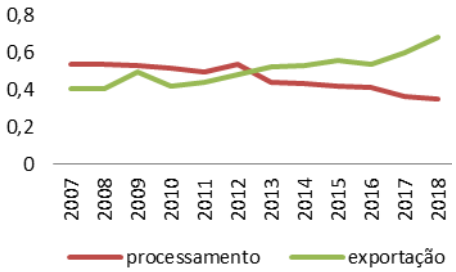


Figura 2 - Percentuais de processamento e exportação de soja, 2007 a 2018.

Neste contexto, o presente trabalho propõe-se a analisar cenários de ampliação da demanda de biodiesel no Brasil, considerando cenários de aumento da produção de soja nas próximas duas décadas, buscando identificar a produção necessária para atender 75% da demanda futura de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Foram feitas estimativas de crescimento da demanda por biodiesel nos anos de 2019, 2029 e 2039, considerando: a) aumento da mistura obrigatória para B15, B20 e B25 e, b) crescimento da venda de óleo diesel no mercado interno.

As estimativas do volume de óleo diesel comercializado no mercado interno foram feitas com base na taxa de crescimento médio das vendas de óleo diesel pela indústria, no período de 2000 a 2018, sendo a série histórica fornecida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP. Para a estimativa de produção de soja no período de 2019 a 2029, utilizaram-se as projeções do Agronegócio (MAPA, 2019). No período de 2030-2039, assumiu-se um crescimento similar ao obtido nas projeções e estimou-se a produção com base na taxa de crescimento médio de 2019-2029 que foi de 2,6% ao ano. O fator de conversão de toneladas de soja em m^3 de óleo utilizado foi de 0,21739.

3 - Resultados e Discussão

Observou-se que no período de 2000 a 2018 a venda de óleo diesel no Brasil, em m^3, passou de 35,15 milhões para 55,63 milhões (ANP, 2019), resultando em crescimento médio de 2,4% ao ano. Mantida essa taxa nas próximas duas décadas, as vendas de óleo diesel deverão atingir 72,56 milhões de m^3 em 2029 e 92,40 milhões de m^3, em 2039 (Tabela 1). Nos cenários de mistura obrigatória B15, B20 e B25, esse crescimento resultaria em demanda por biodiesel variando de 8,5 milhões de m^3 em 2019, com 15% de mistura, chegando a 23,1 milhões de m^3 em 2039, no cenário de mistura B25 (Figura 3).

Tabela 1 – Venda de óleo diesel por distribuidoras, em milhões de m^3

Ano	Diesel	Ano	Diesel
2019	56,98		
2020	58,38	2030	74,34
2021	59,81	2031	76,16
2022	61,27	2032	78,02
2023	62,77	2033	79,93
2024	64,31	2034	81,88
2025	65,88	2035	83,88
2026	67,49	2036	85,94
2027	69,14	2037	88,04
2028	70,83	2038	90,19
2029	**72,56**	**2039**	**92,40**

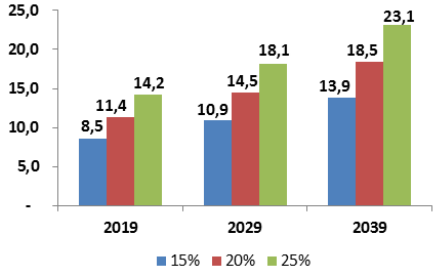


Figura 3 – Demanda por biodiesel, m^3 milhões, por cenário B15, B20 e B25

Os dados da projeção do agronegócio estimam a produção de soja para 2029 em 151,87 milhões de toneladas. Caso o ritmo de crescimento de 2,6% a.a. seja mantido na década seguinte, a produção chegará, em 2039, a 196,63 milhões de toneladas (Tabela 2).

Tabela 2 – Estimativa de crescimento da produção de soja, 2019-2039, em milhões de toneladas

Ano	Soja	Ano	Soja.
2019	114,31		
2020	120,62	2030	155,85
2021	123,09	2031	159,92
2022	127,00	2032	164,11
2023	130,43	2033	168,40
2024	134,04	2034	172,81
2025	137,59	2035	177,33
2026	141,16	2036	181,97
2027	144,73	2037	186,73
2028	148,30	2038	191,61
2029	**151,87**	**2039**	**196,63**

O volume requerido de grãos de soja para atender 75% da demanda de biodiesel estimada varia de 37,6 milhões de toneladas em 2029, no cenário B15 a 40,5 milhões de toneladas em 2039, no cenário B25 (Tabela 3). Considerando os atuais níveis de processamento de soja no Brasil (35% em 2018, segundo dados da ABIOVE), nota-se que a soja poderia atender a demanda até B20, sem reduzir o nível das exportações de grãos, se todo o óleo produzido fosse destinado à produção de biodiesel.

Tabela 3 - Demanda por soja, em milhões de toneladas, e percentual de processamento

Mistura	Soja 2019	%	Soja 2029	%	Soja 2039	%
15%	29,9	25,8	37,6	24,7	47,8	24,3
20%	39,3	34,4	50,1	33,0	63,8	32,4
25%	49,2	43,0	62,6	41,2	79,7	40,5

No entanto, estima-se que apenas 50% do óleo de soja produzido no Brasil seja destinado à produção de biodiesel (ANP, 2019). O restante é destinado a outros consumos e exportação. Neste caso, os percentuais de esmagamento necessários para suprir a demanda de biodiesel seriam o dobro dos apresentados na Tabela 3, ou seja, em 2029 seriam de 49,4% (B15), 66,0% (B20) e 81,4% (B25) e, em 2039, seriam de 48,6% (B15), 64,8% (B20) e 81% (B25). Observa-se que seria necessário reduzir drasticamente as exportações de grãos e criar mercado para a enorme produção de farelo de soja resultante.

4 – Conclusões

Há expectativa de continuidade do crescimento da produção de biodiesel no Brasil nas próximas duas décadas, especialmente devido ao incentivo governamental para adição de biodiesel ao diesel.

A soja permanecerá sendo uma fonte de matéria prima importante, porém haverá necessidade de aumentar o percentual de processamento interno *vis-à-vis* à exportação de grãos, para atender 75% da demanda de biodiesel.

Os benefícios de um maior processamento da soja em termos de agregação de valor, elevação de emprego e renda na economia, irão depender, entre outros, da capacidade do mercado de absorver o volume crescente de farelo de soja gerado. Portanto, além de aumentar o processamento interno de soja, a diversificação de matérias primas será fundamental para o pleno atendimento da demanda por biodiesel nos próximos 20 anos.

5 - Bibliografia

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Estatística Mensal. Disponível em: http://abiove.org.br/estatisticas/. Acesso em: 06 Ago. 2019.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019. Disponível em: http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019. Acesso em: 06 Ago. 2019.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2018/19 a 2028/29. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio/projecoes-do-agronegocio-2018-2019-2028-2029/. Acesso em: 01 de Ago. 2019.

MME. Ministério das Minas e Energia. MME publica resolução com aumento gradual da mistura de biodiesel ao diesel para 15%. Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticas. Acesso em: 06 Ago. 2019.

O Big push da palma de óleo na Amazônia brasileira: trabalho decente como modelo de negócio sustentável

Kátia Fernanda Garcez Monteiro-UVN ONU/Consultor-ABRAPALMA/katiagarcez2009@hotmail.com

Palavras Chave: *Palma de óleo, Sustentabilidade, Trabalho decente.*

1 - Introdução

No mundo a maior produção de óleo vegetal vem da cultura da palma de óleo, também chamada de dendê. Seguida do óleo de soja e de canola. Por sua versatilidade a palma de óleo é também a que possui maior produtividade por hectare cultivado, produzindo em média 4.000 kg/ha de óleo, isto significa 8 vezes mais que a produtividade da soja. No Brasil, existem cerca de 236 mil ha plantados com a palma, porém, o zoneamento agroecológico realizado pela Embrapa identificou área superior a 30 milhões de ha aptos para a produção sustentável no país. (EMBRAPA AGROENERGIA,2019.).

No cenário internacional, as oleaginosas existentes, ocupa o primeiro lugar com produção de óleo acima de 75 milhões de toneladas anuais (MONTEIRO,2019; ABRAPALMA,2019). De acordo com a Abrapalma (Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma), cerca de 88% da produção nacional está concentrada no Estado do Pará, sendo responsável por até 80 mil postos de trabalho no estado. No cenário internacional de produção de óleo de palma, atualmente o Brasil ocupa a décima posição.(ABRAPALMA,2019).

Novas expansões do uso de terra na Amazônia surgem também através da demanda de cultivos da palma de óleo, para atender mercados de óleos vegetais e mais recentemente para o setor de biodiesel. A expansão de culturas oleaginosas para a produção de biocombustível tem provocado, de um lado, esperanças para dirimir alguns impactos ambientais relacionados com o consumo de combustíveis. De outro lado, oportunidades favoráveis surgem com as melhorias tecnológicas na produção de biocombustível, da escolha que se diversifica de matérias-primas e biomassa, de novos processos químicos e a escala de produção das unidades de transformação deste combustível com inclusão social de agricultores familiares da Amazônia".

Paralelo a esta significativa expansão a partir de 2010 na Amazônia brasileira, surgem também os compromissos com as questões socioambientais e sobre o trabalho decente. Destaca-se em 2016 a assinatura da carta de compromisso sobre o trabalho decente na cadeia do óleo de palma, entre a Abrapalma e as oito empresas extratoras de óleo de palma no Estado do Pará. A carta de intenções visa aprimorar condutas e melhorar as relações de trabalho na cadeia da palma. Entre os princípios discutidos e implementados estão, a) oportunidade de emprego; b) trabalho adequado e produtivo; c) segurança no trabalho; d) igualdade de oportunidades; e) ambiente de trabalho seguro; f) diálogo social e representação dos trabalhadores.

O objetivo do estudo foi analisar o caso da cadeia da Palma de Óleo sob a concepção do Big Push da Sustentabilidade e do Trabalho decente como modelo de negócio sustentável para Amazônia. Através deste cenário busca-se alinhar as relações de impacto deste segmento com a agenda 2030, no atendimento ao menos de 6 dos 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, propostos pela ONU em 2015. (ONU,2018).

2 - Material e Métodos

A proposta metodológica parte da análise documental com relatórios técnicos de órgãos governamentais e não governamentais.

Utilizou-se como método o fluxograma de stakholders onde, foram realizadas entrevistas semi estruturadas com 8 empresas produtoras de óleo de palma no estado do Pará, agricultores familiares, além de stakholders participantes da cadeia de valor no Pará presentes em 23 municípios na mesorregião do nordeste do estado. (Fig.1)

Fig. 1 Fluxograma da metodologia



Fonte: elaborado pela autora.

3 - Resultados e Discussão

A carta de compromisso sobre o trabalho decente traz princípios, ações e medidas afirmativas para as empresas extratoras de óleo de palma no Brasil, visando a melhoria das relações trabalhistas e aprimoramento das condutas em relação ao cumprimento das diretrizes do trabalho justo e decente.

Verifica-se que esta iniciativa está alinhada com duas políticas públicas internacionais o Big Push da Sustentabilidade (CEPAL/ONU) e com a agenda 2030, que contempla os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU em especial o ODS8 e ODS12, este último trata sobre padrões de consumo e produção sustentável, visando promover a gestão sustentável e o uso eficiente dos recursos naturais. Verificou-se que existe um compromisso adotado

entre as empresas de óleo de palma no Pará, com adoção de práticas sustentáveis da cultura, em relação ao reaproveitamento e uso de áreas alteradas, sobre o uso de produtos químicos e seus resíduos, adotando padrões internacionais como marcos acordados entre as partes envolvidas, o que significa minimizar seus impactos negativos sobre o meio ambiente e a saúde humana. trabalho produtivo e decente. O ODS 8 tem forte relação com as cadeias produtivas agrícolas, uma vez que essas cadeias geram emprego e renda e, consequentemente, impactos diretos na economia. No ODS 8, destacam-se três metas, as quais têm relação mais direta com a atividade agrícola da cultura da palma na Amazônia, como :

"**Meta 8.2** - Atingir níveis mais elevados de produtividade das economias por meio da diversificação, modernização tecnológica e inovação, inclusive por meio de um foco em setores de alto valor agregado e dos setores intensivos em mão de obra;

Meta 8.3 – Promover políticas orientadas para o desenvolvimento que apoiem as atividades produtivas, geração de emprego decente, empreendedorismo, criatividade e inovação, e incentivar a formalização e o crescimento das micro, pequenas e médias empresas, inclusive por meio do acesso a serviços financeiros;

Meta 8.4 – Melhorar progressivamente, até 2030, a eficiência dos recursos globais no consumo e na produção, e empenhar-se para dissociar o crescimento econômico da degradação ambiental, de acordo com o Plano Decenal de Programas sobre Produção e Consumo Sustentáveis, com os países desenvolvidos assumindo a liderança."

Identificou-se um conjunto de ações desenvolvidas pelo segmento da palma de óleo no Pará, liderado pela Abrapalma em parceria com agricultores associados em 23 municípios do estado, com atividades de capacitação e geração de emprego e renda que promovem a valorização e o protagonismo de agricultures e agricultoras com negócios sustentáveis, além do apoio a certificação da produção com o selo nacional da agricultura familiar-MAPA, além de um robusto programa de ação relacionado ao cumprimento das diretrizes da NR31, referente a segurança do trabalho, valorização da igualdade de gênero, ampliação da inclusão de jovens, mulheres e PCDs na cadeia de valor no Pará.

4 – Conclusões

O estudo de caso do Big Push da Palma de óleo na Amazônia, traz uma importante contribuição de uma agenda positiva entre o trabalho decente e a geração de emprego e renda em uma região do país onde mais de 48,9% de sua população sobrevive com menos de meio salário mínimo mensal.

Verifica-se que a partir da experiência da Carta de compromissos sobre o trabalho decente na cadeia da palma de óleo na Amazônia, claro de articulação e coordenação de políticas na medida em que a política forneceu um aparato coeso de princípios, de ações e medidas para o atingimento de metas robustas sobre o trabalho justo e decente, envolvendo de um lado o setor produtivo através de empresas de óleo de palma e de outro lado, agricultores fornecedores de matéria prima, para um amplo conjunto de instrumentos de políticas públicas que poderão ser acessados a partir da produção sustentável.

Por fim, é importante destacar que a cadeia de palma de óleo, aliada a agricultura familiar na Amazônia, possui uma significativa participação na inovação para o desenvolvimento sustentável, considerando seu papel na sociedade brasileira em se tratando de uma área que agrega a maior produção nacional e o quarto maior produtor deste óleo nas Américas. Enquanto matéria prima de maior potencial para a produção de biodiesel é desejável que a sua expansão na Amazônia brasileira ocorra de forma ordenada e sustentável, com geração de emprego e renda para as comunidades locais e com significativa contribuição para reduzir as emissões, e consequentemente, a redução dos impactos sobre o clima.

5 – Agradecimentos

ABRAPALMA e OIT/ONU

6 - Bibliografia

ABRAPALMA. Carta de Princípios sobre o Trabalho Decente na Cadeia da Palma de Óleo no Pará. Belém-PA.2019.

EMBRAPA AGROENERGIA. Produção de Biodiesel no Brasil. Documento Técnico. Brasilia-DF. 2019. 25p.

EMBRAPA. Trabalho decente e crescimento econômico: contribuições da Embrapa / Loiva Maria Ribeiro de Mello ... [et al.], editores técnicos. – Brasília, DF: Embrapa.2018.

MONTEIRO, K.F.G. Responsabilidade social na cadeia da palma de óleo no Pará. Campinas, SP. 2019.40p.

MAPA, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Câmara Técnica Setorial da Palma de Óleo. ABRAPALMA. Diagnóstico da palma de óleo no Brasil. Mapa, Brasília,2018. 54p.

ONU (Organização das Nações Unidas). Transformando Nosso Mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (A/ RES/70/1), Nova Iorque, Publicação das Nações Unidas. 2018.

Tendências tecnológicas e de exportação de óleo bruto de babaçu

Sérgio Saraiva Nazareno dos Anjos (Embrapa Agroenergia e PECCA/UFPR, sergio.saraiva@embrapa.br), Ana Cristina dos Santos (Embrapa Agroenergia, anacristina.santos@embrapa.br)

Palavras Chave: *Attalea speciosa, óleo bruto, tendências*

1 - Introdução

Babaçu, cujo nome científico é *Attalea speciosa* Mart. ex Spreng., é uma planta da família botânica Arecaceae de ocorrência na América do Sul. No Brasil, tem ocorrência nos biomas dos Cerrados, Amazônia, Mata Atlântica e Caatinga, com concentração de 94% da produção no Estado do Maranhão (GOUVEIA, 2015).

O óleo de babaçu é rico em ácido láurico, sendo resistente à oxidação não enzimática, tem temperatura de fusão baixa e é concorrente direto do óleo de palma e do óleo de coco em mercados como os de cosméticos e de alimentos (MACHADO et al; 2006).

Gouveia (2015) explica que a dimensão do mercado de babaçu depende do uso do seu óleo. Para uso alimentício direto, com ou sem beneficiamento mínimo, sofre queda contínua pela competição e menor custo do óleo de palma, além do uso de gorduras não saturadas na dieta, competindo com amendoim, soja e girassol. No mercado de biodiesel, Gouveia (2015) reforça que o volume de biomassa de babaçu não atende à demanda.

Em seu estudo, Afonso e Ângelo (2009) relatam a queda de produção de babaçu no Brasil entre 1982 e 2005, principalmente entre o final da década de 1980 e início da 1990 (queda de produção de 188 mil toneladas em 1990 para 99 mil toneladas em 1995). Em 1996, a produção aumentou para 127 mil toneladas e se manteve estável desde então em decorrência de contratos internacionais assinados entre cooperativas maranhenses e indústrias de cosméticos do exterior para exportação do óleo bruto.

O óleo dessa palmeira nativa tem sido estudado para aplicação em diferentes áreas tecnológicas, e dados extraídos de bases oficiais confirmam um mercado consumidor inclusive internacional.

Este trabalho objetivou verificar o mercado consumidor do óleo de babaçu e avaliar tendência do valor de exportação do óleo bruto de babaçu brasileiro entre os anos de 2007 e 2016.

2 - Material e Métodos

Os dados de exportação do óleo bruto de babaçu foram extraídos da base UnComtrade (https://comtrade.un.org/data) pelo número de identificação do produto (*HS commodity codes*) associado a cinco países que importaram o produto.

A seleção dos países de maior representatividade no comércio internacional do produto em questão incluídos neste estudo, foi feita a partir da busca pelo número da *commodity* na base de dados "*The Observatory of Economic Complexity*", do *Massachusetts Institute of Technology*, https://atlas.media.mit.edu/en. Para balizar as informações e os anos de comparação, delimitou-se os anos de 2007 a 2016 como escopo temporal do estudo por causa da disponibilidade dos dados.

Assim, o número de identificação usado foi 151321 (*Vegetable oils; palm kernel or babassu oil and their fractions, crude, not chemically modified*) e os países selecionados foram Alemanha, Holanda, Paraguai, Reino Unido e Uruguai.

Para comparar os dados de exportação com o desenvolvimento científico e tecnológico a partir do óleo da nativa, realizou-se um estudo prospectivo na base de dados *Derwent Innovation Index (DII)* no mesmo escopo temporal (2007 a 2016).

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta, em ordem decrescente, os destinos do óleo bruto de babaçu brasileiro no período analisado.

Tabela 1: Cinco principais destinos do óleo bruto de babaçu brasileiro em 2016

Ranking	País	Valor de Exportação (US$)	%
1º	Holanda	1.074.120,09	62,61%
2º	Alemanha	609.594,69	35,53%
3º	Uruguai	172.36,31	1,00%
4º	Paraguai	10.454,19	0,61%
5º	Reino Unido	4.121,00	0,24%
	Total	1,72M	100%

Fonte: Adaptado de MIT, 2019

A partir dos dados acima e das informações presentes na busca na base da UN Comtrade, é perceptível o grande destaque do mercado holandês na importação do óleo bruto de babaçu, com vendas anuais a este país e com tendência de aumento, mesmo com decréscimo em 2014. Os outros países adquiriram óleo bruto de babaçu de forma esporádica, conforme mostra a Figura 1, no qual a Alemanha apresenta discreta tendência de aumento nos valores de compra.



Figura 1: Valores reais deflacionados no período de 2007 a 2016 (fonte: a partir de dados de UN Comtrade, 2019).

É nítido o domínio do mercado holandês na importação do óleo bruto de babaçu brasileiro. Van Den Bos e Lipschits (2015) assinalam que o uso das espécies nativas brasileiras em diversos setores industriais é um fenômeno recente, com poucos players.

O resultado da busca de documentos tecnológicos corrobora essa afirmação. Dentre o período estudado, apenas 343 documentos de patentes foram recuperados. Dentre estes documentos, o óleo extraído do babaçu tem demonstrado aplicação tecnológica, prioritariamente, nas áreas de Ciência de Polímeros, Engenharias, Farmacologia e Energia/Combustível.

Tais dados reforçam Van Den Bos e Lipschits (2015), que assinalam essas áreas como mercados industriais de grande potencial de uso de biomassas nativas do Brasil. Estes autores reforçam também que o uso de biomassas brasileiras é uma grande oportunidade para instituições de ciência e tecnologia holandesas.

Nota-se, no entanto, ausência de documentos de patente depositados por instituições da Holanda. Este mercado é dominado por instituições dos Estados Unidos da América, Brasil, França e China. Tal fato permite depreender possível reserva de mercado dos depositantes norte-americanos, chineses e franceses no uso industrial do óleo bruto de babaçu, além da valoração de produtos da sociobiodiversidade brasileira, de cunho extrativista. A proteção dos ativos tecnológicos por meio de segredo industrial pode ser outra hipótese para a ausência de documentos patentários holandeses.

Neste ponto, destaca-se que, desde a instituição da primeira lei de estímulo ao fornecimento de biocombustível (Lei 9.478/97), em 2014, a legislação sobre esse tema evoluiu, incluindo, dentre vários aspectos, novas redações para estimular o desenvolvimento de projetos voltados à produção de biocombustível e a participação da agricultura familiar na produção (Lei 10.636/2002 e Lei 13.033/2014 respectivamente). Essas iniciativas podem ter contribuído para justificar o volume de documentos de patentes brasileiras na área de Energia/combustível. O Brasil ocupa a terceira colocação em registros de pedidos de patentes.

4 – Conclusões

Diante dos dados apresentados, é possível suscitar que a variação grande da proporção entre valores reais e quantidade exportada para a Holanda esteja ligado ao avanço de atividades de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação neste país. No caso da Alemanha e do Reino Unido, arriscamos dizer que o cenário é semelhante, mas sem resultados promissores. No caso do Paraguai e do Uruguai, o óleo bruto de babaçu, a depender do seu valor de venda, pode ser uma alternativa a outros óleos desses países, como macaúba.

Ainda sobre mercado consumidor, pode-se afirmar que o óleo de babaçu tem sido destinado para desenvolvimento de tecnologias inclusive na área de Energia/Biocombustíveis.

Van Den Bos e Lipschits (2015) assinalam também a importância do uso das biomassas nativas brasileiras como forma de mitigar impactos ambientais e por terem grande apelo social diante da importância da preservação da biodiversidade brasileira, da promoção de balanço de carbono intrínseco ao ecossistema e da geração de renda aos pequenos produtores envolvidos (AFONSO; ÂNGELO, 2009; GOUVEIA, 2015).

No entanto, a ausência de documentos de patente dos países analisados suscita possível desenvolvimento tecnológico e proteção por meio de segredo industrial.

Um ponto relevante para o aproveitamento do babaçu é a domesticação da espécie e o desenvolvimento de cultivares de interesse comercial. Com isso, problemas como produtividade heterogênea e falta de informações e estudos científicos sobre pragas agrícolas e de fitotecnia, se comparada a espécies domesticadas como dendê e coco, podem ser resolvidos (GOUVEIA, 2015) e tornar o babaçu uma biomassa de grande potencial de mercado e uma alternativa importante e ambientalmente e socialmente sustentável.

5 – Agradecimentos

Embrapa, Programa de Educação Continuada em Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná (PECCA/UFPR).

6 - Bibliografia

AFONSO, S. R.; ÂNGELO, H. Mercado dos produtos florestais não-madeireiros do cerrado brasileiro. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 19, n. 3, p. 315-326, jul.-set., 2009. Disponível em https://bit.ly/2ZFEJOO. Acesso em 3 jul. 2019.

ARAÚJO, E. C. E. Estado da arte e potencial do babaçu para a agroenergia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5.; CLÍNICA TECNOLÓGICA EM BIODIESEL, 2., 2008, Lavras. Biodiesel: tecnologia limpa. Anais... Lavras: UFLA, 2008. Disponível em https://bit.ly/2ZBk4f2. Acesso em 3 jul. 2019.

DERWENT INNOVATIONS INDEX. [Base de dados – Internet]. ClarivateAnalytics, 2019. Disponível em https://bit.ly/34d1H3C. Acesso em 30 ago. 2019.

GOUVEIA, V. M. O mercado de amêndoas de babaçu no estado do Maranhão. 2015. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília. Disponível em https://bit.ly/34d5nlJ. Acesso em 25 jun. 2019.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. Revista Ceres, Viçosa, n. 53, v. 308, p. 463-470, 2006. Disponível em https://bit.ly/2ZuW15t. Acesso em 3 jul. 2019.

MIT (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY). The Observatory of Economic Complexity. 2019. Disponível em https://bit.ly/2Zrfmp0. Acesso em 27 jun. 2019.

UN (United Nations). UN Comtrade Database. 2019. Disponível em https://comtrade.un.org/data. Acesso em 25 jun. 2019.

VAN DEN BOS, A.; LIPSCHITS, D. Biomass business opportunities in Brazil for the Dutch. Ecofys, September 22nd, 2015. Disponível em https://bit.ly/30Ie714. Acesso em 4 jul. 2019.

Projeção do óleo de palma na produção de biodiesel no marco regulatório B15 em 2023 e o entrante programa do RenovaBio

Maria Teresa Cardenas Galvis (UNICAMP, *m228261@dacunicamp.br*), Waldyr Luiz Ribeiro Gallo (UNICAMP, *gallo@fem.unicamp.br*)

Palavras Chave: *Biodiesel, Palma de óleo (Dendê), RenovaBio.*

1 - Introdução

Hoje as mudanças climáticas são uma realidade e sua principal causa são as atividades humanas. O principal gás responsável pelo efeito estufa é o dióxido de carbono (CO_2), produzido pela queima de combustíveis fósseis para a geração de eletricidade e transporte (GREENPEACE, 2007). No entanto, com a aprovação do Acordo de Paris, na COP 21 em 2015, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) em 37% abaixo dos níveis de 2005, em 2025 e aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030, expandido o consumo de biocombustíveis e aumentando a parcela de biodiesel na mistura de diesel (BRASIL, 2015).

Em decorrência, para cumprir com as metas nacionais anuais de descarbonização para o setor de combustíveis, Brasil criou o RenovaBio, política nacional lançada pelo Ministério de Minas e Energia (MME), através da Lei nº13.576, de dezembro de 2017, que incentiva o aumento da produção de biocombustíveis na matriz energética de transportes do pais, ao mesmo tempo, que promove a mitigação de uma quantidade especifica de GEE em relação ao seu substituto fóssil (em termos de toneladas de CO_2 equivalente), por meio da certificação do processo produtivo dos biocombustíveis e a emissão de Créditos de Descarbonização (CBIO) (MME, 2017).

Neste artigo pretende-se calcular a ampliação da participação do óleo de palma na produção de biodiesel e a expansão da área cultivada de palma (dendê), matéria-prima que se destaca por seu elevado rendimento de óleo por hectare e sua grande capacidade de fixação de carbono. Considerando atender a demanda referente à consolidação do regime mandatório de mistura de biodiesel no diesel de B11 que entrará em vigor neste ano e evoluiria um ponto percentual ao ano até chegar ao B15 em março de 2023 no Brasil.

2 – O Biodiesel no Brasil

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais que reagem com um álcool metílico ou etílico em um processo químico denominado transesterificação.

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira ocorreu efetivamente com a Lei 11.097/2005. Esta lei previu uma mistura obrigatória, denominada B2, de 2% de adição de biodiesel ao combustível diesel vendido no país, a partir de 1° de janeiro de 2008, sob a supervisão do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Com o amadurecimento do mercado, esse percentual foi sucessivamente ampliado (ANP,2019a). Recentemente, aprovou-se um novo marco de mistura no Brasil, pelo qual a adição obrigatória no território nacional será de B11, e entrará em vigor a partir de 1° de setembro de 2019. A partir daí a adição evoluiria um ponto percentual ao ano até chegar a B15 em março de 2023. (ANP, 2019b).

Com este aumento, espera-se saltar de 5,33 milhões de metros cúbicos de biodiesel produzidos em 2018 de acordo à ANP (2019c), para mais de 10 milhões de metros cúbicos em 2023, segundo as projeções da demanda de biodiesel obtidas pela EPE (2018).

3 – Biomassa Oleaginosa para o Biodiesel: Óleo de Palma como matéria-prima

Segundo RAMOS et al. (2017), o Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. As principais oleaginosas no território nacional com predisposição para a produção são a soja, o girassol, o milho, o pinhão manso, a canola, o babaçu, o buriti, o algodão, o óleo de palma (dendê), a macaúba e o amendoim. De acordo com ANP (2019d) a soja é responsável por 73,13% da produção do biodiesel, enquanto outras matérias-primas apresentaram uma participação inferior a 5%.

A palma de óleo ou dendê (*Elaeis guineensis Jacq.*) espécie adaptada a regiões tropicais úmidas, merece destaque na agricultura bioenergética por apresentar a maior produtividade de óleo entre as oleaginosas (2000 a 8000 quilogramas de óleo/ha/ano). É uma cultura perene que, quando plenamente estabelecida, protege o solo contra erosão. Possui, ainda, grande capacidade de fixação de carbono; alta eficiência na conversão energética, com balanço energético altamente positivo (EMBRAPA,2010). Atualmente essa matéria-prima, pode fortalecer um dos pilares do programa RenovaBio se tudo dá certo, o que pode propiciar a queda no preço final do biocombustível, reduzir as emissões de CO_2 e favorecer a sua competitividade.

Visando identificar os impactos no abastecimento nacional a partir do percentual mandatório de biodiesel (B15) em 2023, foi realizada a projeção da produção deste biocombustível e a expansão de área necessária usando como matéria-prima o óleo de palma, com base nas projeções da demanda de biodiesel apoiadas na previsão do consumo regional de óleo diesel (EPE,2018), da evolução da porcentagem da utilização do óleo de palma no biodiesel de 2016 até 2018 (ANP, 2019b), nas informações técnicas sobre a cultura da palma do MAPA (2018) e; considerando a estimativa da participação em 15% da produção de biodiesel originada de óleos de outras fontes (exceto soja e sebo) oriundos 50% de palma de óleo e 50% de outras matérias-primas em 2028 da EMBRAPA (2018). Também foi levado em consideração que a área de palma cultivada no Brasil foi de cerca de 236 mil hectares em 2016, com protagonismo do norte do país pelos Estados de Pará (88%), Bahia (11%) e de Roraima (1%), com uma margem destinada à alimentação

em torno de 97%. Porém, ganha cada vez mais utilizações industriais (produtos químicos industriais, cosméticos e farmacêuticos e para produzir o biodiesel) MAPA (2018).

A projeção da produção de biodiesel de óleo de palma é apresentada na Figura 1 e usando a produtividade média de óleo 4000 kg/há, foi calculada a expansão de área necessária (Figura 2).

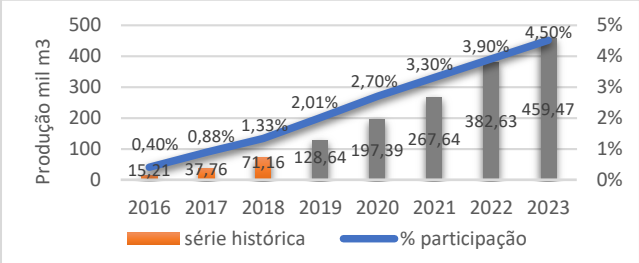


Figura 1. Projeção da produção de biodiesel usando óleo de palma 2023. Fonte: com base em ANP (2019c), EMBRAPA (2018).

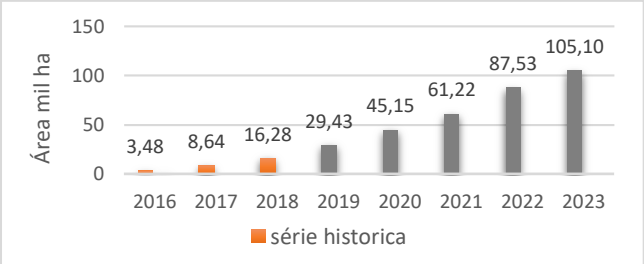


Figura 2. Projeção da área plantada de palma de óleo para atingir produção de biodiesel no Brasil em 2023. Fonte: com base em ANP (2019c), EMBRAPA (2018), MAPA (2018).

Assim, conforme aos resultados das projeções consideradas, espera-se um aumento da participação do óleo de palma de 4,5% o que representa 459,47 milhões de litros na produção de biodiesel ao fim do período estimado, e uma expansão da área cultivada de palma de óleo para 105,103 mil hectares: área substancialmente menor do que a identificada no Zoneamento Agroecológico da Palma de Óleo (ZAE) para as áreas desmatadas da Amazônia Legal aptas para a expansão do plantio de 7 milhões de hectares para fins alimentares e energéticos. (MAPA,2018).

5 – Conclusões

A aprovação recente do novo marco regulatório B11 de biodiesel no diesel que acabou de entrar em vigor neste ano e evoluiria um ponto percentual ao ano até chegar ao B15 em março de 2023, constitui um fato importante para o setor produtivo que trabalha para atender a demanda que se avizinha, particularmente é uma oportunidade para incluir o óleo de palma que armazena maior quantidade de óleo sendo interessante para a indústria do biodiesel, já que o seu emprego pode reduzir o custo de produção e o RenovaBio constitui mais um azo para aumentar a inclusão desta matéria-prima na cadeia produtiva, pois tem uma grande capacidade de fixação de carbono cultivada de forma sustentável e seguindo o ZAE da palma, neste caso, requisito primordial da biomassa elegível para o programa. Assim o óleo de palma se perfila como umas das prioridades para as usinas produtoras de biodiesel que participaram na certificação e obtenção de Cbios no mercado brasileiro.

5 – Agradecimentos

UNICAMP e CNPq.

7 - Referências

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). *Biodiesel*. **2019a**. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel >. Acesso em: 12 Mai. 2019.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). *Óleo diesel passa a conter mínimo de 11% de biodiesel a partir de 1º de setembro*. **2019b**. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/noticias/5298-oleo-diesel-passa-a-conter-minimo-de-11-de-biodiesel-a-partir-de-1-de-setembro>. Acesso em: 15 Ago. 2019.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). *Dados estadísticos*. **2019c**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 23 Abr. 2019.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). *Informações de mercado*. **2019d**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 23 Abr.2019.

BRASIL. *Pretendida Contribuição Nacionalmente Determinada* **2015**. Disponível em: <http://www.itamaraty.gov.br/images/ed_desenvsust/BRASIL-iNDC-portugues.pdf. Acesso em: 25 Mar. 2019.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). *Zoneamento Agroecológico,*. **2010**. Disponível em: < http://www.abrapalma.org/pt/wp-content/uploads/2015/01/ABRAPALMA-Tudo-Sobre-Palma.pdf>. Acesso em: 19 Mai. 2019.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). *Inovação na Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel*. **2018**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/oleaginosas-e-biodiesel/2018/33a-ro/inovacao-em-biodiesel-laviola.pdf>. Acesso em: 12 Abr. 2019.

EPE **(**Empresa de Pesquisa Energética). *Plano Decenal de Expansão de Energia 2027*. **2018**. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/PDE%202027_aprovado_OFICIAL.pdf>. Acesso em: 12 Mai. 2019

GREENPEACE. *Revolução Energética - Perspectivas para uma energia global sustentável*. 2007, p. 16-23.

MAPA **(**Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). *Diagnóstico da produção sustentável da palma de óleo*. **2018**. Disponível em:< https://aprobio.com.br/novosite/wp-content/uploads /2018/08/Diagn%C3%B3stico-Prod-Sust-da-Palma-de-%C3%93leo_MAPA_2018.pdf>. Acesso em: 17 Mai. 2019.

MME (Ministério de Minas e Energia). *RenovaBio Perguntas e Respostas*. **2017**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/0/P%26R+-+RenovaBio.pdf/a29044a3-6315-4845-80d8-832852efbb7f>. Acesso em: 25 Mar. 2019.

RAMOS, Luiz P. et al. Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties. Revista Virtual de Química**,** [s.l.], v. 9, n. 1, p.317-369, **2017**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170020

Contribuição dos combustíveis sustentáveis de aviação no alinhamento de políticas públicas

Carmen Moreira (Secretaria de Relações Internacionais do Ministério do Meio Ambiente carmen.moreira@mma.gov.br), Jackeline Gonçalves de Oliveira (Secretaria Nacional de Aviação Civil do Ministério da Infraestrutura jackeline.oliveira@infraestrutura.gov.br)

Palavras Chave: *Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs), mudança do clima, gases de efeito estufa (GEE), desenvolvimento sustentável, biocombustíveis, política pública, aviação civil*

1 - Introdução

Atualmente presencia-se a crescente preocupação de diversos países em potencializar valores à expansão de mercados, entre eles, a integração de medidas alinhadas ao desenvolvimento socioeconômico sustentável. (Kon, 2013)

Os impactos do setor da aviação internacional, incidentes na agenda de mudança do clima, tem recebido especial atenção tanto na percepção cada vez maior pelo setor em não conseguir pagar seus custos externos, quanto na compreensão pelos tomadores de decisão e usuários do relevante papel desta temática na sociedade atual. Neste momento, identifica-se a necessidade de incentivo em ações que tragam respostas tempestivas e urgentes para atender essas questões. Isso pode ser percebido pela crescente demanda potencial projetada para viagens aéreas até 2050, como uma realidade que pode abalar os esforços de outros setores das economias para reduzir suas emissões de gases de efeito estufa (GEE). (Gössling & Upham 2009).

A demanda pelo setor de transporte aéreo cresceu em 2017, gerando um aumento de receita de passageiros por quilômetros (RPK) de 8,1%. Este foi o crescimento anual mais rápido verificado desde 2005, estando bem acima da média de 5,5% apresentada ao longo dos anos seguintes (IATA, 2018). Assim, o crescimento do setor tende a gerar um aumento no consumo de combustível fóssil, o que aparentemente incidirá no incremento considerável nas emissões de GEE.

Consequentemente, durante os últimos anos, observa-se o envolvimento tanto dos formuladores de políticas, quanto do setor de aviação e da indústria de transporte aéreo no planejamento de seu desenvolvimento, pautando-se, entre outros fatores, na responsabilidade de mitigar os impactos da aviação civil internacional sobre o clima. Quanto à atuação dos formuladores de políticas públicas, há que se avaliar algumas medidas regulatórias (padronizações), e/ou normativos de mercado (impostos, penalidade por emissões, subvenções) e/ou incentivos para iniciativas voluntárias (compensação de carbono compromissos para atingir a neutralidade de carbono, bem como reduções de emissões voluntárias e certificadas) (Gössling & Upham, 2009).

Do ponto de vista econômico, observa-se que o setor de aviação civil em vários países tem envidado esforços para reduzir suas emissões globais de GEE, sendo o organismo internacional responsável pelo alinhamento destes esforços a Organização da Aviação Civil Internacional (OACI). De acordo com a OACI (2013), as metas globais para a eficiência energética do setor são de diminuir as emissões de GEE em 2% ao ano até 2020 e de induzir o crescimento neutro em carbono a partir de 2020. Para atingir essas metas, a OACI desenvolveu uma Cesta de Medidas para lidar com a contribuição da aviação civil internacional para a mudança do clima composta por: melhorias operacionais, melhorias tecnológicas, investimentos em infraestrutura, medidas de mercado e combustíveis sustentáveis de aviação (Ministério da Infraestrutura, 2019).

Durante a 38ª Assembleia da OACI, os países-membro reconheceram que "a única ação com potencial para estabilizar as emissões do setor a partir de 2020 seria o uso de combustíveis sustentáveis de aviação (*Sustainable Aviation Fuels* – SAFs)" (OACI, 2013). São denominados SAFs os biocombustíveis (bioquerosene de aviação produzido diretamente a partir do refino de biomassa) e os combustíveis produzidos sinteticamente. Para serem classificados como SAFs, esses biocombustíveis devem ocasionar emissões de GEE mais baixas quando comparadas às dos combustíveis de origem não-renovável e devem possuir mesma qualidade ou qualidade superior aos não-renováveis.

Todo esse cenário tem sido amplamente trabalhado no Brasil, no intuito de adotar medidas nacionalmente viáveis aos setores produtivos do país, visando estimular de maneira mais competitiva o desenvolvimento do mercado de SAFs no país (MME, 2017).

Soma-se a esse desafio, o contexto assumido pelo Brasil no Acordo de Paris, com compromisso apresentado na Contribuição Definida Nacionalmente (NDC) de reduzir as emissões em 37% até 2025, com indicativo de 43% para 2030, tendo por base o ano de 2005. Entre as ações para o alcance destas metas, está o aumento da participação de bioenergia sustentável na matriz energética em 18% até 2030, pela expansão do consumo de biocombustíveis (MMA, 2016).

Assim, o objetivo deste trabalho foi analisar as políticas públicas existentes para o setor, com abordagem qualitativa dos resultados e impactos esperados para a sociedade, com recorte no potencial do mercado interno de SAFs.

2 - Material e Métodos

No escopo deste trabalho, utilizou-se métodos de pesquisa bibliográfica e documental, tecendo análises qualitativas. Por meio da pesquisa bibliográfica direcionada, buscou-se compreender o setores chave que refletem diretamente no mercado dos SAFs, em especial, a aviação civil (em toda sua amplitude) e o setor de biocombustíveis.

Procurou-se diagnosticar a tomada de decisão empresarial, as políticas públicas existentes e os *gaps* a superar, além do consumo consciente e preservação de

recursos naturais. Essa análise abordou o setor de aviação civil, considerando diagnósticos verificáveis no setor de infraestrutura do país, convergindo reflexões que auxiliem o país a desenvolver ações estruturantes para uma economia brasileira de baixo carbono.

3 - Resultados e Discussão

A criação da indústria de etanol brasileira é um bom exemplo de estrutura de política pública alinhada e sistêmica e que ocorreu por meio de ações governamentais consistentes ao longo de várias décadas, incluindo a pesquisa e o desenvolvimento em agricultura, a garantia dos preços de compra de etanol, a viabilização de infraestruturas de distribuição de combustível e a manufatura de veículos flex (Grubler et al, 2012).

Ao aplicar esse exemplo de sucesso para o setor de combustíveis sustentáveis de aviação, a AIE (2019) afirma que os vetores que estimulam a demanda por biocombustíveis no Brasil permanecem fortes e antecipa que a política RenovaBio facilitará o investimento para aumentar a capacidade de produção de biocombustíveis. A AIE (2019) também enfatiza o interesse político em avançar no desenvolvimento dos biocombustíveis, que permanece elevado e cita a Plataforma do Biofuturo, uma colaboração iniciada pelo Brasil que já possui 20 países-membros.

Diagnosticou-se o potencial do RenovaBio como importante programa de governo para o atendimento das demandas que surgirão na expansão do mercado de combustíveis renováveis, estímulando investimento em pesquisa e desenvolvimento pelo setor, primordial para a melhoria dos processos produtivos, redução de custos e uso de ferramentas e tecnologias inovadoras.

Questões que assinalaram a tomada de decisão empresarial a impulsionar lucros ou estimular o crescimento da renda, refletiram-se na escolha de alocar parte do lucro obtido em favor de benefícios sociais e adotar práticas voltadas ao uso consciente de matéria prima renovável nos processos produtivos.

4 – Conclusões

É válido supor que o incremento na escala de produção e consumo de SAFs no Brasil, contribuir-se-á para o alcance das metas pactuadas em acordos e convenções internacionais.

A redução indireta de emissões dos poluentes atmosféricos pelo setor de transportes, incide na melhoria da qualidade do ar, o que beneficia a população que sofre com os efeitos como irritação nas vias respiratórias, crises asmáticas e alguns tipos de câncer, entre outros (MMA, 2019).

Para viabilizar o desenvolvimento global do setor de combustíveis sustentáveis de aviação, a AIE (2019) prevê um aperfeiçoamento da política do clima, com a ampla aplicação de medidas para estimular o setor, como quotas de biocombustíveis avançados e medidas financeiras de redução de riscos de modo a assegurar que uma elevada porcentagem de projetos de biocombustíveis avançados entre em produção.

No Brasil, verifica-se necessidade de superar as lacunas locais para expandir a produção e comercialização em larga escala. Compilando-se as possíveis variáveis exógenas que possam afetar diretamente na operacionalização dos modelos de negócio. Entre elas: momentos de crise internacional que afetem o mercado nacional; falta de linhas de crédito atrativas para investimentos no setor; aumento nos custos operacionais indiretos (por exemplo, taxas aeroportuárias e penalidades); custos de conformidade regulatória (por exemplo, melhorias de segurança e de navegação ou diretivas de re-padronização); custos de recapitalização (por exemplo, renovação ou modernização de frota), entre outros.

Reconhecendo a finitude dos recursos naturais disponíveis no planeta, observou-se que as atuais políticas públicas vigentes no Brasil direcionam seu desenvolvimento aos biocombustíveis, verificando-se necessidade de aprimoramento em medidas que impulsionem o mercado interno de SAFs.

5 – Agradecimentos

Secretaria Nacional de Aviação Civil do Ministério da Infraestrutura e Secretaria de Relações Internacionais do Ministério do Meio Ambiente.

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. *Acta Scientiarum Agronomy* **2013**, 35, 271-276.

CRUZ, C. D.; Ferreira, F. M.; Pessoni, L. A. Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética. Suprema: Visconde do Rio Branco (2011).

DIAS, L. A. S.; LEME, L. P.; LAVIOLA, B. G.; PALLINI FILHO, A.; PEREIRA, O. L.; CARVALHO, M.; MANFIO, C.E.; SANTOS, A. S.; SOUSA, L.C.A.; OLIVEIRA, T.S.; DIAS, D.C.F.S. *Cultivo de pinhão manso (Jatropha curcas)*. Viçosa: UFV, **2007**. 40p.

IATA, Annual review 2018. Disponível em: https://www.iata.org/publications/Documents/iata-annual-review-2018.pdf. Acesso: 02 de setembro de 2019.

KON, ANITA. Responsabilidade Social das Empresas como Instrumento para o desenvolvimento: A função da política pública. *IPEA*. Disponível em: http://www.ipea.gov.br/ppp/index.php/PPP/article/view/234 Acesso: 29 de Agosto de 2019.

LAVIOLA, B. G.; SILVA, S. D. A.; JUHÁSZ, A. C. P.; ROCHA, R. B.; OLIVEIRA, R. J. B.; ALBRECHT, J. C.; ALVES, A. A.; ROSADO, T. B. Desempenho agronômico e ganho genético pela seleção de pinhão-manso em três regiões do Brasil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2014**, 49, 356-363.

MMA. Qualidade do ar e poluentes atmosféricos. Disponível em: https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosfericos.html. Acesso: 02/09/2019.

MME. Consulta Pública RENOVABIO. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/10584/7948694. Acesso: 02/09/2019

ROSADO, T. B.; LAVIOLA, B. G.; FARIA, D. A.; PAPPAS, M. R.; BHERING, L. L.; QUIRINO, B.; GRATTAPAGLIA, D. Molecular Markers Reveal Limited Genetic Diversity in a Large Germplasm Collection of the Biofuel Crop Jatropha curcas L. in Brazil. *Crop Science* **2010**, 50, 2372-2382.

Potencial de Obtenção de Óleo de Macaúba em Áreas de Reserva Legal Recuperadas Com Palmeiras Macaúba (*Acrocomia aculeata*) no Vale do Jequitinhonha

George Henrique Merino Rodolfo (Programa de Pós Graduação em Biocombustíveis/UFVJM/UFU, *grodolfo@gmail.com*), Juan Pedro Bretas Roa (UFVJM, *juan.roa@ict.ufvjm.edu.br*), Luciana Biazon Rodolfo (UFVJM, *lbiazon@gmail.com*), Marcelino Serretti Leonel (UFVJM, *mserretti@gmail.com*)

Palavras Chave: *Acrocomia aculeata*, Reserva Legal, Desenvolvimento Regional, Vale do Jequitinhonha.

1 - Introdução

O Código Florestal Brasileiro estabelece que, com exceção dos imóveis localizados na Amazônia Legal, todas as propriedades rurais maiores que 4 Módulos Fiscais que em 22 de julho de 2008 tinham menos de 20% de área de Reserva Legal devem recompor a área por meio de regeneração natural, plantio de espécies nativas, ou ainda de espécies nativas intercaladas com espécies exóticas desde que atendidas as condições impostas pela lei.

A exploração de Produtos Florestais Não Madeireiros é permitida em áreas de Reserva Legal, desde que atendidas as condições de manejo sustentável nos termos da legislação.

A Macaúba *(Acrocomia sp)* é considerada a palmeira brasileira de maior dispersão com ocorrência em maciços naturais em quase todo território sendo que as maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul sendo amplamente espalhada pelas áreas de Cerrado (LORENZI, 2006). Encontra-se em fase de domesticação e os primeiros plantios comerciais estão em fase de implantação.

Faz parte da família *Arecaceae*, sendo que a composição do gênero *Acrocomia* varia conforme o autor sendo mais comum ocorrer no Brasil a *A. aculeata*, *A. intumescens* e a *A. totai* (LORENZI, 2006).

Produz 25t.ha^{-1} de frutos podendo alcançar 6,2t.ha^{-1} de óleo (FERNANDEZ-COPPEL, 2018) com indicação para a cadeia produtiva de biocombustíveis e/ou indústria cosmética e farmacêutica. A produção dos óleos ocasiona ainda a obtenção de torta de polpa e castanhas que podem ser utilizadas para produção de energia, ou para compor ração animal. É fonte ainda de biomassa de endocarpo com alto teor de lignina para produção de carvão (COLOMBO, 2017).

O Vale do Jequitinhonha é situado em região do nordeste mineiro constituída e subdividida nos territórios do Alto e do Médio/Baixo Jequitinhonha que são constituídos por 59 municípios e possuem uma população de aproximadamente 770 mil pessoas.

A população regional equivale a 3,9% da população mineira mas corresponde a apenas 1,3% do PIB estadual (IBGE, 2011). O PIB per capita é de R$9.001,00 no Alto Jequitinhonha e de R$ 6.959,00 no Médio/Baixo Jequitinhonha (IBGE, 2011). A vulnerabilidade da região fica evidente ao se perceber que 33,71% são pobre e 14,98% são extremamente pobres (IBGE, 2011).

Da área total de 6,585 milhões de hectares (FJP, 2017), o senso agrícola de 2006 apontava que 2,678 milhões de hectares (FJP, 2017) estavam destinados a 52.337 estabelecimentos rurais distribuídos nos três territórios sendo que 26,43% desta área está no Alto Jequitinhonha e 73,56% está no Médio/Baixo Jequitinhonha.

O objetivo desse trabalho foi o de quantificar o potencial da produção de óleo vegetal de macaúba em sistemas agroflorestais sustentáveis em áreas de Reserva Legal. Utilizou-se como referência o Vale do Jequitinhonha por ser região não pertencente a área da Amazônia Legal, com condições edafoclimáticas adversas e com baixos níveis de renda bruta e *per capita*, e baixa participação no PIB estadual.

2 - Material e Métodos

A metodologia é baseada em pesquisa exploratória com finalidade de conhecer a quantidade de área disponível em estabelecimentos agrícolas com potencial para composição de reserva legal em sistemas sustentáveis. A pesquisa é ainda bibliográfica e documental com base na legislação federal e estadual, do Senso Agropecuário IBGE/2017, com parâmetros de produção obtidos a partir de publicações científicas.

3 - Resultados e Discussão

A Lei Federal 12.651/2012, que dispõe sobre a proteção de vegetação nativa, estabelece no Art. 3o, Inciso III, que Reserva Legal é "área localizada no interior de uma propriedade ou posse rural (...) com a função de assegurar o uso econômico de modo sustentável dos recursos naturais do imóvel rural, auxiliar a conservação e a reabilitação dos processos ecológicos e promover a conservação da biodiversidade, bem como o abrigo e a proteção de fauna silvestre e da flora nativa" (BRASIL, 2012).

A referida lei estabelece no Art 12º que, com exceção de áreas de abrangência da Amazônia Legal, a Reserva Legal deve ocupar o limite mínimo de 20% da área da propriedade.

Desta forma, tem-se que uma área mínima equivalente a 535.640 ha com potencial para exploração sustentável de Macaúba (*Acrocomia aculeata*), espécie nativa de regiões de cerrado e que ocorre em maciços naturais na região, desde que esta área não esteja sobreposta à de Área de Preservação Permanente, que tem exploração restrita.

Ainda neste sentido e com o viés de exploração sustentável é possível empregar o plantio sugerido por Motoike (2013) de distribuição de covas em triângulos equiláteros de 5 metros de lado alcançando 400 palmeiras por ha, atingindo o rendimento de 25t.ha^{-1} de cocos anualmente (PIMENTEL, 2009, FERNANDEZ-COPPEL,

2018) e permitindo a passagem da luz solar sem prejuízo para as demais espécies vegetais.

Considerando a produção a partir da área potencialmente destinada ao atendimento da Lei Federal 12.651/2012 e levando em consideração os resultados obtidos por Del Río (2016) que obteve o equivalente a 19,62% da massa do coco em óleo de polpa utilizando apenas processo de extração por prensagem hidráulica, a produção de óleo de polpa de Macaúba no Vale do Jequitinhonha pode chegar a 2,78 bilhões de litros o que após conversão pode corresponder ao hipotético volume de 50% da produção brasileira de B100 em 2018 (ANP, 2018) levando em consideração o rendimento padrão da reação descrito por Cruz (2017).

Soma-se a esses indicadores a produção de 412 milhões de litros de óleo de amêndoa de grande interesse para indústria cosmética e farmacêutica (COLOMBO, 2017; PLATH, 2016), 2,7 milhões de toneladas de biomassa de endocarpo com alto teor de Lignina e alto valor calórico para produção de carvão (COLOMBO, 2017; PLATH, 2016), além de 3,8 milhões de toneladas de torta de polpa e de amêndoa com altos teores de fibras, lipídios e proteínas já testados com sucesso como complemento na alimentação animal para ruminantes e não ruminantes (COLOMBO, 2017).

4 – Conclusões

Conclui-se que a recomposição de reservas legais com sistemas de plantio e exploração sustentável de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) constitui uma evidente oportunidade de desenvolvimento regional sustentável a medida que aproveita o elevado interesse de mercado por fontes renováveis de óleo vegetal para fins energéticos.
o passo em que beneficia proprietário da terra com benefícios meio ambiente.

5 – Agradecimentos

PPGBiocomb, UFVJM, CITEC/UFVJM

6 - Bibliografia

BRASIL, 2012. Código Florestal Brasileiro. Disponível em: http://www.jusbrasil.com.
br/legislacao/1032082/lei-12651-12. Acesso em 02/09/2019.
CASTRO, C. A. DE O. et al. High-performance prediction of macauba fruit biomass for agricultural and industrial purposes using Artificial Neural Networks. Industrial Crops and Products, v. 108, n. March, p. 806–813, 2017.
CENSO DEMOGRÁFICO 2010. Características da população e dos domicílios: resultados do universo. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.
COLOMBO, C. A. et al. Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. Ocl, v. 25, n. 1, 2017.
CRUZ, R. P.; FERREIRA, F. B. Simulação e análise econômica da produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba. v. 03, p. 533–560, 2017.
DEL RÍO, J. C. et al. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (Acrocomia aculeata) fruit. Industrial Crops and Products, v. 84, p. 294–304, 2016.
FERNÁNDEZ-COPPEL, I. A. et al. Life cycle analysis of macauba palm cultivation: A promising crop for biofuel production. Industrial Crops and Products, v. 125, n. June, p. 556–566, 2018.
FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO. Plano de desenvolvimento para o Vale do Jequitinhonha /
Fundação João Pinheiro. Belo Horizonte, 2017.
LORENZI, G. M. A. C. . Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart. - Arecaceae: bases para o extrativismo sustentável, Tese (Doutorado em Agronomia), Curitiba: UFPR, 2006.
MOTOIKE, S.Y. et al.; A cultura da macaúba: implantação e manejo de cultivos racionais.
PDVJ – PLANO DE DESENVOLVIMENTO DO VALE DO JEQUITINHONHA. Belo Horizonte: FJP, 2017.
PIMENTEL, L. D. et al. Estimativa de custo de produção e viabilidade econômica do cultivo da palmeira macaúba (Acrocomia aculeata) para a produção de óleo vegetal.
Proceedings of 6o Brazilian Congress of oil plants, fats and biodiesel, Montes Claros, p. 30–35, 2009.
PLATH, M. et al. A novel bioenergy feedstock in Latin America? Cultivation potential of Acrocomia aculeata under current and future climate conditions. Biomass and Bioenergy, v. 91, p. 186–195, 2016. Viçosa. Editora UFV. 61p. 2013.

LCA of macauba production system: a potential perennial energy crop

Alexandre Nunes Cardoso (Embrapa Agroenergia, alexandre.cardoso@embrapa.br), Thiago Oliveira Rodrigues (IBICT, thiagorodrigues@ibict.br), Pedro Marques (ADAI-LAETA, Mechanical Engineering Department, University of Coimbra, pedro.marques@dem.uc.pt), Fausto Freire, (ADAI-LAETA, Mechanical Engineering Department, University of Coimbra, fausto.freire@dem.uc.pt), Érica Castanheira (ADAI-LAETA, Mechanical Engineering Department, University of Coimbra, erica@dem.uc.pt)

Key words: Biomass, bioenergy, palm.

1 - Introduction

Macauba (*Acrocomia Aculeata*) is regarded as a promissing alternative biomass for the production of oil for biofuels and other products.

Although environmental potential impacts have been reported from the agricultural phase of bioenergy crop products, applying LCA to perennial crops such as macauba palm, requires that productive and unproductive stages along the lifecycle of the crop be taken into account (Bessou et al., 2013; Alaphilippe et al., 2014).

A recent study on macauba palm cultivation LCA (Fernández-Coppel et al., 2018), assessed environmental impacts for macauba palm product system through three methods being one an endpoint method. This study intends to apply midpoint impact categories for the life cycle impact assessment for a distinct LCInventory, aiminger to contribute to the improvement of macauba crop system.

2 - Material and Methods

2.1 Characterization of the system

The reference region for the study is the central-west region of Brazil, one of the regions where macauba palm naturally occurs, and where commercial crops began to be established. Experimental data for the non-productive phase, and prospective data for the latter years of the productive phase will be used, considering that macauba crop in the country is recent, and there are few established commercial plantations.

A single crop is considered for the sudy with the following characteristics: seedlings of macauba with 1-year cycle were planted in a 5m by 5m spacing, totalizing 400 plants/ha. The area was irrigated along the first year to ensure a good plant establishment on the field. Fertilizer application considered a one 1 ha, following the recommendation of Motoike et al., 2013.

2.2 Perennial crop cycle modeling

As suggested by Bessou et al. (2013) three possible approaches regarding LCA can be applied to modeling perennial crop cycle: spatial, modular and chronological assessment. In the modular assessment, each phase of the crop cycle is modeled independently, and according to the author this approach would fulfill the minimum requirements to account for the perennial cropping cycle.

For this study, three phases are considered: nursery, a one-year period for seedlings production, encompassing a pre-nursery period; no productive or maintenance phase, which includes planting and crop maintenance activities, for the following 5 years, and a production phase, which is assumed to be a 20 years period until the replanting. Altogether, it is totalizing 26 years cycle.

For the purpose of the inventory, the inputs along the pre-nursery and nursery are within the nursery phase for a twelve months period. Plastic bags used for seedlings development are not recycled. Water consumption for the irrigation of the seedlings is considered. The impacts of infrastructure for the nursery activities are not considered.

The maintenance phase consists of the period of plant's development on the field, from the planting of the seedlings until the beginning of production. Soil preparation and planting of the seedlings activities are included, as well as required inputs on the field, such as fertilizers, pesticides and others until the beginning of production are considered as well. In addition, it is considered that the establishment of the plants during the dry season of the first year needs a supplementary irrigation, which is accounted for. It is assumed that the plants will produce for a period of 20 years, which consists of the production phase. Data available from field experiments run up to the 10th year is considered, with a projection of the production along the following years, taking into account the recommended increments of fertilizers along the productive cycle.

The reference for the inventory is 1 ha of macauba in the Center-West region of Brazil, considering a promising scenario based on an estimation of 53 tons of fruits per ha, based on natural populations (Conceição et al., 2015), for a density of 400 plants per ha.

2.3 LCA Goal an Scope

Following the ISO 14040 standard, the LCA goal is to assess potential environmental impacts of 1 ton of macauba fruit production from continuous agricultural land use, a typical pattern in perennial crops.

The product system is defined as a cradle-to-farm gate (Figure 1), including the land preparation and all upstream processes, transport, applied inputs to the field and field operations up to fruit collection.

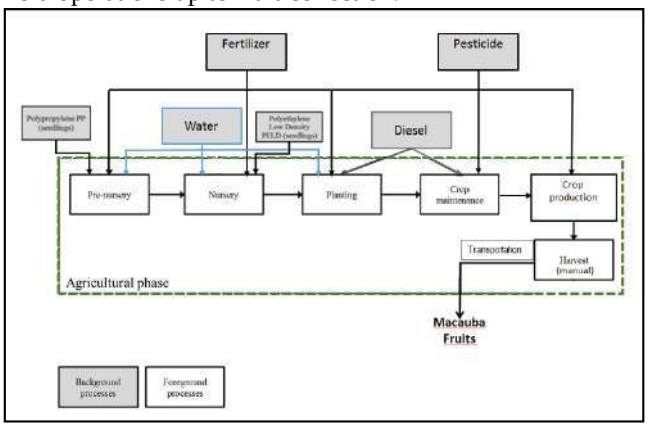


Figure 1. Product system for macauba fruits production.

The previous use of the land was pasture and direct or indirect land use change was not taken into account. The end of life of plantation, which would include the replantation activities, is not included.

The geographical coverage of the system is partial, where the main processes were modeled on a regional basis, and the auxiliary processes come from the database (Ecoinvent DB).

Technological coverage is partial, and the main processes represent recommended technologies to the crop system.

All relevant data are collected and complemented by secondary data from Ecoinvent DB. The output data, especially emissions, is calculated considering the inputs, by applying to the subject equations and models available in technical and scientific references.

The Recipe Midpoint **v.1.07** method was applied to assess potential environmental impacts for the following impact categories: climate change, fossil depletion, terrestrial acidification, freshwater eutrophication, marine eutrophication, terrestrial ecotoxicity, freshwater ecotoxicity, marine ecotoxicity and water depletion.

3 - Results and Discussion

As expected, a greater proportion of the potential environmental impacts per ton of macauba were generated during the production phase (Figure 2), which represents a longer period than maintenance phase.

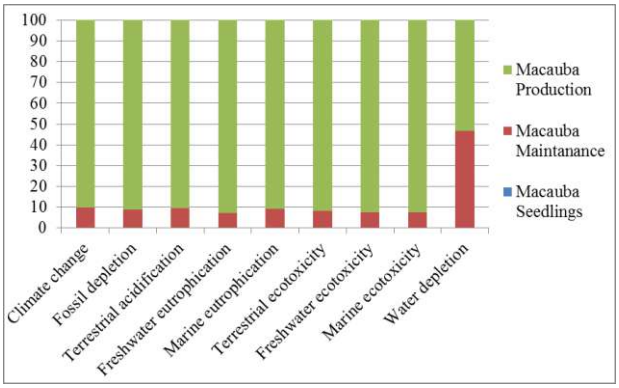


Figure 2. Life cycle impact analysis for 1 ton of macauba fruits for each phase of cultivation.

Increasing demand for fertilizers along this period, based on current recommendation, also results on high impacts. This result is observed for all impact categories, with exception of water depletion category, for which almost half of the potential impacts originated from the establishment phase.

Even requiring agricultural inputs and water, considering whole crop cycle, the seedling production phase impacted less than 0.007% for all impact categories.

Along the production phase of macauba palm, fertilizers production processes contribute more, to potential environmental impacts for most of the impact categories, especially of phosphate and urea (Figure 2).

A different pattern is observed for the categories climate change, terrestrial acidification and marine eutrophication (Figure 3). Emissions of mainly nitrogen compounds to air and water, and part of fossil CO2, promote strong impacts, which are jointly represented by the macauba production process in figure 3, as a result of fertilizer application to soil.

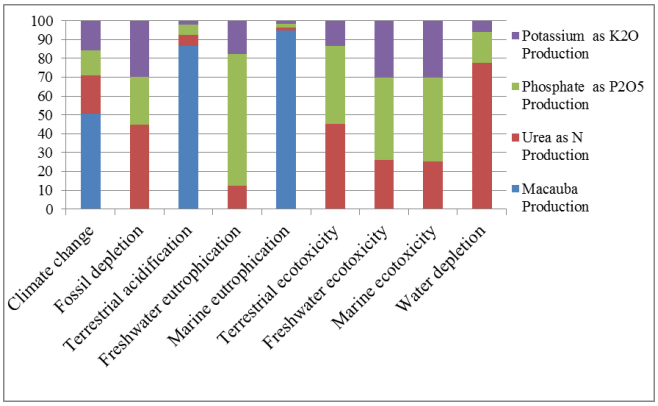


Figure 3. Life cycle impact analysis of 1 ton of macauba fruits for the production phase.

4 – Conclusions

Along the crop cycle, the production phase encompasses the greatest proportion of impacts.

Water used for irrigation during plants establishment is of significant impact.

Fertilizers, especially phosphate and urea are the main contributors for potential environmental impacts for all impact categories based on 1 ton of macauba fruits production; corroborating recently published data.

Recycling of nutrients contained in macauba leaves shall be considered in future studies as a way to reduce the application of mineral nutrients.

5 – Agradecimentos

CIE - Universidade de Coimbra

6 - Bibliografia

ALAPHILIPPE, A. BOISSY, J.; SIMON, S.; GODARD, C. Using of the LCA methodological framework in perennial crops: Comparison of two contrasted European apple orchards. 9th International Conference LCA of Food San Francisco, USA 8-10 October 2014.

BESSOU, C.; BASSET-MENS, C.; TRAN, T.; BENOIST, A. LCA applied to perennial cropping systems: a review focused on the farm stage. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2013**, 18:340-361.

CONCEIÇAO, L. D. C. S.; JUNQUEIRA, N. T. V.; MOTOIKE, S. Y.; PIMENTEL, L. D.; FAVARO, S. P.; BRAGA, M. F.; ANTONIASSI, R. Macaúba. In: Lopes, R.; de Oliveira, M. do S. P.; Cavalari, M. M.; Barbieri, R. L.; Carson, L. D. H. (Ed). Palmeiras nativas do Brasil. Brasília, DF : Embrapa, 2015. p. 269-305.

COPEL, I. A.; EVARISTO, A. B.; GUIMARÃES, A. C.; GIL, J. M.; GRACIA, L. M. N.; RAMOS, P. M. Life cycle analysis of macaúba palm cultivation: A promissing crop for biofuel production. *Industrial Oil Crops & Products* **2018**, 125:556-566.

MOTOIKE, S. Y.; CARVALHO, M. C.; PIMENTEL, L. D.; KUKI, K. N.; PAES, J. M. V.; DIAS, H. C. T.; SATO, A. Y. *A cultura da macaúba: implantação e manejo de cultivos racionais*. Viçosa-MG: Editora UFV, **2013**. 61p.

A Política Nacional de Biocombustiveis (RenovaBIO): Uma Comparação com o Programa da Califórnia Low Carbon Fuel Standard

Dan Abensur Gandelman (Empresa de Pesquisa Energética, dan.gandelman@epe.gov.br), Gustavo Brandão Haydt de Souza (Empresa de Pesquisa Energética, gustavo.souza@epe.gov.br), Ana Luiza Moura de Carvalho (Universidade Veiga de Almeida, luizamouraa@gmail.com), Rafael Barros Araujo (Empresa de Pesquisa Energética, rafael.araujo@epe.gov.br), Juliana Rangel do Nascimento (Empresa de Pesquisa Energética, juliana.nascimento@epe.gov.br)

Palavras Chave: *Renovabio, LCFS, Biocombustíveis.*

1 - Introdução

Diante do quadro mundial de crescentes emissões de gases de efeito estufa (GEE) ambiental e seus impactos no clima, estudos vêm sendo desenvolvidos ao redor do mundo para proporcionar novas medidas ecológicas de preservação e projetos focados na diminuição dos impactos ambientais causados pela ação humana. Neste contexto surgem o Low Carbon Fuel Standard (LCFS) e o RenovaBio, ambos projetos que visam a diminuição da emissão de gases efeito estufa, uma das principais fontes causadoras do aquecimento global.

O setor de transportes é um dos principais geradores de GEEs, e utilizar-se de novas tecnologias e fontes de energia renováveis se faz necessário para minimizar a contribuição deste setor. O trabalho apresenta os principais aspectos dos programas LCFS, implantado na Califórnia, e o Renovabio, fazendo também um breve comparativo entre tais políticas.

2 – O LCFS

A Califórnia tem uma posição histórica na defesa de medidas ambientais. Segundo (Porto, 2017) o movimento para a promoção de energia limpa é uma iniciativa presente no estado desde 1970. No entanto, até 2002 a própria Califórnia não havia mobilizado esforços para tirar as resoluções do papel. Porém após 15 anos de empenho, o estado já se apresenta como uma referência política em termos de luta contra emissões de gases que provocam o efeito estufa.

As diretrizes do Low Carbon Fuel Standard da Califórnia aplicam-se a qualquer combustível de transporte, vendido, fornecido ou oferecido para venda na Califórnia, e para qualquer pessoa que, como uma parte regulamentada no programa, seja responsável por um combustível de transporte. Os tipos de combustíveis contemplados no LCFS incluem: Gasolina, Diesel, Gás natural comprimido (GNC), Gás natural liquefeito (GNL), Bio-GNC, Bio-GNL, Eletricidade, Hidrogênio, Mistura de combustível contendo mais de 10% de etanol por volume, Mistura de combustível contendo diesel à base de biomassa, Etanol (E100), Diesel puro a base de biomassa (B100), e qualquer outro combustível líquido ou não líquido.

O regulamento do programa ajuda também a tornar caminhões e ônibus elétricos mais acessíveis a empresas e agências governamentais que gerenciam frotas de veículos pesados. Proprietários de frotas de caminhões e ônibus elétricos podem gerar e vender créditos LCFS e usar os rendimentos de modo que melhor atenda às necessidades do seu negócio (Union of Concerned Scientists, 2018).

A intensidade de carbono (CI sigla em inglês) do ciclo de vida, ou “pathway” do combustível, consiste na soma dos GEEs emitidos ao longo de cada estágio de produção e uso de um combustível no LCFS. Também conhecida como análise do "ciclo de vida" do combustível. A CI é expressa em quantidade de emissões de gases de efeito estufa no ciclo de vida, por unidade de energia de combustível, em gramas equivalentes de dióxido de carbono por megajoule (gCO2e / MJ). As CIs incluem tanto os efeitos diretos da produção e do uso desse combustível, quanto os efeitos indiretos que podem estar associados à forma como o combustível impacta outros produtos e mercados (California Air Resources Board, 2016).

3 – O Renovabio

O RenovaBio surgiu no Brasil como parte integrante da política energética nacional, disposta no art. 1º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 que propunha políticas para o aproveitamento racional das fontes de energia no país. A lei nº 13.576 que estabelece o RenovaBio foi sancionada em 26 de dezembro de 2017.

De acordo com a lei que regula o RenovaBio, esta política tem entre seus principais objetivos: contribuir para que o país possa atender aos compromissos firmados no Acordo de Paris sob a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, viabilizar uma adequada expansão da produção e uso de biocombustíveis na matriz energética brasileira, proporcionar uma participação competitiva entre os mais diversos biocombustíveis no mercado nacional, e desenvolver uma relação entre eficiência energética e redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, na comercialização e no uso de biocombustíveis, utilizando-se de mecanismos para avaliação de ciclo de vida.

Como parte dos fundamentos estabelecidos para o RenovaBio, estão previstos o incentivo à livre concorrência no que diz respeito ao mercado de biocombustíveis, o reconhecimento da importância agregada à biomassa brasileira, a exploração do valor estratégico dos biocombustíveis na matriz energética nacional, e na cooperação dos mesmos para a estabilidade do abastecimento, e da preservação ambiental, consequentemente gerando desenvolvimento e inclusão econômica e social.

A Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), será composta por diversas ações, atividades,

projetos e programas, que terão como objetivo gerar uma oferta de energia limpa cada vez maior, sendo esta competitiva e segura. É de princípio previsto em lei que os interesses do consumidor quanto a preço, qualidade e oferta de produtos sejam protegidos.

Visa-se também, não só aproveitar o potencial de contribuição do mercado de biocombustíveis para a geração de emprego, de renda e de desenvolvimento regional, como também para impulsionar o desenvolvimento tecnológico e a inovação, consolidando a estrutura tecnológica e acelerando o desenvolvimento e a inserção comercial de biocombustíveis novos, e avançados no País.

3 – Comparação entre os Programas

Os únicos combustíveis alternativos não contemplados atualmente no LCFS são: Gás propano, aqueles não produzidos à base de biomassa, e os combustíveis alternativos que são comercializados na Califórnia para uso em transporte, mas possuem um volume total de produção equivalente a menos de 3,6 milhões de galões de gasolina por ano.

O RenovaBio abre precedentes para expansão de sua capacidade. Os agentes econômicos interessados em emitir um Certificado da Produção Eficiente de Biocombustível para biocombustíveis não integrantes das rotas de produção existentes, deverão encaminhar à ANP documentos que comprovem que existe mercado aparente para tal biocombustível, o potencial volume de produção, o desempenho técnico e econômico do mesmo, a maturidade da tecnologia para sua produção, a análise do ciclo de vida do biocombustível de acordo com os requisitos metodológicos utilizados no RenovaBio, entre outras informações. A utilização e incentivo de veículos elétricos atualmente na política californiana é um diferencial promissor que ela possui em relação à política brasileira. De acordo com o percentual de redução das emissões registradas no LCFS entre 2011 e 2016, a eletricidade usada pelos carros, caminhões, linhas ferroviárias e até mesmo empilhadeiras, era responsável segundo (Union of Concerned Scientists, 2018) por menos de 1% das reduções em 2011, e com um alto crescimento já passava a representar 10% em 2016, com geração de créditos avaliados em cerca de US$ 92 milhões. Ambas as iniciativas fazem uso do método de avaliação por ciclo de vida dos biocombustíveis para o cálculo da intensidade de carbono dos mesmos, no entanto o RenovaBio utiliza o método de ciclo de vida com abordagem atribucional, e o LCFS utiliza a abordagem consequencial.

De acordo com (Muniz, 2012), o método atribucional possui como desvantagem o fato de não suportar decisões baseadas em cenários futuros. Buscando atender a esta deficiência o modelo consequencial se apresenta como uma proposta mais eficiente para analisar os impactos destas consequências ambientais pelos produtos. No entanto este método é uma abordagem nova no âmbito internacional de análise do ciclo de vida, e ainda gera divergências acadêmicas. Portanto a escolha do método de avaliação mais indicado ainda é subjetiva.

A determinação da intensidade de carbono no caminho de um combustível no LCFS leva em consideração aspectos que beneficiam o uso de certos tipos de tecnologias e combustíveis. O fator de cálculo é um índice de economia de energia que varia de acordo com a tecnologia utilizada pelo veículo do biocombustível, portanto um mesmo combustível pode obter um valor de intensidade de carbono bastante diferente de acordo com a tecnologia empregada em seu caminho de produção. Devido ao fato do cálculo do ciclo de vida no LCFS contabilizar a distância percorrida pelo biocombustível até sua chegada ao estado da Califórnia, a produção interestadual também é beneficiada em relação às demais.

OS CBIOs e os créditos LCFS são gerados diante da mesma premissa. Aqueles biocombustíveis que possuem intensidade de carbono com valores abaixo do padrão estipulado gerarão créditos. Fato este que impulsiona produtores brasileiros e americanos em busca de métodos de produção cada vez mais eficientes, com objetivo de gerar mais créditos, seja para comercialização em mercado especifico ou atendimento das metas de créditos anuais.

4 – Conclusões

Diante deste cenário, o Low Carbon Fuel Standard originário do estado da Califórnia nos EUA, e o RenovaBio do Brasil, apresentam-se como políticas que visam o estímulo à produção de biocombustíveis e a redução de gases efeito estufa. Ambas se utilizando de mecanismos inovadores que beneficiem os adeptos aos projetos, tornando-os atrativos e eficazes.

Cada país possui suas particularidades quanto à infraestrutura para a produção e comercialização dos biocombustíveis, e as políticas se adaptam a estas diferenças. Apesar das premissas de funcionamento e dos objetivos compartilharem diversas semelhanças, existem aspectos que proporcionam individualidade aos mesmos.

Na Califórnia o LCFS, já em funcionamento, desempenha um papel fundamental nos esforços do estado para atender as metas de redução de GEEs no setor de transportes, firmadas em acordo para 2020. Sua performance gerou resultados bastante promissores, que apontam para uma transição cada vez mais eficiente a um sistema de transportes sustentável.

5 - Bibliografia

CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD. (16 de Fevereiro de 2018). Preliminary Draft Proposed Regulation Order and Staff Report. Acesso em 16 de Setembro de 2018, disponível em ca.gov: https://www.arb.ca.gov/fuels/lcfs/2018-0220_preliminary-draft-lcfs-staffreport_es-ch1-2.pdf

MUNIZ, V. C. (1 de Junho de 2012). Teses e dissertações. Acesso em 2 de Outubro de 2018, disponível em Biblioteca Digital USP: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-12092012-155652/pt-br.php

PORTO, J. (30 de Dezembro de 2017). Califórnia deve atingir os objetivos de energia verde 10 anos mais cedo.

UNION OF CONCERNED SCIENTISTS. (Janeiro de 2018). California's Clean Fuel Standard Boosts The Electric Vehicle Market. Acesso em 18 de Maio de 2018, disponível em Union of Concerned Scientists: https://www.ucsusa.org/sites/default/files/attach/2018/01/cv-fact-sheet-lcfs.pdf

Programa de Produção Sustentável da Palma de Óleo no Brasil - Avanços e Desafios

*Denilson Ferreira (FATEC – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, denilson.ferreira@fatec.sp.gov.br), Alexandre Betinardi Strpasson (*alexandre.strapasson@imperial.ac.uk*),* Pamela Messias de Andrade *(FATEC,* pamelamessias2607@gmail.com*),* Sara Ferreira Severo da Silva *(FATEC,* sara-sarinha@gmail.com*)*

Palavras Chave: *Política Pública, Produção Sustentável, Palma de óleo.*

1 - Introdução

O Brasil possui a maior área disponível à produção de óleo de palma no mundo, consideradas as condições edafoclimáticas propícias ao bom desempenho agrícola. A despeito do contexto competitivo que envolve a produção brasileira frente ao modelo produtivo do sudeste asiático, a produção nacional vem crescendo de forma exponencial há algumas décadas.

O óleo de palma é um dos mais produzidos e consumidos no mundo, no ápice produtivo a palmeira supera as cinco toneladas de óleo. A rápida expansão do consumo é explicada pelas suas propriedades físico químicas, a grande produtividade e a necessidade de substituição da gordura hidrogenada nos alimentos industrializados.

Junto com essa expansão veio o desmatamento de grandes áreas de floresta tropical e graves danos a biodiversidade, especialmente, em países do sudeste asiático. Essa situação provocou fortes reações pelo mundo, que levaram a medidas de restrição de consumo, novos padrões e indicadores de sustentabilidade para o óleo.

Nesse contexto, observada a expansão que já ocorria, o potencial econômico, social e ambiental da cultura, em 2010, o governo brasileiro lançou o Programa de Produção Sustentável da Palma de Óleo - PSPO - com o objetivo de ordenar a expansão de forma sustentável.

Na proximidade de uma década do lançamento do, que ocorreu no dia 06 de maio de 2010, na cidade de Tomé-Açú, no Estado do Pará, este trabalho se propõe apresentar o contexto do programa, seus principais objetivos, sua evolução, e os desafios atuais, sob a ótica de alguns dos que protagonizaram sua elaboração.

2 - Material e Métodos

O trabalho foi realizado com base na análise bibliográfica referentes a produção, aspectos específicos da cultura e documentos relacionados ao PSPO. Também se considerou diálogos realizados com pessoas em posição de direção no setor produtivo e Governo.

A metodologia de análise constitui-se em um processo comparativo entre os objetivos especificados nos documentos relativos ao PSPO e situação atual, de acordo com a disponibilidade de dados.

Os dados de produção foram obtidos através da Associação Brasileira do Produtores de Palma - ABRAPALMA, do *United States Department of Agriculture* - USDA e da *Food and Agriculture Organization* - FAO. Já o contexto do PSPO foi obtido através do conjunto de documento publicados à época sobre o programa.

3 - Resultados e Discussão

Em 2010, o óleo de palma correspondia a 45,8 milhões de toneladas por ano frente as 37,8 toneladas/ano do óleo de soja. Desse total, a Malásia e a Indonésia dominavam a produção com 21,4 e 18,5 milhões de toneladas, correspondendo a 87% da produção mundial. O Brasil, produzia apenas 184 mil toneladas ao ano ou 0,4% da produção mundial. A produção brasileira concentrava-se no Estado do Pará (87% do total) e tinha um total de 72 mil hectares plantados.

O PSPO foi lançado no Brasil com objetivos definidos no sentido de garantir a expansão sustentável. Para além do estímulo, o programa buscava garantir a biodiversidade, impedir o desmatamento, gerar renda e promover a inclusão social. Tais objetivos foram consolidados na seguinte declaração: "*disciplinar a expansão da produção de óleo de palma no Brasil e ofertar instrumentos para garantir uma produção em bases ambientais e sociais sustentáveis".* (BRASIL, 2018)

Os principais instrumentos estabelecidos pelo programa com vista ao proposto foram: a publicação do Zoneamento Agroecológico - ZAE; o investimento em Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação através da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – Embrapa, a ampliação da oferta de assistência técnica através de cursos de qualificação e o envolvimento das entidades públicas de assistência e extensão rural; o aprimoramento dos instrumentos de crédito rural, a regularização criteriosa, tanto ambiental como fundiária, e a criação da Câmara Setorial da Cadeia Produtiva da Palma de Óleo no âmbito do Conselho do Agronegócio – CONSAGRO - do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA.

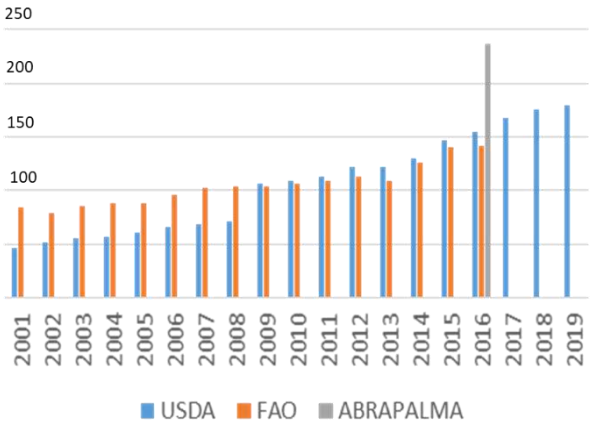
A legalidade do programa se deu através do Decreto 7.172/2010 que implantou o ZAE da palma de óleo e proibiu o financiamento das atividades da cadeia fora dos critérios estabelecidos pelo zoneamento. Também foi protocolado o Projeto de Lei de iniciativa do Executivo com número 7326/2010 que criava o programa da palma.

Em relação a expansão da cultura, em que pese a grande variabilidade entre as fontes, a figura 1 demonstra que houve e continua ocorrendo um crescimento em ritmo acelerado, tendo possivelmente, mais que dobrado, considerado os dados do USDA que em 2010 apontavam 109 mil hectares e em 2019 180 mil hectares plantados.

Para além da indicação das áreas aptas, a publicação do ZAE foi de grande relevância para muitos objetivos almejados pelo PSPO, por exemplo a concessão de crédito, inserido no Manual de Crédito Rural – MCR – pelo programa, só deveria ocorrer se cumpridas as condições de previstas no zoneamento. O Decreto proibiu o desmatamento

para plantio de palma, destinando 31,8 milhões de hectares em áreas antropizadas à produção em diferentes regiões do país.

Figura1. Evolução da Área Plantada no Brasil – Palma de Óleo (mil de hectares) – segundo diferentes fontes.



Fonte:USDA, FAOSTAT, ABRAPALM

Por decorrência do lançamento do programa, também houve um alinhamento da política do governo federal de regularização fundiária visando a priorização de áreas que atendiam as condições do ZAE, especialmente as relativas aos assentamentos de agricultores familiares. Segundo a Associação Brasileira dos Produtores de Óleo de Palma – ABRAPALMA – em 2018 havia 1009 agricultores familiares cultivando palma de óleo em parceria com seus associados no Estado do Pará.

Outro aspecto, relevante aos objetivos do programa, tratava da necessidade de investimento em pesquisa desenvolvimento e inovação – PD&I- de forma a garantir o domínio tecnológico em frentes relacionadas ao melhoramento genético, manutenção do Banco Ativo de Germoplasma – BAG sob responsabilidade da EMBRAPA.

No mesmo contexto foi criada a Câmara Setorial da Cadeia Produtiva da Palma de Óleo – CSPO – no âmbito do CONSAGRO / MAPA, iniciativa que resultou na continuidade do diálogo entre o setor produtivo e governo em suas diferentes perspectivas. A elaboração do programa derivou de um intenso diálogo com os diferentes *players* da cadeia produtiva de forma que a institucionalização de um espaço apropriado a manutenção desse diálogo deveria ser produtiva, de forma a garantir o desenvolvimento do setor de forma sustentável. Em março de 2019 ocorreu a 29ª Reunião ordinária da CSPO.

O Projeto de Lei 7326/2010 após tramitar pelas comissões de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável; Agricultura, Pecuária, Abastecimento e Desenvolvimento Rural e Constituição e Justiça e de Cidadania em regime de apreciação conclusiva e com prioridade em dezembro de 2013 o projeto foi aprovado e encaminhado ao Senado Federal. No Senado Federal recebeu o número de 119/2013 e teve aprovação em duas comissões, mas ao final da 55ª Legislatura em dezembro de 2018 o projeto foi arquivado.

4 – Conclusões

O PSPO foi uma iniciativa no sentido de ordenar a expansão da produção da cultura no país. Entre outras ações, promoveu um amplo debate entre o setor público e privado, estabeleceu as áreas aptas à expansão a partir de critérios técnicos, econômicos, ambientais e sociais. Proibiu a expansão fora das áreas indicadas. Ajustou a política de crédito rural visando a disponibilidade, o controle da expansão e a inclusão da agricultura familiar.

Embora, não se tenha notícia sobre fato negativo em relação a expansão fora das áreas previstas, há que se dizer que não há um acompanhamento mais sistemático no âmbito da institucionalidade do programa que permita verificar se os objetivos do programa estão sendo garantidos.

Há diversos parceiros públicos que possuem capacidade de contribuir com tal acompanhamento, a exemplo do que a CONAB, que tradicionalmente acompanha e publica dados das safras no país, ou o acompanhamento que o INPE faz através de satélites com a cana-de-açúcar. Também não há publicações sobre os financiamentos no âmbito do MCR para palma, especialmente, sobre o cumprimento das regras estabelecidas para o ZAE.

Já a inclusão social, apesar dos desafios da regularização fundiária, o número de agricultores familiares integrados as industrias é significativo, situação explicada por diversos fatores, dentre ele a intensidade de mão-de-obra no manejo.

Em relação ao arranjo institucional, o PSPO foi bastante importante para o surgimento e concretização da ABRAPALMA. Nesse contexto, também é relevante a criação da CSPO como espaço permanente de diálogo entre os diferentes elos da cadeia produtiva.

Sobre os investimentos em P,D&I não foi possível aferir se houve reforço de aportes, nas unidades da Embrapa diretamente ligadas a cultura da palma, como as unidades de Belém e Manaus, na Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – Ceplac ou mesmo programas ações específicas do Ministério de Ciência e Tecnologia – MCTI.

5 – Agradecimentos

Roberto Yokoyama – ABRAPALMA; Cid Caldas – SPA/ MAPA; Faculdade de Tecnologia – FATEC (São Paulo)

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diagnóstico da Produção Sustentável da Palma de Óleo no Brasil – Brasília: 2018.

CAMARA FEDERA. Tramitação do PL7326/2010. Dis em: https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=477167. Acesso em 09/09/2019.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. FAOSTAT. Disp. em: http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC. Acesso em: 06/09/2019.

RAMALHO FILHO, Antonio. et al. Zoneamento agroecológico, produção e manejo da cultura de palma de óleo na Amazônia. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AFRICULTURE. Foreign Agricultural Service. Disp. Em: https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/advQuery. Acesso em 02/09/2019.

Panorama da participação da Agricultura Familiar no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel -PNPB

Cristina Andrea Veloso (Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento Rural-PPG-MADER- UNB, ca-veloso@hotmail.com), Moises Villamil Balestro (Universidade de Brasília, moises@unb.br)

Palavras Chave: *Agricultura Familiar, Selo Combustível Social, Biodiesel*

1 - Introdução

O objetivo desse trabalho é descrever a participação da Agricultura Familiar no PNPB, através do Selo Combustível Social, apontando o número de famílias, Cooperativas da Agricultura Familiar, a renda média desses produtores, as matérias-primas e as regiões brasileiras com a maior presença dos agricultores familiares como fornecedores de matéria-prima para a produção de biodiesel. O programa se mantém relevante quanto à inserção de agricultures familiares na cadeia produtiva do biodiesel, mas enfraqueceu o seu potencial de inclusão social de agricultores familiares mais pobres.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi implementado em 2005, com a Lei nº. 11.097 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. É operacionalizado por meio da organização de ações interministeriais que viabilizem o biodiesel como fonte alternativa de energia. Tem como suas diretrizes o tripé da sustentabilidade: social, econômico e ambiental.

Para atender permitir a incorporação da agricultura familiar ao PNPB, o Governo Federal Brasileiro criou o Selo Combustível Social, que é um certificado de identificação concedido às empresas produtoras de biodiesel incentiva a participação de agricultores familiares enquadrados nos critérios do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (PRONAF), como seus fornecedores de matéria-prima.

O Selo Combustível Social é normatizado pela Portaria n° 144, de 22 de julho de 2019. Através dessa ferramenta de identificação são concedidas ao produtor de biodiesel vantagens comerciais nos leilões oficias da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), coeficientes de redução das alíquotas de PIS/PASEP e COFINS, e ainda, melhores condições de financiamento. Em contrapartida, deve apresentar um projeto social cumprindo as seguintes regras básicas com os agricultores familiares: 1) Celebrar contratos antecipados; 2)Disponibilizar serviços de assistência técnica sem despesas para o contratado; e 3)Adquirir a matéria-prima contratada em um percentual não inferior ao mínimo definido pelo normativo vigente estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Abastecimento e Pecuária (MAPA). Atualmente, 40 empresas participam do Selo e com 61.983 agricultores familiares como fornecedores.

A avaliação da participação da Agricultura Familiar no PNPB possibilita analisar a Política Pública que incentiva a produção e uso do biodiesel através da inclusão dos agricultores familiares na cadeia produtiva dessa energia renovável. Nesse contexto, o biodiesel, além da sua importância ambiental, tornando-se um instrumento de geração de renda e inclusão social.

2 - Material e Métodos

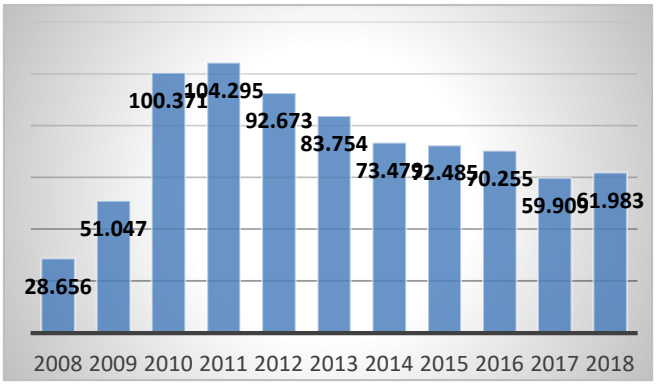
Através da Sistematização das informações disponibilizas pelas empresas produtoras de biodiesel e Cooperativas da Agricultura Familiar no Sistema de Gerenciamento e Ações do Biodiesel (SABIDO), o (MAPA) consolida os dados da participação da agricultura familiar no PNPB. Através da análise dessas informações foi possível validar os referidos dados do ano de 2018, os quais ainda não foram publicados. Para validar as informações, são realizadas as avaliações do Selo Combustível Social por empresa e por safra. Nessas avaliações, atém da aplicação de questionários com os fornecedores de oleaginosas, são analisadas notas fiscais de aquisição, contratos e laudos de assistência técnica. Para as informações aqui expressas também foram analisados os processos administrativos do MAPA das empresas que usufruem dessa Política Pública.

Foram considerados dados referentes à quantidade de agricultores inseridos no PNPB, o valor de matéria-prima adquirida, a diversidade de oleaginosas e as regiões de produção entre os anos de 2008 a 2018.

3 - Resultados e Discussão

Quanto aos resultados obtidos na inclusão de agricultores familiares como fornecedores de matérias-primas para a produção de biodiesel, o PNPB apresenta os seguintes resultados em relação ao número de famílias, conforme Tabela 01.

Gráfico 1. Evolução do Nº de Famílias fornecedoras de matéria-prima nos arranjos do Selo Combustível Social



Fonte: Secretaria da Agricultura Familiar e Cooperativismo - MAPA, 2019.

Considerando o intervalo de 2008 a 2018, o número de famílias cresceu gradativamente até o ano de 2011. A partir de 2012 houve uma queda na participação da agricultura familiar, principalmente na região Nordeste. Isso ocorreu devido as secas dos últimos anos e adequação dos

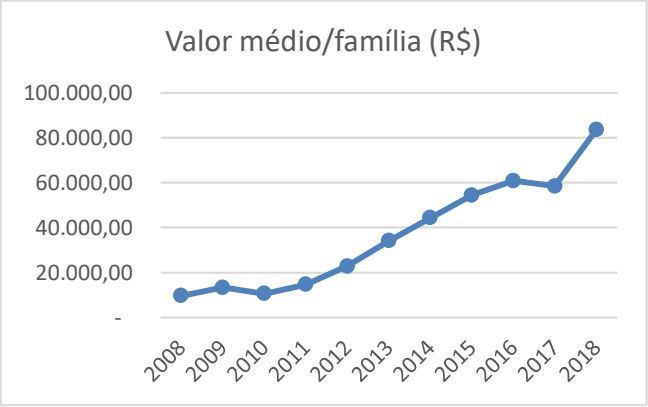
arranjos produtivos das empresas de biodiesel instaladas nesta região.

Quanto a participação das Cooperativas da Agricultura Familiar no PNPB, segundo informações do MAPA, 119 estão habilitadas para comercializarem matérias-primas para a produção do biodiesel, no âmbito do PNPB. Destas, em 2018, 74 comercializaram oleaginosas com empresas detentoras do Selo Combustível Social.

Das oleaginosas adquiridas da agricultura familiar, no ano de 2018, ultrapassaram 3,9 bilhões de quilos, nas quais foram pagas mais de R$5,1 bilhões. Dentre essas oleaginosas estão a canola, o dendê, o girassol, a mamona, o coco seco e a soja. Na última safra, a soja predominou com 97,35% da matéria-prima adquirida da agricultura familiar. A concentração da soja está ligada a demanda das empresas de volume, preço e tecnologia.

A partir do valor de aquisição da agricultura familiar e do número de agricultores inseridos no PNPB, foi calculada a renda por família. Diferentemente da queda do número de famílias, a renda das famílias inseridas no PNPB apresentou elevado e constante crescimento (**Gráfico 2**), atingindo o valor médio de R$ 83 mil/anual.

Gráfico 2. Renda anual dos Agricultores Familiares inseridos no PNPB.



Fonte: Secretaria da Agricultura Familiar e Cooperativismo - MAPA, 2019.

Em todas as regiões brasileiras foram adquiridas oleaginosas para a produção de biodiesel da agricultura familiar, porém, essas aquisições se concentraram nas regiões Centro- Oeste e Sul. Em 2018, foram adquiridos R$ 4,6 bilhões da agricultura familiar da região Sul, representando 88,5% de todo valor comercializado. E, nas regiões Norte, Nordeste e Sudeste juntas, somaram R$ 159 milhões de aquisições da agricultura familiar que representou 3% do valor total.

Essa realidade pode ser justificada pelos módulos rurais na região Sul, mesmo sendo menores, mas, possuem uma boa estrutura organizacional e as condições climáticas são favoráveis para a soja. Sendo assim, o Selo Combustível Social exerce uma importante função para tornar a produção da agricultura familiar competitiva em um ambiente de preços taxados a nível internacional. Sem a melhora de preço, o contrato antecipado e a assistência técnica promovido pelo Programa, certamente a situação do agricultor seria diferente. Hoje, o agricultor está cada vez mais organizado em suas cooperativas e estão investindo em tecnologias, podendo negociar preços melhores.

Esses resultados indicam que o número de famílias participantes no Selo Combustível Social sofreram altos e baixos, porém, a renda por família aumentou, a propósito de transferência de renda para os agricultores familiares. Portanto, existe a necessidade de regionalizar proporcionalmente as ações do Selo combustível Social, respeitando os perfis de produção, assim como, promover a diversificação de matérias-primas destinadas para a produção de biodiesel, perpassando pela pesquisa, tecnologias e investimentos nas outras culturas de oleaginosas, adequando o cultivo na agricultura familiar.

4 – Conclusões

Constou-se que o número de famílias da agricultura familiar inseridas no PNPB caiu de 104 mil em 2011 para quase 62 mil em 2018. No entanto, a média da renda familiar aumentou. Existem ações do PNPB nas diferentes regiões brasileiras, mesmo prevalecendo na região Sul as aquisições de oleaginosa, havendo concentração em torno do uso da soja como matéria-prima.

Em que pese a contribuição do Selo Combustível Social, a concentração geográfica e a monocultura da soja enfraquece seu objetivo de inclusão social anteriormente propagado, porém o aumento da renda e a participação qualificada dos inseridos no PNPB, assim como a metodologia conversacional estabelecida, torna o Selo Combustível Social como uma das mais eficientes Políticas Públicas direcionadas à agricultura familiar.

5 – Agradecimentos

MAPA/COER, PPGMADER/UNB

6 - Bibliografia

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECURAIA E ABASTECIMENTO – Processos Administrativos: – Concessão de Uso do Selo Combustível Social. SECRETARIA DA AGRICULTURA FAMILILAR E DO COOPERATIVISMO Disponível em: http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_img_1754/SCS%20-%20Balan%C3%A7o_2017_Publica%C3%A7%C3%A3o_20-11-18.pdf Evolução do número de família de agricultores familiares inseridas no PNPB. Acesso em setembro de 2019.

Produção de biodiesel



Avaliação do rendimento da transesterificação de triacilglicerídeos para a produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos a base de sílica rejeito, KF e óxido de ferro magnético

Alice Lopes Macedo (UFVJM, alicelopesm@hotmail.com), Franciele Martins Queiroz (UFVJM, francielemartinsbh@hotmail.com), Eliane Cristina Costa (UFVJM, liacosta1512@hotmail.com), Ricardo Salviano dos Santos (UFVJM, ricardo.farm@yahoo.com.br), Bárbara Gonçalves Rocha (UFVJM, babi.g.rocha@gmail.com), Luis Carlos Cavalcante (UFPI, cavalcanteufpi@yahoo.com.br), Edivaldo dos Santo Filho (UFVJM, edivaldo.santos@ict.ufvjm.edu.br), José Domingos Fabris (UFU, jdfabris@gmail.com)

Palavras Chave: *Óleo de soja,biocombustível, cromatografia gasosa .*

1 - Introdução

A inserção do biodiesel em misturas com o diesel de petróleo no Brasil tem estimulado sua produção nos últimos anos. O processo tecnológico mais empregado para a produção de biodiesel é a transesterificação homogênea catalisada por base, que ocorre em condições mais brandas e tempo reacional curto (ABBASZAADEH *et al*., 2012). No entanto, matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres e água tornam esse processo inviável, sendo necessárias etapas adicionais de pré-tratamento da matéria-prima, separação e purificação dos produtos finais, gerando uma grande quantidade de efluente. Alternativas a esse processo seria a transesterificação catalisada por ácido, no entanto, a reação é mais lenta, requer mais álcool, requer reator maior e a corrosividade do ácido impõe a deterioração do equipamento (SEMWAL *et al*., 2011).

Visando um processo mais limpo, a catálise heterogênea preceitua a solução para algumas questões da atual tecnologia industrial. A possibilidade de reutilização do catalisador e a redução da geração de efluentes torna o processo ambientalmente mais sustentável. A utilização de materiais simples, subprodutos industriais com baixo valor agregado ou compostos que possuam um processo de síntese de baixo custo é de essencial importância. Assim, a sílica e os óxidos de ferros magnéticos despontam nesse processo, pois ambos possuem as características descritas anteriormente.

Neste trabalho, propõe-se a realização de testes químicos com novos catalisadores heterogêneos baseados em sílica, oriunda de rejeito de mineração, KF e óxido de ferro magnético para a produção de biodiesel via reação de transesterificação e a avaliação do rendimento reacional por cromatografia gasosa e espectroscopia de massa (CG/EM).

2 - Material e Métodos

A sílica rejeito de mineração foi doada ao Laboratório de Catálise Heterogênea da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri- UFVJM. Antes de ser utilizada foi seca em estufa a 200º C por 2 h. A preparação de catalisadores heterogêneos foi fundamentada no método de impregnação conforme descrito por Macedo e colaboradores (2016). Em um béquer contendo uma mistura de óxido de ferro e sílica na proporção de 1:10, adicionaram-se alíquotas de soluções aquosas de de KF 35% m/v. A mistura foi homogeneizada em banho ultrassônico, filtrada com auxílio de bomba a vácuo, seca em estufa 150º C por 2h e calcinada em forno mufla 500º C por 2h. Os catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX). Os materiais preparados foram utilizados em reações de transesterificação a partir de óleo de soja, na presença de metanol. A reação foi feita sob refluxo e agitação mecânica e monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD). Ao final do processo, o rendimento químico da reação foi determinado por CG/EM. O teor de ésteres foi calculado conforme norma européia EN 14103 por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/EM). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG. Às amostras de biodiesel, aproximadamente 10 mg, foram adicionados 1 mL de uma solução de heptadecanoato de metila (C17:0) a 2,02 mg mL^{-1} como padrão interno (PI), mantendo-se a concentração de 10 mg mL^{-1} de biodiesel para análise. 1 µL desta solução foi injetada no cromatógrafo. O cálculo do teor de ésteres na amostra foi feito conforme as Equações (1) e (2):

Equação 1

[ésteres](mg/mL) = área dos ésteres x (padrão interno/área do padrão interno)

Equação 2

Teor de ésteres (%) = [ésteres] x (100/[amostra])

Onde:

[ésteres]= concentração de ésteres

[amostra]= concentração da amostra de biodiesel analisada

O biodiesel foi caracterizado quanto ao índice de acidez, refração e umidade, conforme descrito por Lutz (1985). A densidade relativa e saponificação foram feitas conforme AOCS (1990) e a viscosidade foi realizada em viscosímetro rotativo micro processado da marca QUIMIS, modelo Q-860M21, na Engeinharia Química da UFVJM.

3 - Resultados e Discussão

O padrão de DRX do catalisador apresenta picos de reflexão característicos de maghemita (Fe_2O_3; JCPDS cartão # 39-1346). O KF foi identificado pelos picos máximos de difração (JCPDS cartão # 1-1069) apresentados na Figura 1.

O biodiesel obtido com o catalisador sintetizado foi submetido a CG/EM. Nas condições reacionais de 5% de catalisador e razão molar metanol:óleo de 70:1, produziu-se biodiesel em 3h, com rendimento de aproximadamente 97%. Na Tabela 1 estão apresentados os dados obtidos para o

biodiesel produzido. O cálculo do teor de ésteres foi feito conforme Equações 1 e 2, descritas na Metodologia.

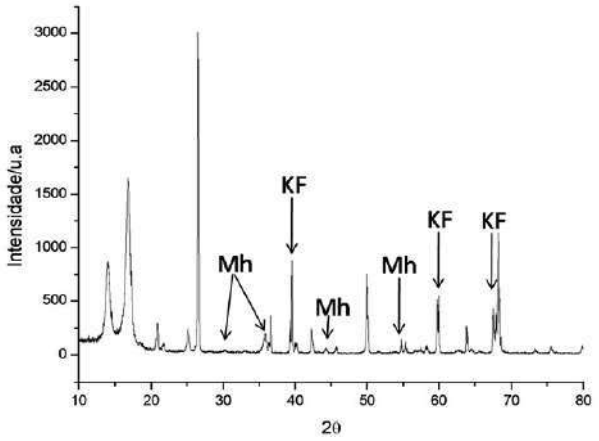


Figura 1- Difratograma de raio-X do catalisador preparado a partir de sílica rejeito, KF e maghemita (Mh)

Tabela 1- Teor de ésteres metílicos no biodiesel

Ácido Graxo	Biodiesel
C14:0	13876
C16:0	2030557
C17:0 PI	3500789
C18:0	659728
C18:1	4342481
C18:2	9474248
C18:3	1287467
Concentração Biodiesel (mg/mL)	10.90
Concentração (mg/mL) C17:0 PI	2.02
Área C17:0 PI	3500789
Área Total	21803663
Área Esteres	18302874
Concentração (mg/mL) Esteres	10.56
TEOR DE BIODIESEL	**96.89**

A taxa de conversão da reação de transesterificação é um aspecto importante a ser avaliado e é fiscalizado pela agência reguladora de biodiesel, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natura e Biocombustível). Segundo o regulamento técnico ANP Nº 45/2014 o valor mínimo do teor de éster gerado para a produção de biodiesel deve ser de 96,5%. A partir dos dados obtidos foi possível perceber que a reação realizada com o catalisador de sílica rejeito, KF e maghemita obteve indíce superior ao estabelecido. Os resultados das análises físico-químicas do biodiesel produzido resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Análises físico-químicas do Biodiesel.

Parâmetros	Biodiesel	Especificações da ANP
Densidade relativa 25ºC	0,877	0, 850 a 0, 900
Saponificação* (mg KOH/g)	188, 53	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	2,025	0,5
Refração*	1,4687	-
Viscosidade a 40ºC (mm²/s)	1,55	3,0 a 6,0
Teor de Umidade máx.(mg/kg)	1876,5	200

*A ANP não determina parâmetros para os índices de refração e saponificação para o biodiesel.

4 – Conclusões

Este trabalho aponta grandes perspectivas de desenvolvimento de sistemas catalíticos sólidos provenientes do rejeito da mineração, óxido de ferro e KF em reações de transesterificação de triacilglicerídeos em ésteres metílicos. Pesquisas sobre o mecanismo das reações, estudos mais específico para a reutilização do catalisador em outros ciclos reacionais, a otimização do processo com base em dados estatísticos, o melhoramento dos parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido e a utilização de outros óleos vegetais, são sugestões que podem contribuir para o avanço dessa pesquisa.

5 – Agradecimentos

UFVJM, FAPEMIG, CNPq e CAPES

6 - Bibliografia

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. V.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, **1985**.p. 245-246.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY.Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4thed. Champaign, USA, A.O.C.S.,**1990**. [A.O.C.S.Official method Cc7-25].

ABBASZAADEH, AHMAD et al. Current biodiesel production technologies: a comparative review. Energy Conversion and Management, v. 63, p. 138-148, **2012**.

SEMWAL,S. et. al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. Bioresource Tecnhnology. v. 102, p. 2151-2161. **2011**.

MACEDO, A. L.; et al. A Mesoporous SiO2/γ-Fe2O3/KI Heterogeneous Magnetic Catalyst for the Green Synthesis of Biodiesel.JournaloftheBrazilianChemicalSociety, v. 27,p. 2290-2299, 2016.

Estudo e caracterização dos processos de purificação, por via seca, a partir do óleo residual e a produção de biodiesel metílico.

Carolaine de Oliveira Rodrigues (IFSP, carolaineorodrigues@hotmail.com), Carlos Eduardo Crestani (IFSP, cecrestani@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: *biodiesel, óleo residual, purificação por adsorção, caracterização.*

1 - Introdução

Atualmente, a busca por uma nova matriz energética combustível com caráter renovável está aumentando significativamente, devido a necessidade da diminuição no uso do petróleo fóssil, fonte não-renovável da qual o diesel é derivado, e por novas fontes menos poluentes. Nesse contexto, o biodiesel, obtido a partir de fontes vegetais ou animais, vem ganhando destaque nos últimos anos. No Brasil, a produção de biodiesel possui grande escala e demanda, pois o biodiesel puro (B100) é adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções de acordo com a legislação em vigor (ANP, 2019). As matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel incluem óleos vegetais (girassol, algodão, mamona, dendê, pinhão manso, amendoim, soja), gorduras animais (sebo bovino), óleos usados em frituras, e até matérias graxas de alta acidez.

Diante da procura pelo reaproveitamento de materiais para se produzir o mesmo, o uso de óleo residual na produção de biodiesel tem ganhado destaque. A utilização de óleo residual de fritura em sua produção é vantajosa dos pontos de vista ambiental e econômico, visto que esse possui menor custo, é inadequado para fins alimentícios e sua disposição final constitui um problema (ZHANG et al., 2003; GUI et al., 2008). O uso de matérias-primas de baixo custo, como óleos e gorduras residuais, tornaria o preço do biodiesel mais competitivo frente ao diesel de petróleo, visto que o custo desses é duas a três vezes inferior ao dos óleos vegetais virgens (ZHANG et al., 2003; PHAN e PHAN, 2008). Para que este óleo seja competitivo é necessário um processo produtivo que possibilite a melhoria da qualidade do biodiesel derivado de óleos e gorduras residuais (CETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004). Com isso, vários tipos de pré-tratamentos podem ser empregados para que matérias primas residuais apresentem características mais adequadas para a produção do biocombustível.

O objetivo desse trabalho foi comparar teoricamente e experimentalmente métodos de purificação do óleo residual de fritura, assim como o processo de produção de biodiesel metílico, utilizando, também, métodos alternativos para a purificação do biodiesel por adsorção, a partir da determinação das melhores condições e caracterização do processo.

2 - Material e Métodos

A metodologia de estudo da produção de biodiesel a partir de óleo residual está dividida em etapas de purificação do óleo residual, seja para remoção de impurezas sólidas quanto remoção de umidade, redução de sua acidez e purificação do produto final. As Tabelas 1 a 4 apresentam as metodologias utilizadas em cada etapa e a referência utilizada como base para o estudo:

Tabela 1. Remoção de impurezas sólidas do óleo residual

Método	Referência
Filtração a vácuo	Lopes et al., 2014
Filtração peneira	Lopes et al., 2014
Microfiltração	Cavallari, P. I., 2010

Tabela 2. Remoção de umidade do óleo residual

Método	Referência
Agente secante	Portela et al., 2010
Estufa	Portela et al., 2010
Rota-evaporação	Portela et al., 2010

Tabela 3. Redução de acidez no óleo residual

Método	Referência
NaOH 8%	Lopes et al., 2014
Casca de arroz	Cavallari, P. I., 2010
Bagaço de cana	Zanon, E., 2010

Tabela 4. Purificação do biodiesel

Método	Referência
Carvão ativado	Vasques, 2010
Casca de arroz	Cavallari, P. I., 2010
Bagaço de cana	Zanon, E., 2010

3 - Resultados e Discussão

A partir da metodologia utilizada, verificou-se que a utilização de óleos residuais, geralmente, apresenta alguns problemas de maior importância, como: o elevado índice de acidez e o teor de umidade. Com isso, notou-se que o pré-tratamento baseado na neutralização com solução de NaOH, o índice de acidez do óleo residual é reduzido a aproximadamente 1,00 mg KOH/g. Sendo assim, evitando uma possível formação de precipitados e entupimento o filtro de combustível. (PORTELA et al., 2010)

A etapa de secagem do óleo residual se mostrou bastante eficiente, como descrito na Tabela 5. Observando os processos que utilizam temperatura, nota-se que os mesmos promovem uma redução superior do teor de umidade se comparado à utilização de sais, com exceção do Sulfato de Sódio que provoca uma diminuição significativa na estabilidade à oxidação, porém, observou-se uma redução na taxa de estabilidade à oxidação. Contudo, pode-se notar que a estabilidade à oxidação reduziu quando se utiliza estufa ao invés da rota-evaporação, e a redução de umidade é maior na rota-evaporação comprovando que a estufa, além de pouco eficiente ocasiona perda da qualidade do óleo residual. A

diminuição do teor de água está associada a menor proliferação de microrganismos e a menor corrosão em tanque de estocagem com disposição de sedimentos. (PORTELA et al., 2010)

Tabela 5: Procedimentos de remoção de umidade do óleo.

Tipo de secante	Teor de umidade (ppm)	Estabilidade oxidativa (h)
Amostra inicial	1023,75	2,66
N_2SO_4	637,85	2,18
Estufa a 120° C	159,55	1,99
Rota-evaporação (120mmHg, 70° C e 120rpm)	81,49	2,15

Fonte: Adaptado de Portela et al., 2010.

Na purificação, os produtos utilizando as membranas cerâmicas com tamanho médio de poro de 0,1µm, foram adequadas ao processo e o método de microfiltração apresentou bons resultados pela qualidade do produto final, e também pela redução do volume de efluentes gerados no processo. (CAVALLARI, P. I., 2010)

Para o processo de purificação com cinzas de casca de arroz, utilizou-se concentrações de adsorvente de 1%, 2%, 3%, 4% e 5%. Foi observado que a adição de 4% de cinzas de casca de arroz proporcionou bons resultados, de mesma magnitude que a lavagem ácida e a purificação com carvão ativado. O uso das cinzas como adsorvente resultou numa remoção eficiente de glicerina, glicerídeos, catalisador, água e metanol. A capacidade das cinzas de removerem glicerina livre e total pode ser explicada levando-se em consideração que a superfície das cinzas apresenta poros largos, facilitando a adsorção de moléculas grandes. Concluiu-se que, que as cinzas de casca de arroz podem ser usadas, como adsorventes, no processo de purificação de biodiesel, pois mostraram-se eficientes e podem ser reutilizadas como corretivo de solo, devido a seu conteúdo de matéria orgânica biodegradável (biodiesel, glicerina e óleo residual) e potássio (catalisador). Portanto, o processo poderá substituir a lavagem com água e será uma alternativa de aplicação para o resíduo agrícola. (MANIQUE et al., 2012)

Com o procedimento de utilização do bagaço de cana como adsorvente, pode-se afirmar que apenas a temperatura, com aumento linear, apresentara efeito significativo sobre a redução do índice de acidez do óleo residual. A redução do índice de acidez em função da temperatura, utilizando o bagaço de cana, apresentou coeficientes de regressão de 59,31%. (ZANON, E., 2010)

Os resultados obtidos utilizando carvões ativados comerciais, Tobasa e Calgon, apresentaram uma baixa taxa de adsorção, em torno de 46%, 29% e 53%, respectivamente. Entretanto, após a modificação química superficial dos carvões comerciais, a quantidade adsorvida aumentou consideravelmente para 83% (Tobasa) e 86% (Calgon). Observou-se que esse aumento na capacidade de adsorção é um forte indicativo que este processo é altamente dependente do pH do adsorvente utilizado, já que os pH dos carvões ativados foram após o tratamento com HNO_3. A amostra do biodiesel não purificado apresentou teor de sabão de, em média, 642 ppm. Nas amostras de biodiesel purificado, o teor de sabão foi reduzido a zero. Desta forma, considerou que o emprego da adsorção na purificação do biodiesel apresentou-se como uma operação promissora, alcançando os limites de glicerina exigidos pela legislação. (CAVALLARI, P. I., 2010)

4 – Conclusões

O estudo sobre a purificação do óleo residual e do biodiesel possui grande potencial melhorias para a planta piloto, em usinas e produção de biodiesel em grande e pequena escala, como também para futuras análises e pesquisas sobre o tema e melhoria do processo. Espera-se, como resultado principal deste projeto de pesquisa, a possibilidade de produção de um biodiesel mais barato, mas que atenda às especificações da ANP, utilizando um subproduto gerador de problemas ambientais.

5 – Agradecimentos

IFSP – Campus Matão, IBIOTEC – Uniara

6 - Bibliografia

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Biodiesel** – Introdução. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel> Acesso em: 20 ago. 2019.

CAVALLARI, P.I.; Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, **2012**, 46 p.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimisation of basecatalysed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy Fuels*, **2004**, v. 18, p. 1888-1895.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. nonedible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, **2008**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653.

LOPES, A. P. et al. Purificação de glicerina residual obtida na produção de biodiesel a partir de óleos residuais. Revista virtual da química, Maringá, **2014**, v. 6, n. 6, p. 1564-1582.

PHAN, A.N.; PHAN, T.M. Biodiesel production from waste cooking oils. Fuel, **2008**, v. 87, p. 3490-3496.

PORTELA, F. M.; FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; RODRIGUES L. P.; HERNANDEZ-TERRONES, M. G.; SILVA, T. A. R. Estudo da secagem de óleos vegetais para a produção de biodiesel. 3° Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Rio de Janeiro – RJ (2010).

VASQUES, E.C. Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2010).

ZANON, E. Estudo de agentes adsorventes para a redução do índice de acidez de óleo residual para a produção de biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis – UFPR/Setor Palotina (2013).

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresource Technology, **2003**, v. 90, 229-240.

Estudo das variáveis de processo na produção do biodiesel de óleo de sementes de Fruta do Conde (*Annona squamosa L.)*

Adriana Carla de Oliveira Lopes (UFAL, carla.oliveira.lopes@gmail.com), Alex Andrade Freitas (UFAL, alexfox.freitas@gmail.com), David Oliveira Silva (UFAL, davidb73@hotmail.com).
.

Palavras Chave: *Sementes de fruta do conde., variáveis de processo, Conversão.*

1 - Introdução

O Brasil possuí grande diversidade de espécies frutíferas que acarretam inúmeras oportunidades para cultivo e consumo humano além de aproveitamento industrial (Faccio, 2005). A *Annona Squamosa L.* (conhecida regionalmente pelo país também como pinha, fruta do conde, etc.), fruta típica das regiões Norte e Nordeste do país, engloba um grupo de plantas frutíferas onde são relatadas mais de 2000 espécies e está entre os meios frutíferos onde há o elevado potencial de fornecimento de matéria prima para indústrias de diversos setores, biocombustíveis incluso (Araújo, 1999).

O biodiesel é um combustível alternativo não tóxico e pouco poluente que pode substituir total ou parcialmente o diesel, ele é produzido a partir de óleos vegetais e rejeitos gordurosos, é obtido principalmente pela reação de transesterificação (Figura 1), na qual é uma reação química entre triglicerídeos e um álcool da qual resulta em ésteres (biodiesel) dos ácidos graxos do óleo e glicerol (Fukuda, 2001).

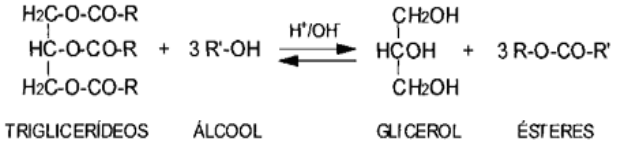


Figura 1. Reação de transesterificação.

O objetivo deste trabalho foi analisar o processo de produção do biodiesel de óleos de sementes de fruta do conde via catálise homogênea (o catalisador hidróxido de sódio), verificando a influência das variáveis de processo na conversão do óleo à biodiesel.

Foi realizado um planejamento fatorial completo para a análise dos efeitos destas variáveis de processo.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados em escala de bancada no laboratório de energias renováveis da UFAL, utilizando a metodologia de transesterificação de Faccio (2005).

O composto químico hidróxido de sódio (NaOH) foi o catalisador utilizado nos experimentos devido as suas melhores vantagens em comparação aos outros catalisadores utilizados na produção do biodiesel (Fukuda, 2001). O álcool utilizado foi o etanol anidro PA obtido comercialmente.

O óleo de sementes da fruta do conde foi fornecido pelo laboratório de química do Instituto Federal de Alagoas If-AL).

Os reagentes: óleo de sementes de fruta do conde, álcool etanol anidro e catalisador hidróxido de sódio utilizados para o presente estudo estão apresentados na figura 2.



Figura 2. Reagentes utilizados nas reações de transesterificação para a produção do biodiesel de óleo de sementes de fruta do conde.

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese de ésteres, resultantes da reação de alcoólise, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo com 2 níveis e 3 variáveis. As variáveis estudadas nesta etapa foram:; temperatura de reação, razão molar óleo/etanol e tempo de reação. O intervalo de estudo das variáveis foi escolhido de modo a abranger grande parte dos estudos apresentados na literatura, referentes a alcoólise de óleos vegetais utilizando catalisadores alcalinos. Estes valores são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Intervalo de estudo das variáveis – alcoólise utilizando catalisador NaOH.

Variável	Intervalo
Temperatura (ºC)	30-70
Razão molar óleo-etanol	1:4-1:10
Tempo de reação (h)	0,5-2

Os efeitos principais das variáveis selecionadas foi calculado de acordo com a metodologia descrita por Neto et al., (2003). No caso de um planejamento fatorial com dois níveis e k variáveis, o efeito E de uma determinada variável i é calculado a partir da equação:

$$E = \frac{1}{\frac{k-1}{2}} X_i^t Y$$

Onde X_i^t é a matriz linha que é obtida transpondo a coluna da matriz de planejamento correspondente à variável i e Y é a matriz coluna obtida com os valores da variável resposta do planejamento. Neste estudo a resposta foi a conversão percentual em massa de óleo à biodiesel.

A conversão do óleo em biodiesel foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID.

3 - Resultados e Discussão

As reações de transesterificação etílica do óleo de sementes da fruta do conde, utilizando o NaOH como catalisador, foram realizadas de acordo com o planejamento experimental mencionado anteriormente. Os resultados de conversão obtidos nos experimentos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Conversões obtidas na transesterificação do óleo de sementes da fruta do conde

Ensaio	Temperatura (ºC)	Razão molar óleo/etanol	Tempo de reação (h)	Média de Conversão em massa (%)
1	30 (-1)	1:4 (-1)	0,5 (-1)	48,4
2	70 (+1)	1:4 (-1)	0,5 (-1)	52,2
3	30 (-1)	1:10 (+1)	0,5 (-1)	58,4
4	30 (-1)	1:4 (-1)	2 (+1)	53,8
5	70 (+1)	1:10 (+1)	0,5 (-1)	63,7
6	70 (+1)	1:4 (-1)	2 (+1)	59,6
7	30 (-1)	1:10 (+1)	2 (+1)	59,8
8	70 (+1)	1:10 (+1)	2 (+1)	65,9

Os efeitos principais das variáveis selecionadas foram então calculados e seus valores encontram-se listados na Tabela 3.

Tabela 3. Efeitos principais calculados das variáveis selecionadas.

Variáveis	Efeitos – Conversão (% em massa)
Temperatura (ºC)	+5,25
Razão molar óleo/etanol	+8,45
Tempo de reação (h)	+4,1

Estes efeitos representam a influência que cada variável estudada exerce, isoladamente, sobre a resposta do sistema (neste caso, a conversão à biodiesel), e são interpretados da seguinte maneira: Se a temperatura aumentar de 30 para 70 ºC, a razão molar óleo/etanol aumentar de 1:4 para 1:10 e o tempo de reação aumentar de 0,5 para 2h, a conversão à biodiesel irá aumentar de 5,25%, 8,45% e 4,1 % em massa, respectivamente.

Os resultados dos efeitos principais estão representados graficamente no diagrama de pareto apresentado na Figura 3. Nele pode-se observar a forte influência que a razão molar óleo/etanol, assim como a temperatura exercem sobre a reação. Uma possível explicação para estes efeitos é o fato de que o aumento da temperaturas assim como o aumento da razão mola óleo/etanol tendem a acelerar a reação direta no sentido de formação dos ésteres pela utilização do catalisador alcalino, segundo Encimar et al., (2002). Já o efeito da variável tempo contribuiu com o aumento da conversão % em massa, mas não tão de forma significativa quanto as duas primeira variáveis selecionadas.

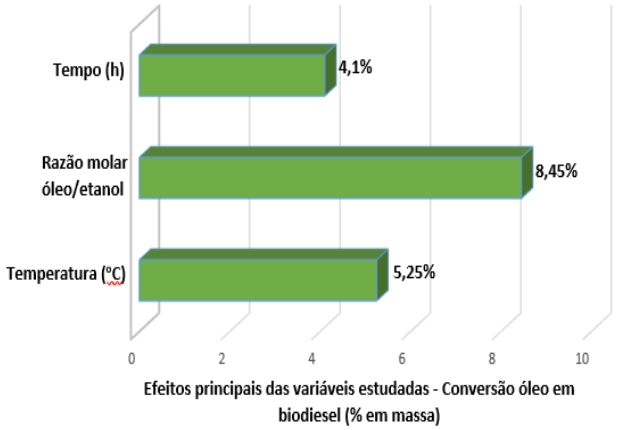


Figura 3. Diagrama de pareto para os efeitos principais das variáveis de processo analisadas.

4 – Conclusões

Os resultados obtidos mostram que este processo pode ser realizado de maneira relativamente simples e com elevado rendimento, pois conversões acima de 50% foram obtidas em condições operacionais diversas.

O emprego do planejamento experimental mostrou-se eficiente no estudo da influência das variáveis de processo. Os efeitos da razão molar óleo/etanol, temperatura e tempo de reação foram bastante significativos, promovendo uma variação média de +8,45%, +5,25% e +4,1% na conversão da reação de transesterificação, respectivamente.

Os objetivos do presente trabalho foram atingidos com resultados satisfatórios e confiantes para trabalhos futuros.

5 – Agradecimentos

UFAL, IF-AL, FAPEAL, UFSC, UDESC.

6 - Bibliografia

ARAÚJO, J.F. *Instruções técnicas para o cultivo da pinha (Annona squamosa L.).* Salvador: EBDA, **1999.** 44p.

ENCINAR, J.M., "Biodiesel fuels from vegetable oils:transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol." *Energy and Fuel***, 2002**, V. 16, p. 443–450.

FACCIO, C.; "Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona: *a review*", **2005**, v. 1, pp. 178-179.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. *Biodiesel fuel production by transesterification of oils.* Journal of Bioscience and Bioengineering. **2001**, v. 92, n.5, pp.405-416.

NETO B. B., KUBICKA, D.; HORÁCEK, J.; SETNICKA, M.; SCARMINIO I.S., BRUNS R. E., *"Como Fazer Experimentos*", 2° edição, Campinas, SP, Editora Unicamp, **2003**, pp.20-35.

Análise da influência de variáveis no processo de purificação via úmida do biodiesel de pinha (*Annona squamosa L.)*

Adriana Carla de Oliveira Lopes (UFAL, carla.oliveira.lopes@gmail.com), Alex Andrade Freitas (UFAL, alexfox.freitas@gmail.com), David Oliveira Silva (UFAL, davidb73@hotmail.com), Franklin Tertuliano Pereira de Oliveira (UFA, Franklin.ufal.eng@hotmail.com)

.

Palavras Chave: *Purificação do biodiesel., variáveis de processo, neutralização.*

1 - Introdução

O biodiesel tem se mostrado um biocombustível atrativo por ter rendimento similar ao diesel e ser um combustível menos poluente. A produção de biodiesel mais amplamente empregada na indústria é a transesterificação (Figura 1), de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta, frequentemente o metanol ou etanol (Knothe et al., 2006. Este processo necessita de uma etapa de purificação para que o biocombustível atenda as especificações exigidas para a comercialização em relação aos seus contaminantes.

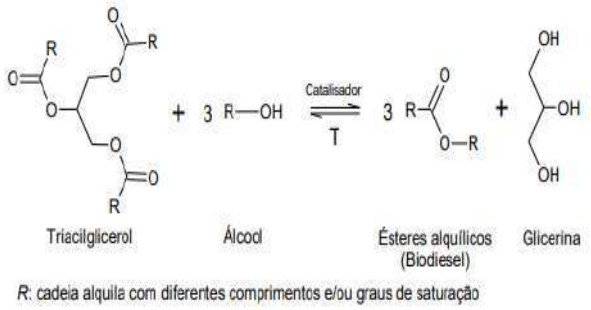


Figura 1. Reação de transesterificação.

O método de purificação por via úmida é o mais utilizado nas usinas de biodiesel pelo baixo custo, simplicidade e eficiência. Porém tem como desvantagem a necessidade de grande quantidade de água e, consequentemente, a geração de grande volume de efluente que necessita de tratamento adequado (Fukuda, 2001). Sendo necessário utilizar 3L de água para purificar cada litro de biodiesel produzido (Saifuddin, 2014).

Buscando-se reduzir a quantidade de água necessária e consequentemente a geração de efluentes, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência das variáveis pH e temperatura da água de lavagem para a purificação do biodiesel. Para isso foi realizado um planejamento experimental fatorial com 2 níveis e 2 variáveis. A resposta deste estudo foi a quantidade mínima de água gasta para neutralização do catalisador presente no biodiesel após o processo de transesterificação.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados em escala de bancada no laboratório de energias renováveis da UFAL, utilizando a metodologia de transesterificação de Faccio (2005).

Para a produção do biodiesel, foi utilizado óleo das sementes de pinha (*Annona squamosa L.*) gentilmente cedido pelo laboratório de química do Instituto Federal de Alagoas IF-AL. O álcool etanol P.A. e hidróxido de sódio foram obtidos comercialmente. Sendo utilizados 800 g de óleo de sementes de pinha e 2% em massa do catalisador hidróxido de sódio. A proporção molar óleo/etanol foi 1/6. Quando o óleo atingiu a temperatura desejada (70°C), a solução formada por etanol e hidróxido de sódio foi adicionada ao um balão. A reação foi conduzida sob agitação (aproximadamente 140 rpm) por duas horas.

Para os ensaios de purificação do biodiesel foi realizado o seguinte procedimento geral: O biodiesel de pinha foi pesado e retirada uma alíquota de 70 g da mistura reacional; após a pesagem, o biodiesel foi levado para um funil de decantação e 17,5 g de água foi adicionado (figura 2). O pH e a temperatura da água utilizada na purificação do biodiesel de pinha para cada ensaio variaram segundo a tabela 1. A água ácida, com pH 2, foi obtida adicionando ácido sulfúrico à água destilada a fim de se diminuir o pH de 5 para 2, já para o pH 5 foi utilizada a água destilada. Posteriormente, a mistura do biodiesel de pinha com a água de lavagem foi deixada em repouso até a separação definida das fases, descartando a fase inferior que é constituída de glicerina e impurezas; O pH do biodiesel foi medido e, estando este ainda acima de 7, prosseguiu-se com a redução progressiva da água de lavagem para a metade da massa anterior até que o pH do biodiesel chegasse ao intervalo entre 5-7.



Figura 2. Lavagem do biodiesel de pinha.

Tabela 1. Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 empregada na purificação do biodiesel de pinha.

Experimento	pH	Temperatura (ºC)
1	2/-1	30/-1
2	5/+1	30/-1
3	2/-1	70/+1
4	5/+1	70/+1

Os efeitos principais das variáveis selecionadas foi calculado de acordo com a metodologia descrita por Neto et al., (2003). No caso de um planejamento fatorial com dois níveis e k variáveis, o efeito E de uma determinada variável i é calculado a partir da equação:

$$E = \frac{1}{2^{k-1}} X_i^t Y$$

Onde X_i^t é a matriz linha que é obtida transpondo a coluna da matriz de planejamento correspondente à variável i e Y é a matriz coluna obtida com os valores da variável resposta do planejamento. Neste estudo a resposta foi a quantidade mínima de água gasta para neutralização do catalisador presente no biodiesel após o processo de transesterificação.

A conversão do óleo em biodiesel foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados do processo de purificação do biodiesel de pinha estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de um planejamento fatorial 2^2 com repetição.

Ensaio	pH	Temperatura (ºC)	Média da quantidade de água (mL)
1	2/-1	30/-1	60,3
2	5/+1	30/-1	66,6
3	2/-1	70/+1	56,1
4	5/+1	70/+1	61,4

Os efeitos principais das variáveis selecionadas foram então calculados e seus valores encontram-se listados na Tabela 3.

Tabela 3. Efeitos principais calculados das variáveis selecionadas.

Variáveis	Efeitos – Quantidade de água (mL)
pH	+5,8
Temperatura (ºC)	-4,7

Estes efeitos representam a influência que cada variável estudada exerce, isoladamente, sobre a resposta do sistema (neste caso, a quantidade de água gasta no processo de purificação do biodiesel de pinha), e são interpretados da seguinte maneira: Se o pH da água de lavagem aumentar de 2 para 5, a quantidade de água gasta no processo aumentará em média 5,8 mL e se a temperatura da água de lavagem aumentar de 30 para 70 ºC, a quantidade de água gasta no processo irá diminuir em média 4,7 mL.

Os resultados dos efeitos principais estão representados graficamente no diagrama de pareto apresentado na Figura 3. Nele pode-se observar a forte influência que o pH, assim como a temperatura exercem sobre a quantidade de água gasta para neutralização do catalisador. Uma possível explicação para estes efeitos é o fato de que o aumento da temperaturas assim como a diminuição do pH favorecem a reação de neutralização ácido/base que ocorre durante o processo.

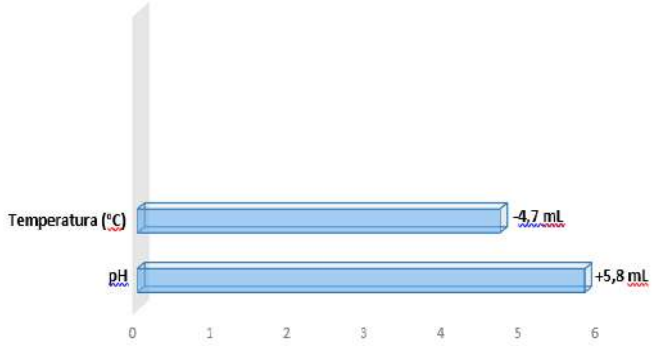


Figura 3. Diagrama de pareto para os efeitos principais das variáveis de processo analisadas-quantidade de água em mL gasta no processo de purificação.

4 – Conclusões

O emprego do planejamento experimental mostrou-se eficiente no estudo da influência das variáveis de processo. Os efeitos das variáveis pH e temperatura da água de lavagem promoveram uma variação média de -4, mL e +5,8 mL na quantidade de água gasta.

Em relação a neutralização do catalisador no processo de purificação, o biodiesel de pinha demonstra-se comportamento em acordo com o que se estabelece na literatura.

Os objetivos do presente trabalho foram atingidos com resultados satisfatórios e confiantes para trabalhos futuros.

5 – Agradecimentos

UFAL, IF-AL, FAPEAL, UFSC, UDESC.

6 - Bibliografia

FACCIO, C.; "Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona: *a review*", **2005**, v. 1, pp. 178-179.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. *Biodiesel fuel production by transesterification of oils.* Journal of Bioscience and Bioengineering. **2001**, v. 92, n.5, pp.405-416.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual do Biodiesel*, **2006.** 1ªed., São Paulo: Edgard Blucher.

NETO B. B., KUBICKA, D.; HORÁCEK, J.; SETNICKA, M.; SCARMINIO I.S., BRUNS R. E., *"Como Fazer Experimentos*", 2° edição, Campinas, SP, Editora Unicamp, **2003**, pp.20-35.

SAIFUDDIN N.; REFAL H.; KUMARAN P. Rapid Purification of Glycerol by-product from Biodiesel Production through Combined Process of Microwave Assisted Acidification and Adsorption via Chitosan Immobilized. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, **2014**, v. 7, n. 3, 593-602.

Metodologias de tratamento de óleo residual para produção de biodiesel

Camila Barbosa Fernandes (UFC, camila3.bf@hotmail.com), Nelly Vanessa Pérez Rangel (UFC, nellyvanessaperez@gmail.com), Vinícius Sousa Pinheiro (UFC, viniciussouss@gmail.com), Jackson de Queiroz Malveira (NUTEC LARBIO, jackson.malveira@nutec.ce.gov.br), Rosali Barbosa Marques (NUTEC LARBIO, rosalimarquess@gmail.com), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, óleo residual, neutralização, lavagem com água.*

1 - Introdução

O Brasil possui muitas espécies oleaginosas das quais são obtidos óleos vegetais, que majoritariamente são direcionados ao ramo alimentício. Após aplicação no referido setor industrial, o óleo utilizado, denominado como residual, tornar-se-ia um potencial poluidor do ambiente. Neste sentido, visando o reaproveitamento desta importante matéria graxa, pesquisadores ao longo dos últimos anos têm se empenhado em desenvolver metodologias de produção de biodiesel a partir deste "resíduo".

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), boletim de 2018, 1,88% do volume de biodiesel produzido no Brasil foi gerado a partir de óleo residual, o que representou aproximadamente 88.000 m^3. O benefício ambiental é grande, haja vista que a cada litro de óleo descartado no esgoto, pode-se chegar a poluição de um milhão de litros de água (Costa, 2011).

No entanto, o óleo residual bruto (sem tratamento prévio) geralmente possui alto índice de acidez, umidade e presença de partículas sólidas, o que se faz necessário aplicar metodologias de tratamento e adequação do referido óleo, para posterior produção de biodiesel. Diante deste cenário, a pesquisa teve como objetivo avaliar duas metodologias de tratamento de óleo residual, para adequação deste à produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O óleo residual foi gentilmente cedido por um comércio local da cidade de Fortaleza-CE. Dois tratamentos foram considerados para o óleo residual: **1. neutralização e 2.lavagem com água destilada.**

1.Neutralização do Óleo Residual (Fluxograma, Fig. 1)

Fig. 1. Fluxograma do processo de neutralização do óleo.



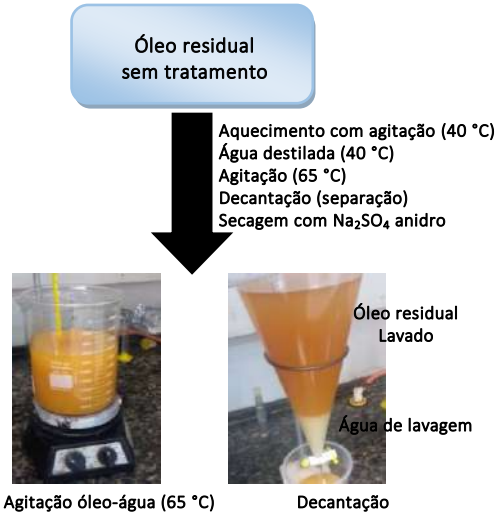
Processo de neutralização Óleo neutralizado

Para o processo de neutralização foram realizados testes com 20, 40 e 50% de solução de NaOH 1% adicionada ao óleo residual. O melhor resultado foi obtido para 50% (volume/volume). Após a etapa de decantação, procedeu-se com as lavagens (água destilada) até pH próximo a 7,0. Posteriormente, o óleo foi submetido à etapa de filtração com sulfato de sódio anidro, finalizando o processo de neutralização.

2.Lavagem do Óleo Residual (Fluxograma, Fig. 2)

Esta metodologia foi desenvolvida tomando-se como base o processo de degomagem descrito por Moretto (1998).

Fig. 2. Fluxograma do processo de lavagem do óleo.

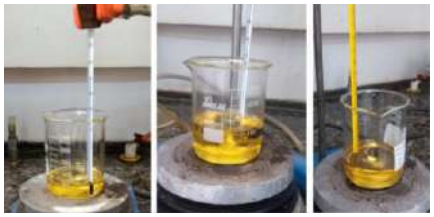


Na etapa de decantação, após duas horas, verificou-se a separação de duas fases.

3.Reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada utilizando-se o alcóxido de potássio, sob agitação magnética, a temperatura de 60 ºC, por 1 hora. Os reagentes utilizados foram: CH_3OH e KOH (≥ 85%). Na Figura 3 está apresentado o aparato experimental para secagem do biodiesel.

Fig. 3. Aparato experimental para secagem.



EMORST EMORN EMORL

Conforme apresentado na Fig. 3 temos o aparato experimental utilizado na secagem das amostras de ésteres metílicos de óleo residual sem tratamento **(EMORST)**, ésteres metílicos de óleo residual neutralizado **(EMORN)**, e ésteres metílicos de óleo residual lavado **(EMORL)**.

3 - Resultados e Discussão

Foram obtidos os valores de índice de acidez e saponificação para as três amostras de óleo: residual; neutralizado e lavado. Com o procedimento de neutralização, houve uma redução superior a 80% no valor do índice de acidez. Já para o procedimento de lavagem, houve um aumento superior a 20% (Tabela 1).

Tabela 1. Valores índice e acidez dos óleos bruto, neutralizado e lavado.

Característica	1[a]	2[b]	3[c]
IS* (mgKOH g^{-1})	205,74±9,13	210,31±7,78	188,84±1,59
IA** (mgKOH g^{-1})	2,23±0,00	0,38±0,06	2,59±0,08

*Índice de Saponificação; **Índice de Acidez; [a]Óleo Residual; [b]Óleo Neutralizado; [c]Óleo Lavado

Após a transesterificação dos óleos, foi feita a caracterização dos ésteres metílicos, obtendo-se valores que refletem a eficiência ou ineficiência da metodologia utilizada (neutralização ou lavagem). Na Tabela 2 estão apresentados os resultados dos produtos de reação.

Tabela 2. Resultados dos ésteres metílicos a partir dos óleos residual, neutralizado e lavado.

Propriedade	EMORST[d]	EMORN[e]	EMORL[f]	Limite ANP
Viscosidade cinemática (mm^2 s^{-1})	4,30±0,03	4,70±0,00	4,92±0,01	**3,0-6,0**
Teor de Ésteres (%)	96,62	91,07	93	**≥ 96,5**
Estabilidade oxidativa, h	2,79±0,25	3,58±0,01	2,94±0,12	**8**
IA (mgKOH g^{-1})	0,31±0,01	0,28±0,01	0,28±0,01	**0,5**
Massa específica (kg m^{-3})	883±0,02	883±0,02	885±0,01	**850-900**

[d] 10 lavagens para atingir pH neutro e 17,71% de glicerina
[e] 17 lavagens para atingir pH neutro e 17,28% de glicerina
[d] 14 lavagens para atingir pH neutro e 17,50% de glicerina

De acordo com os resultados, a maior estabilidade oxidativa foi a dos ésteres metílicos de óleo residual neutralizado (**EMORN**), no entanto, não atende ao requisito mínimo de 8 horas. Este parâmetro pode ser corrigido por meio da adição de antioxidantes.

O teor de ésteres mínimo só foi atingido na amostra **EMORST**, o qual indica que modificações nas metodologias de tratamento devem ser realizadas. Com relação aos parâmetros massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez, todas as amostras apresentaram resultados compatíveis com os limites estabelecidos pela ANP, Resolução n° 45/2014.

4 – Conclusões

De acordo com os resultados pode-se concluir que a metodologia mais eficaz foi a de neutralização do óleo residual, uma vez que proporcionou uma redução superior a 80% no valor do índice de acidez do óleo residual bruto, sendo a mais indicada para o tratamento prévio de óleos residuais para posterior produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

CNPq (406697/2013-2 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17) e FINEP.

6 - Bibliografia

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) no boletim "processamento matérias primas 2018"http://www.anp.gov.br/producao-debiocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado. Acesso em: 23 de junho de **2019**.

COSTA, F. P. Viabilidade da utilização de óleo de fritura para fabricação de biodiesel e demais produtos. VII Congresso nacional de excelência em gestão. **2011**.

MORETTO, E.; FETT R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. Editora Varela, **1998**. 150p.

ÖRS I, SARIKOÇ S, ATABANI AE, ÜNALAN S, AKANSU SO. The effects on performance, combustion and emission characteristics of DICI engine fuelled with TiO2 nanoparticles addition in diesel/biodiesel/n-butanol blends. Fuel **2018**;234:177–88. doi:10.1016/j.fuel.2018.07.024.

Produção de biodiesel de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.)

Nelly Vanessa Pérez Rangel (UFC, nellyvanessaperez@gmail.com), Vinícius Sousa Pinheiro (UFC, viniciussouss@gmail.com), Rosali Barbosa Marques (NUTEC, rosalimarquess@gmail.com), Jackson de Queiroz Malveira (NUTEC, jackson.malveira@nutec.ce.gov.br), Adriano Lincoln Albuquerque Mattos (EMBRAPA, adriano.mattos@embrapa.br), Tassio Lessa do Nascimento (tassio.lessa@ifrn.edu.br), Maria Alexsandra de Sousa Rios (UFC, alexsandrarios@ufc.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, TGA, estabilidade oxidativa, viscosidade*

1 - Introdução

O consumo de combustíveis fósseis implica no aumento dos gases do efeito estufa assim, como riscos para a saúde, faz necessário a busca de alternativas limpas para uma substituição progressiva. O biodiesel representa uma contribuição para a solução deste problema, já que conta com um desempenho similar ao do diesel, além de ser derivado de fonte renovável [1].

No Brasil, em 2018, aproximadamente 70% da produção de biodiesel foi obtida com óleo de soja (ANP, 2019) [2], o qual conta com um rendimento em volume de óleo por área plantada de 0,2-0,4 toneladas de óleo/ha. Com relação a matérias-primas com potencial para produção de biodiesel, tem-se o óleo de coco (*Cocos nucifera* L.), o qual possui produção aproximada de 0,5 a 3 toneladas de óleo/há, e por ser um cultivo de fácil adaptação no nordeste brasileiro, pode ser avaliado com uma possível opção para a produção de biodiesel.

Nessa vertente, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar o biodiesel derivado do óleo de coco (*Cocos nucifera* L.). Na caracterização foram avaliados os parâmetros massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 ºC, índice de acidez, estabilidade oxidativa (Rancimat) e análise termogravimétrica.

2 - Material e Métodos

O óleo de coco foi obtido no comércio local da cidade de Teresina-Piauí. O biodiesel foi produzido por transesterificação via rota metílica, utilizando-se a razão molar de 1:6 (óleo: álcool). O álcool metílico foi aplicado como agente transesterificante e o KOH como catalisador (1,5% em peso). O processo reacional foi executado em duas etapas, a saber: **1ª)** temperatura de 60 ºC (± 5 °C), por 60 minutos, agitação constante, **2ª)** adição de uma nova mistura de álcool metílico e KOH (15% das massas iniciais de álcool metílico e KOH), temperatura de 60 ºC (± 5 °C), agitação constante por 30 minutos.

Ao final do período reacional a mistura foi transferida para um funil de decantação, para separação das fases (ésteres metílicos e glicerina). Na sequência, os ésteres metílicos (fase superior) foram submetidos a etapa de lavagem com água destilada (60 °C), utilizando-se a cada lavagem uma massa de água equivalente a 10% da massa de óleo de coco. Este processo foi repetido três vezes. Lavagens adicionais foram conduzidas com água à temperatura ambiente (30 °C), até que o pH da água de lavagem atingisse pH 7,0. A etapa final do processo foi a secagem, empregando-se inicialmente o aquecimento da fase éster a 90 °C (± 5 °C), por 30 minutos, com agitação constante, e posteriormente a filtração dos ésteres metílicos com sulfato de sódio anidro, com o objetivo de remover a umidade residual. Na Figura 1 está apresentado o esquema geral do processo de produção do biodiesel de óleo de coco.

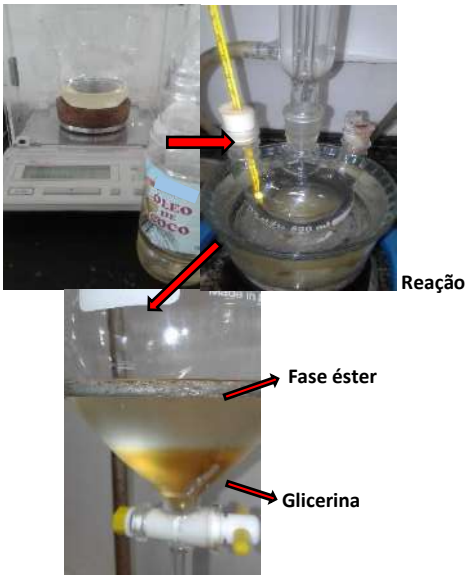


Figura1. Produção do biodiesel de óleo de coco.

Caracterização físico-química do biodiesel

A massa específica foi determinada utilizando-se um densímetro digital (Anton Paar DMA 4500) com precisão de 1,0 x10^{-5}g/cm^3, seguindo o método de ensaio NBR14065:2013. A viscosidade cinemática foi obtida em um viscosímetro capilar de acordo com o método NBR 10441:2014. O índice de acidez foi medido de acordo com o método EN 14104: 2003.

Teste de Estabilidade Oxidativa Acelerada

A estabilidade oxidativa foi avaliada em um equipamento 873 Rancimat (Metrohm Instruments, Suíça), seguindo o método padrão EN 14112.

Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma das técnicas comumente usadas para avaliação da estabilidade térmica de materiais [3]. É um processo que monitora a variação de massa de uma substância em função da temperatura ou tempo. As temperaturas de início (T_{onset}) e de fim (T_{offset}) são parâmetros característicos da TGA, utilizados para indicar a resistência do biodiesel à degradação térmica [4], assim como a curva termogravimétrica derivada (DTG), que auxilia na determinação da temperatura de pico (T_{pico}), qual seja, a temperatura na qual a taxa máxima de degradação térmica ocorre [5].

Luis Díaz-Ballote et al [5] usaram os resultados da massa residual da TGA para identificar quantitativamente o nível de oxidação de uma amostra de biodiesel. A partir da curva TGA também é possível adquirir a "temperatura de decomposição processual integral" (IPDT), que, segundo Doyle 1961 [6], leva em conta toda a forma do termograma, tornando-a aplicável na caracterização do biodiesel.

A Análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento da PerkinElmer STA 6000, sob atmosfera de ar sintético (fluxo de 50,0 mL.min^{-1}), na faixa de temperatura de 30 a 800 ºC (taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}), com massa de amostra analisadas de aproximadamente 8 mg.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na caracterização do biodiesel de óleo de coco estão apresentados na Tabela 1. Da análise termogravimétrica foram obtidos os valores de T_{onset} de 148 °C e T_{offset} de 231 °C (Figura 2). A curva DTG apresentou um único evento térmico. A temperatura de decomposição termo-oxidativa foi determinada pelo método integral e obteve-se o valor de 167 °C [6]. No experimento de oxidação acelerada foi obtido um período de indução de 4,45 horas, Figura 3.

Tabela 1. Resultados da caracterização do biodiesel.

Parâmetros	Biodiesel	Métodos	Limites
Viscosidade cinemática (mm^2.s^{-1})	2,93±0,01	ABNT 10441	3,0 a 6,0
Índice de acidez (mgKOH.g^{-1})	0,32±0,01	EN 14104	0,5
Estabilidade oxidativa (h)	4,45±0,31	EN 14112	12
Massa específica (kg.cm^{-3})	870,87±0,03	NBR 14065	850 a 900

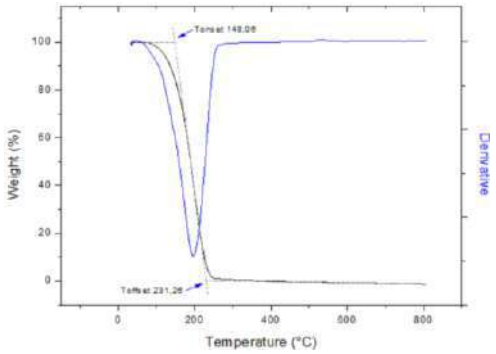


Figura 2. TG do biodiesel de óleo de coco

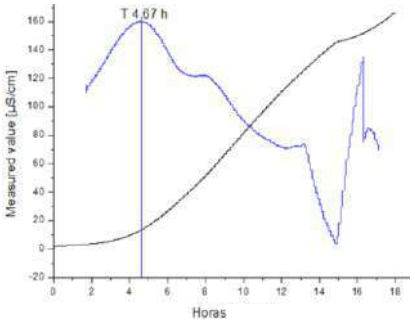


Figura 3. Período de Indução do biodiesel de óleo de coco

4 – Conclusões

O uso do óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) como matéria-prima para a produção de biodiesel mostrou-se viável, porém, necessita da adição de antioxidante para atingir o limite estabelecido pela Resolução ANP nº 798/2019, que é de estabilidade oxidativa de no mínimo 12 horas. O uso da análise termogravimétrica apresentou-se como uma ferramenta útil e rápida na avaliação da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

5 – Agradecimentos

CNPq (406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17) e FINEP pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

[1] Liaquat AM, Masjuki HH, Kalam MA, Fattah IMR, Hazrat MA, Varman M, et al. Effect of coconut biodiesel blended fuels on engine performance and emission characteristics. Procedia Eng 2013;56:583–90. doi:10.1016/j.proeng.2013.03.163.

[2] ANP. PERFIL NACIONAL DE MATÉRIAS-PRIMAS CONSUMIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.2019.http://www.anp.gov.br/producao-debiocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado. Acesso em: agosto de **2019**

[3] Chiang CL, Chang RC, Chiu YC. Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol-gel method. Thermochim Acta 2007;453:97–104. doi:10.1016/j.tca.2006.11.013.

[4] Jain S, Sharma MP. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel. Fuel 2012;93:252–7. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.002.

[5] Vega-Lizama T, Díaz-Ballote L, Hernández-Mézquita E, May-Crespo F, Castro-Borges P, Castillo-Atoche A, et al. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. Fuel 2015;156:158–62. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.047.

[6] Doyle CD. Estimating thermal stability of experimental polymers. Anal Chem 1961;33:77–9.

Otimização do processo de transesterificação para produção de biodiesel das oleaginosas do gênero *Citrus.*

Michelle da Silva Lira (IFSP - Campus Matão, michelleslira@gmail.com), Amanda Roberta Aires (IFSP - Campus Matão, amandha.aires@gmail.com), Danilo Luiz Flumignan (IFSP - Campus Matão, flumignan@ifsp.edu.br).

Palavras Chave: *gênero Citrus, planejamento fatorial, quimiometria.*

1 - Introdução

As oleaginosas do gênero *Citrus* compreendem uma grande diversidade de plantas cítricas cultivadas, os ensaios físico-químicos de seus triglicerídeos, sugerem um alto potencial de qualidade para produção de biodiesel, especialmente quando levamos em consideração sua cadeia produtiva. A citricultura é um dos mais tradicionais e produtivos setores do agronegócio brasileiro, com uma estimativa de 284,88 milhões de caixas em 2018/19, aproximadamente 36%, de laranja, de todo os frutos produzidos no mundo, (Fundecitrus, 2019) o que viabiliza e agrega valor a este subproduto, utilizado hoje em grande parte como ração animal.

No processo de produção do biodiesel pelo método de transesterificação pela rota metílica, empregando catalizadores homogêneos e bases NaOH e KOH, tendem a trocar seus componentes até cada fase atingir seu equilíbrio, são geradas emulsões que elevam o custo da produção, (XIE, 2007). A razão molar (RM) estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 três mols de álcool para um mol de óleo, mas, quando ultrapassamos o volume de álcool, como em 6:1 ou 12:1, deslocamos o equilíbrio químico para aumentar a produção de ésteres graxos, (Cordeiro, 2011). A reação produzida com o álcool em meio alcalino reage facilmente à presença de ácidos graxos livres, formando sabões que inibem a alcoólise ou diminuem o rendimento do processo.

Outro parâmetro relevante é a temperatura, o aumento da temperatura deveria favorecer a cinética de reação, contudo, obtemos maiores rendimentos em temperaturas mais amenas, como 30 ou 40 ºC. Teoricamente o aumento da temperatura contribui não apenas a reação como também os concorrentes da reação (Cordeiro e Zagomel, 2000).

O planejamento fatorial dos experimentos projeta as melhores condições para otimizar este processo, sistematizando as variáveis, dos quais, admitem combinações dos fatores, possibilitando o estudo das informações de uma rota com maior rendimento na produção do biodiesel.

Este trabalho teve como objetivo obter uma rota otimizada para produção de biodiesel quando utilizamos oleaginosas do gênero *Citrus.*

2 - Material e Métodos

A transesterificação por catálise homogênea utilizada neste processo de produção do biodiesel foi realizada a partir do óleo das sementes do gênero *Citrus*, (NaOH), utilizando álcool metílico (MeOH) e hidróxido de sódio (NaOH), com base na Resolução ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) nº 734, de 28.6.2018, e da norma ASTM D6751. Neste processo 11 condições estequiométricas foram testadas em duplicata adicionando MeOH junto ao NaOH até completa dissolução, e formação das soluções de metóxido de sódio, em 11 condições (C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}) de testes, em duplicata (R_1, R_2), que simulam o processo reacional da produção de biodiesel de diferentes razões estequiométricas, colocadas em um balão de fundo chato de 250 mL dentro de Incubadora de Shaker Bancada com Aquecimento, IB-SHAKER, tempo reacional de 1 h à 35 e 55°C, sob forte agitação. A Tabela 1 apresenta as condições de teste para obtenção do rendimento, considerando como variáveis de entrada da matriz experimental a temperatura do processo, a massa do catalisador e o volume do MeOH.

Tabela 1 - Condições de teste para obtenção do rendimento na produção de biodiesel, por meio de planejamento experimental completo, com ponto central.

Condição	Temperatura °C	Catalisador g	Metanol mL
1	55	1,3	45
2	35	1,3	45
3	55	0,7	45
4	35	0,7	45
5	55	1,3	25
6	35	1,3	25
7	55	0,7	25
8	35	0,7	25
9	45	1	35
10	45	1	35
11	45	1	35

As misturas reacionais obtidas a partir do óleo das sementes do gênero *Citrus* foram transferidas para funis de decantação de 250 mL, no qual permaneceram em repouso por 24 h para total separação dos produtos, biodiesel e glicerol. A fase superior contendo o biodiesel, foi separada do glicerol, após lavagens e neutralização prosseguimos com a aferição e comparação volumétrica com o auxílio de uma proveta. Para amostras em que não ocorreu separação de fases, medimos os volumes, e posterior comparação.

Massa específica do biodiesel está diretamente ligado com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução de 2014, NBR 14065 e ASTM (American Society of Testing and Materials), esta análise foi realizada através da norma ASTM D4052 (2011) à 20ºC, medida em um densímetro automático, Rudolph Research Analitical DDM 2911 Automatic Dencity Meter com auxílio de um bulbo injetor, ambientado com a amostra, e subsequente injeção de 2 mL de cada amostra.

Teor de éster do biodiesel por cromatografia gasosa foi feito em um cromatógrafo a gás equipado com detector por ionização em chama para a caracterização do biodiesel e

determinação do teor de ésteres metílicos, das amostras para verificar a conversão dos triglicerídeos. O ensaio foi executado de acordo com norma oficial europeia EN 14103. A análise dos ésteres metílicos foi feita com injeção de amostra líquida em injetor com programação de temperatura e coluna polar (Carbowax, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Nesta análise foi usado um cromatógrafo gasoso (Modelo Trace GC Ultra, Marca Thermo Scientific) acoplado a um detector de ionização por chama e a um amostrador automático (modelo Triplus AS3000) e a um computador com software ChromQuest.A amostra de biodiesel foi preparada através da pesagem de 100 ± 0,1 mg de amostra homogeneizada, em seguida foi adicionado aproximadamente 100 mg de éster metílico do ácido nonadecanóico e diluído com 10 mL de tolueno. Após preparada, a amostra foi transferida a um vial para injeção imediata.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos, descritos na Figura 1, apresentam as médias obtidas em volume para cada condição testada em função de suas duas réplicas, considerando ainda o desvio padrão de cada condição, para melhor visualização dos resultados. Nas condições 1 e 3, temos um volume resultante igual, diminuir ou aumentar a temperatura e o catalisador não apresentou diferença nos resultados, neste caso, o aumento da quantidade do MeOH, proporcionou um aumento do volume obtido, quando comparamos com a metodologia encontrada na literatura, condição 9, 10 e 11, em que o volume de biodiesel obtido foi de 74 mL. Na condição 2, obtivemos no menor volume, onde o excesso do catalisador, álcool metílico e baixa temperatura não favoreceu a formação dos produtos. Nas condições 4 e 8 foi possível obter o maior volume de biodiesel, nesta condição o excesso ou diminuição do MeOH, não interferiu na reação, nesta condição com menos catalisador e menor temperatura foi possível obter o maior volume de biodiesel. Nas condições 5, 6 e 7 não houve separação das fases, o resultado da reação foi total saponificação dos reagentes.

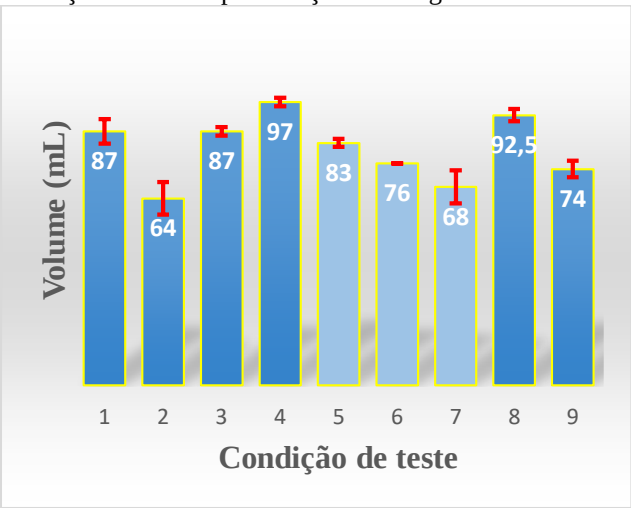


Figura 1 – Média dos volumes obtido em função das condições reacionais testadas, para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial completo.

As análises de massa específica à 20º C resultaram em δ = 0,87832 g/cm^{-3}. O Teor de Ester resultou em uma conversão de 99,4 de ácidos graxos livres.

4 – Conclusões

As conversões observadas nas condições 4 e 8 superam o volume de biodiesel obtido em condições normais descritas nas normas e literaturas. Através das análises conjuntas de densidade e teor de éster foi possível observar que este biodiesel está dentro das normas.

5 – Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão. ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) por todo suporte financeiro em nossas pesquisas.

6 - Bibliografia

AMERICAM Society for Testing and Material ASTM D445: informações e documentação: Standart Test Method for Kinematic Viscosity of Transparet and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity): United States: ASTEM, 2011.

BRASIL. Fundo de defesa da Citricultura. Fundecitrus. Disponível em: www.fundecitrus.com.br/comunicacao/noticias. Acessado em 05/07/2019.

CORDEIRO, C. S.; Silva, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). Revista Química, Nova, v. 34, p. 477, 2011.

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. Bioresource Technology, v. 98, p. 936– 939. 2007.

ZAGONEL, G. F.; Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do oleo de soja Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil 2000

Produção de biodiesel utilizando a catalise heterogênea através do método sol – gel hidrolítico tendo como matéria prima o óleo residual

Victor Lucas Dejani (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão), Claudia R. C. Sgorlon Tininis (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão), Lidiane Gaspareto Felippe (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão), Alexandre Cestari (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão), Aristeu Gomes Tininis (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Campus Matão).

Palavras Chave: *Catalisador heterogêneo, transesterificação, biodiesel, sol-gel.*

1 - Introdução

Hoje o principal recurso que o planeta nos disponibiliza é energia. Através de tal energia é possível desenvolver e aprimorar tecnologias que são importantes na vida do ser humano. Cerca de 54,7 % da energia ofertada no brasil tem como origem não renovável (BEM, 2019), surgindo assim a necessidade de se encontrar métodos de produção de combustíveis renováveis, no qual apresentem boa eficiência.

Com o aumento da demanda de óleo vegetal no mercado, entende-se que o número de dejetos aumenta simultaneamente, promovendo um impacto ambiental devastador. Surge então a necessidade de se encontrar um destino para tais dejetos. Uma maneira de se utilizar o óleo residual é na produção de biodiesel, através da reação de transesterificação que consiste em mistura de alquilésteres de cadeia linear, dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador, tendo como produto o biodiesel e subproduto da reação o glicerol. Este processo é utilizado para diminuir a viscosidade dos triglicerídeos, alterando assim as suas propriedades físico-químicas e melhorando o desempenho do motor do ciclo Diesel (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

A catálise homogênea é a mais utilizada na reação de transesterificação, porém apresenta desvantagens como o favorecimento do processo de saponificação. Por outro lado, a catalise heterogênea apresenta vantagens tais como a fácil separação do biodiesel do catalisador, reutilização do catalisador, água de lavagem com pH próximo a neutro, além da não ocorrência da reação de saponificação.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver catalisador heterogêneo e utilizar tal catalisador na reação de transesterificação utilizando como matéria prima o óleo vegetal residual, analisando comportamentos e suas vantagens.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado nos laboratórios do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo no campus Matão.

O trabalho foi dividido em três etapas: A primeira tendo como objetivo a síntese de catalisadores heterogêneos; A segunda com objetivo da produção de biodiesel utilizando o óleo residual como matéria prima e a terceira na qual consiste na análise do catalisador e do biodiesel formado.

O catalisador foi desenvolvido através do método sol-gel hidrolítico, utilizando como precursor o isopropóxido de alumínio e como modificador estrutural o hidróxido de potássio.

Inicialmente foram pesados 2,276 gramas de isopropoxido de alumínio e adicionados a 40 mL de álcool etílico absoluto.

Posteriormente foi adicionado ao percussor o modificador estrutural (estes dissolvidos em 60 mL de água destilada). Em seguida as misturas foram adicionadas a um sistema de refluxo por um período de 24 horas. Após este período os produtos ficaram em repouso por um período de 7 dias para que ocorresse a policondensação e depois levados a estufa para o processo de secagem a 70°C num período de 24 horas. Posteriormente os sólidos obtidos, foram macerados e tratados a 700°C por 6 horas.

Para o processo de síntese do biodiesel, foi utilizado o óleo vegetal residual, álcool metílico e o catalisador heterogêneo que foi obtido pelo método sol-gel hidrolitico em uma reação no período de 6 horas com a uma temperatura de 60 °C com agitação de 250 rpm.

Após o processo de transesterificação, o biodiesel passou por um processo de purificação, posteriormente lavado com água destilada (cerca de 20 mL por etapa) até o momento em que a água de lavagem atingisse um pH neutro. Após tal procedimento foi feita a secagem do biodiesel. Os catalisadores foram lavados com etanol para retirada da glicerina e os outros componentes que ficaram impregnados na superfície do catalisador. Os mesmos passaram por um processo de secagem á 110 °C por 1 hora e posteriormente para um tratamento térmico de 700 °C por 1 hora.

Com relação a caracterização do biodiesel, foram utilizados alguns métodos como :cromatografia a gás, massa específica, sempre atendendo as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As normas utilizadas foram ABNT NBR 14065 e EN14103.

Com relação a caracterização do catalisador, foi utilizado a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3 - Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 1, podemos observar a massa especifica dos biodieseis formados utilizando os materiais desenvolvidos neste trabalho. Pode-se observar que com catalisador I obtive-se massa específica comum de um óleo normal o que mostra que a reação de transesterificação não foi eficiente. Com relação aos catalisadores II e III, foi possível observar que apresentaram massas especificas de acordo com a norma ABNT NBR 14065. Na tabela também é possível observar que foram realizados experimentos com outro tipo de matéria-prima

(óleo de soja) para que houvesse uma comparação com o óleo residual. Observamos que a massa específica do biodiesel proveniente do óleo residual apresenta valores parecidos com o óleo de soja.

Tabela 1. Análise da massa específica do biodiesel de soja e residual após as reações de transesterificação.

Catalisador	Óleo soja (g/cm^3)	Óleo residual (g/cm^3)
I	0,915	0,927
II	0,881	0,882
III	0,880	0,881

A partir dos cromatogramas, foi possível identificar ésteres metílicos formados nas reações de transesterificações. Sendo assim foi possível calcular a porcentagem relativa de tais ésteres formados, estes estão representados na Tabela 2.

O catalisador I não apresentou ésteres metílicos o que mostra que não ocorreu a formação de biodiesel.

Tabela 2. Teor de ésteres metílicos obtidos por cromatografia gasosa.

Catalisador	Óleo soja (%)	Óleo residual (%)
I	-	-
II	97,5	68,2
III	97,6	70,2

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) descritas nas Figuras 1,2 e 3 demonstram que as amostras dos catalisadores II e III apresentaram as ligações O-K e Al-O.

De acordo com Xie e Zhao (2014), a banda de absorção em 3382 cm^{-1} e 1659 cm^{-1} estão associadas à hidratação da superfície da amostra. A banda de absorção em 1403,3 cm^{-1} é atribuída à ligação O–K (SUN et al., 2014). Segundo SUN (2014) existe uma banda próxima de 1060 cm^{-1}, esta se associa a ligação Al-O.

O catalisador I não apresenta as bandas referentes as ligações acima citadas, mostrando que o processo de produção não foi eficiente, consequentemente não foi sintetizado biodiesel como pode se confirmar ao analisarmos a densidade e os teores de ésteres metílicos.

Figura 1- Catalisador I análise de FT - IR

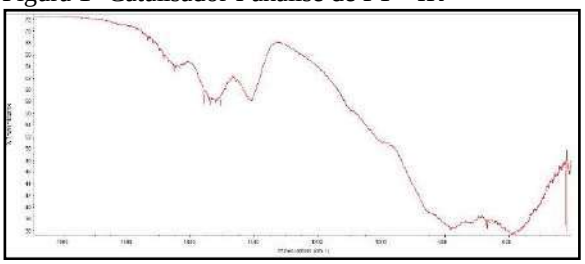


Figura 2- Catalisador II análise de FT - IR

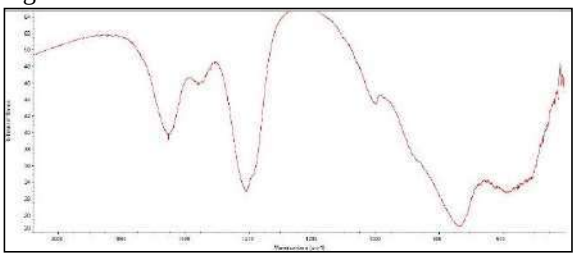
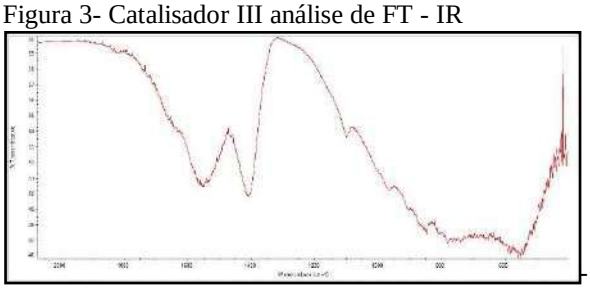


Figura 3- Catalisador III análise de FT - IR



4 – Conclusões

Conclui-se que o uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel utilizando o óleo residual pode ser considerado viável. Quando utilizados tais catalisadores é possível observar diversas vantagens como a não formação de sabão, também se conclui que para um processo de produção do catalisador eficiente, são necessários cuidados fundamentais em controle de temperatura e tempo. Pode-se observar também que o biodiesel formado via catalise heterogênea apresentaram valores satisfatórios de acordo com a norma EN14103. No que se refere ao primeiro catalisador o mesmo foi inviabilizado, pois não foi eficiente no processo de produção de biodiesel. Sendo assim a catalise heterogênea pode ser utilizada usando óleo de soja e óleo residual, mostrando resultados extremamente satisfatórios.

5 – Agradecimentos

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do estado de São Paulo no campus Matão, ao MEC e ao MCTIC.

6 - Bibliografia

Alexandre Cestari. Sol-gel methods for synthesis of aluminosilicates for dental applications Journal of Dentistry, Volume 55, December 2016, Pages 105-113.

Alexandre Cestari, Lucimara C. Bandeira, Paulo S. Calefi, Eduardo J. Nassar, Katia J. Ciuffi. Preparation of calcium fluoroaluminosilicate glasses containing sodium and phosphorus by the nonhydrolytic sol–gel method. Journal of Alloys and Compounds, Volume 472, Issues 1–2, 20 March 2009, Pages 299-30.

Biodiesel no Brasil : Impulso tecnológico : volume 1 / Organizador: Rafael Silva Menezes – Lavras: UFLA, 2016. 244p. : il.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monésteres graxos (biodiesel). Química nova, v. 37, n. 3, p. 477-486, 2011.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils.Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

Letícia Karen dos Santos; CESTARI, A. . Aluminato de Potássio: Um Catalisador Sintético e Reutilizável para Uso na Produção de Biodiesel. Revista Virtual de Química, v. 6, p. 1021-1032, 2014.

Fatty acid methyl esters (FAMEs) synthesis catalyzed by soluble Eversa Transform 2.0 lipase immobilized on polyurethane polymeric support

Bruno Ricardo Facin (Federal University of Santa Catarina, brfacin@gmail.com), Alexsandra Valério (Federal University of Santa Catarina, valerioalexsandra@gmail.com), Débora de Oliveira (Federal University of Santa Catarina, debora.oliveira@ufsc.br), José Vladimir Oliveira (Federal University of Santa Catarina, jose.vladimir@ufsc.br).

Keywords: *Eversa Transform 2.0 lipase, enzymatic immobilization, enzyme-catalyzed biodiesel.*

1 - Introduction

Enzymes have been drawing increasing attention as alternative catalysts to conventional chemical processes. These biocatalysts require milder process conditions whereas show compatibility with synthetic substrates and high selectivity for the type of reaction they catalyze (NELSON; COX, 2004; ORTIZ et al., 2019; ZENEVICZ et al., 2016).

Lipases are the most widely used enzymes in organic synthesis being present in numerous commercial preparations. Some properties such as specificity and availability, high stability and low cost make these biocatalysts preferable for several applications. Thus, lipases have been gaining a growing market segment focused mainly on the synthesis of bioproducts for food, pharmaceutical, chemical, cosmetic, agricultural, textile, environmental, biofuel, and bioenergy areas (FACIN et al., 2019; KAPOOR; GUPTA, 2012).

On the field of biofuels, several kinds of researches have been directed to biodiesel production, especially enzyme-catalyzed biodiesel, in order to surpass the constant increase in energy demand supplied almost mainly by fossil sources. Biodiesel can be blended with petroleum-based diesel with practically no changes to existing diesel engines. The enzyme-catalyzed production of biodiesel is considered a green route and allows the use of low-cost feedstock, such as reused oils (MIBIELLI et al., 2019; REMONATTO et al., 2016).

However, it is known that not only lipases, but all free enzymes are subject to inactivation either by chemical, physical or biological factors, either during use or when stored. Thus, a suitable immobilization process is required in order to promote enzymatic stability, to ensure efficient catalysis and to facilitate the recovery and reuse of the biocatalyst (FACIN et al., 2018; SANTOS et al., 2015).

In this sense, this research work reported the immobilization of soluble Eversa Transform 2.0 lipase, a new low-cost lipase produced from the genetically modified fungus *Aspergillus oryzae*, on polyurethane polymeric support (PU) and its activity on biodiesel (fatty acid methyl esters - FAMEs) synthesis.

2 - Material and Methods

Polyether polyol and diphenylmethane diisocyanate (MDI), provided by Purcom company (industrial manufacturer of polyurethane flexible foam) were used as monomers. Soluble Eversa Transform 2.0 lipase (35 mg/mL) was donated by Novozymes. The mixed feedstock used for the batch experiments was an industrial fatty waste provided by Prisma-Transfertech Company, with acidity 55.87 wt% oleic acid.

The immobilization methodology was carried out according to Facin et al. (2018) using soluble Eversa Transform 2.0 lipase. Briefly, the enzyme was added to the polyol polyether phase, followed by the addition of the MDI phase under stirring for 1-3 minutes until complete homogenization. After the polymerization process, the foam was kept at room temperature for 48 hours for complete cross-linking and curing of the structure. Finally, the PU supports with immobilized lipases were unmolded and cut as required. Immobilization yield was based on the relative activity (AR), expressed in % and determined according to the Equation 1.

$$AR\ (\%) = \frac{UI}{UL} * 100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Where:
UI = Enzymatic activity of immobilized enzyme in $U.g^{-1}$;
UL = Enzymatic activity of free enzyme in $U.g^{-1}$.

The enzyme-catalyzed biodiesel (FAME) synthesis was adapted from Mibielli et al. (2019). The enzymatic reactions were carried out in fed-batch system at 45 °C using a 1.5 L reaction flask close with lid with 250 rpm using a horizontal shaker incubator. The reaction mixture consisted of 100 g of feedstock, 2 wt% distilled water addition (by weight of feedstock), 300 ppm of NaOH (by weight of feedstock), 500 ppm of an additive (by weight of feedstock), and 0.3 wt% of immobilized enzyme (by weight of feedstock). Methanol was added in equal part stepwise from the first 10 h of reaction (0-10 h) totaling 2.0 equivalent (eqv, on the basis of stoichiometric reaction) to prevent enzyme inhibition. Aliquots were taken from the reaction mixture at specific times for acidity analysis. The amount of free fatty acid (FFA) presents at the reaction medium was evaluated based on Brazilian Standard Regulation (NBR) 11115 (2014). An aliquot of approximately 0.5 g was diluted in 25 mL of ethanol. Indicator (two drops of 1 wt% phenolphthalein in ethanol) was added, and the solution was titrated with 0.1 $mol.L^{-1}$ sodium hydroxide solution (NaOH) to purple color persistence under vigorous stirring. The amount of FFA was calculated by Equation 2:

$$FFA\ content\ (wt\%) = \frac{V * M * 282}{m * 10} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Where:

V = Volume of NaOH consumed on titration (mL);
M = Concentration of NaOH solution (mol.L^{-1});
m = Mass of aliquot (g).

3 – Results and Discussions

The structure of the support PU with soluble Eversa Transform 2.0 lipase immobilized (EI-PU) showed no phase separation and good pore distribution and homogeneity (Fig. 1 upper right insert). By the proposed methodology, an enzyme loading of 12.5 wt% (by weight of polymeric support, 125 mg enzyme/g support) and a residual activity of 16.2% was reached.

The synthesis of biodiesel (FAME) by free (EL) and immobilized lipase (EI-PU) using a mixed feedstock with high FFA content is shown in Figure 1. The system with free lipase (EL) showed the faster reaction kinetic reaching 3 wt% of FFA in 8 h of reaction. The EI-PU was able to reach 5.25 wt% of FFA content after 72 h. This value can be taken as very expressive if we evaluate the real concentration of enzyme present in the reaction mixture (8 times less than the EL system). Moreover, it is important to mention the mass transfer limitations when immobilized enzyme systems are used which reduce the kinetic reactions due to the diffusional limitations of substrates transfer and products through the support (RODRIGUES et al., 2013). Therefore, it was possible to confirm that the low residual enzymatic activity of EI-PU was not related to inhibition or deactivation by the immobilization process, but probably due to the low enzyme content.

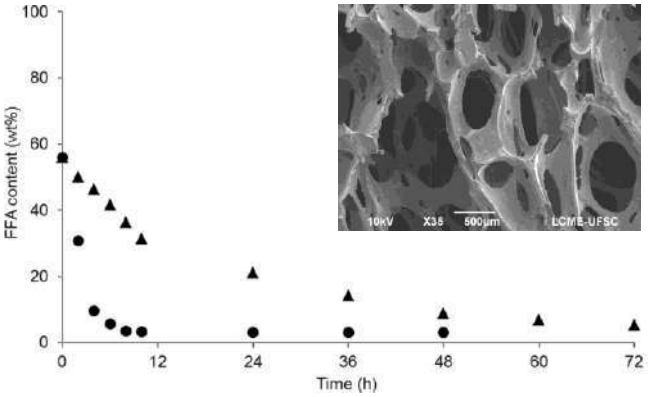


Fig. 1. Kinetic curves for the synthesis of FAME from mixed feedstock catalyzed by free (●) and immobilized soluble Eversa Transform 2.0 lipase (▲).

It is noteworthy that the EI-PU had little or no fragmentation during the tests. This is important because one of the main purposes of enzyme immobilization is to ensure that the enzyme remains immobilized in the support allowing its reuse. Furthermore, we are evaluating the system as being immobilized and comparing them against the performance of the same enzyme in its free form. So, if there is fragmentation of the support, there is a risk that the enzymes are leaching from them to the reaction mixture, which may compromise the reliability of the obtained results.

4 – Conclusion

This work presents a simple immobilization methodology for commercial soluble Eversa Transform 2.0 lipase immobilized on PU support without inactivation during this process. The EI-PU was employed on biodiesel (FAME) synthesis presenting promising results. FFA content around 5 wt% was reached after 72 h of reaction, and was able to further application on reactions of interest.

5 – Acknowledgment

UFSC, CNPq, Capes, Purcom, Novozymes, and Prisma-Transfertech.

6 - Bibliography

BRAZILIAN NORM. **NBR 11115: Insumes - Fatty substances - Determination of the acid index.** Rio de Janeiro, 2014.

FACIN, B. R. et al. Improving reuse cycles of *Thermomyces lanuginosus* lipase (NS-40116) by immobilization in flexible polyurethane. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 36, n. 5, p. 372–380, 3 set. 2018.

FACIN, B. R. et al. Driving immobilized lipases as biocatalysts: 10 years state of the art and future prospects. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 14, p. 5358–5378, 10 abr. 2019.

KAPOOR, M.; GUPTA, M. N. Lipase promiscuity and its biochemical applications. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 4, p. 555–569, abr. 2012.

MIBIELLI, G. M. et al. Lab and pilot plant FAME production through enzyme-catalyzed reaction of low-cost feedstocks. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, n. January, p. 150–156, 2019.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. 4ª edition ed. [s.l.] Freeman, W. H. & Company, 2004.

ORTIZ, C. et al. Novozym 435: the "perfect" lipase immobilized biocatalyst? **Catalysis Science & Technology**, p. 15–20, 2019.

REMONATTO, D. et al. FAME production from waste oils through commercial soluble lipase eversa® catalysis. **Industrial Biotechnology**, v. 12, n. 4, p. 254–262, ago. 2016.

RODRIGUES, R. C. et al. Modifying enzyme activity and selectivity by immobilization. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 15, p. 6290–6307, 2013.

SANTOS, J. C. S. DOS et al. Tuning the catalytic properties of lipases immobilized on divinylsulfone activated agarose by altering its nanoenvironment. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 77, p. 1–7, set. 2015.

ZENEVICZ, M. C. P. et al. Enzymatic hydrolysis of soybean and waste cooking oils under ultrasound system. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 235–241, fev. 2016.

Obtenção de diesel verde via destilação fracionada do Bio-óleo obtido no craqueamento termocatalítico do óleo de pupunha (*Beactris gasipaes*)

Paulo César Souza de Moraes Junior (UFPA, paulocsmoraes02@gmail.com), Eliany dos Santos Cardoso (UFPA, eliany.cardoso1@gmail.com), Thalía Lávia Balieiro Capela (UFPA, thaliacapela@gmail.com), Adrielle de Sousa Nascimento (adriellesousa@live.com), Larissa Alves da Silva (UFS, larissaalves.d.s@outlook.com), Elza Brandão Santana (UFPA. santanaeb@yahoo.com.br), Nélio Teixeira Machado (UFPA, machado@ufpa.br)

Palavras Chave: *destilação fracionada, bio-diesel, craqueamento termocatalítico.*

1 - Introdução

A busca por novas fontes de energias renováveis e não poluentes tem crescido mundialmente. Com isso, o foco em pesquisas para o desenvolvimento de combustíveis verdes visando a substituição gradativa dos combustíveis fósseis aumentou paralelamente (RAMYA et al., 2002). Dentre os diversos meios para a produção dos combustíveis verdes, o craqueamento Termocatalítico de óleos e gorduras provenientes de origem vegetal e animal é um dos mais utilizados, pois são de baixo custo e de fácil obtenção, além de apresentarem um alto rendimento. Este processo consiste na decomposição de óleos e gorduras, por meio da ação térmica, resultando na produção de hidrocarbonetos que podem ser divididos em diferentes faixas de combustíveis, além da produção de ácidos graxos, água e diversos outros compostos orgânicos (PRADO e FILHO, 2009). Para separar/ fracionar os componentes desta mistura complexa é necessária submete-la ao processo de destilação (FERREIRA et al., 2017). Deste modo, o seguinte trabalho teve por objetivo a utilização do processo de destilação para a investigação da viabilidade na utilização do bio-óleo, obtido através do processo de craqueamento Termocatalítico do óleo de pupunha (*Beactris gasipaes* Kunth, Palmae), com 10% (m/m) de $Ca(OH)_2$, em escala de bancada, para a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Separações Térmicas e Craqueamento Termocatalítico, vinculado ao Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará.

O Bio-Óleo obtido via craqueamento Termocatalítico do óleo de pupunha a 1 atm e 450°, durante uma hora, foi submetido a destilação fracionada, em escala de bancada, em diferentes faixas de temperatura, com foco na faixa de 235 a 305°C, a qual corresponde a fração de Diesel verde. Uma amostra de 24,80 g do bio-óleo foi pesada e introduzida em um balão de fundo redondo, com capacidade de 100 ml, o qual foi inserido em uma manta térmica (modelo Quimis Q321A25, número 515 e potência de 315W), com a finalidade de aquecer o material a ser destilado. O balão foi acoplado a uma coluna de destilação do tipo Vigreux sem empacotamento, a qual foi conectada a um condensador. Este, juntou-se a um funil de decantação com capacidade de 250 mL para coleta do material destilado. O balão e a coluna Vigreux foram revestidos com uma camada de lã de vidro e papel de alumínio com objetivo de reduzir a perda de calor para o meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo. A fim de obter o controle de temperatura e dos pontos de destilação, utilizou-se um termopar (POLI PM-1010). O esquema experimental é representado pela figura 1.



Figura 1. Esquema experimental
Fonte: FERREIRA, CC, 2015.

O bio-óleo utilizado e as frações de combustíveis obtidas foram submetidos às análises físico-químicas de índice de acidez (IA), índice de refração (IR), densidade (D) e viscosidade cinemática (V) de acordo com os métodos oficiais de análises AOCS e ASTM, sendo estes, respectivamente: ASTM D 974; AOCS Cc 7-25 e MORETTO & FETT (1998); Densidade de acordo com o Método do Picnômetro (ASTM D854 a 25ºC, MORETTO & FETT (1998) e ABNT NBR 7148) e ASTM D 446.

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o balanço de massa global do processo de destilação fracionada da amostra de bio-óleo. Este perdurou 150 minutos, com início da separação das frações à temperatura de 70°C, correspondente à fração de gasolina verde, e término da separação à 305°C no topo da coluna de destilação.

Tabela 1. Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada do bio-óleo

Frações	Massa (g)	η (%)
Gasolina verde (40-175°C)	2,41	9,72
Querosene verde (175-235 °C)	7,87	31,29
Diesel verde (235-305 °C)	13,30	53,62
Produto de fundo	1,24	5,37

Verificou-se um rendimento global de 94,6% para as frações coletadas nas faixas de temperatura de corte da gasolina, querosene e diesel, com destaque para a fração de

diesel verde, com rendimento (η) de 53,62%. O rendimento global da destilação foi superior ao obtido por FERREIRA (2017), que ao estudar a produção de frações de gasolina, querosene e diesel a partir da destilação fracionada em escala de bancada do bio-óleo produzido pelo craqueamento termocatalítico do óleo de palma obteve rendimento máximo de 80,9%.

Os resultados indicam que o craqueamento termocatalítico da pupunha com $Ca(OH)_2$ favorece a obtenção de hidrocarbonetos mais pesados ou de cadeia mais longa, com maior rendimento, respectivamente, para as frações nas faixas de corte da querosene e diesel. Resultado similar foi observado por WIGGER (2009), LHAMAS (2013), MOTA (2013) e FERREIRA (2017), os quais obtiveram rendimento superior para o diesel leve e pesado, reforçando a possibilidade de obtenção de diesel verde a partir de bio-óleo em substituição do derivado de petróleo.

Os resultados das análises físico-químicas do bio-óleo e das frações destiladas são mostrados na Tabela 2. Observa-se que por meio da destilação foi possível a redução da acidez para as frações de gasolina e querosene, assim como da viscosidade e densidade em relação ao bio-óleo.

Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas do bio-óleo e das frações destiladas

Análise	Bio-óleo	FAIXA DE FRACIONAMENTO (°C)		
		40-175	175-235	235-305
IA (mgKOH/g)	16,91	12,15	15,38	17,55
IR (adimensional)	1,43	1,44	1,44	1,46
V (mm^2/s)	6,20	1,34	2,22	5,15
D (g/cm^3)	0,840	0,803	0,809	0,819

Comparando-se o resultado com a especificação nº 50, de 23.12.2013 – DOU 24.12.2013 para diesel, verifica-se que para a fração de diesel verde, a densidade está de acordo com a especificação (0,82 a 0,85), porém a viscosidade é superior à estabelecida (2 a 4,5). Com isso, a utilização do material como combustível requer outros tratamentos para a adequação da viscosidade à especificação.

4 – Conclusões

Assim, verifica-se que a partir da destilação fracionada do bio-óleo foi possível obter um rendimento de 53,62% para a fração de diesel verde e rendimento global de 94,6%. A partir das análises físico-químicas realizadas, comparou-se os resultados da densidade e da viscosidade cinemática da fração de diesel com a resolução da ANP 50° para esta fração, e percebeu-se que o resultado da densidade encontra-se na faixa padrão, entretanto a viscosidade encontra-se acima do valor aceito. Assim como sugestão para a correção deste fator, recomenda-se o uso do material como um blend.

5 – Agradecimentos

Ao Laboratório de Separações Térmicas e Craqueamento Termocatalítico.

Ao professor Dr. Nélio Teixeira Machado

6 - Bibliografia

SANTOS, M. C. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível. 2015. 241p. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais de Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém.

FERREIRA, C.C. Estudo sistemático do processo para obtenção e desacidificação das frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde via destilação fracionadas. 2016. 193p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém.

PRADO C.M.R., FILHO N.R.A., Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 86, p. 338–347, 2009.

RAMYA, G. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 433–434, p. 170–178, 8 August. 2012.

MORETTO E, FETT R, Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 65, de 06 de novembro de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

WIGGERS, V. R. Produção de biocombustíveis por craqueamento térmico de óleos e gorduras. 2007, 215 f. Tese (doutorado em Engenharia Química). Unicamp, Campinas, 2007. WIGGERS, V.R et al.,; Bioresource Technology, 100, 6570–6577, 2009.

LHAMAS, D. E. L. et al. Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (Elaeis guineensis) Neutralizado em Escala Semi-Piloto e Escala Laboratorial. In: 4° Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos... Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: . Acesso em: 5 fev. 2013.

MOTA, S.A.P. Estudo da obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento em diferentes escalas de produção. 2013. 331 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

Monitoramento de acilglicerídeos no processo de produção de biodiesel

Roger Pereira Alves (LAMES/UFG, rogerokuringa@hotmail.com), Igor Savioli Flores (IFG/DAA, igor.savioli@ifg.edu.br), Lucas Camilo Silva (PUC/IQ), camiloqi@gmail.com), Luciano Morais Lião (UFG/IQ, luciano.liao@ufg.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: RMN, biodiesel, acilglicerídeos, monitoramento.

1 - Introdução

A qualidade do biodiesel sofre grande influência no processo de produção devido à qualidade da matéria-prima utilizada, podendo essa trazer características indesejadas.[3] A avaliação de qualidade da mesma deve ser robusta e as análises realizadas devem ter a finalidade de garantir o atendimento a aspectos técnicos.

Assim, é de grande importância identificar o perfil e quantidade de ésteres remanescentes do processo, quais as impurezas presentes na matéria-prima, o teor de glicerina livre, glicerídeos não reagidos, álcool residual e resíduos de água. Aspectos importantíssimos que podem variar as propriedades do biodiesel.[2]

Além da origem da matéria-prima graxa, a mistura entre diferentes fontes e o perfil do metanol usado podem interferir na síntese de biodiesel conforme lote e demais componentes presentes na mistura. Assim, o objetivo desse trabalho foi de identificar componentes relevantes do ponto de vista do controle de qualidade para a produção de biodiesel que atenda os parâmetros indicados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 - Material e Métodos

As amostras foram adquiridas em uma empresa do ramo de biodiesel do estado de Goiás, Brasil. Estas amostras foram analisadas individualmente com um volume de 200 µL de amostra homogeneizado em 400 µL de $CDCl_3$.

As análises de RMN de ^1H foram realizadas em um espectrômetro Bruker Avance III 11,75T com a sonda multinuclear para tubo de cinco mm de diâmetro com detecção inversa (TBI). O deslocamento químico foi referenciado em 0,0 ppm para o sinal da referência interna (TMS). Todos os espectros foram obtidos a 28°C com um pulso simples de 90º. Foram usados 3,0 segundos de tempo de espera e 5,0 segundos de tempo de aquisição, com uma janela espectral de 20,0 ppm centrado em 4,7 ppm.

Os espectros foram adquiridos usando o número de pontos e tamanho dos dados de 64K na intenção de melhorar a resolução do FID. Foi calculado o ganho do receptor para cada amostra por serem de características muito distintas e usado a multiplicação exponencial com um fator de 0,3 Hz. Os espectros de RMN de ^1H tiveram as distorções de fase e linha de base corrigidas manualmente no programa TopSpin (v 2.1, Bruker Biospin).

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a possibilidade de verificar a proporção entre triacilglicerídeo (TAG) e diacilglicerídeo (DAG), através dos dados de RMN de ^1H, em cada matéria-prima graxa conforme origem. Assim, pode ser usado para realizar proporções que atendam a parâmetros de qualidade, além de identificar lotes que não atendem as especificidades do processo.

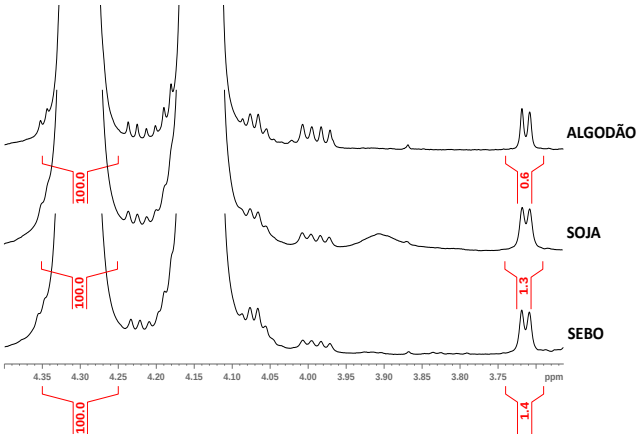


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H dos óleos de soja, sebo e algodão.

É percebido que esta proporção pode variar muito conforme origem, além disso, não foi identificado a presença mensurável de monoacilglicerídeo (MAG). Dentre os óleos avaliados, o de soja foi o que apresentou maior concentração de DAG.

A Figura 2 mostra a variação nessa proporção, agora nos óleos neutros, de diferentes lotes de *blends* entre soja, sebo e algodão. A diferença chega ao triplo da quantidade, do lote 1 em relação ao 4.

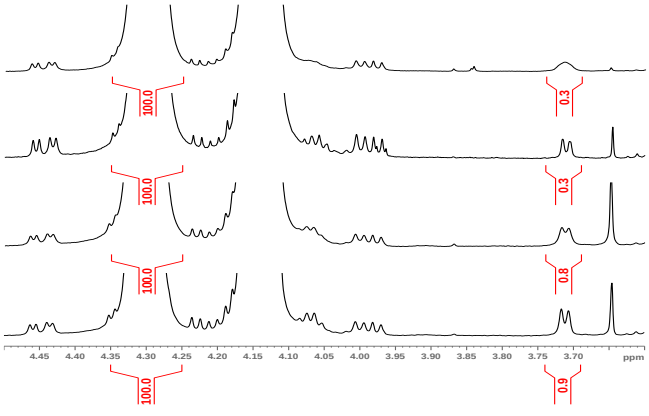


Figura 2. Espectros de RMN de ^1H de diferentes lotes de matéria-prima.

Avaliando lotes diferentes de metanol usados na indústria (Figura 3), visualizamos a presença de impurezas nos três lotes avaliados, sendo que os lotes 1 e 2 com maior proporção dos mesmos. Também foi possível identificar presença de água nestas matérias-primas.

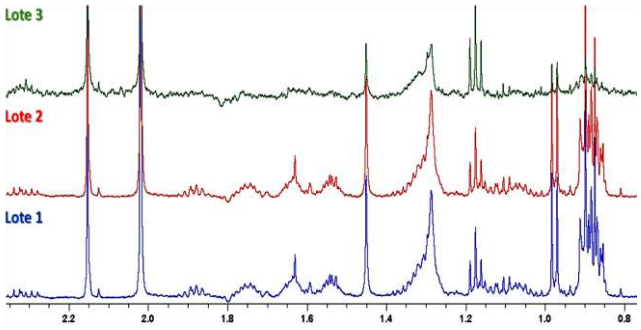


Figura 3. Espectros de RMN de ^{1}H de diferentes lotes de metanol.

Na Figura 4 são destacados os sinais referentes à conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos e o cálculo do rendimento desta reação. Nesse caso foi de 77% e apresenta também grande quantidade de metanol livre no meio reacional. O excesso de álcool é usado para garantir um aumento do rendimento da reação.[1]

A identificação de compostos não-alvo permite um melhor planejamento da síntese. Além disso, há o desaparecimento dos hidrogênios metilênicos do grupo glicerol do TG que sugere as espécies formadas nas conversões. Os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são intermediários da reação de transesterificação, podendo permanecer na mistura final em reações incompletas.

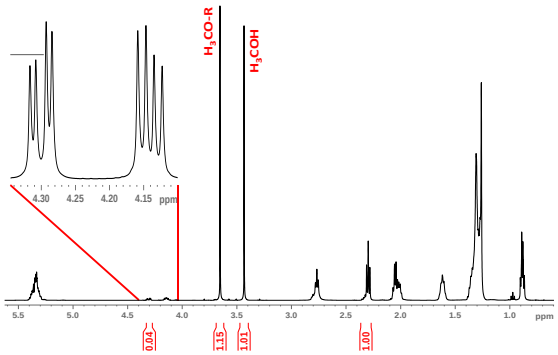


Figura 4. Espectros de RMN de ^{1}H de diferentes lotes de matéria-prima.

Na Tabela 1 consta os teores de acilglicerídeos obtidos ou remanescentes do processo de produção, presentes no biodiesel produzido. Percebe-se que existem monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos preferenciais que são formados em maior proporção conforme lote, mas apenas o diglicerídeo 2 é o majoritário em qualquer um dos lotes avaliados.

Tabela 1. Teor de acilglicerídeos em diferentes lotes de biodiesel.

Glicerídeo	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
Monoglicerídeo 1	1,098%	0,074%	0,063%	0,206%
Monoglicerídeo 2	0,475%	0,452%	0,485%	0,637%
Diglicerídeo 1	0,210%	0,114%	0,076%	0,166%
Diglicerídeo 2	0,442%	0,527%	*	0,490%
Triacilglicerídeo	0,225%	-	0,024%	0,212%

Uma possibilidade decorrente dos resultados é investigar quais as variáveis presentes na matéria-prima que tem correlação com o comportamento da transesterificação como o rendimento e demais compostos presentes na mistura. Em estudo futuro, simular condições reacionais para avaliar individualmente as variáveis e resultados obtidos nas sínteses.

4 – Conclusões

A RMN do isótopo de Hidrogênio 1 se mostra com múltiplas finalidades e diferentes aplicações em compostos presentes em misturas complexas, envolvendo a análise de compostos alvo e não-alvo. Isto proporciona uma ampla visão do processo e tomada segura de decisões, além da redução de gastos.

A possibilidade de uma técnica gerar várias respostas de maneira rápida, sem a necessidade de uso de padrões de alto custo e protocolos laboriosos de preparo de amostra, torna a RMN viável, haja vista que substitui o uso de várias técnicas que são usadas para cada informação e tempo necessário.

Assim, é nítido que o uso de metodologias analíticas modernas, presentes em universidades, e a parceria com o setor privado, podem gerar inúmeras possibilidades de avanço tecnológico, e a mútua colaboração em pesquisas, ajudar a superar os gargalos industriais para o avanço tecnológico.

5 – Agradecimentos

Agradecemos a UFG, CNPq, Capes, MCTIC e Finep.

6 - Bibliografia

[1]Flavia C. C. Oliveira, Paulo A. Z. Suarez e Wildson L. P. dos Santos. Biodiesel: Possibilidade e Desafios. Quím. Nova na Escola. Nº 28, maio 2008.

[2]Ivon Pinheiro Lôbo, Sérgio Luis Costa Ferreira, Rosenira Serpa da Cruz. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. Quím. Nova. Vol. 32, nº. 6, São Paulo. 2009.

[3]KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinetic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. *Fuel*, *84*, 1059-1065, 2005.

Hidrodesoxigenação de óleo de palma utilizando catalisadores multifuncionais a base de níquel

Vannia C. dos Santos-Durndell (vanniasantos@yahoo.com.br), Gustavo A. da Costa (gustavo-alves15@hotmail.com), Diogo Keiji Nakai (Embrapa Agroenergia, diogo.nakai@embrapa.br), Itânia Pinheiro Soares (Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br)

Palavras Chave: *diesel verde, hdo, óleos ácidos*

1 - Introdução

Um importante componente renovável da matriz energética nacional tem sido o biodiesel. O país é o segundo maior produtor mundial do biocombustível. Em 2017 sua produção foi 4,29 milhões de metros cúbicos. Apesar do grande sucesso do Programa de Produção e Uso do biodiesel (PNPB), desde seu lançamento em 2004 o setor ainda tem alguns desafios a vencer para alcançar números ainda mais expressivos. Um desses desafios está relacionado ao uso de matéria-prima ácida. Óleos ácidos/residuais têm sido utilizados em forma de mistura controlada aos óleos virgens, ou passando por tratamento com catalisador ácido para produção de biodiesel. Esse último processo acaba por causar problemas de corrosão nos tanques.

Uma alternativa para a utilização de óleos ácidos, seria sua utilização como matéria-prima para a produção do *green diesel* por meio do processo de hidrodesoxigenação (HDO), amplamente utilizado na industria petroquímica (hidroprocessamento). A partir de oleaginosas ou gorduras animais e hidrogênio, produz-se hidrocarbonetos idênticos ao diesel de petróleo, ou seja, não há a necessidade de adaptação do motor automotivo. As reações envolvidas no processo de hidrodesoxigenação podem ser empregadas em óleos ácidos, residuais ou óleos virgens (Pattanaik & Misra, 2017).

Os ésteres ou ácidos graxos em presença de hidrogênio são convertidos em hidrocarbonetos. Estes hidrocarbonetos gerados constituem o *green* diesel ou diesel verde. O processo de desoxigenação se dá por meio de etapas de hidrogenação, hidrogenólise, desidratação, descarbonilação ou descarboxilação e os átomos de oxigênios são eliminados em moléculas como H_2O, CO_2 e CO.

Para que o processo se mantenha na linha da sustentabilidade e com menor impacto ambiental negativo possível, faz-se necessária a utilização de catalisadores heterogêneos multifuncionais. Estes são considerados os mais adequados, pois podem ser moldados de acordo com o processo de interesse para promover uma maior eficiência e seletividade. Além disso, podem facilmente serem recuperados e reutilizados.

A preparação de catalisadores bifuncionais se dá pela dispersão das espécies de níquel na superfície de um suporte com características ácidas. No entanto, para que estes sejam eficientes e seletivos é importante encontrar um balanceamento entre a porosidade e acidez do suporte. Os melhores resultados têm sido encontrados para catalisadores mesoporosos e com a presença de sítios ácidos com força média, pois a presença de sítios ácidos fortes tende a promover reações intermediárias de craqueamento.

É sabido que, em geral, nos aluminossilicatos quanto menor a razão Si/Al maior a acidez, devido à carga negativa gerada (Simon-Masseron et al. 2007). Sendo assim, neste trabalho foi avaliado o desempenho de catalisadores à base de nanopartículas de níquel suportadas em sólidos mesoporosos de sílica do tipo MCM-41, aluminossilicatos do tipo Al-MCM-41 e Al_2O_3 no processo HDO em condições brandas, com o objetivo de avaliar a atividade catalítica desses catalisadores.

2 - Material e Métodos

Os sólidos de sílica mesoporosa do tipo MCM-41e aluminosilicatos (sílica/alumina 55/1 e 25/1) foram preparados de acordo com metodologia descrita por (Beck et al, 1992). A alumina foi preparada utilizando tri-sec-butóxido de alumínio em isopropanol e adicionando-se solução alcalina contendo CTABr. Após etapa de agitação a 40 °C e tratamento hidrotérmico a 80 °C, o sólido resultante foi filtrado e lavado com água, seco e calcinado a 550 °C.

As espécies ativas de níquel em escala nanométrica foram dispersas na superfície dos suportes por impregnação aquosa de uma solução de $Ni(NO_3)6H_2O$ com a adição do etilenoglicol levando à formação dos sólidos Ni15/MCM-41, Ni15/Al-MCM-4(55), Ni15/Al-MCM-4(25) e Ni15/Al_2O_3-meso (denominado como contendo Si/Al =100/0, 55/1, 25/1 e 0/100 respectivamente) (Parlett et al, 2017). Ni15 refere-se a um teor de 15% em massa de Ni incorporado nos suportes, e 55 e 25 referem-se às razões Si/Al.

Os catalisadores foram investigados na reação HDO utilizando um reator de aço inox de alta pressão MetalQuim. Inicialmente, o catalisador passou por uma etapa de redução a 260 °C a uma pressão de H_2 de 20 bar por 3 h, utilizando ciclohexano como solvente. Após essa etapa, adicionou-se o substrato. Utilizou-se de 20 % de catalisador a 260 °C, 20 bar de H_2 durante 24 horas.

3 - Resultados e Discussão

O óleo de palma é composto majoritariamente por trioleína, além de tripalmitina e outros triacilgliceróis em concentrações menores, bem como ácidos graxos livres. Sendo assim, os cálculos e conversão foram baseados na molécula de trioleína. Os produtos de reação foram caracterizados por UPLC.

Pode-se observar que a conversão de trioleína foi total para os catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/Al_2O_3, sendo que o houve a formação de intermediários oxigenados mais pronunciada para o Ni/Al_2O_3 (Figura 1). No entanto, os

catalisadores de aluminossilicatos se comportaram de maneira diferenciada. Embora estes tenham apresentado uma conversão de trioleína menor, houve a formação do composto desoxigenado, o hidrocarboneto nC18, e consequentemente, e a formação de uma menor quantidade de intermediários oxigenados. Além isso, observou-se que o aumento na quantidade de Al promoveu um aumento na conversão de trioleína, bem como uma maior rendimento de nC18 alcançando valores próximos a 45 % para Ni/Al-MCM-51(55) e 60 % para Ni/Al-MCM-41(25).

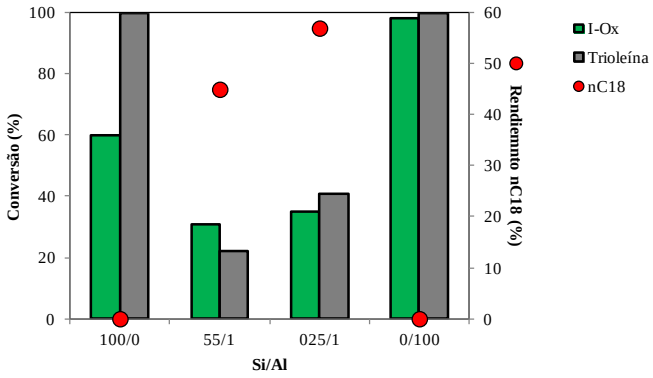


Figura 1. Conversão do óleo de palma na reação HDO utilizando os catalisadores a base de níquel suportados em sílica Si/Al (100/0) , sílica/alumina (55/1), (25/1) e alumina (0/100).

As etapas da reação de hidrodesoxigenação de triacilgliceróis estão descritas na Figura 2. Inicialmente os triacilgliceróis insaturados são hidrogenados pela presença dos sítios metálicos e H_2, na sequência, sob alta pressão de H_2 estes são transformados em ácidos graxos e propano, possivelmente passando pela formação de di- e monoglicerídeos. Os ácidos graxos são reduzidos á aldeídos e alcoóis. Em presença destes intermediários pode ocorrer à formação de hidrocarbonetos com 17 e 18 carbonos, no caso da trioleina. O aldeído pode ser transformado em nC17 via decarbonilação e eliminação de uma molécula de CO. Em presença de catalisadores ácidos a rota via álcool como intermediário tem sido mais aceita, onde o álcool passa por uma etapa de desidratação pela presença de sítios ácidos e hidrogenação pela presença de sítios metálicos para levar a formação do hidrocarboneto correspondente nC18 (Chen, 2016).

4 – Conclusões

Embora a conversão da trioleina tenha sido total, utilizando os catalisadores Ni15/MCM-41 e Ni15/Al2O3-meso, houve um formação significativa de compostos oxigenados. Por outro lado, utilizando aluminosilicatos a conversão da trioleina não foi total, mas a formação de hidrocarbonetos nC18 foi mais pronunciada. Novos testes devem ser feitos para aumentar a conversão da trioleina, diminuir a formação de oxigenados e aumentar o teor de nC18.

5 – Agradecimentos

Embrapa, Capes e Finep.

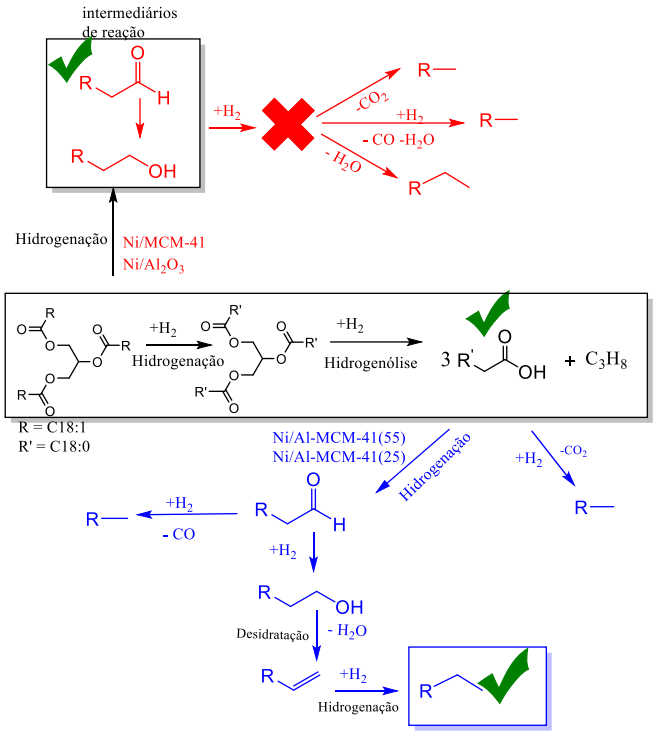


Figura 2. Esquema representativo das etapas de hidrogenação/desidratação intermediárias para a hidrodesoxigenação de triacilgliceróis para a formação dos hidrocarbonetos correspondentes.

6 - Bibliografia

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH,W.J.; LEONOWICZ, M.E. ; KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D.; Chu, C. T. W. ; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B. HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of the American Chemical Society **1992**, 114, 10834-10843.

CHEN, J.; XU, Q. Hydrodeoxygenation of biodiesel-related fatty acid methyl esters to diesel-range alkanes over zeolite-supported ruthenium catalysts. Catalysis Science & Technology **2016**, 6, 7239-7251.

PARLETT, C.M.; AYDIN, A.; DURNDELL, L.J. ; FRATTINI, L.; M. A. ISAACS, MA.; LEE, A.F. ;C. WU, C. Tailored mesoporous silica supports for Ni catalysed hydrogen production from ethanol steam reforming. Catalysis Communications **2017**, 91, 76-79.

PATTANAIK, B.P.; MISRA, R.D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews **2017**, 73, 545-557.

Efeito da temperatura em processo sequencial não catalítico utilizando sementes de crambe (*Crambe abissynica* H.) e metil acetato como acil aceptor

Bruna Tais Ferreira de Mello (Universidade Estadual de Maringá, bruna.tf.mello@gmail.com), Denise Silva de Aquino (Universidade Estadual de Maringá, deniseaq@gmail.com), Caroline Portilho Trentini (Universidade Estadual de Maringá, carolptrentini@gmail.com), Camila da Silva (Universidade Estadual de Maringá, camiladasilva.eq@gmail.com)

Palavras Chave: *óleo de crambe, interesterificação, triacetina.*

1 - Introdução

A reação utilizando metil acetato como acil aceptor é denominada interesterificação, sendo uma rota alternativa empregada com a intenção de diminuir o excedente de glicerol no mercado, gerado a partir da comumente reação de transesterificação com metanol ou etanol. O uso de metil acetato acarreta na produção da triacetina em conjunto com o biodiesel e esta pode ser utilizada como plastificante e agente de gelatinação em polímeros e explosivos. Além disso, a utilização direta da triacetina na mistura do biodiesel pode melhorar os rendimentos e propriedades do mesmo (Casas et al., 2010).

A interesterificação pode ser conduzida em condições pressurizadas sem a necessidade de utilizar catalisador (Visioli et al., 2018; Postaue et al., 2019). O método, nessas condições, é tolerante à presença de água e ácidos graxos livres (AGL) na matéria prima, permitindo o uso de grande variedade de óleos, com menor valor agregado (Pinnarat and Savage, 2008). Dessa forma, o crambe (*Crambe abyssinica* H.) surge como alternativa, pois além do alto teor de óleo presente nas sementes (~45%), dos quais 50-60% é contituinte de ácido erúcico, a respectiva oleaginosa possui em sua composição cerca de 1-6% de AGL e teor de água de 0,12-0,89%, sendo propícia sua utilização no método à elevadas temperaturas e pressões (Mello et al., 2017).

Além disso, visando a redução de custos com a matéria prima, o processo sequencial de extração e reação para a produção de biodiesel é visto como alternativa. Neste processo, os ésteres são produzidos a partir das sementes e o material proveniente da etapa de extração (óleo+solvente) é bombeado diretamente para unidade de reação.

Como etapa primária do processo sequencial, a extração por líquido pressurizado (ELP) pode ser empregada, no qual apresenta como principal atrativo, a utilização de baixas quantidades de solvente, se comparada ao método clássico de extração por Soxhlet, além de demonstrar maior eficiência nas extrações da fração lipídica e de antioxidantes naturais, como os tocoferóis (Mello et al., 2019).

Diante do exposto, o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da temperatura no processo sequencial de extração e reação para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e triacetina (TA) utilizando metil acetato em condições pressurizadas.

2 - Material e Métodos

Para início do processo sequencial, procedeu-se a etapa de extração do óleo com metil acetato (Sigma Aldrich, 99%) pressurizado na temperatura de 140 °C, vazão de 3 mL min^{-1} em 60 minutos de extração, utilizando aproximadamente 5,5 g de sementes de crambe (Fundação MS). Tais condições foram definidas de acordo com dados preliminares (Mello et al., 2019). O material coletado na etapa de extração (óleo+metil acetato) foi bombeado para o aparato experimental representado na Figura 1.

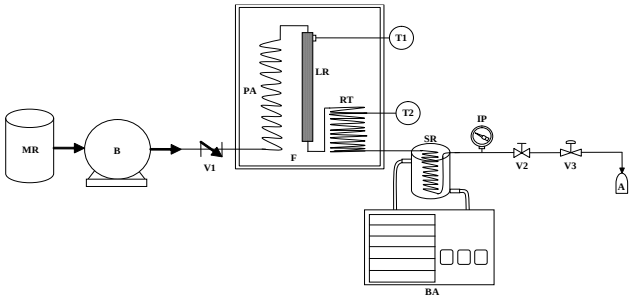


Figura 1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações: (MR) mistura reacional, (B) bomba, (V1) válvula de via única, (F) forno, (PA) pré-aquecimento, (LR) leito reacional, (RT) reator tubular (T1 e T2) indicadores de temperatura, (SR) sistema de resfriamento, (BA) banho termostático, (IP) indicador de pressão, (V2) válvula agulha para controle de pressão, (V3) válvula de redução de pressão e (A) amostragem.

O planejamento experimental adotado para as reações avaliou o efeito da temperatura em 325, 350 e 375 °C nos tempos de residência de 5, 15 e 25 minutos, com a pressão fixa em 20 MPa.

As análises dos teores de EMAG e TA foram realizadas de acordo com o estudo de Postaue et al. (2019). Em seguida, o rendimento real em ésteres foi calculado conforme a Equação 1, a qual correlaciona o teor de ésteres com a convertibilidade do óleo (90,15%) (Mello et al., 2019):

$$Rendimento\,em\,EMAG\,(\%) = \left(\frac{Teor\,de\,éster}{Convertibilidade}\right) \times 100 \qquad (1)$$

Para análise do grau de decomposição, foram selecionadas amostras coletadas a 350 e 375 °C em 5, 15 e 25 minutos e as mesmasforam analisadas seguindo metodologia de Vieitez et al. (2009).

3 - Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta o rendimento em EMAG e teor de TA obtidos em diferentes temperaturas e tempos de

residência com a mistura proveniente da ELP (óleo+metil acetato). Nota-se nesta figura que nos primeiros 5 minutos o rendimento em EMAG passou de ~5% em 325 °C para 46% em 375 °C.

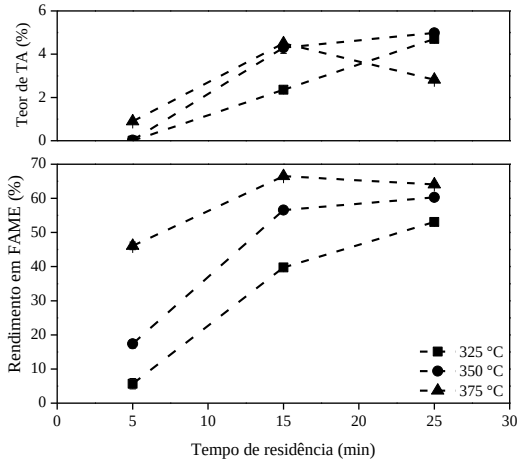


Figura 2. Rendimento em EMAG e teor de TA obtidos nas reações realizadas com óleo proveniente da ELP.

O efeito benéfico da temperatura continua nos minutos seguintes e um rendimento máximo de 66,5% foi alcançado em 15 minutos de reação e 375 °C. O acréscimo de temperatura favorece o aumento da reatividade entre metil acetato e óleo, resultando em uma maior solubilidade mútua e aumento na taxa de reação (Patil et al., 2017).

Efeito similar ocorre com o teor de TA, com maior valor alcançado em 350 °C e 25 minutos (4,98%). Na temperatura de 375 °C, tanto o rendimento em EMAG como o teor de TA sofreram redução no tempo de residência de 25 minutos e esse fato pode ser explicado pela ocorrência de reações de decomposição.

Dessa forma, a fim de avaliar a decomposição térmica, a Figura 3 demonstra que a fração decomposta foi maior conforme o aumento do tempo de residência. Além disso, é possível observar nesta figura que os resultados são superiores em 375 °C, o qual chegou a ~40% em 25 minutos. Trabalhando com óleo de soja, Doná et al. (2013) obtiveram valor similar de decomposição (48%) após 45 min de reação a 350 °C.

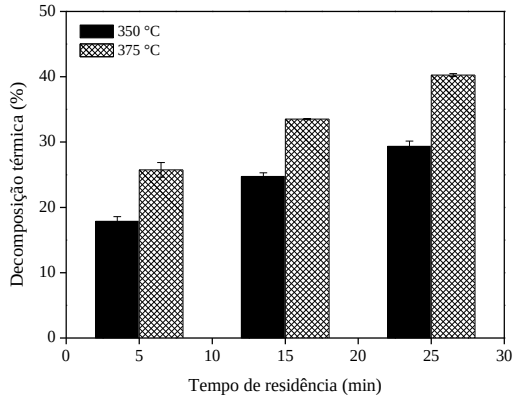


Figura 3. Decomposição térmica dos ácidos graxos das reações à 350 e 375 °C.

4 –Conclusões

Com base nos dados apresentados, pode-se concluir que o rendimento em EMAG e teor de TA foram maiores com o acréscimo de temperatura e tempo de residência. No entanto, a decomposição térmica aumentou nessas condições.

Por fim, os resultados reportados nesse estudo demonstraram que a utilização de crambe como matéria prima no processo sequencial com metil acetato pressurizado é um método promissor a ser explorado na produção de biodiesel, uma vez que pode reduzir os problemas do excesso de glicerol no mercado.

5 – Agradecimentos

Fundação MS, CAPES e Universidade Estadual de Maringá – UEM.

6 - Bibliografia

CASAS, A.; RUIZ, J. R.; RAMOS, M. J.; PÉRES, Á. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. *Energy Fuels* **2010**, 24, 4481–4489.

DONÁ, G.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Processing Technololy* **2013**, 106, 605–610.

MELLO, B. T. F.; GONÇALVES, J. E.; RODRIGUES, G. M.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions. *Industrial Crops and Products* **2017**, 97, 110–119.

MELLO, B.T. F.; IWASSA, I. J.; CUCO, R. P.; GARCIA, V. A. S.; SILVA, C. Methyl acetate as solvent in pressurized liquid extraction of crambe seed oil. *The Journal Supercritical Fluids* **2019**, 145, 66–73.

PATIL, P. D.; REDDY, H.; MUPPANENI, T.; DENG, S. Biodiesel fuel production from algal lipids using supercritical methyl acetate (glycerin-free) technology. *Fuel* **2017**, 195, 201–207.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E.; Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 6801–6808.

POSTAUE, N.; TRENTINI, C. P.; MELLO, B. T. F.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C. Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methy acetate under pressurized conditions. *Energy Conversion and Management* **2019**, 187, 398-406.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol. *Energy and Fuels* **2009**, 23, 558–563.

VISIOLI, L. J.; TRENTINI, C. P.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. *The Journal Supercritical Fluids* **2018**, 140, 238–247.

Utilização de óleo de palma para a síntese enzimática de biodiesel etílico

Pedro Alves Martins (Universidade de Brasília, Embrapa Agroenergia, pedropam.bio@gmail.com), Thályta Fraga Pacheco (Embrapa Agroenergia, thalyta.pacheco@embrapa.br), Diogo Keiji Nakai (Embrapa Agroenergia, diogo.nakai@ embrapa.br), Janice Lisboa De Marco (Universidade de Brasília, janicedemarco@unb.br), Thaís Fabiana Chan Salum (Embrapa Agroenergia, thais.salum@embrapa.br)

Palavras-Chave: *Burkholderia gladioli*, lipase, biodiesel.

1 - Introdução

O óleo de palma é um óleo vegetal de grande versatilidade, sendo utilizado, atualmente, em diversos setores da indústria, como o de alimentos, cosméticos, detergentes e também para manufatura de graxas, lubrificantes e biodiesel. Ademais da versatilidade de aplicações do óleo produzido, o custo de produção do óleo de palma é inferior se comparado a outros óleos vegetais (Carter *et al.*, 2007), fazendo com que o dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.) seja considerado uma planta de grande importância comercial.

As lipases são biocatalisadores com potencial de aplicação para síntese de biodiesel por uma rota mais sustentável, sendo capazes de contornar os problemas oriundos da produção deste biocombustível pela rota tradicional com a catálise alcalina. Uma das vantagens de se utilizar lipases está na capacidade destas enzimas sintetizarem mono-alquil ésteres tanto a partir de triacilgliceróis (transesterificação) quanto de ácidos graxos livres (esterificação). Esta característica torna o processo de produção do biodiesel enzimático atrativo para o uso de matérias primas de baixo valor agregado, como óleos de menor qualidade e maior acidez (maior quantidade de ácidos graxos livres), como é o caso dos óleos de palma, de macaúba e de óleos de fritura usados. Outras vantagens em relação à catálise alcalina são, ainda, o menor consumo de água em etapas de lavagem, o menor consumo de energia no processo de obtenção de glicerol de alta qualidade e de fácil recuperação.

Apesar de todas as vantagens, a produção de biodiesel por catálise enzimática ainda é um processo dispendioso devido ao alto custo de obtenção destas enzimas, sendo a obtenção e utilização destes biocatalisadores um dos grandes obstáculos à consolidação deste processo pela indústria (Liu *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2014). Deste modo, a busca por novas e eficientes lipases, bem como a determinação de condições otimizadas do processo de reação são necessárias para aumentar a produção de lipases e superar essa limitação.

Neste trabalho aplicou-se os sólidos fermentados obtidos do cultivo de *Burkholderia gladioli* BGL579 contendo lipase, para a síntese de biodiesel etílico a partir de um meio reacional contendo óleo de palma e etanol, bem como otimizar as condições de temperatura e quantidade de água adicionada à reação de síntese, objetivando a redução dos custos associados à produção do biodiesel.

2 - Material e Métodos

As lipases foram produzidas por fermentação em estado sólido utilizando a bactéria *B. gladioli* BGL579 (isolada a partir de frutos de dendê e mantida na coleção "Microrganismos e Microalgas Aplicados à Agroenergia e Biorrefinarias" – CMMAABio). A fermentação foi realizada em farelo de trigo com adição de óleo de soja (1%) e umidade de 65%. Ao final do cultivo, os sólidos fermentados resultantes contendo a lipase foram liofilizados (SFL) e utilizados como biocatalisadores para a reação de transesterificação.

Para a etapa de otimização das condições de temperatura de reação e de quantidade de água adicionada ao meio reacional que favorecessem a síntese de ésteres etílicos (FAEE) foi feita por meio de planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR). Foram considerados cinco níveis e duas variáveis independentes na análise. O experimento foi conduzido conforme matriz gerada com duas variáveis e três repetições do ponto central, totalizando 11 experimentos. Foi utilizado alfa de ortogonalidade (1,41). As variáveis independentes consideradas foram: temperatura de reação variando de 19,5 °C a 44,9 °C (X_1) e quantidade de água adicionada ao meio reacional variando de 0 a 10% m/m (X_2). A estequiometria da reação (razão molar) foi fixada em 1 mol de óleo de palma (Denpasa) para 1 mol de álcool etílico (Sigma), sendo utilizados um total de 5 mmol de cada substrato e carga enzimática de 1 g de SFL por frasco de reação. As reações foram conduzidas em frascos do tipo Erlenmeyer, sob agitação de 170 rpm em agitador orbital de bancada com temperaturas controladas. A síntese de FAEE foi avaliada após 72 horas de reação, medindo-se as massas dos ésteres formados, conforme método de quantificação por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC) com uma coluna C18 e um Detector Evaporativo de Espalhamento de Luz (ELSD).

A análise estatística dos dados experimentais obtidos foi feita utilizando o *software* Statistica v. 12.0. Foi considerado um nível de significância de 90% ($p<0,1$), devido à variabilidade dos bioprocessos (Haaland, 1989). Para validação do modelo obtido, novas reações de síntese foram realizadas em condições de alta conversão preditas pelo modelo.

3 - Resultados e Discussão

Após condução das reações referentes às condições da matriz gerada, o teor de FAEE foi avaliado (Tabela 1). A análise estatística demonstrou que ambas as variáveis influenciaram significativamente o teor de FAEE obtido da reação de síntese de biodiesel com óleo de palma e álcool etílico.

A análise de variância (ANOVA) indicou que o modelo foi significativo e satisfaz os requisitos para a construção de uma superfície de resposta (Figura 1). Além disso, a ANOVA indica que o modelo é adequado para fins preditivos, já que a relação de F_{calc} / F_{tab} obtida foi superior

a 3, conforme recomendado por Box (1978). Devido à boa correlação entre os valores preditos e as análises de variância do modelo gerado, este foi considerado válido para descrever o processo de síntese de FAEE com SFL de *B. gladioli* BGL579.

Tabela 1. DCCR com variáveis reais e codificadas (entre parênteses) para otimização das condições de síntese de FAEE por SFL de *B. gladioli* BGL579, a partir de óleo de palma e etanol. Condições: razão molar 1:1, 170 rpm, 72 h.

#	Temperatura (°C) (X_1)	Água m/m (%) (X_2)	FAEE (%)
1	23,2 (-1)	1,5 (-1)	20,1 ± 2,1
2	23,2 (-1)	8,6 (1)	24,5 ± 0,8
3	41,2 (1)	1,5 (-1)	27,4 ± 1,6
4	41,2 (1)	8,6 (1)	29,9 ± 0,7
5	19,5 (-1,41)	5,0 (0)	26,2 ± 0,2
6	44,9 (1,41)	5,0 (0)	30,9 ± 0,8
7	32,2 (0)	0,0 (-1,41)	22,9 ± 0,4
8	32,2 (0)	10,0 (1,41)	30,0 ± 2,2
9	32,2 (0)	5,0 (0)	29,9
10	32,2 (0)	5,0 (0)	29,4
11	32,2 (0)	5,0 (0)	23,1

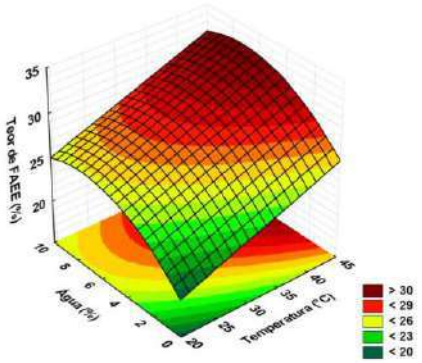


Figura 1. Superfície de resposta obtida para a síntese de FAEE em função da temperatura e da quantidade de água adicionada ao meio reacional.

A função $f(x)$ que descreve a síntese de FAEE nas condições de reação compreendidas na faixa analisada é apresentada na Equação 1, com variáveis codificadas e considerando apenas os parâmetros estatisticamente significativos ($p<0,1$).

$$f(x) = 28,04 + 2,45.X_1 + 2,015.X_2 - 1,53.X_2^2 \quad \text{(Eq. 1)}$$

A partir da função obtida e da superfície de resposta apresentada, encontrou-se o ponto de inflexão com máximo de teor de FAEE predito de 32,7% para as condições de temperatura de 44,9 °C (X_1 = 1,41) e quantidade de água adicionada ao meio reacional de 7,3% m/m (X_2 = 0,69). Assim, foi realizada a reação nas condições de validação encontrando-se um teor de FAEE de 29,4 ± 0,9%, que foi correspondente a 88,2% do máximo teor de FAEE possível (33,33%) considerando uma razão molar 1:1.

A temperatura que proporciona maior síntese de FAEE obtida por este trabalho foi próxima à obtida por trabalhos similares. Para os SFL obtidos do cultivo de *B. cenocepacia* a temperatura ótima para transesterificação foi de 40 °C (Liu *et al.*, 2014) e 50 °C para a linhagem de *B. cepacia* LTEB11 (Salum *et al.*, 2010). Em relação à quantidade de água no meio reacional, sabe-se que sua adição é essencial para a manutenção da camada de solvatação da enzima. Entretanto, quando em excesso, pode acarretar um aumento da taxa de hidrólise em detrimento da reação de transesterificação. Assim, existe uma quantidade ótima específica para cada lipase, sendo de 7,3% a observada neste trabalho, valor superior ao encontrado por Salum *et al*. (2010) para os SFL de *B. cepacia* (1%).

O uso de enzimas imobilizadas tem sido proposto como uma das soluções para a redução dos custos associados ao processo de síntese enzimática de biodiesel. Uma forma de viabilizar este processo e ainda reduzir as etapas associadas à imobilização de enzimas, como a extração, purificação e imobilização em si, seria o uso dos próprios SFL obtidos de um cultivo por fermentação em estado sólido como biocatalisadores da reação de transesterificação (Liu *et al*., 2014). Outra vantagem do uso de SFL é, ainda, a associação da produção destes com a utilização de resíduos agroindustriais, reduzindo ainda mais os custos associados ao processo e agregando valor a um resíduo outrora desprezado (Salum *et al.*, 2010).

4 – Conclusões

Os sólidos fermentados obtidos do cultivo de *Burkholderia gladioli* BGL579 foram capazes de catalisar a síntese de FAEE a partir de óleo de palma e etanol. A possibilidade do uso de matérias-primas de menor qualidade e maior acidez, como o óleo de palma, revela uma vantagem da utilização de biocatalisadores para síntese de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Embrapa, UnB, CAPES e FINEP

6 - Bibliografia

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Statistics for experimenters: design, innovation and discovery. John Wiley & Sons: New York (1978).

CARTER, C.; FINLEY, W.; FRY, J.; JACKSON, D.; WILLIS, L. Palm oil markets and future supply. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2007**, 109, 307-314.

HAALAND, P.D. Experimental design in biotechnology. Marcel Dekker Inc.: New York (1989).

LIU, Y.; LI, C.; MENG, X.; YAN, Y. Biodiesel synthesis directly catalyzed by the fermented solid of *Burkholderia cenocepacia* via solid-state fermentation. *Fuel Processing Technology* **2013**, 106, 303-309.

LIU, Y.; LI, C.; WANG, S.; CHEN, W. Solid-supported microorganism of *Burkholderia cenocepacia* cultured via solid state fermentation for biodiesel production: Optimization and kinetics. *Applied Energy* **2014**, 113, 713-721.

SALUM, T.F.C.; VILLENEUVE, P.; BAREA, B.; YAMAMOTO, C.I.; CÔCCO, L.C.; MITCHELL, D.A.; KRIEGER, N. Synthesis of biodiesel in column fixed-bed bioreactor using the fermented solid produced by *Burkholderia cepacia* LTEB11. *Process Biochemistry* **2010**, 45, 1348-1354.

Estudo paramétrico das condições reacionais de esterificação-transesterificação simultânea de óleo não comestível utilizando catalisador à base de carbono sulfonado

Rafael Roberto Cardoso Bastos (Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Pará, rafaelrcb10@yahoo.com.br), José Roberto Zamian (Instituto de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Federal do Pará, zamian@ufpa.br), Leyvison Rafael Vieira da Conceição (Instituto de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Federal do Pará, rafaelvieira@ufpa.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, otimização experimental, casca de murumuru*.

1 - Introdução

O rápido crescimento da população global após industrialização aumentou muito a demanda energética mundial, ocasionando em uma urgente necessidade de identificar novas fontes energéticas que sejam sustentáveis, economicamente viáveis e menos agressivas ao meio ambiente, como o biodiesel (JI et al., 2018).

Na literatura encontra-se o uso de biocarvões ativados como promissores catalisadores no processo de produção de biodiesel (LATHIYA et al., 2018) apresentando boa eficiência catalítica em reações de esterificação e transesterificação simultâneas a partir de óleos com alta acidez (CHELLAPPAN et al., 2018).

O objetivo do presente trabalho foi executar a otimização experimental das variáveis operacionais de entrada temperatura, concentração de catalisador e razão molar em relação à variável resposta teor de éster da produção de biodiesel de jupati utilizando como catalisador heterogêneo ácido o biocarvão sulfonado da casca de murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.).

2 - Materiais e Métodos

O óleo não-comestível de jupati (*Raphia taedigera* Mart.) foi caracterizado para determinar o índice de acidez segundo metodologia da norma AOCS 3d-63.

O biocarvão a partir da casca de murumuru (BCM) foi obtido por pirólise da casca de murumuru a 600 °C por 1 h em atmosfera de nitrogênio. A sulfonação do BCM foi realizada sob temperatura de 200 °C, tempo de 4 h e razão sólido-ácido de 1:10. Logo após, realizou-se a lavagem com água deionizada até pH neutro e secagem em estufa à 60 °C por 24 h para obtenção do biocarvão sulfonado (BS). Mediu-se a Acidez Superficial (AS) dos materiais através de retro titulação ácido-base segundo método adaptado de Boehm (BOEHM, 1994).

As reações simultâneas de esterificação-transesterificação foram realizadas em Sistema de Reator Múltiplo modelo 5000 da marca Parr. Os produtos de reação foram centrifugados, lavados, secos em estufa e analisados segundo metodologia adaptada da norma europeia EN 14103 (SILVA et al., 2007) para determinação do teor de éster (TE).

O delineamento composto central de face centrada com dois níveis e três fatores (DCCFC) foi utilizado totalizando 18 experimentos, distribuídos em 8 pontos fatoriais (-1 e +1), 6 pontos axiais e 4 pontos centrais (0). A Tabela 1 expõe os fatores e níveis do planejamento adotado. A resposta (Y_1) adotada foi o percentual de teor de éster dos biodieseis produzidos (TE). Os resultados foram avaliados estatisticamente no Statistica 8.0 em um intervalo de 95% de confiança e foram construídas superfícies de resposta para as interações dos efeitos na resposta TE.

Tabela 1. Intervalo experimental e níveis das variáveis independentes do DCCFC.

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	+1
(X_1) - Temperatura (°C)	90	120	150
(X_2) - Concentração de catalisador (% m/m)	2	4	6
(X_3) - Razão molar metanol-óleo (mol/mol)	10:1	20:1	30:1

– Parâmetros reacionais: tempo de 4 h; Agitação de 700 rpm e 20 g de óleo de jupati.

3 - Resultados e Discussão

A acidez do óleo de jupati foi de 24,03 mgKOH g^{-1}. O BCM e o BS apresentaram acidez superficial de 0,14 e 4,19 mmol g^{-1}, respectivamente. A Tabela 2 mostra os valores observados de Y_1 obtidos nos experimentos realizados. Analisando tais respostas obteve-se o modelo completo quadrático por regressão mostrado na Equação 1.

$$Y_1 = 71{,}27 + 20{,}85X_1 + 2{,}55X_2 - 0{,}72X_3 - 0{,}61X_1X_2 + 3{,}15X_1X_3 + 7{,}83X_2X_3 - 20{,}28X_1^2 + 1{,}24X_2^2 + 0{,}81X_3^2 \quad (1)$$

A análise de variância (ANOVA) demonstrou que o modelo é estatisticamente significativo com R^2 de 92,6% para a variável resposta TE. Expondo também, os fatores e interações significativos estatisticamente (pela análise do p-valor) para o processo dentro do domínio experimental estudado: temperatura (termo linear e quadrático), concentração de catalisador (termo linear) e as interações X_1X_2 e X_2X_3.

A Figura 1 ilustra o efeito de interação entre X_1 e X_2. Mostrando-se uma tendência que enquanto maior a magnitude dos níveis do fator X_1 e X_2, em torno de 125 − 150 °C e 3,5 − 6% m/m, tem-se também maiores valores de teor de éster. Temperaturas a partir de 130 °C e concentrações de catalisador em torno de 5% m/m são reportadas na literatura como bons níveis reacionais com TE de 80-85% para este tipo de catalisador (NOSHADI et al., 2012).

A Figura 2 expõe o efeito de interação entre X_1 e X_3. A razão molar, devido à não significância estatística,

apresenta toda a ampla faixa de magnitude estudada (10:1 a 30:1) como excelente condição experimental. Tal faixa muito usual nas reações de produção de biodiesel utilizando catalisadores ácidos provenientes de biomassa (ABDULLAH et al., 2017).

Tabela 2. Matriz do delineamento experimental e os valores experimentais de Y_1.

Exp.	Níveis Reais e Codificados das Variáveis						
	X_1		X_2		X_3		Y_1
1	90	-1	2	-1	10:1	-1	45,3
2	90	-1	2	-1	30:1	+1	13,0
3	90	-1	6	+1	10:1	-1	29,8
4	90	-1	6	+1	30:1	+1	46,3
5	150	+1	2	-1	10:1	-1	73,0
6	150	+1	2	-1	30:1	+1	70,8
7	150	+1	6	+1	10:1	-1	72,6
8	150	+1	6	+1	30:1	+1	84,2
9	90	-1	4	0	20:1	0	24,5
10	150	+1	4	0	20:1	0	66,8
11	120	0	2	-1	20:1	0	69,8
12	120	0	6	+1	20:1	0	64,5
13	120	0	4	0	10:1	-1	67,2
14	120	0	4	0	30:1	+1	66,3
15	120	0	4	0	20:1	0	75,3
16	120	0	4	0	20:1	0	77,8
17	120	0	4	0	20:1	0	78,1
18	120	0	4	0	20:1	0	75,3

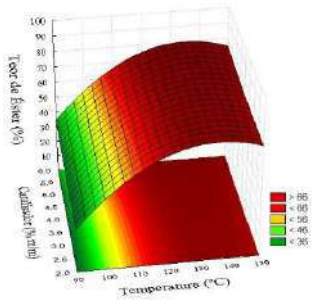


Figura 1. Superfície de resposta mostrando os efeitos dos fatores temperatura e concentração de catalisador no teor de éster.

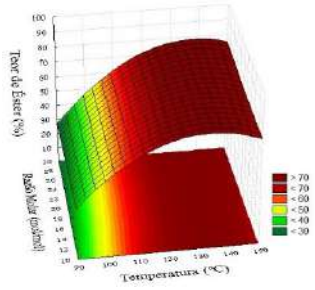


Figura 2. Superfície de resposta mostrando os efeitos dos fatores temperatura e razão molar no teor de éster.

A Figura 3 mostra o efeito de interação entre X_2 e X_3. A interação entre esses dois fatores gera duas regiões de melhores respostas: valores concomitantes próximos dos níveis codificados -1 e +1 do DCCFC. Corroborando a interação significativa diretamente proporcional dessas variáveis independentes já mostrada no parâmetro de regressão da interação X_2 e X_3 (+ 3,15) na Equação 1.

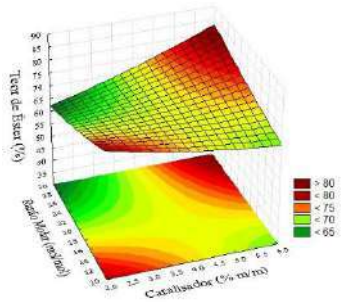


Figura 3. Superfície de resposta mostrando os efeitos dos fatores concentração de catalisador e razão molar no teor de éster.

4 – Conclusões

A partir da otimização das condições reacionais mostrou-se a melhor faixa de trabalho para os fatores investigados dentro do domínio experimental multivariado: temperatura ≈ 135 °C, concentração de catalisador ≈ 6% m/m e razão molar ≈ 30:1. Expondo assim, a aplicabilidade e eficiência do biocarvão sulfonado da casca de murumuru como catalisador para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

UFPA, LCO, LAPAC, LOA e CAPES.

6 - Bibliografia

ABDULLAH, S. H. Y. S. et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 70, 1040-1051.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, 32, 5, 759-769.

CHELLAPPAN, S. et al. Experimental validation of biochar based green Bronsted acid catalysts for simultaneous esterification and transesterification in biodiesel production. *Bioresource Technology Reports* **2018**, 2, 38-44.

JI, X. et al. The effect of NaCl stress on photosynthetic efficiency and lipid production in freshwater microalga—Scenedesmus obliquus XJ002. *Science of the Total Environment* **2018**, 633, 593-599.

LATHIYA, D. R. et al. Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. *Bioresource Technology Reports* **2018**, 2, 69-76.

NOSHADI, I. et al. Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: optimization using response surface methodology (RSM). *Fuel* **2012**, 94, 156-164.

SILVA, C. et al. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 5304-5309.

Novedoso y económico proceso para disminuir en forma simultánea el contendio de monoglicéridos y glucósidos esteroles de biodiesel de soja o palma.

Gustavo Mendow (CONICET- UNL - INCAPE, gmendow@fiq.unl.edu.ar), Carlos Querini (CONICET – UNL – INCAPE).

Palabras Clave: *Monoglicéridos, biodiesel, Contaminación total, Glucósidos esteroles*

1 - Introducción

Dos de los principales problemas que enfrenta la industria del biodiesel en la actualidad son el alto contenido de monoglicéridos y la presencia de glucósidos esteroles. El primero, fundamentalmente asociado a la nueva normativa de los Estados Unidos (ASTM) [1] que exige valores menores a 0,4 % en determinadas ocasiones, que es un valor complicado de obtener en gran escala. Por otra parte, la norma EN14214 [2] exige un valor de 0,7 %, pero con posibilidad de que este valor se reduzca en el futuro cercano. Esta dificultad de obtener valores bajos en la concentración de monoglicéridos, complica el acceso a un mercado muy importante para cualquier país exportador, como lo es el de Estados Unidos. La industria cuenta con la posibilidad de obtener un producto con esta calidad, aunque para ello se debe incrementar el consumo de catalizador (metóxido de sodio), lo que provoca un incremento en el costo operativo, y peor aún, complica las etapas de purificación aguas abajo del proceso. Por otra parte, la presencia de glucósidos esteroles en biodiesel, trae aparejado dos problemas que la industria debe afrontar. Primero, la presencia de estos compuestos incrementa los valores de contaminación total, y en muchos casos, el biodiesel no cumple con los parámetros exigidos por las normas IRAM, ASTM y EN. Por otra parte, durante el almacenamiento, estos compuestos precipitan provocando problemas operativos, pérdida de biodiesel por purgado, necesidad de limpieza de tanques, etc. Para solucionar estos inconvenientes, la industria del biodiesel está evaluando diferentes alternativas. Una de ellas es la hidrólisis enzimática de glucósidos esteroles que transforma estos compuestos en glucosa (que se elimina en las etapas de lavado) y esteroles (solubles en biodiesel). Sin embargo esta tecnología no disminuye el contenido de monoglicéridos como si lo hace la segunda alternativa evaluada, que es la destilación del biodiesel. Esta tecnología, está siendo probada en Argentina, y presenta la ventaja de que se obtiene un biodiesel de alta pureza, sin presencia de glucósidos esteroles y monoglicéridos. Sin embargo, es un proceso de alto costo debido a un menor rendimiento (aprox. 95 %) y consumo de energía, lo que en la actualidad lo hace poco competitivo. En el presente trabajo se desarrolló un proceso de bajo costo y de fácil implementación en la industria que permite disminuir la concentración de monoglicéridos a valores cercanos al 0,1%. Por otra parte, se disminuye notablemente los valores de contaminación total debido a la presencia de glucósidos esteroles.

2 - Materiales y Métodos

Las materias primas utilizadas fueron provistas por la empresa LDC Argentina, mientras que el aceite de palma fue provisto por una empresa de Colombia. Tanto el aceite de soja como el aceite de palma utilizado eran aceites neutros (A < 0.05 %), el metanol contenía una pureza de 99.8 % mientras que el metilato de sodio (Degussa) utilizado contenía un 30 % de sal disuelta en metanol.

Las experiencias fueron realizadas en laboratorio utilizando agitador magnético y baño termostatizado. Se realizaron a temperaturas que oscilaron entre 20 y 90ºC. El biodiesel se obtuvo por medio de la reacción de transesterificación alcalina utilizando metanol como alcohol de transesterificación y metóxido de sodio (30 % en metanol) como catalizador. Para simular condiciones de planta las experiencias se realizaron en dos etapas. La decantación se realizó a la temperatura de reacción para simular esas mismas condiciones. La purificación se realizó utilizando lavados acuosos, el primero con una solución 0,5 N de HCl y el segundo lavado utilizando agua neutra. El secado se realizó a 120 ºC con stripping de nitrógeno.

Las mediciones del contenido de monoglicéridos y glucósidos esteroles se realizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo GC Perkin Elmer, mientras que las mediciones de contaminación total se realizaron por el método exigido por la norma EN 14214.

3 - Resultados y Discusión

Luego de producir el biodiesel y realizarle el novedoso proceso, se evaluaron diferentes propiedades tanto al biodiesel de soja como al biodiesel de palma. Se hizo énfasis funamentalmente en tres aspectos: Contenido de glucósidos esteroles, porcentaje de monoglicéridos y rendimiento del proceso (definido como masa de biodiesel obtenido/masa de aceite ingresada al proceso). Estos valores fueron comparados con la producción de biodiesel, también a escala laboratorio, pero utilizando el proceso convencional, que consiste en una reacción en dos etapas, un primer lavado con ácido y un segundo lavado con agua, y un secado en flujo de nitrógeno a 120ºC.

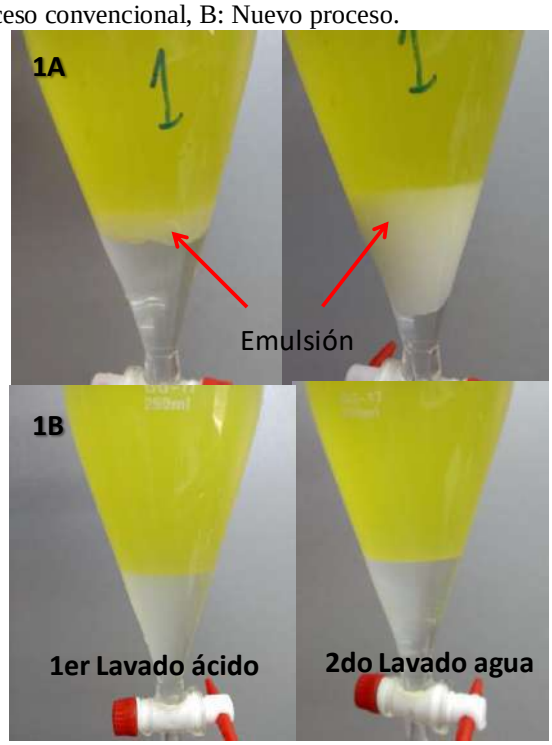
Para el caso de biodiesel de soja y palma los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. En ambos casos se puede observar que hay un notable disminución tanto de monoglicéridos como de contaminación total (debida a la desaparición de glucósidos esteroles). Los valores observados son comparables a los observados en biodiesel obtenido por destilación. Otro factor a tener en cuenta es que la disminución en rendimiento de ambos proceso fue aproximadamente 0.4 %w/w respecto al convencional. Esto quiere decir que lo que desaparece de monoglicéridos será la “merma” que tendrá el proceso, siendo este novedoso proceso extremadamente selectivo a la remoción de los monoglicéridos.

Tabla 1. Contenido de monoglicéridos (%MG), diglicéridos (%DG), triglicéridos (%TG) y contaminación total en biodiesel de soja y palma utilizando el proceso convencional y el nuevo proceso desarrollado. (*) Este valor debería ser superior ya que una gran cantidad de glucósidos esteroles se eliminan en una fase emulsionada (ver Figura 1).

Proceso	Materia Prima	% MG	% DG	% TG	Contaminación Total (mg/kg)
Nuevo	Soja	0.1	0.11	0	7.6
Convenciona	Soja	0.55	0.11	0	28.3
Nuevo	Palma	0.08	0.12	0	11.5
Convecional	Palma	0.6	0.12	0	85.6*

En la figura 1 se muestra biodiesel de palma lavado. En la figura 1A se muestra el proceso convencional y en la 1 B el nuevo proceso. Como se puede ver en el nuevo proceso no se observan formación de interfases emulsionadas. Es importante destacar que el aceite de palma tiene una concentración de glucósidos esteroles (emulsionantes) cuatro o cinco veces mayor a la que se puede encontrar en aceite de soja. Esta foto evidencia claramente que el nuevo proceso remueve una gran concentración de glucósidos esteroles al punto tal que no hay formación de interfases en los procesos de lavados. Esto tiene dos grandes ventajas: la primera, que obviamente permite disminuir notablemente la contaminación total y el cold soak por altas concentraciones de glucósidos esteroles, y una segunda ventaja adicional, fundamentalmente cuando se utiliza aceite de palma, que es la disminución de las mermas por formación de emulsiones, que en plantas grandes (Tecnologías Lurgi o Desmet) ronda el 0.5%.

Figura 1. 1er lavado ácido y segundo lavado acuoso. A: proceso convencional, B: Nuevo proceso.



Estas extraordinarias características del proceso fueron fundamentales para implementar dicho proceso en una planta de 300.000 ton/año con tecnología Westfalia, en Argentinal. El proceso se encuentra funcionando sin inconvenientes desde hace más de dos años en la planta de Louis Dreyfus Commodities (utiliza como materia prima aceite de soja), en la provincia de Santa Fe, obteniéndose valores promedio de monoglicéridos de 0.25 % y contaminaciones totales del orden de los 12 a 15 mg/kg. Las mermas en la producción han sido indetectables, por lo que todo lo observado en las pruebas de laboratorio, coinciden con lo observado en planta. La empresa ha exportado biodiesel con porcentajes de monoglicéridos por debajo del 0.4 % exigido por el mercado de los Estados Unidos (el más exigente del mundo) sin inconvenientes.

Adicionalemente, el proceso permite obtener beneficios económicos, ya que la implementación del proceso permite disminuir la utilzación de catalizador en casi un 15 %. Esto se debe a que al bajar el catalizador utilizado, aumenta la concentración de monoglicéridos, que luego son eliminados en el nuevo proceso. De esta manera, disminuyendo la concentración de catalizador, y utilizando este novedoso proceso, se puede obtener un biodiesel con contenidos de monoglicéridos muy por debajo de 0.4 % y contaminación total siempre en especificación (valores menores a 24 mg/kg). Finalmente, resulta muy oportuno mencionar que las inversiones a realizar, son muy bajas, al igual que los costos operativos y con la disminución de catalizador lograda, resulta posible amortizar el proyecto en menos de 6 meses.

4 – Conclusiones

Se demostró que utilizando un proceso muy sencillo, económico y de baja inversión en equipamientos, se puede disminuir notablemente el consumo de catalizador obteniendo biodiesel con concentraciones de monoglicéridos muy por debajo de 0.4 %, y mejorando los parámetros asociados a la presencia de glucósidos esteroles. Este beneficio es aún más notorio cuando la materia prima utilizada es el aceite de palma, ya que además de los beneficios mencionados, es posible disminuir las pérdidas económicas asociadas a la formación de emulsiones en los lavados. Finalmente, la conclusión más importante es que el proceso fue implementado con éxito (y se encuentra actualmente funcionando) en una planta con capacidad de 300.000 ton/año.

5 – Agradecimientos

El equipo de trabajo agradece a CONICET, UNL y empresas que han aportado fondos para la ejecución del proyecto.

6 - Bibliografia

[1] ASTM D6751-15 Standard Specification For Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) For Middle Distillate Fuels.

[2] EN 14214:2012 A2:2019 Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods.

Produção de Biodiesel Através de Transesterificação Etílica.

Gustavo Mendow (INCAPE/FIQ/UNL/CONICET - Santa Fe/Argentina, gmendow@fiq.unl.edu.ar), Carlos Querini (INCAPE/FIQ/UNL/CONICET - Santa Fe/Argentina), Mariana Carvalho (LEC/UFMG, marianamachado@ufmg.br).

Palavras Chave: biodiesel, etanol, catálise básica homogênea, etil éster, transesterificação.

1 - Introducción

A produção de etil ésteres para sua utilização como biodiesel é um processo que apresenta diversas vantagens em comparação à obtenção de metil ésteres. Do ponto de vista ambiental, os etil ésteres são provenientes de fontes totalmente renováveis e independentes do petróleo, o que reduz a emissão de gases do efeito estufa, como o CO_2, e aumenta sua biodegradabilidade[1]. Além disso, os etil ésteres apresentam melhores propriedades físicas, como índice de cetano, ponto de névoa, ponto de congelamento, ponto de fulgor e lubricidade[1]. Do ponto de vista econômico, o biodiesel etílico mostra-se mais vantajoso, pois, devido ao seu maior peso molecular, é possível obter rendimentos maiores em relação à massa de óleo, na comparação com os ésteres metílicos.

Entretanto, o custo do biodiesel ainda é maior que o do óleo diesel. Além disso, a produção de ésteres metílicos tem se mostrado mais vantajosa, pelo fato de o metanol ser mais reativo na transesterificação. Algumas alternativas para a melhoria da eficiência do processo são inviáveis economicamente, como a utilização de um grande excesso de álcool (36% v/v)[2].

Neste trabalho foi estudada a otimização do processo de produção de ésteres etílicos em duas etapas a partir do sebo bovino e do óleo refinado de girassol. Foram trabalhados os parâmetros tempo e quantidades de etanol e catalizador, bem como sua distribuição em cada etapa. Desta maneira, acredita-se ser possível aumentar a competitividade do biodiesel etílico em relação ao metílico e ao diesel automotivo.

2 - Materiales y Métodos

Reação: Os experimentos foram realizados a uma temperatura de 55 e 60°C utilizando-se agitação magnética e um banho termostático. Os tempos de reação variaram entre 30 minutos e 1h. Como matérias-primas foram utilizadas óleo de girassol refinado, sebo bovino refinado e etanol 99,5% (H_2O: 1150ppm). A quantidade de álcool etílico variou entre 25% e 36% v/v. O catalizador utilizado foi o MeONa, em uma quantidade de 1% m/m. Ao final de primeira etapa de reação, a mistura foi decantada por 15 minutos para separação da glicerina. São adicionados então mais etanol e catalisador, dando início à segunda etapa de reação. Para determinar a quantidade de catalizador a ser colocada em cada etapa, foram realizados experimentos nos quais se aumentou progressivamente a quantidade adicionada na primeira etapa, matando-se constante a quantidade total. As dosagens de catalizador, em porcentagem, investigadas na primeira e segunda etapa respectivamente foram: 25/75; 37,5/62,5; 50/50; 62,5/37,5 e 75/25 %.

Purificação: A fase éster foi purificada por meio de lavagens aquosas. Na primeira lavagem utilizou-se água destilada (5% m/m) e na segunda utilizou-se água saturada com CO_2 (30% m/m)[3].

3 - Resultados y Discusión

Efeito do Tempe de Reação: Na Figura 1A se pode ver a evolução dos mono-, di- e triglicerídeos em função do tempo na primeira etapa de reação. Se pode observar que após cerca de 15 minutos as concentrações de mono- e triglicerídeos atingem valores praticamente constantes, enquanto os diglicerídeos seguem diminuindo até os 30 minutos de reação. A partir deste gráfico, conclui-se que o tempo de reação da primeira etapa deverá ser de 30 minutos. Na Figura 1B, é mostrada a mesma evolução para a segunda etapa. Observa-se que aos 30 minutos as concentrações de mono-, di- e triglicerídeos atingem valores constantes, sendo este o tempo ótimo de reação.

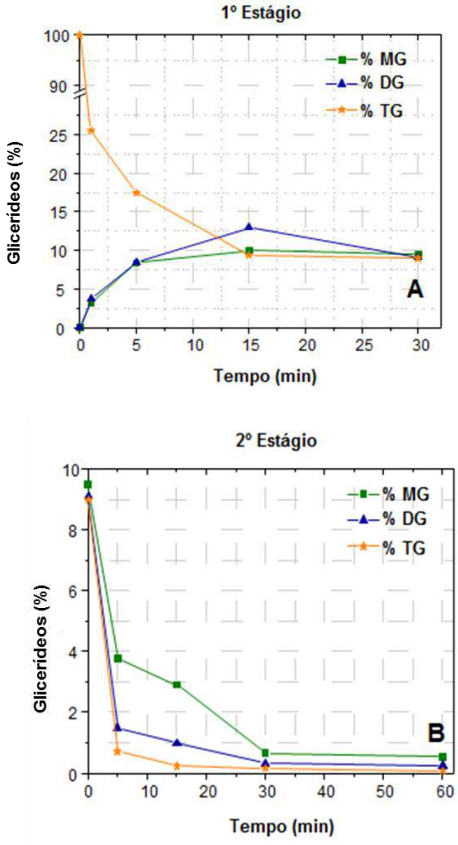


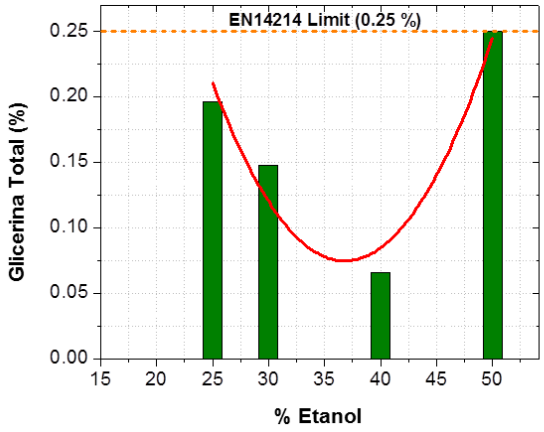
Figura 1. % de mono-, di- e triglicerídeos em função do tempo na (A) primeira etapa de reação e (B) segunda etapa.

Também se pode ver na Figura 1, que na primeira etapa os triglicerídeos se reduzem a 10% do valor inicial.

Isto nos permite concluir que a reação é muito rápida nos primeiros minutos, estabilizando-se em seguida. O mesmo se observa na segunda etapa.

Efeito da quantidade de etanol: A Figura 2 mostra o efeito da quantidade de etanol na conversão, expressada em termos da glicerina total (%GT). À medida que quantidade de etanol diminui, aumenta a %GT, ou seja, a conversão diminui. Entretanto, se pode observar a presença de um máximo de álcool para o qual se maximiza a conversão. Este máximo se encontra em 36% v/v o que equivale a uma relação molar etanol/óleo de 6:1. Isto se deve ao fato de que a partir deste valor, o efeito da diluição do catalizador passa a ser significativa.

Figura 2. %GT em função da quantidade de álcool utilizada na reação.



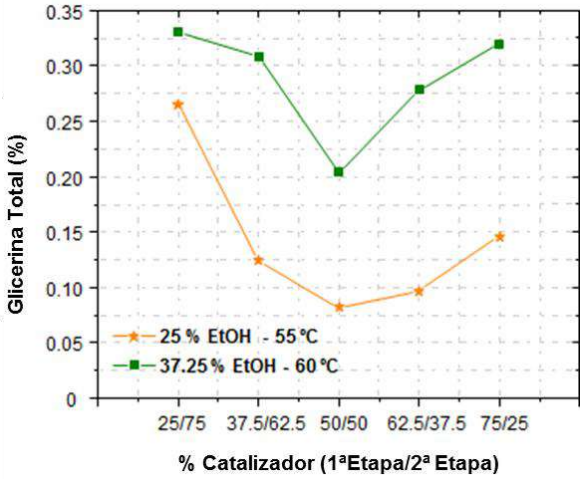
É possível perceber que todos os resultados mostraram conversões muito altas, uma vez que em todos os casos a %GT se encontra em valores menores que aqueles especificados pelas normas internacionais (GT<0,25%). Por isso adora-se como concentração ótima uma relação molar etanol:óleo de 4,25:1, que equivale a 25 % v/v.

Efeito da distribuição do catalisador entre as duas etapas: Os resultados dos experimentos mostraram que, mesmo para temperaturas e concentrações de etanol diferentes, o valor ótimo na dosagem do catalisador é de 50% em cada etapa (Figura 3).

Na transesterificação, à medida que a reação avança, a concentração de glicerina aumenta e, devido à sua capacidade de extrair o catalizador, a concentração deste diminui na fase reacional. Desta maneira, ocorre uma diminuição na velocidade da reação. Quando se coloca uma pequena quantidade de catalizador na primeira etapa, sua conversão é muito baixa, impactando negativamente na segunda etapa. Se ocorrer o contrário, e muito catalizador é colocado na primeira etapa, grande parte dele é descartado na separação de fases, comprometendo a etapa subsequente.

Finalmente, no caso ótimo, o avanço da reação na primeira etapa é moderado. Assim, a quantidade de catalizador na segunda etapa é suficiente como para que se cheguem aos valores de conversão desejados. Simultaneamente, a glicerina formada na segunda etapa extrai uma parte do metóxido de sódio da fase reacional, mas esta quantidade não suficiente para impedir que o sistema atinja a conversão desejada.

Figura 3. %GT em função da distribuição do catalizador entre as duas etapas de reação.



4 – Conclusiones

Desta maneira, pode-se concluir que foi possível desenvolver um processo eficiente para a produção de etil ésteres utilizando 25% v/v (razão molar álcool:óleo 4,25:1) de etanol, equivalente a uma razão molar menor que o convencionalmente utilizado de metanol, de 36% (razão molar álcool:óleo 6:1). Além disso, o procedimento em duas etapas com distribuição adequada do catalizador permite a obtenção de biodiesel com o padrão de qualidade exigido pelas normas internacionais.

5 – Agradecimientos

Agradecimentos ao INCAPE/FIQ/UNL e à Associação de Universidades do Grupo Montevidéu (AUGM), que possibilitou a parceria entre as universidades.

6 - Bibliografia

[1] BOEHMAN, L. Fuel Process. Technol. 86, 1057 (2005).
[2] MARJANOVIC, A., et al. *Fuel* 89, 665 (2010).
[3] Mendow, G., Querini, C.A., 2010. Purificación de Biodiesel, P20100101552.

Otimização da produção de biodiesel por catálise ácida *in situ* da biomassa seca de *Choricystis minor var. minor* via metodologia de superfície de resposta utilizando H_3PO_4 como catalisador

Aline Terra Soares (UFG, alinets30@gmail.com), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (UFG, emmanuel_dalessandro@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Roberto Bianchini Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *ácidos graxos, microalgas, biodiesel, H_3PO_4, análise estatística.*

1 - Introdução

Atualmente o biodiesel de microalgas ainda é mais caro que o petrodiesel. Neste sentido a escolha das matérias-primas utilizadas para a fabricação do biocombustível é de grande importância. É possível encontrar na literatura muitos trabalhos atestando a eficiência da transesterificação direta (in situ) da biomassa seca ou úmida de microalgas. Muitos desses trabalhos envolvem reações de catálise básica e catálise ácida, neste último caso com ácido sulfúrico, puro ou combinado com outros compostos, cloreto de acetila, óxido de grafeno, dentre outros reagentes, mas não foi encontrado na literatura trabalhos envolvendo o uso de ácido fosfórico como catalisador ácido da transesterificação direta da biomassa seca em microalgas. (Soares et al. 2019).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o rendimento de FAME da microalga *Choricystis minor* var. *minor*, através da otimização, por Box-Behnken Design (BBD), da reação de catálise ácida *in situ* da biomassa seca, utilizando o ácido fosfórico como catalisador.

2 - Material e Métodos

O cultivo de *C. minor* var. *minor* foi desenvolvido em tanques de fibra de vidro com volume de 500 L empregando o Meio BBM numa dosagem de 25% do meio original. As culturas foram mantidas em agitação constante por borbulhamento com ar atmosférico e sob condições naturais de iluminação (fotoperíodo de 12:12h) e temperatura (23-28 °C). Na fase estacionária a biomassa foi separada do meio de cultura pelo processo de centrifugação. A biomassa úmida concentrada foi seca em estufa a 50 ºC por 24 h.

Na reação de catálise utilizou-se solução metanólica de ácido fosfórico (10%) para a extração dos lipídios a partir da biomassa seca de *C. minor* e conversão em FAME. Para isso foi utilizado o planejamento BBD composto por 17 análises aleatórias com 3 fatores e 3 níveis. Para calcular o modelo da superfície de resposta foi empregado o Software RStudio (Versão 3.4.1). As variáveis independentes selecionadas para estudo foram temperatura, tempo e volume da solução metanólica de ácido fosfórico 10%. Estas variáveis foram estudadas como mostrado na Tabela 1. A variável dependente para a construção do modelo de superfície de resposta foi área total dos picos de ácidos graxos obtidos. Os efeitos das variáveis sobre o rendimento de FAME foram avaliados por metodologia de superfície de resposta (RSM).

A reação de catálise ácida e as análises cromatográficas foram realizadas conforme Soares e colaboradores (2019).

Tabela 1. Resposta observada para a reação de catálise ácida em *C. minor* var. *minor*, otimização do H_3PO_4, utilizando o planejamento de Box-Behnken.

		Var. Indep.			Var. Dep	
Exp.	**Ord.**	**T (°C)**	**t (min)**	**H_3PO_4 (mL)**	**A. T. ($x10^5$)**	**Conc. (mg/L)**
1	8	45	30	05	192,3	9,8
2	14	45	30	15	222,7	7,3
3	1	45	180	05	246,5	10,1
4	2	45	180	15	510,1	8,4
5	9	30	105	05	324,1	9,3
6	3	30	105	15	117,2	8,1
7	13	60	105	05	183,7	9,1
8	4	60	105	15	352,8	8,1
9	15	30	30	10	187,7	8,8
10	5	60	30	10	129,8	9,0
11	12	30	180	10	95,2	9,1
12	6	60	180	10	425,4	9,4
13	17	45	105	10	188,5	8,6
14	7	45	105	10	191,1	9,6
15	11	45	105	10	195,3	12,0
16	16	45	105	10	192,0	10,1
17	10	45	105	10	178,6	8,4

Legenda: Var. Indep = variável independente; Var. Dep = variável dependente; Exp. = experimento; Ord. = ordem do experimento; T = temperatura (°C); t = tempo (min); H_3PO_4 = volume do ácido adicionado, A.T. = área total; Conc. = concentração.

3 - Resultados e Discussão

Analisando os dados obtidos para as variáveis dependentes (Tabela 1), observa-se diferenças entre a concentração do extrato e a área total. A princípio seria utilizada a concentração dos extratos obtidos, no entanto ao relacioná-las com as áreas totais de cada experimento observou-se diferenças entre o teor e a áreas relativas, como por exemplo, os experimentos 3 e 16 apresentaram a mesma concentração (10,1 mg/L), mas área total de FAME diferentes: 246,5 e 192,0 respectivamente. O experimento 4 foi o que apresentou maior área total, mas rendimento em extrato (8,4 mg/L) abaixo quando comparados com outros experimentos. Essas diferenças entre as concentrações das áreas relativas devem indicar que nos extratos lipídicos podem conter outras substâncias que proporcionem o aumento da quantidade de extrato, mas que não representem o teor de FAME obtido. Neste sentido, considerou a somatória de área dos picos de FAME em cada um dos experimentos para a construção do modelo e do gráfico da superfície de resposta.

A análise estatística de significância do modelo de segunda ordem foi avaliada pela a análise de variância

(ANOVA). Os resultados demonstraram que o valor de F igual a 8,758 ($p < 0,005$) certifica que o modelo adotado é significante. Além disso, o valor de F para a falta de ajuste foi de 141,53 ($p > 0,0001$) demonstrando que a falta de ajuste não foi significativa para o erro puro. Se o valor de p por falta de ajuste para o modelo fosse significativo ($p < 0,0001$), seria necessário um modelo mais adequado para os dados analisados (Yuan et al. 2016). Complementando, o R^2 (0,9184) está próximo de 1 e o R^2 ajustado (0,8136) está próximo do R^2, o que significa que os valores teóricos da resposta do modelo desenvolvido estão bem ajustados aos dados experimentais (Yuan et al. 2016). O valor de F representa os efeitos das variáveis na catálise ácida da biomassa de *C. minor*, quanto maior o valor F, maior será o efeito. De acordo com os valores de F, a ordem de significância para as três variáveis foram: temperatura > tempo > volume de solução metanólica de H_3PO_4.

A Figura 1 mostra os efeitos interativos entre as variáveis no rendimento FAME. Cada resposta do gráfico de superfície representa uma combinação de duas variáveis do modelo de segunda ordem em relação ao teor de FAME. O aumento do rendimento do FAME é verificado quando ocorre um aumento da temperatura (Figuras 1A e 1C), como observado pela ordem de significância da tabela ANOVA (Tabela 1). Para *C. minor* o volume de solução metanólica de H_3PO_4 pouco influencia no rendimento de FAME quando altera a temperatura e o tempo (Figuras 1A e 1B). Mantendo-se o volume de solução ácida (Figura 1C), o teor de FAME aumenta com o aumento da temperatura e do tempo, demonstrando-se que estas variáveis são significativas para a reação de catálise ácida (F = 4,0649). Com base nos resultados acima, as condições ideais previstas pelo software RStudio foram 10 mL para o volume de solução metanólica, 60 ºC para temperatura e 180 min. para o tempo.

O perfil qualitativo e quantitativo de FAME para cada experimento foram similares entre si e com a literatura (Menezes et al. 2016). Contudo a análise cromatográfica demonstrou a presença de picos de TAG não convertidos, cujo percentual variou de 26% a 52%, correspondendo em alguns casos mais de 50% da fração lipídica. Com isso podemos concluir que somente a catálise ácida nas condições avaliadas não é suficiente para a conversão dos lipídios em FAME.

4 – Conclusões

A utilização de solução metanólica de ácido fosfórico foi capaz de quebrar a ligação dos ácidos graxos do TAG em mais de 50%, na maioria dos experimentos, sendo necessária a reação de catálise básica para a conversão total dos TAG em FAME. O planejamento de Box-Behnken foi eficiente para determinação dos fatores de influenciam a reação de produção de FAME. A variável temperatura foi o fator de maior influência. A melhor condição para a catálise ácida foi determinada da seguinte forma: volume da solução de H_3PO_4 em 10 mL; temperatura de 60 °C e tempo de 180 min.

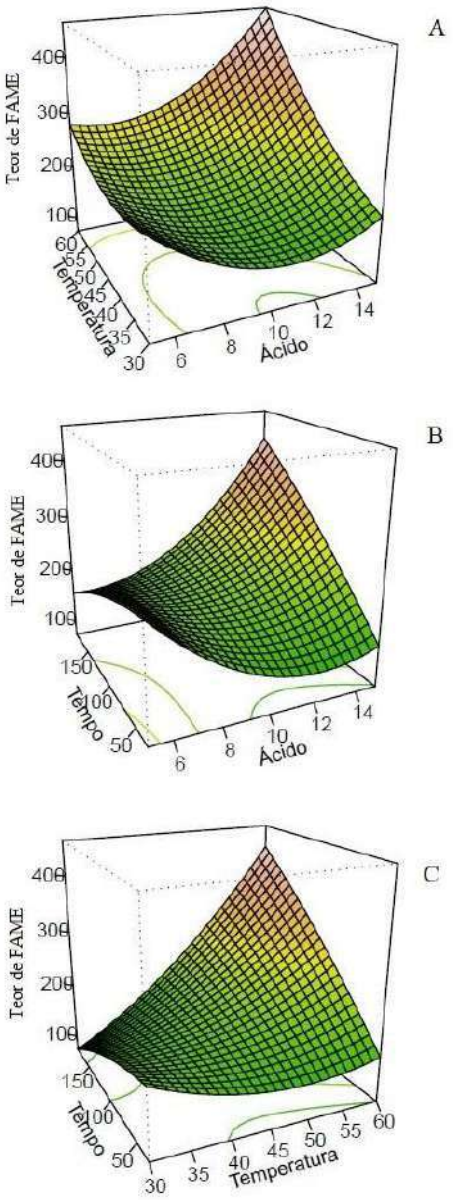


Figura 1. Gráficos da superfície de resposta do teor de FAME em área para a reação de catálise ácida com H3PO4 em função do tempo (A), da temperatura (B) e volume de solução ácida (C).

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, MCTIC, FINEP e FUNAPE

6 - Bibliografia

Menezes RS, Soares AT, Marques Júnior JG, et al (2016). J Appl Phycol 28:2679–2686. doi: 10.1007/s10811-016-0828-1

Soares AT, D'Alessandro EB, Lopes RG, et al (2019) . Biofuels 1–7. doi: 10.1080/17597269.2019.1615771

Yuan T, Li X, Xiao S, et al (2016). Bioresour Technol 220:530–536. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.08.117.

Otimização da produção de biodiesel por transesterificação direta da biomassa seca de *Choricystis minor* var. *minor* via metodologia de superfície de resposta

Aline Terra Soares (UFG, alinets30@gmail.com), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (UFG, emmanuel_dalessandro@hotmail.com), Rafael Garcia Lopes (UFSC, rafael.lopes@ufsc.br), Roberto Bianchini Derner (UFSC, roberto.derner@ufsc.br), Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG, nlliantoniosi@gmail.com)

Palavras Chave: *ácidos graxos, microalgas, biodiesel, H_3PO_4, análise estatística.*

1 - Introdução

As pesquisas relacionadas a biodiesel, ao longo dos últimos anos, cresceram em notoriedade, especialmente, as relacionadas com as microalgas (Soares et al. 2019). Atualmente, os pesquisadores estão interessados em encontrar maneiras de reduzir o custo de produção do biodiesel de microalgas, implementação do uso de alternativas mais viáveis para sua produção. Bem como, o manejo adequado dos resíduos gerados pela sua produção objetivando o reuso dos resíduos ou a reciclagem dos mesmos. Além disso, as ferramentas estatísticas vêm auxiliando os procedimentos de otimização de experimentos em laboratórios. Essas ferramentas permitem determinar os parâmetros ideais de um método, reduzindo o grande número de experimentos, minimiza o tempo, o material e os custo necessários para a otimização do método (Yuan et al. 2016).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o rendimento de FAME da microalga *Choricystis minor var. minor*, através da otimização, por planejamento fatorial 3^2, da reação de catálise básica com KOH, após a catálise ácida *in situ* da biomassa seca.

2 - Material e Métodos

O cultivo de *C. minor* foi desenvolvido em tanques de fibra de vidro com volume de 500 L empregando o Meio BBM numa dosagem de 25% do meio original. As culturas foram mantidas em agitação constante por borbulhamento com ar atmosférico e sob condições naturais de iluminação (fotoperíodo de 12:12h) e temperatura (23-28 °C). Na fase estacionária a biomassa foi separada do meio de cultura pelo processo de centrifugação. A biomassa úmida concentrada foi seca em estufa a 50 ºC por 24 h.

Após a realização da catálise ácida com H_3PO_4 (Soares et al. 2019), a próxima etapa foi a catálise básica utilizando solução metanólica de hidróxido de potássio (8%), onde foi realizado o planejamento fatorial 3^2 com 9 experimentos aleatórios com 2 fatores e 3 níveis. Os dados do planejamento foram tratados no Software RStudio (Versão 3.4.1). As variáveis independentes selecionadas para estudo foram temperatura e tempo. Estas variáveis foram estudadas em três níveis diferentes, baixo (-1), médio (0) e alto (+1), como mostrado na Tabela 1. Para o experimento foi pesado 1 g da biomassa seca de *C. minor* em frascos Âmbar de 100 mL com tampa e batoque, adicionou 10 mL de solução metanólica de H_3PO_4 e deixou sob agitação (750 rpm) em chapa magnética na temperatura de 60 °C por 3 horas. Finalizada a reação, resfriou-se a solução e posteriormente adicionaram-se 4 mL de solução metanólica de KOH 8% deixando reagir por temperatura e tempo a serem otimizados sob agitação (750 rpm) em chapa magnética. Os FAME foram extraídos e analisados por GC/MS conforme Soares e colaboradores (2019). Os efeitos das variáveis sobre o rendimento de FAME foram avaliados por metodologia de superfície de resposta (RSM).

Tabela 1. Resposta observada para a segunda etapa da reação de transesterificação de *C. minor*, otimização do KOH, utilizando o planejamento fatorial 3^2.

		Var. Indep.		Var. Dep	
Exp.	**Ord.**	**T (°C)**	**t (min)**	**A. T. ($x10^6$)**	**Conc. (mg/L)**
1	3	30	1	279	8,4
2	4	45	1	260	7,4
3	6	60	1	266	6,8
4	8	30	2	287	7,9
5	9	45	2	259	4,1
6	2	60	2	264	8,1
7	5	30	3	260	8,3
8	7	45	3	271	8,6
9	1	60	3	310	8,1

Legenda: Var. Indep = variável independente; Var. Dep = variável dependente; Exp. = experimento; Ord. = ordem do experimento; T = temperatura (°C); t = tempo (min); A.T. = área total; Conc. = concentração.

3 - Resultados e Discussão

A reação de transesterificação foi realizada por meio da catálise ácida com H_3PO_4 e catálise básica com KOH. A catálise ácida foi otimizada por por Box-Behnken Design (BBD), e a melhor condição foi a seguinte: volume da solução de H_3PO_4 em 10 mL; temperatura de 60 °C e tempo de 180 min (Soares et al. 2019).

A segunda etapa da reação de transesterificação foi a catálise básica com KOH, o volume de base adicionado ao meio reacional foi o suficiente para mantê-lo básico. Por este motivo, a quantidade de base adicionada a reação não foi otimizada para o experimento. As áreas totais dos picos foram utilizadas para a construção do modelo de segunda ordem do planejamento.

Em relação ao perfil de FAME, este não variou entre os nove experimentos analisados, não havendo diferenças significativas ($p > 5$) entre os teores para cada ácido graxo, com 95% de confiança. Além disso, o perfil de ácidos graxos foi similar aos relatados na literatura para a mesma espécie de microalga, *Choricystis* (Cheng et al. 2016; Menezes et al. 2016). Observa-se que o perfil foi um pouco diferente em relação à reação de catálise ácida, ocorrendo presença de outros picos de ácidos graxos e diferenças no percentual área, como por exemplo, a presença de ácidos graxos de cadeia curta: cáprico (C10:0) e láurico (C12:0). Também,

para o ácido graxo oleico (C18:1 cis 9), onde na catálise ácida, a média de seu teor foi de 3%, após a catálise básica apresentou uma média de 21%. Esta observação é explicada pela a ausência de picos de TAG não convertidos ao final da transesterificação.

Nos ácidos graxos insaturados, as ligações duplas estão propensas à oxidação, contudo favorecem a viscosidade do biocombustível e ponto de entupimento de filtro a frio Em nosso trabalho a média dos ácidos graxos insaturados (Tabela 2) foi mais alta do que a média dos saturados, como relatado por Menezes e colaboradores (2016). O teor de ácidos graxos insaturados precisa atender as legislações para a comercialização do biodiesel. A especificação europeia, EN 14214, estabelece um teor máximo de 12% para o ácido linoleico e 1% para os ácidos graxos poli-insaturados (PUFA). Contudo, ácidos com três ligações duplas, como C16:3, C17:3 e C18:3 *cis* 6,9,12 também podem estar presentes nas microalgas. Uma vez que estes são semelhantes ao ácido linolênico (C18:3 *cis* 9,12,15), devem ser levados em consideração, assim, o limite de 12% deve incluir o somatório dos ácidos graxos tri-insaturados (TUFA), ao invés de considerar apenas o teor de ácido linolênico.

Tabela 2. Composição de ácidos graxos em *C. minor* para os experimentos utilizando o planejamento fatorial de 3^2 para a reação de catálise básica com solução metanólica de KOH 8%.

Exp	Porcentagem em área dos experimentos (%)				
	SAT	MUFA	DUFA	TUFA	PUFA
1	30,7	35,4	15,1	17,5	1,3
2	30,9	22,6	19,4	25,7	1,4
3	31,3	22,4	19	25,9	1,4
4	29,1	28,1	14,6	26,4	1,8
5	29,3	26,9	14,6	25,5	3,7
6	28,8	27,3	15,2	26,2	2,5
7	29,6	26,7	14,6	26,1	3
8	29,4	27,5	14,4	25,8	2,9
9	31,2	23,1	18,9	25,2	1,6

Legenda: EXP = experimentos; SAT =saturados; MUFA = monoinsaturados; DUFA = di-insaturados; TUFA = tri-insaturados; PUFA = poli-insaturados.

Neste sentido, a reação de transesterificação da biomassa seca de *C. minor* utilizando o H_3PO_4 e KOH apresentou teores de TUFA e PUFA acima do estabelecido pela EN 14214. O experimento que mais se aproximou da especificação foi o primeiro, utilizando a temperatura de 30 °C pelo tempo de 1 hora, onde o teor de TUFA e PUFA foram de 17,5% e 1,3%, respectivamente. Dentre os modelos testados, o de segunda ordem foi o que apresentou melhor valor teórico ajustado aos dados experimentais (R^2 de 0,7446 e o R^2 ajustado de 0,3189). Observa-se que não houve interação significativa entre as variáveis testadas, onde o valor de F foi de 1,749 para p = 0,3423. Apesar do gráfico de superfície de resposta (Figura 1) demonstrar que o teor de FAME aumenta com a temperatura e o tempo, essa diferença não foi significativa, com intervalo de 95% de confiança. Neste sentido, objetivando a produção de biodiesel o experimento 1 foi o mais adequado por apresentar teores de TUFA e PUFA próximos a legislação europeia.

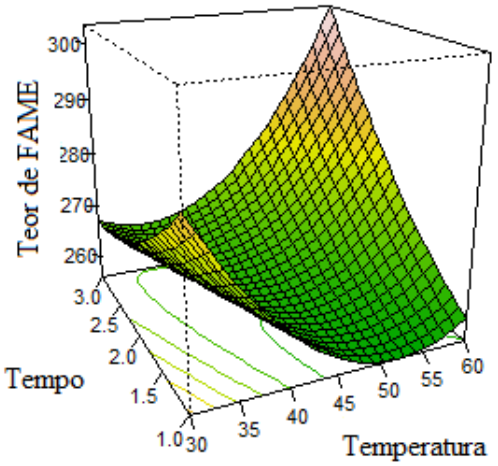


Figura 1. Gráfico da superfície de resposta do teor de FAME em área para a reação de catálise básica com KOH em função da temperatura e tempo.

4 – Conclusões

A realização da catálise ácida não é suficiente para a conversão dos lipídios em FAME, neste sentido é necessário a utilização da catálise básica. Observa-se que o planejamento fatorial 3^2 foi eficiente para determinação dos fatores de influenciam a reação de produção de FAME. Para a catálise básica, o modelo apresentou menor significância estatisticamente, quando comparado com a catálise ácida (Soares et al. 2019). Como não houve diferenças significativas no teor de FAME para os experimentos envolvendo a catálise básica, as condições determinadas foram: temperatura de 30 °C pelo tempo de 1 hora. Por fim conclui-se que através da ferramenta estatística foi possível otimizar a reação de transesterificação da biomassa seca de *C. minor* para a produção de biodiesel, obtendo um perfil de FAME próximo ao determinado pela a legislação vigente.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, MCTIC, FINEP e FUNAP

6 - Bibliografia

Cheng J, Qiu Y, Huang R, et al (2016) . Bioresour Technol 221:344–349. doi: 10.1016/j.biortech.2016.09.064

Menezes RS, Soares AT, Marques Júnior JG, et al (2016). J Appl Phycol 28:2679–2686. doi: 10.1007/s10811-016-0828-1

Soares AT, D'Alessandro EB, Lopes RG, et al (2019). Biofuels 1–7. doi: 10.1080/17597269.2019.1615771

Yuan T, Li X, Xiao S, et al (2016). Bioresour Technol 220:530–536. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.08.117

.

Estudo da separação de fases na produção de biodiesel em um tanque vertical agitado utilizando fluidodinâmica computacional

Arthur Barbosa de Lira (UFAL, arthur_b.lira@hotmail.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com), João Inácio Soletti (UFAL, jisoletti@gmail.com).

Palavras Chave: *fluidodinâmica computacional, separação, reator.*

1 - Introdução

O processo mais comumente utilizado para a produção de biodiesel é a transesterificação utilizando catalisadores básicos homogêneos (Bet-Moushoul et al, 2015). Nesse processo, os produtos formados (glicerol e biodiesel) são separados posteriormente numa etapa de decantação.

A redução do número de etapas em um processo pode trazer retorno econômico, e assim, várias melhorias são buscadas nesse sentido para a produção de biodiesel. Exemplos são: a transesterificação *in situ*, a troca de catalisadores homogêneos por heterogêneos, utilização de destiladores reativos ou filtros de membrana durante a reação (Chuan, 2012)

Uma poderosa ferramenta para investigação de novas técnicas é a fluidodinâmica computacional. Ela permite, através de equações de balanço de momento, energia e massa, a simulação de sistemas sem a construção de modelos físicos, permitindo a análise de fluxos, reações, propriedades, dentre outros, reduzindo a necessidade da construção de modelos físicos.

Foi investigado neste trabalho, utilizando a fluidodinâmica computacional, o comportamento multifásico dos produtos formados na transesterificação com metanol em um tanque vertical agitado, em regime batelada e contínuo, com um impelidor do tipo pás retas. A análise da separação de fases nesse sistema tem em vista o design para um reator na qual haja a reação e separação de fases simultaneamente.

2 - Material e Métodos

Para o desenvolvimento de todas as etapas das simulações foi utilizado o pacote comercial ANSYS 13.0. Dentro deste, as geometrias do tanque vertical com um impelidor do tipo pás retas foram criadas nos programas *SpaceClaim* e *DesignModeler*, com as dimensões mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. dimensões da geometria.

Tanque	Altura (cm)	90
	Diâmetro interno (cm)	7,5
Impelidor	Diâmetro total (cm)	5
	Altura (cm)	2
	Altura das Pás (cm)	1
	Comprimento das pás (cm)	1,5
	Largura das pás (cm)	0,1
Tubo de entrada	Diâmetro (cm)	3,5

Para a geração das malhas foi utilizado o programa ANSYS Meshing. Os elementos de malha gerados foram tetraédricos com camadas de prismas nas paredes do tanque e do impelidor, e refinamento dos elementos tanto nas paredes como na região próxima ao impelidor.

No pré-processamento, realizado com o CFX-pré, utilizou-se propriedades do biodiesel de soja, metanol e glicerol a 30°C retirados de Peiter, 2017. A distribuição das composições e quantidades nos produtos finais foi determinada a partir de dados de equilíbrio termodinâmicos do trabalho de Mazzutti et al, 2013, considerando conversão completa e proporção molar inicial óleo:metanol de 1:7. Essas resultaram em uma fração de volumétrica de 0,86 para a fase contendo biodiesel e metanol (fase contínua) e 0,14 para a fase contendo glicerol e metanol (fase dispersa). Foi utilizado o modelo de turbulência k-ε e o método de quadros múltiplos de referência (sigla em inglês MFR) para a rotação do impelidor e foi considerada a força de arraste para interação entre as fases. Nas simulações em batelada, foi testado o efeito de dois tamanhos de gotícula da fase dispersa, $4{,}0.10^{-5}$ m e $5{,}5.10^{-5}$ m, com duas rotações para o impelidor: 250 rpm e 350 rpm. Nas simulações contínuas foi mantida fixa a rotação de 350 rpm e variou-se os dois tamanhos de gotícula com três vazões de entrada: 10^{-3} kg.s^{-1}, 10^{-4} kg.s^{-1} e 10^{-5} kg.s^{-1}.

Os resultados das simulações foram analisados no programa CFD-post.

3 - Resultados e Discussão

Obervou-se nas simulações em batelada que houve a formação de uma região de intensa turbulência próximo ao impelidor nas alturas de 35 cm e 57 cm, correspondente a aproximadamente 25% do volume do tanque. Nas adjacências dessa região, foram identificadas recirculações de menor velocidade que dificultam a estratificação da fase dispersa na parte inferior do tanque entre as alturas de 20 cm a 35 cm, e na parte superior entre 57cm e 70cm

Abaixo da região de recirculação, a separação da fase dispersa é gradual, enquanto na parte superior a fase continua separa-se rapidamente, atingindo frações volumétricas de 0,97 a 0,98 no topo. Essa diferença na separação das partes superior e inferior corrobora com o observado por Boer e Bahri, 2015, que estudaram com fluidodinâmica computacional a separação de fases em um reator tubular.

O diâmetro de gotícula da fase dispersa tem papel importante na separação devido à área superficial que afeta a força de arraste entre as fases. Para as gotículas de $4{,}0.10^{-5}$ m mesmo a região de recirculação de baixa velocidade abaixo do impelidor é suficiente pra impedir a separação de fases (Figura 1). Para as gotículas de $5{,}5.10^{-5}$ m há

separação de fases mesmo na região de maior turbulência próximo ao impelidor.

A alteração da velocidade de agitação de 350 rpm para 250 rpm resultou na redução de 30% da magnitude das velocidades atingida pelos fluidos, entretanto não houve alteração significativa no tamanho das regiões de intensa turbulência ou de recirculação adjacentes. O perfil de separação de fases manteve-se o mesmo.

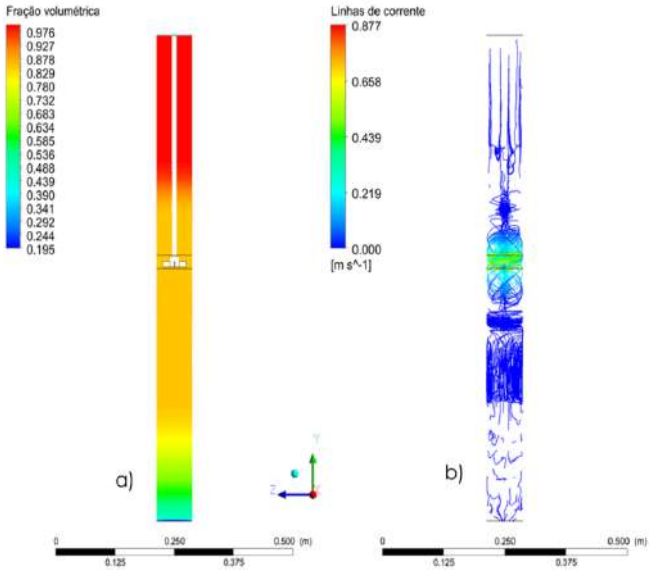


Figura 1. Fração volumétrica da fase contínua a) e linhas de corrente para a fase dispersa b) ao longo do tanque para simulação em batelada com tamanho de gotícula 4,0.10^{-5}m e velocidade de agitação 350 rpm.

Com a entrada de massa no sistema, a redução do tamanho de gotícula da fase dispersa afetou a separação da região de recirculação acima do impelidor, impedindo a separação de fases até a altura de 70 cm (Figura 2). No topo do tanque, entretanto, ainda se obteve de 0,97 a 0,98 de fração volumétrica para fase contínua.

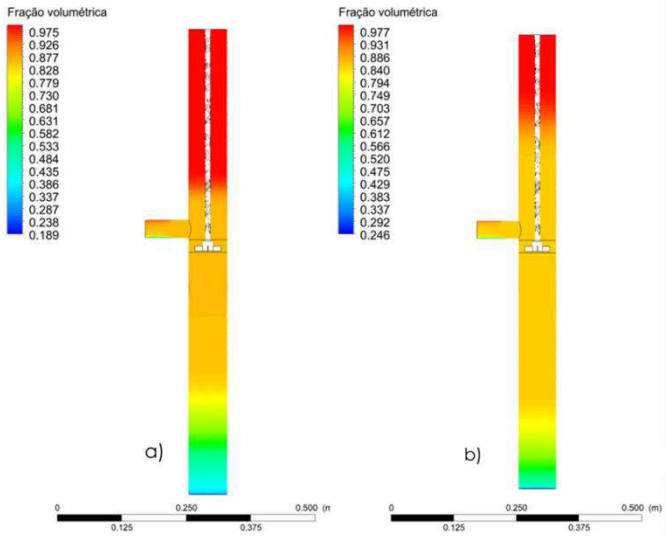


Figura 2. Fração volumétrica da fase contínua ao longo do tanque para simulação com tamanho de gotícula 5,5.10^{-5} m a) e 4,0.10^{-5} m b) com velocidade de agitação 350 rpm e entrada de massa de 10^{-4} kg.s^{-1}.

O aumento da vazão tem maior impacto com as gotículas de maior diâmetro. Com o diâmetro de 5,5.10^{-5} m, a vazão de 10^{-5} kg.s^{-1} é muito baixa e a separação de fases no tanque ocorre mesmo próximo ao impelidor, enquanto na vazão de 10^{-4} kg.s^{-1} essa separação não ocorre. Para as gotículas de 4,0.10^{-5} m, entretanto, o aumento da vazão não causou nenhuma mudança significativa na separação de fases

Com a vazão de 10^{-3} kg.s^{-1} não ocorre qualquer separação em todo o sistema, de forma que essa entrada se encontra fora de interesses práticos.

4 – Conclusões

O design de tanque vertical agitado pode ser útil para a produção de biodiesel por transesterificação, pois fornece uma região de alta turbulência e mistura homogênea próxima ao impelidor que pode servir de meio reacional. As regiões de recirculação de baixas velocidades acima e abaixo dessas permitem uma zona de coalescência da fase dispersa formada, aumentando seu diâmetro e facilitando sua separação nas extremidades.

Os melhores resultados foram obtidos com a vazão de 10^{-4} kg.s^{-1}, com tempo de residência na região de intensa turbulência ao redor do impelidor de 2,7 h.

5 – Agradecimentos

UFAL, CNPq, Capes.

6 - Bibliografia

BET-MOUSHOU, E.; FARHADI, K; MANSOUPARNAH, Y.; NIKIBAKHT, A. M.; MOLALEI, R.; FOROUGH, M. application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. *Fuel*, **2015**.

BOER, K.; BAHRI, P. A. development and validation of a two phase CFD model for tubular biodiesel reactors. *Computers and Chemical Engineering* **2015,** 82, 129-143.

CHUAN, J. L. Y. *experimental and numerical investigation of a static mixer for the production of biodiesel*. Malasia: Monash University, **2012**. 175p.

MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. thermophysical properties of biodiesel and related systems: (liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**. 58, 83-94.

PEITER, A. S. *Otimização, Simulação e Modelagem do Efeito de Agitação e Mistura no Processo da Produção de Biodiesel de Soja*. Campina Grande: UFCG, **2017**. 119p.

Desempenho de complexos organoestânicos em esterificação de ácido oleico com glicerol

Anderson Selton Silva dos Santos (UFAL, andersonselton@gmail.com), Mônica Araújo da Silva (UFAL, monica_ufal@hotmail.com), Antonio J.S. Neto (UFAL, feitosaantonio70@gmail.com), Cristian J. Giertyas (UFAL, crisgiertyas@yahoo.com.br), Janaína H. Bortoluzzi (UFAL, janaa90@hotmail.com), Mario R. Meneghetti (UFAL, mrm@qui.ufal.br), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com)

Palavras Chave: *esterificação, organoestânicos, glicerol.*

1 - Introdução

Devido às preocupações ambientais e de saúde tem se incentivado o aumento do percentual de biodiesel nos derivados do petróleo. No entanto, a produção desse biocombustível, gerou o excesso de glicerol aumentando significativamente sua disponibilidade no mercado e consequentemente uma diminuição em seu preço, fato que tem inspirado pesquisadores a desenvolver métodos para convertê-los em produtos de valor agregado. Nesse cenário, a literatura relata diferentes metodologias para transformação catalítica do glicerol, como por exemplo, a esterificação descrita por F. FRUSTERI *et al.* (2009).

Diante do exposto, a gliceroquímica vem avançando paralelamente à oleoquímica, com o intuito de converter acilgliceróis em produto de valor agregado para aplicações industriais tais como: explosivos, resinas alquídicas e detergentes.

Nesse trabalho foram empregados os complexos de estanho(IV), dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) e tricloro de butilestanho (BTC), em reações de esterificação para obtenção de monoacilglicerídeos (MAG) e diacilglicerídeos (DAG), comparativamente ao ácido sulfúrico (H_2SO_4), um catalisador clássico usado nesse tipo de reação.

2 - Material e Métodos

Visando a obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), estudou-se a reação de esterificação do ácido oleico na presença dos complexos dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), butil tricloro estanho (BTC) e o catalisador clássico ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os experimentos foram realizados em um reator fechado de aço do tipo Parr com agitação mecânica e termopar para medição de temperatura, munido de saída para retirada de amostras. As reações foram realizadas na temperaturas de 180 °C, com razão molar entre o ácido oleico (AO), o glicerol (GLI) e o catalisador, operando na proporção de 1/1/0,01. O tempo reacional variou de 30 minutos a 10 horas, e durante a reação alíquotas de 2 mL foram retiras, a primeira após 30 minutos e em seguida a cada hora entre o tempo de 1 e 10 horas. Por fim, os produtos foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (*HPLC*), com metodologia adaptada de Carvalho *et al.* (2012).

3 - Resultados e Discussão

Com intuído de investigar o comportamento de catalisadores ácidos de Lewis contendo estanho(IV) como centro metálico frente ao ácido sulfúrico, um catalisador clássico usado largamente pela indústria oleoquímica (WILLIAMSON, ST.; SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.S.; ALNASHEF, I.M. E FARID, M.M (2017)). Assim, as reações foram conduzidas em condições otimizadas como relatadas na literatura (DA SILVA, M. A. *et al*. (2019)).

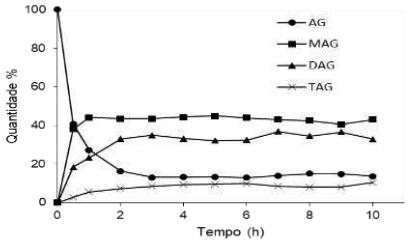
Após determinar de forma otimizada a proporção molar dos reagentes utilizados (AO e GLI) com o catalisador (CAT) percebeu-se a melhor razão molar, 1/1/0,01 (AO/GLI/CAT). Assim, as reações foram conduzidas utilizando os complexos de estanho(IV) BTC e DBTDL, comparando-os com o desempenho do ácido sulfúrico (H_2SO_4), um catalisador muito usado em oleoquímica DOS SANTOS *et al.* (2012). As reações ocorreram a 180° C em tempos reacionais que que variaram de 30 minutos a 10 horas. A Figura 2 descreve o consumo do ácido graxo (AG) versus o tempo reacional.

Com relação aos complexos de Sn(IV), observa-se uma atividade catalítica superior a reação com H_2SO_4, como visto na Figura 2. Por exemplo, em apenas 30 minutos de ração quando se utilizou o BTC (Figura 2A), observa-se uma conversão de 59,1% de ácido graxo com formação de 38,0% de MAG e 18,4% de DAG. Quando utilizado o DBTDL (Figura 2B) observa-se conversão de AG de 24,5%, com rendimento em MAG e DAG de 19,5 e 5% e utilizando H_2SO_4 (Figura 2C) é obtida conversão de 26,7% de AG, com rendimento de 19,8 e 4,6% de MAG e DAG, respectivamente. Para o tempo reacional de 10 minutos não houve formação de TAG. O melhor desempenho para os complexos de Sn(IV) pode ser visto analisando a Figura 2 em todo tempo reacional, e são corroboradas pelas constantes aparentes de conversão de AO, de 0,6237, 0,5362 e 0,2895 h^{-1} para o BTC, DBTDL e H_2SO_4, respectivamente, como apresentado na Tabela 2.

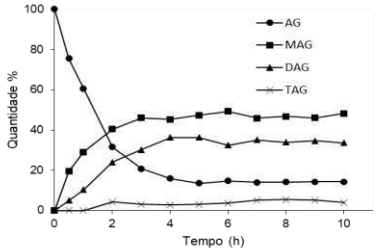
Tabela 2. Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) de conversão de AO, na temperatura de 180° C na proporção de 1/1/0,01 (AO/GLI/CAT).

Catalisador	k_{ap} (h^{-1})	Erro padrão	R^2
BTC	0,6237	0,1425	0,865
DBTDL	0,5362	0,0234	0,994
H_2SO_4	0,2895	0,0432	0,937

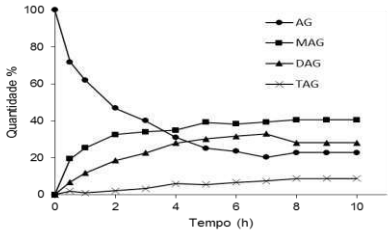
Figura 2. Esterificação entre o ácido oleico e glicerol empregando diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e H_2SO_4: (A) BTC, (B) DBTDL e (C) H_2SO_4 a 180° C na razão molar de 1/1/0,01 (AO/GLI/CAT).



(A) BTC

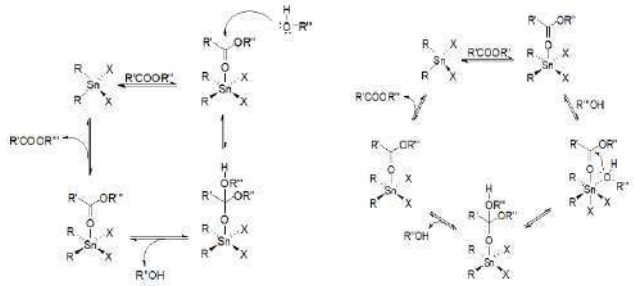


(B) – DBTDL



(C) – H_2SO_4

Figura 3. Reações ocorrendo através do mecanismo de ácido de Lewis: (A) Ataque nucleofílico intermolecular e (B) ataque nucleofílico intramolecular do álcool previamente coordenado no metal.



(A) (B)

A justificativa pelos os sistemas catalíticos BTC e DBTDL serem os mais ativos está relaciona pelo fato que eles atuam puramente como ácidos de Lewis conforme o mecanismo na Figura 3, ocorrendo a formação do complexo ácido-base de Lewis como resultado de uma sobreposição entre o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) do ácido de Lewis e o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) da base de Lewis (neste caso particular, o oxigênio dos grupos carbonila), enquanto o H2SO4 atua como ácido de Bronted-Lowry, sendo menos efetivo nas reações empregadas.

4 – Conclusões

Diante do exposto, percebe-se o grande potencial dos sistemas catalíticos a base de Sn(IV) quando comparados ao ácido sulfúrico, usado largamente na indústria oleoquímica. Assim, mostrando a relevância do emprego de catalisadores mais eficientes e que diminuam problemas, tais como corrosão em equipamentos e a formação de produtos indesejados, em função da utilização de temperaturas mais baixas que as utilizadas industrialmente.

5 – Agradecimentos

GCAR, FINEP, CAPES, FAPEAL, CNPq, INCT-CATÁLISE.

6 - Bibliografia

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, A. S. S.; NETO, A. J. S.; GIERTYAS, C. J.; BORTOLUZZI, J. H; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Evaluation of esterification of oleic acid and glycerol in the presence of organotin(IV) compounds. European Journal of Lipid Science and Technology. **2019**, vol. 121.

DOS SANTOS, N. B. L., e REZENDE, M. J. C., Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. Rev. Virtual Quim. **2012**. Vol 4, No. 2, (118-129).

F. FRUSTERI *et. al*. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel/ Applied Catalysis A: General 367 (**2009**) 77–83.

FORMOSINHO, S. J., Livro Fundamentos de cinética química, Fundação Calouste Gulbenkian, **1983** (Lisboa) 255 páginas.

M. S. CARVALHO, M. A. MENDONÇA, D. M. M. PINHO, I. S. RESCKC, P. A. Z. SUAREZ. J. Braz. Chem. Soc., 23 (**2012**) 763-769.

MACIERZANKA, A., SZELAG, H. Esterification Kinetics of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Zinc Carboxylates: Preparation of Modified Acylglycerol Emulsifiers. Ind. Eng. Chem. Res. **2004**, 43, 7744-7753.

MENEGHETTI, M.R., e MENEGHETTI, S.M.P., Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. Catal. Sci. Technol, **2015**, 5, 765-771.

NOUREDDINI, H., e ZHU, D., 1997, Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. JAOCS Vol. 74, no. 11 1457–1463 (**1997**).

of oleic acid with glycerol. Renewable Energy 114 (**2017**) 480 e 488.

Produção de biodiesel envolvendo misturas dos óleos de soja e de mamona após processo de interesterificação

Lucas Natã de Melo (UFAL, lucasndm@outlook.com), Letícia Amaral Santana (UFAL, l.amaralsantana@hotmail.com), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com), Mario Roberto Meneghetti (UFAL, mrm@qui.ufal.br), Janaína Heberle Bortoluzzi (UFAL, janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br)

Palavras Chave: *Mamona, soja, transesterificação, interesterificação.*

1 - Introdução

A transesterificação é uma reação na qual triacilglicerídeos (TAGs) e álcoois reagem para formar ésteres, sendo esta a maneira mais comum para a produção de biodiesel, diminuindo a viscosidade de óleos e gorduras vegetais e/ou animais. O desempenho da reação pode ser influenciado por fatores como origem da matéria-prima, tipo de álcool, dentre outros (MENEGHETTI *et al.*, 2013).

Outra reação que envolve ésteres é a interesterificação, na qual não ocorrem alterações nas proporções dos ácidos graxos, mas os mesmos são redistribuídos nos TAGs, resultando na modificação do posicionamento dos mesmos. Desta forma, nesta reação ocorrem quebras simultâneas de ligações éster existentes e formação de novas ligações nas moléculas dos acilgliceróis (RIBEIRO *et al.*, 2007).

A produção de biodiesel a partir do óleo de mamona exige condições mais drásticas quando comparado ao óleo de soja (SERRA *et al.*, 2011). A utilização do óleo de mamona junto a outros óleos ou gorduras em processos de interesterificação tem o potencial de redistribuir os fragmentos de ácido ricinoleico – um composto hidroxilado – entre mais moléculas de TAGs, gerando novos óleos com propriedades diferentes das apresentadas originalmente. Desta forma, a preponderância da posição destes fragmentos nos TAGs sobre a composição original deste ácido na transesterificação de misturas entre os óleos de soja e de mamona e a viabilidade da produção de biodiesel a partir de misturas interesterificadas destes óleos poderão ser avaliadas.

Neste sentido, este trabalho objetivou estudar comparativamente a transesterificação com metanol de misturas físicas e misturas interesterificadas dos óleos de soja e de mamona em diferentes proporções.

2 - Material e Métodos

As reações de interesterificação foram realizadas com as misturas físicas (60 g) de óleo de soja (OS) e óleo de mamona (OM) em proporções (m:m) 2:1 (OS:OM 2:1), 1:1 (OS:OM 1:1) e 1:2 (OS:OM 1:2), em sistema fechado, sob vácuo, em balão de fundo redondo (100 mL) imerso em banho de óleo a 120 °C, com agitação constante durante 180 minutos, 0,4% ou 1,2% de CH_3OK como catalisador.

Os óleos de soja e de mamona, bem como as misturas físicas foram caracterizadas em termos de índice de acidez. Além disso, as amostras interesterificadas passaram por um exaustivo processo de ajuste de acidez, com ácido fosfórico 5% (v:v) e/ou salmoura, previamente à utilização das mesmas em reações de transesterificação com fins comparativos à utilização das misturas físicas neste tipo de reação, uma vez que quanto maior a acidez do óleo, maior será a possibilidade do mesmo favorecer a desativação do catalisador básico utilizado na reação de transesterificação (MENEGHETTI *et al.*, 2013). Assim, as amostras interesterificadas tiveram sua acidez ajustada de acordo com o índice de acidez de suas respectivas misturas físicas. O índice de acidez dos óleos foi determinado em triplicata a partir de uma adaptação de metodologia de referência (AOCS, 2017), a qual utiliza etapa de titulação com solução padronizada hidróxido de potássio como titulante. O índice de acidez, expresso em mg de KOH por g de óleo, é obtido pela Equação 01:

$$IA = [(V - PB) \times M \times MM_{KOH}] / m, \quad (01)$$

onde V é o volume de KOH consumido na titulação da amostra (mL), PB é o volume de KOH consumido na titulação do branco (mL), M é a molaridade da solução padronizada de KOH (mmol mL^{-1}), MM_{KOH} é a massa molecular do hidróxido de potássio (mg $mmol^{-1}$) e m é a massa do oleo (g).

As reações de transesterificação dos óleos individuais e das misturas físicas e interesterificadas (8 g) OS:OM 2:1, 1:1 e 1:2 com metanol, utilizadas no estudo comparativo da reação, foram realizadas em sistema fechado semelhante ao descrito anteriormente, porém em balão de fundo redondo de duas bocas (50 mL) e proporção molar óleo:álcool:catalisador de 1,00:5,00:0,06, a fim de obter-se conversões intermediárias em ésteres metílicos. Alíquotas foram retiradas do meio reacional em tempos de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 30 minutos. Para determinação de FAME após reações de transesterificação, foi utilizada metodologia baseada em GC-FID (SILVA *et al.*, 2018).

3 - Resultados e Discussão

Após interesterificação, foi observado o escurecimento das amostras em relação às misturas originais, com maior intensidade com o aumento da quantidade de catalisador e menor quantidade (33,33%) de óleo de mamona no meio reacional.

Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos após análises de índice de acidez dos óleos de soja, de mamona, das misturas físicas e interesterificadas (tanto com 0,4% quanto 1,2% de catalisador) OS:OM 2:1, OS:OM 1:1 e OS:OM 1:2. Os diferentes valores de índice de acidez apresentados pelos óleos de soja (0,11 mg KOH/g óleo) e de mamona (2,25 mg KOH/g óleo) podem ser explicados pela presença do ácido ricinoleico nos TAGs do óleo de mamona, os quais apresentam maior acidez que os TAGs presentes no óleo de soja. O ácido ricinoleico possui um grupo hidroxila em sua cadeia, o qual pode ser ionizado, liberando íon hidrônio no meio. Tal comportamento também explica valores de índice de acidez diretamente proporcionais à proporção de óleo de mamona nas misturas físicas.

Tabela 1. Valores de índice de acidez dos óleos de soja e de mamona e das misturas físicas e interesterificadas destes óleos.

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/g óleo) (± 0,06)
Óleo de soja	0,11
Óleo de mamona	2,25
OS:OM 2:1	0,28
OS:OM 1:1	0,40
OS:OM 1:2	1,56
OS:OM 2:1 inter. (0,4% cat.)	0,25[a]
OS:OM 2:1 inter. (1,2% cat.)	0,33[a]
OS:OM 1:1 inter. (0,4% cat.)	0,45[a]
OS:OM 1:1 inter. (1,2% cat.)	0,51[a]
OS:OM 1:2 inter. (0,4% cat.)	1,55[a]
OS:OM 1:2 inter. (1,2% cat.)	1,61[a]

[a] – medidas realizadas após ajuste de acidez das misturas interesterificadas.

Nas Figuras 1, 2 e 3 estão apresentadas, respectivamente, as curvas cinéticas das reações de transesterificação da mistura física OS:OM 2:1, 1:1 e 1:2, antes e após interesterificação com 0,4% de catalisador. Foi observado que dentre as diferentes proporções utilizadas, a mistura OS:OM 2:1 interesterificada com 0,4% de catalisador alcançou as menores conversões em FAME no equilíbrio quando comparada com sua a mistura física.

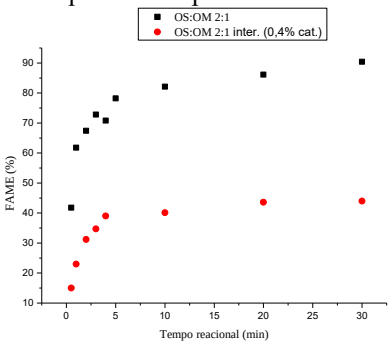


Figura 4. Curvas cinéticas para as reações de transesterificação das misturas física e interesterificada com 0,4% de catalisador OS:OM 2:1.

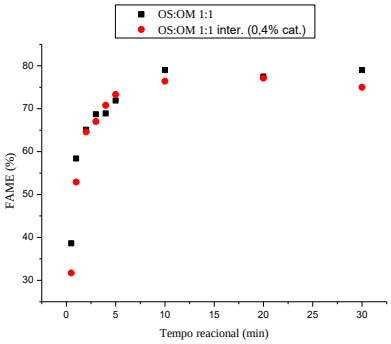


Figura 4. Curvas cinéticas para as reações de transesterificação das misturas física e interesterificada com 0,4% de catalisador OS:OM 1:1.

Estas menores conversões indicam que a reação de transesterificação pode ter sido dificultada devido à formação de novos TAGs, ou seja, ocorreu a distribuição dos AGs contendo hidroxila caracaterísticos do óleo de mamona nas cadeias provenientes do óleo de soja após interesterificação, uma vez que o escurecimento das amostras interesterificadas – fator importante para o acompanhamento da interesterificação – mostrou-se mais pronunciado nas amostras com maiores quantidades de óleo de soja. As misturas interesterificadas com 1,2% de catalisador não apresentaram conversões significativas em FAME após transesterificação.

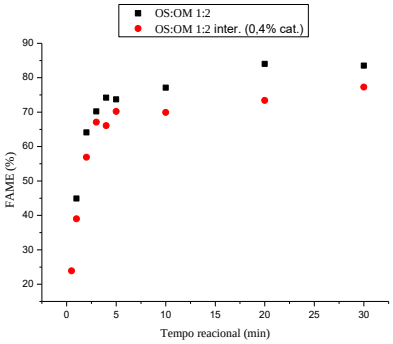


Figura 4. Curvas cinéticas para as reações de transesterificação das misturas física e interesterificada com 0,4% de catalisador OS:OM 1:2.

4 – Conclusões

O aumento da proporção mássica de óleo de mamona nas misturas de óleos proporcionou uma diminuição na eficiência da interesterificação.

A alteração da distribuição do ácido ricinoleico para mais moléculas de TAGs prejudica o processo de transesterificação, indicando que a questão da distribuição dos fragmentos de ácidos prevalece sobre a composição de ácidos graxos presentes na mistura reacional.

5 – Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEAL, FINEP, INCT Catálise.

6 - Bibliografia

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY – AOCS. Official Method Cd 3d-63 – Acid Value of Fats and Oils, 2017.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química* **2013**, 5, 60-73.

RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, J. M. L. N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. *Química Nova* **2007**, 30, 1295-1300.

SERRA, T. M.; MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. *Fuel* **2011**, 90, 2203-2206.

SILVA, F. L.; MELO, L. N.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; BORTOLUZZI, J. H. Determination of Alkyl Esters Content by Gas Chromatography: Validation of Method Based on Short Column and Response Factor. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, 29, 1336-1343.

Extração de lipases provenientes de microalgas para uso na produção de biodiesel.

Érica Lima Marçal (IFSP-Matão, elmarcal86@gmail.com), Aristeu Tininis (IFSP-Matão, aristeu@ifsp.edu.br), Claudia R. C. Sgorlon Tininis (IFSP-Matão, sgorlonif@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: *biodiesel, lipase, transesterificação enzimática, microalgas.*

1 - Introdução

Com a crescente preocupação ambiental, e mesmo financeira, o Brasil e o mundo, em busca de uma produção mais sustentável e autossuficiente, vêm buscando novas formas de obtenção de combustível. Uma delas é o biodiesel, um combustível biodegradável proveniente de óleos vegetais e/ou gorduras animais. O diesel utilizado, atualmente, em automóveis e caminhões apresenta em sua composição 11% do biodiesel no Brasil (PORTAL BRASIL, 2017. ANP, 2019).

Em nosso país, a maior fonte de óleos para produção de biodiesel são as oleaginosas como a soja, dendê, mamona, canola. Em menor escala também são utilizados o sebo bovino e a gordura suína (PORTAL BRASIL, 2017).

Mais recentemente, com investimentos maiores na área de biocombustíveis, estudos reconheceram as microalgas como grandes produtoras de óleos. Microalgas são organismos unicelulares eucariotos fotossintetizantes que vivem em ambientes aquáticos ou úmidos. Seu ciclo de reprodução rápido e sua alta reserva de óleos (na maioria das espécies) são fatores que as tornam ótima matéria-prima para produção de biodiesel (AMABIS e MARTHO, 2006). Elas podem ultrapassar em até dez vezes a produção de oleaginosas dependendo da espécie, seu cultivo pode ser feito em áreas não cultiváveis como terras áridas ou águas salinas e além de contribuir diretamente no consumo de CO2. Porém, apesar do grande potencial produtivo e ambiental, as tecnologias para cultivo em larga escala ainda estão em desenvolvimento e as existentes são dispendiosas ou pouco eficientes (LOPES, 2014. SOARES; GORGÔNIO e ARANDA, 2010).

Os lipídeos extraídos da biomassa de microalgas são convertidos a biodiesel através da transesterificação (CARDOSO; VIEIRA e MARQUES, 2011). A transesterificação produz ésteres de ácidos graxos a partir da reação que ocorre entre triacilglicerídeos e álcool. Esse processo ocorre na presença de catalizadores os quais podem ser homogêneos (ácidos ou bases), heterogêneos (óxidos, polímeros reticulados) ou biológico (enzimas) (OLIVEIRA, 2013).

Enzimas são catalisadores biológicos de alta eficiência e alto grau de especificidade. Devido ao seu poder catalítico elas se tornam de grande interesse industrial. As enzimas são classificadas a partir das reações que catalisam, sendo o sufixo “ase” acrescentado ao seu substrato. A lipase, alvo deste estudo, catalisa a hidrólise de lipídios. Para utilizar da característica catalítica de uma enzima é necessário antes purificá-la. Porém todo o processo de purificação gera altos custos, deixando, mesmo sendo mais eficiente, a utilização de lipases na produção de biodiesel inviável (NELSON e COX, 2011).

Por isso este estudo testa a viabilidade do uso de um extrato semibruto de lipases provenientes de microalgas na transesterificação. Criando uma forma mais eficaz e acessível de produção do biodiesel.

2 - Material e Métodos

O cultivo das microalgas das espécies *Scenedesmus obliquus* e *Chlorella sp*. foi feito em uma estufa incubadora B.O.D. sob bombeamento de ar atmosférico a 24°C e com foto período 8:16 em meio de cultura *Bold’s Basal Medium* (BBM).

Após o cultivo as espécies foram centrifugadas a 9000 rpm por 5 minutos para separação de meio de cultura e biomassa. As amostras de biomassa obtidas por centrifugação foram rompidas com ultrassom por 30 minutos com o auxílio de um sonicador e posteriormente a essa biomassa foram adicionadas pérolas de vidro e em seguida levada ao *vortex*, para agitação por 20 minutos.

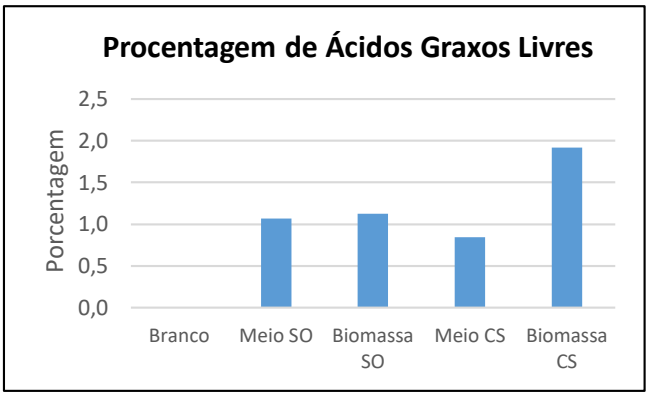
As amostras de meio de cultura e de biomassa rompida foram centrifugadas novamente a 9000 rpm por 5 minutos. Os sobrenadantes foram separados e a eles foram adicionados os gramas de sulfato de amônio para produzir a saturação desejada. Sendo que a porcentagem de saturação ideal para lipases fúngicas encontrada em literatura é de 60% a 80% (MENONCIN, 2007). Obtendo-se dessa forma extrato semibruto.

Para medir indiretamente a atividade enzimática, adicionamos os extratos de lipases do meio e da biomassa de cada espécie a 5 g de óleo de soja, 2 mL de etanol absoluto e deixamos a atividade enzimática ocorrer por 24 horas. Depois, para analisar a ação das lipases em cada extrato, determinamos o teor de ácidos graxos livres (AGL) nestes 5 g de óleo de soja. O procedimento utilizado envolvia a homogeneização em solução de éter: álcool (1:1) v/v das 5g de cada amostra e posterior titulação das amostras utilizando solução de hidróxido de sódio a 0,1N, previamente padronizada. O resultado foi expresso em teor de ácido oleico.

Devido aos resultados da atividade do extrato semibruto resolveu-se quantificar as proteínas totais (biomassa lisada) e dos extratos extracelulares. Para isso foi utilizado o protocolo de quantificação de proteínas com reagente de Bradford, tal reagente apresenta mudança da cor ocre para azul quando em contato com proteínas, dessa forma é possível a quantificação utilizando espectroscopia. O protocolo consiste na produção de uma curva padrão utilizando concentrações conhecidas da proteína albumina de soro bovino (BSA) para a obtenção de suas absorbâncias correspondentes. Com esses dados foi possível plotar os pontos da curva padrão e conseguir a sua equação utilizando o Excel.

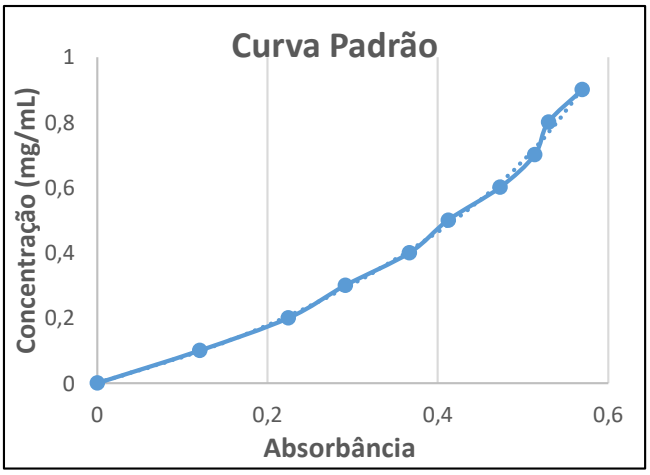
3 - Resultados e Discussão

Após ocorrida a reação para a análise de atividade enzimática e a titulação para a obtenção da porcentagem de AGL nas amostras chegou-se aos seguintes resultados: 1,07% no extrato de meio de cultivo da *Scenedesmus*, 1,13% no extrato da biomassa da *Scenedesmus*, 0,85% no de meio de cultivo da *Chorella* e 1,92% biomassa Chlorella, enquanto no branco 0,0%. Isso demonstrou que ocorreu atividade de hidrólise de triglicerídeos, porém a atividade enzimática ainda não é a desejada.



FONTE: produzido pelos autores.

Quanto a quantificação de proteínas, com a curva padrão gerada pelos dados de concentração por absorbância da proteína BSA foi possível obter um prognóstico e por consequência a equação desta curva, na qual $y = 26{,}119x^5 - 29{,}778x^4 + 13{,}324x^3 - 1{,}4335x^2 + 0{,}8389x + 0{,}0003$.



FONTE: produzido pelos autores.

Com isso, efetuamos o mesmo procedimento com o reagente de Bradford com as amostras de proteínas totais e de extrato semibruto em triplicata obtendo a concentração das proteínas totais igual a 0,2943 mg/mL e do extrato semibruto igual a 0,0102 mg/mL. Considerando que microalgas podem ultrapassar até 50% de sua biomassa em proteínas dependendo da espécie. Sendo a família *Chlorella sp.* variando de 51 a 56% e a família *Scenedesmus sp.* de 50 a 56% (ROY e PAL, 2014). Com esses dados é possível averiguar que o rompimento celular pode ainda não estar eficiente, sendo, portanto, possível até melhorar o rendimento enzimático, para as lipases intracelulares.

4 – Conclusões

O estudo permitiu averiguar a presença de lipases tanto extracelulares no meio de cultura, quanto intracelulares na biomassa de microalgas das espécies *Scenedesmus obliquus* e *Chlorella sp* através dos dados de porcentagem de AGL produzidos pela hidrólise enzimática.

Os dados de quantificação proteica nos orientam a buscar melhoras na extração das lipases intracelulares. Devido à resistência da parede celular de microalgas, o seu rompimento não é um processo fácil, por isso teremos que buscar outras alternativas.

Todos estes dados nos dão embasamento para prosseguir com a produção de lipases e aplicá-las na produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

Ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.

6 - Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>. Acesso em: 07 ago. 2019.

AMABIS, J. M.; MARTHO, G. R. *Fundamentos de Biologia Moderna*. 4 ed. São Paulo, Moderna, **2006**.

CARDOSO, A. S.; VIEIRA, G. E. G.; MARQUES, A. K. *O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis*. Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre, out./dez. **2011**, p. 542-549.

LOPES, D. C. et al. *Cultivo de microalgas para a produção de biodiesel: potencial a ser explorado*. 1. ed. Gurupi - TO: Revista Eletrônica de Energia, **2014**. 65-74 p. v. 4.

MENONCIN, S. *Concentração, Imobilização e Caracterização Parcial de Lipase produzida por Penicillium verrucosum Utilizando Fermentação em Estado Sólido*. 2007. 72 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)- Universidade Regional Integrada, Erechim, **2007**.

NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. 5 ed. Porto Alegre, Artmed, **2011**.

OLIVEIRA, A. C. D. *Síntese enzimática do biodiesel de microalgas a partir de lipases produzidas por fungos endofíticos*. 2013. 1-108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2013**.

PORTAL BRASIL. *Biodiesel*. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/biodiesel>. Acesso em: 07 dez. 2017.

ROY, S. S. PAL, R. *Microalgae in Aquaculture: A Review with Special References*. Zoological Society, Kolkata, India, março, 2014.

to Nutritional Value and Fish Dietetics

SOARES, L. F. G.; GORGÔNIO, C. M. S.; ARANDA, D. ***Microalgas na Produção de Biodiesel: Extração e Composição Lipídica.*** 2010. 8 p. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC em Biociências) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu-SP, **2010**.

Síntese de biodiesel por esterificação do ácido oleico catalisado pelo $Bi_2Ce_2O_7$ obtido através de moagem de alta energia

Larissa Mendonça Barroso Gato (Universidade Federal do Amazonas, barroso_larissa1@hotmail.com), Camila Souza Barbosa (Instituto Federal do Amazonas, camilabarbosa.pl@gmail.com), Silma de Sá Barros (Universidade Federal do Amazonas, engenharia.silma@hotmail.com), Iasmim Mendonça Maquiné (Instituto Federal do Amazonas (mimimaquine@gmail.com), Igor Renato Santos Mendonça (Instituto Federal do Amazonas, igorrenato45@gmail.com), Flávio Augusto de Freitas (Instituto Federal do Amazonas, freitas.flavio@yahoo.com.br), Lizandro Manzatto (Instituto Federal do Amazonas, lizandro@ifam.edu.br)

Palavras Chave: *óxidos, catalisador heterogêneo, moagem de alta energia, esterificação.*

1 - Introdução

O biodiesel apresenta várias vantagens ambientais em relação ao petrodiesel, tais como baixos níveis de emissão de monóxido de carbono e material particulado durante a combustão, a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis como o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa [1]

Ele pode ser produzido pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais através de catálise ácida, básica ou enzimática. Também pode ser sintetizado através da esterificação de ácidos graxos livres, onde normalmente se aplica catálise ácida. Nestas reações, os catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos. [1]

A síntese do biodiesel quando realizada por catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação do bio-óleo, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais.[4] Dentre estes materiais, os óxidos inorgânicos têm sido amplamente investigados, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos.

Assim, o objetivo desse trabalho foi aplicar moagem de alta energia para obter um material a base dos óxidos de cério (CeO_2) e bismuto (Bi_2O_3) e avaliar sua atividade catalítica através da esterificação do ácido oleico com metanol.

2 - Material e Métodos

Os compostos Bi_2O_3 (pureza de 99,99%, Sigma Aldrich) e CeO_2 (pureza de 99,9%, Sigma Aldrich) foram utilizados como matéria prima para produção do catalisador. Os reagentes foram selados em um jarro de carboneto de tungstênio com 62 esferas de 5 mm de diâmetro do mesmo material do jarro. O frasco foi acoplado em um moinho de alta energia Spex SamplePrep, operando a 1080 ciclos por minuto, por 10 h divididas em dois ciclos de 5 h.

O material obtido na síntese mecânica foi caracterizado estruturalmente por difratometria de raio X e por espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Aplicou-se a técnica de difratometria de raio X (DRX) objetivando determinar as fases cristalinas dos óxidos mistos Bi_2O_3-CeO_2. Para esta aplicação utilizou-se o difratômetro com incremento de 0,02º (40kV e 15mA), com radiação CuKα (λ=1,5406 Å). Para determinação da estrutura cristalina através da difração de raios X, um contador de radiação é utilizado para detectar o ângulo, e a intensidade do feixe difratado. Conforme o contador se move no goniômetro circular que se encontra em sincronia com a amostra, é registrado automaticamente a intensidade do feixe difratado, em valores de 2Θ.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada com o objetivo de obter um espectro infravermelho do material, caracterizando-o ao observar bandas específicas de óxidos e suas misturas. Para tal, utilizou-se o espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR.

A atividade catalítica do material sintetizado foi avaliada através de reações de esterificação em reator fechado de 25 mL de teflon revestido de aço inox. Neste reator foi adicionado 1g de ácido oleico e metanol, mantendo uma razão molar ácido:álcool 1:20. Também foi adicionado 5% (m/m) do catalisador em relação à massa do ácido. O reator foi colocado sobre uma placa de aquecimento, permanecendo a 150 °C sob agitação constante (690 rpm), onde variou-se o tempo de reação (0,5; 1; 2; 3 e 5 h). A conversão do ácido em biodiesel foi calculada com base na acidez inicial e final, onde estas foram obtidas através de titulação com solução NaOH 0,1M.

3 - Resultados e Discussão

O CeO_2+Bi_2O_3 foi caracterizado por DRX após moagem de 5 e 10 h e os difratogramas obtidos podem ser observados na **figura 1**.

Ao comparar os difratôgramas obtidos com a base de dados X, observa-se que a estrutura resultante após o processo de moagem mecânica de apenas 5 h foi o $Bi_2Ce_2O_7$, podendo ser vista como desordem da estrutura do CeO_2 com os átomos de bismuto e cério. Těšitelová e Sulcova [2] sintetizaram o mesmo óxido por maceração seguida de calcinação, observando os mesmos picos no DRX.

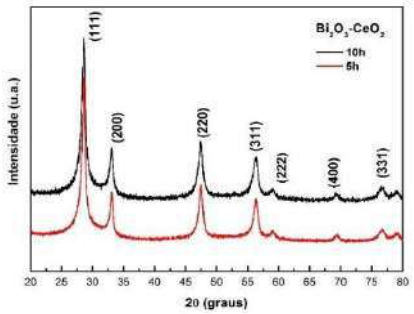


Figura 1. Difratogramas obtidos após moagem de 5 e 10 h dos óxidos CeO_2 e Bi_2O_3.

Ao decorrer do processo de moagem, notou-se a mudança de coloração do material (Figura 2). Colorações similares também foram observadas por Těšitelová e Sulcova ao calcinar a mistura de óxidos a 900 e 1000 °C [2].

Por FTIR foram caracterizados os precursores (óxidos de bismuto e cério) e o material moído após 5 h, onde selecionou-se a região para observação de óxidos de 800 a 400 cm^{-1}. Foi possível observar bandas características dos precursores e, ao compará-las com o catalisador sintetizado, observa-se uma grande mudança após o processo de moagem, onde as bandas entre 493 cm^{-1} e 515 cm^{-1} dão indícios da formação do óxido $Bi_2Ce_2O_7$.

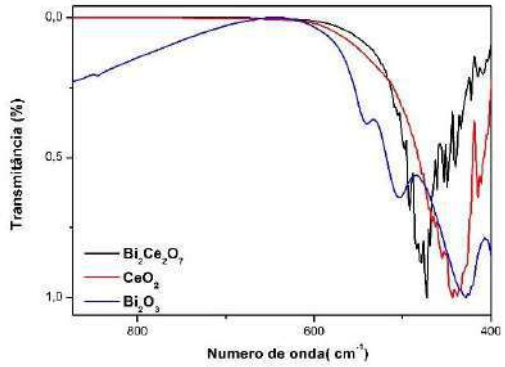


Figura 3. Espectro de infravermelho para as amostras de CeO_2, Bi_2O_3 e para o catalisador obtido por moagem após 5h.

A atividade catalítica do $Bi_2Ce_2O_7$ foi avaliada através da esterificação do ácido oleico, onde variou-se o tempo de reação. As conversões obtidas para cada tempo podem ser observadas na Figura 4.

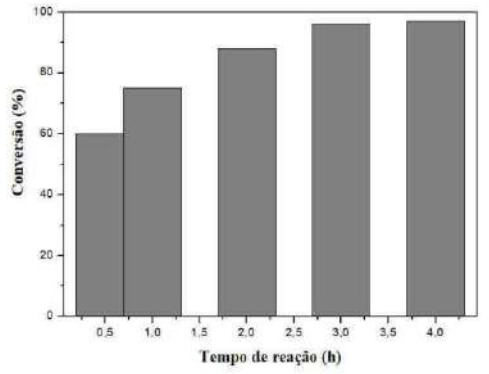


Figura 4. Conversão do ácido oleico em biodiesel obtida por titulação. Condições reacionais: razão molar ácido:metanol 1:20, 5% (m/m) de catalisador, 150 °C e agitação a 680 rpm.

É possível observar que o Bi2Ce2O7 apresenta uma boa atividade catalítica. Em apenas 30 min de reação, obteve-se conversões próximas a 60%, tendo um máximo em 3h de reação (96,1%). Fernandes et al. [3] aplicaram CaO-CeO_2 obtido por co-precipitação como catalisador heterogêneo para obtenção de biodiesel. Utilizando razão molar óleo:álcool similar, alcançaram uma conversão de 85,8 % em 10 h de reação.

4 – Conclusões

Através do processo de moagem de alta energia obteve-se um material a base de óxidos de cério e bismuto ($Bi_2Ce_2O_7$) em apenas 5 h de moagem. Este material foi aplicado como catalisador na esterificação do ácido oleico com metanol. Em 3 h de reação foi possível obter conversões do ácido em biodiesel superiores a 96%, sendo este considerado o tempo ótimo para estudos posteriores.

5 – Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à FAPEAM pela concessão de bolsa à mestranda Larissa Mendonça Barroso Gato.

6 - Bibliografia

[1] Mendonça IM, Paes OARL, Maia PJS, Souza MP, Silva C. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (Astrocaryum aculeatum Meyer): Parameters tucum a optimization study. Renew Energy 2019;130:103–10. doi:10.1016/j.renene.2018.06.059.

[2] Těšitelová K, Šulcová P. Synthesis and study of Bi2Ce2O7 as inorganic pigment. J Therm Anal Calorim 2016. doi:10.1007/s10973-016-5322-0.

[3] FERNANDES R, de OLIVEIRA CR, MARTINS MI, CARDOSO VL, REIS MHM. Produção de biodisel por catálise heterogênea usando óxido misto cao-ceo2 como catalisador, 2015. doi:10.5151/chemeng-cobeqic2015-084-32173-263088.

[4] FAUZI,A. AMIN, N. Optimization of oleic esterification catalyzed by ionic liquid for green biodiesel synthesis. *Energy Conversion and Management*.2013,76,818-827.

[5] COUSIN, P.; ROSS, R. A. ***Preparation of mixed oxides: a review***. *Materials Science and Engineering A*, v. 130, n. 1, p. 119–125, 1990.

[6] MOORE, Katharine. Preparation and Characterisation of Mixed CeO2-Nb2O5-Bi2O3 Nanoparticles. Cambridge, 2015.

Transesterificação do óleo de soja para produção do biodiesel sobre catalisador do tipo Al-SBA-15

Janaína Constantino Marinho (UFCG, janaina.esa@gmail.com) Erivaldo Genuíno Lima (INSA, erigenuino@hotmail.com), Tellys Lins de Almeida Barbosa (UFCG, tellyslins@hotmail.com), Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UFCG, meirygfr@hotmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, óleo de soja, Al-SBA-15.*

1 - Introdução

O consumo de energia tem crescido desde a revolução industrial até os dias atuais. Esse consumo em função do desenvolvimento das indústrias produtoras de bens e combustíveis para atender o transporte e as necessidades residenciais. A economia e o crescimento industrial são baseados nos recursos naturais (petróleo) e esta fonte é altamente poluente, por este motivo, novas fontes de energia renováveis estão sendo buscadas. A utilização de combustíveis renováveis é, portanto, cada vez mais atraente. Para atender a esta preocupação de escassez de combustíveis fósseis, é também crucial encontrar uma nova fonte de energia que possa ser sustentável e que atenda as exigências ambientais. Muitas tentativas têm sido desenvolvidas e uma delas, particularmente, tem atraído a atenção dos cientistas e industriais, que são os biocombustíveis (Ma e Hanna, 1999).

É interessante combinar as características de acidez e porosidade do catalisador na transesterificação do óleo de soja com álcool para produção do biodiesel. A peneira molecular SBA-15 com a incorporação de alumínio parece ser um bom candidato para catalisador de transesterificação ácida.

A peneira molecular SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente, estabilidade térmica mais elevada, elevado grau de ordenação estrutural, com área superficial elevada de 500-1000 m2/g, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura MCM-41 (Meynen, 2009).

O principal objetivo do presente estudo é desenvolver catalisadores heterogêneos Al-SBA-15 para serem avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja visando a produção do biodiesel.

2 - Material e Métodos

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada de acordo com o procedimento relatado na literatura (Zhao et al., 1998). A síntese convencional, utilizando uma mistura reacional de composição molar: 1,0 SiO_2: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H_2O.

Para a síntese da peneira molecular Al-SBA-15 foi utilizada a mesma metodologia descrita na síntese da SBA-15. Com base no procedimento experimental adaptado do trabalho de Zhao et al. (1998) foi realizada a preparação da peneira molecular SBA-15, acrescentando pseudobohemita (AlOOH) (Cedida pelo Cenpes/Petrobras) como fonte de alumínio na síntese das peneiras moleculares Al-SBA-15 (Si/Al=10).

Caracterização dos materiais

Difração de Raios X: Foi utilizado o difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de 2º(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 0,5 a 10.

Microscopia Eletrônica de Varredura: As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura Tescan modelo VEGA 3.

Reação de transesterificação do óleo de soja

Os catalisadores foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um reator batelada. As condições reacionais estudadas foram as seguintes: Temperatura = 200 °C, com tempo reacional = 4 horas, uma razão molar óleo/etanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada. Ao término do tempo reacional de 24 h, o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a 26,5 °C ± 5 ºC e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada durante a reação. As amostras foram colocadas em beckers e levadas à estufa a temperatura de 110 °C por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água.

Caracterização do biodiesel: Viscosidade Cinemática (μ): A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40 °C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento, conforme a Equação 1:

$$V = K.\ t \qquad \text{(Equação 1)}$$

Em que, K=0,2407 mm^2/s^2, é a constante; t (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

Massa Especifica (ρ): Para determinação da densidade do óleo e dos produtos das reações foi utilizado um densímetro digital da ANTON PAAR modelo DMA 35 N.

3 - Resultados e Discussão

Os difratogramas das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 calcinadas estão descritos na Figura 1.

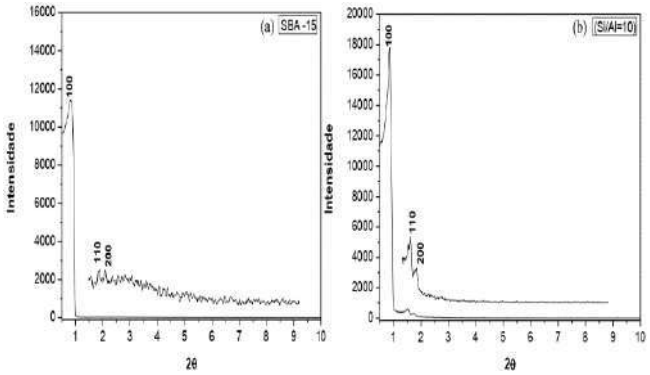


Figura 1. Difratograma de Raios X das peneiras moleculares (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15 (10).

Na Figuras 1 (a, b) observa-se o padrão bem definido da peneira molecular mesoporosa SBA-15 onde os picos característicos indexados com reflexões (100), (110) e (200). Também pode ser visto que a reflexão (100) torna-se mais intensa e as reflexões (110) e (200) tornam-se proeminentes com a inserção do alumínio na estrutura.

O padrão de difração bem definido na Figura 1(b) indica que a amostra (peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 (razão Si/Al=10) preserva o padrão característico de uma mesoestrutura hexagonal, mesmo depois da introdução do alumínio

Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura para os materiais mesoposos SBA-15 e Al-SBA-15 podem ser observados a partir da Figura 2.

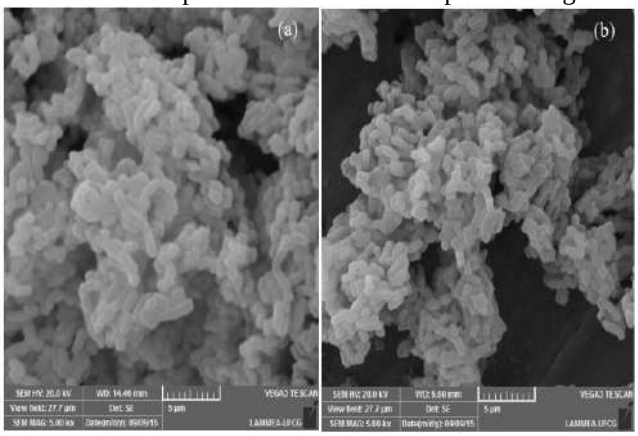


Figura 2. Micrografia das peneiras moleculares (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15 (10).

A peneiras molecular mesoporosa Al-SBA-15 (Figura 2b) apresentam uma morfologia semelhante a peneira molecular mesoporosa SBA-15 (Figura 2a). As partículas apresentam fibras de sílica com dimensões micrométricas. São formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas. Em todos os casos foram observadas fibras não uniformes, dando o aspecto de "colares entrelaçados", estruturas similares as encontradas na literatura (CHAO et al., 2002; KATIYAR et al., 2006), indicando ser essa a fase correspondente a SBA-15.

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados de viscosidades cinemáticas e percentuais de redução das viscosidades do óleo de soja e dos biodieseis obtidos.

Tabela 1. Resultados de viscosidades cinemáticas e redução do óleo de soja e dos biodieseis.

Amostra	Viscosidade mm^2/s	Redução	densidade
Branco	34,28	-	0,915
SBA-15	8,86	74,1	
Al-SBA-15	15,55	54,6	
ANP*	3,0 – 6,0	-	0,850 - 0,900

A viscosidade cinemática para o óleo de soja utilizado nesse trabalho foi de 34,28 mm2/s (40°C), este valor está de acordo com dados reportados na literatura

(Machado, 2003).

O resultado da viscosidade cinemática para o catalisador SBA-15 foi de 8,86 e está próximo aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012. Entretanto a viscosidade obtida para o catalisador Al-SBA-15 está acima dos valores permitidos pela ASTM D6751 e pela ANP. Este fato evidencia que a incorporação do alumínio piorou o resultado da viscosidade cinemática.

4 – Conclusões

As peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 foram obtidas com sucesso, evidenciado por difração de raios X. Após incorporação com alumínio, a estrutura do SBA-15 foi preservada. Conclui-se que houve redução na viscosidade cinemática para os dois catalisadores (SBA-15 e Al-SBA-15(10)), porém a redução foi maior para o catalisador SBA-15.

5 – Agradecimentos

Capes e Petrobras.

6 - Bibliografia

ANP – Biocombustivel. Disponivel em: http://www.anp.gov.br/ (2012).

CHAO, M-C.; LIN, H-P.; SHEU, H-S.; MOU, C-Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. Studies in Surface Science e Catalysis, v. 141, p. 387- 304, 2002.

KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. Journal of Chromatography A, v. 1122, p. 13-20, 2006.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 1999, 70, 1-15.

MACHADO, P. R. M. Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E. F.; Verified syntheses of mesoporous materials. Microporous and Mesoporous Materials. 2009, 125, 170-223, 2009.

ZHAO, D.; Feng, J; Huo, Q.; Feng, J. G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Journal of American Chemistry Society 1998, 120, 6024-6036.

Obtenção de catalisador heterogêneo a partir das folhas do abacaxi (*Ananás comosus)* cv. Vitória e aplicação na síntese de biodiesel

Silma de Sá Barros (Universidade Federal do Amazonas - UFAM, engenharia.silma@hotmail.com), Larissa Mendonça Barroso Gato (Universidade Federal do Amazonas - UFAM, barroso_larissa1@hotmail.com), Marcella Cortes da Silva (Universidade Federal do Amazonas – UFAM, marcella.cortes2014@gmail.com), Erick da Silva Oliveira (Universidade Federal do Amazonas -UFAM, erickarq@ufam.edu.br), Iasmim Maquiné Mendonça (Universidade Estadual do Amazonas – UEA, mimimaquine@gmail.com), Wanison André Gil Pessoa Júnior (Instituto Federal do Amazonas – IFAM, wanison.junior@ifam.edu.br), Igor Renato Santos Mendonça (Universidade Estadual do Amazonas – UEA, igorrenato45@gmail.com), Flávio Augusto de Freitas (Instituto Federal do Amazonas – IFAM, Freitas.flavio@yahoo.com.br), Lizandro Manzato (Instituto Federal do Amazonas – IFAM, lizandro@ifam.edu.br).

Palavras Chave: ***Ananás comosus*, catalisador heterogêneo, transesterificação, biodiesel.**

1 - Introdução

O modelo de gestão ambiental conhecido como produção mais limpa vem sendo adotado em diversos segmentos, tais como industrial e agrícola. Este modelo prima pelo uso de matérias-primas oriundas de fontes renováveis, evitando a geração de resíduos e poluentes que causam danos ao meio ambiente (Foley at al., 2017). Buscando alternativas para o desenvolvimento de biodiesel, pesquisadores seguem intensificando o aproveitamento de resíduos e os convertendo em diferentes produtos, destacando o biodiesel.

O termo biodiesel é classificado como um combustível biodegradável, renovável e ambientalmente correto e pode ser utilizado como combustível no lugar do diesel (Khan et al., 2014). Além disso, apresenta vantagens, pois ao utilizar o biodiesel para substituir o combustível fóssil, diminui a emissão de gases poluentes, tais como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos aromáticos (CPAs) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SOx) e CO_2 (Mendonça et al., 2019). Ele pode ser utilizado na substituição total ou parcial do óleo diesel de origem fóssil em motores a diesel.

Um dos métodos utilizados para a obtenção do biodiesel é a transesterificação. Este processo consiste na reação dos triglicerídeos presentes no óleo com um álcool primário, formando como produtos ésteres alquílicos e glicerol (Jain, 2019).

O cultivo de abacaxi gera mais de 40 mil toneladas de resíduos anualmente. Dentre eles, temos a coroa, as cascas, resíduos das indústrias e principalmente as folhas (Pinãntex, 2019). As folhas não possuem uma destinação correta e são queimadas ao final da colheita. Assim, esse trabalho tem como objetivo a obtenção de um catalisador heterogêneo a partir das folhas do abacaxi e reações de transesterificação para síntese de biodiesel.

2 - Material e Métodos

As folhas foram obtidas do Sítio Nova Esperança, no estado do Amazonas, então foram lavadas e secas em estufa a 105 °C por 48 h e moídas em moinho de facas. Em seguida, foram calcinadas em forno mufla a 600 °C por 2 h e 900 °C durante 1 h com taxa de aquecimento 10 °C/min. O material foi então nomeado de FAVC.

Para o cálculo do teor de cinzas usou-se a equação 1:

$$\%TZ = Pez / Pi\ x100 \quad (1)$$

onde Pez: massa referente às cinzas obtida, Pi: massa da amostra e TZ: teor de cinzas.

Com o objetivo de caracterizar o FAVC (catalisador), utilizou-se a fluorescência de raios X para análise elementar.

Para o processo de transesterificação variando o tempo de reação (0,5; 1; 2 e 3h), adicionou-se 1g de óleo de soja refinado em um balão de 100 mL e metanol, mantendo uma razão molar óleo: metanol 1:47. Adicionou-se também 5% (m/m) relativo à massa de óleo do FAVC, permanecendo sob agitação por 30 min a 80 °C. Após a reação, o catalisador foi separado por centrifugação e o meio reacional lavado com solução de NaCl 20% e hexano, sendo a fase orgânica rotaevaporada a pressão reduzida.

3 - Resultados e Discussão

O teor de cinzas encontrado para as folhas do abacaxizeiro foi 6% de rendimento.

A análise elementar do FAVC (Tabela 1) revelou que o material é principalmente constituído por potássio (K) com 55,28%, seguido de cálcio (Ca) com uma porcentagem de 31,15%, silício (Si) com 2,89%, e manganês (Mn) com 2,71%, enxofre (S) 2,25% e outros (0,89%). A literatura reporta que elementos com alta concentração destes materiais proporcionam uma boa eficiência do catalisador básico heterogêneo nas reações de transesterificação (Mendonça et al., 2019).

Table 1: Resultado da análise elementar do catalisador.

Elemento	(% m/m)
K	55,28
Ca	31,15
Si	2,89
S	2,25
Cl	1,67
P	1,66
Mg	1,08
Outros	0,89

Com relação às reações de transesterificação catalisadas pelo FAVC (Figura 1), observou-se que em apenas 30 min é possível obter uma conversão do óleo em ésteres metílicos de 98,92%. Mendonça et al., (2019) calcinaram as cascas de tucumã a 800 °C por 3h e aplicaram as cinzas como catalisador para obtenção de ésteres metílicos. Eles observaram que as cinzas continham alta concentração de potássio e o melhor tempo reacional foi de 2 h a 80 °C, a qual resultou em 95,7% de conversão aplicando 5% de catalisador. Semelhantemente, Deka e Basumatary (2011) obtiveram 96% de conversão usando o tronco da bananeira (*Musa balbisiana*) calcinado como catalisador, onde o tempo reacional ótimo foi de 3 h a 32 °C.

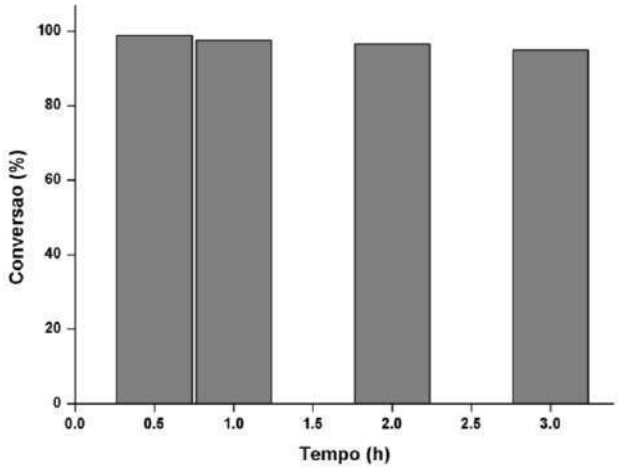


Figure 1: Resultado da conversão por transesterificação realizada com 5% de catalisador com diferentes tempos de reações (0,5; 1; 2 e 3h).

4 – Conclusões

O catalisador FAVC obtido a partir da calcinação das folhas do abacaxizeiro apresentou uma boa atividade catalítica, tendo em vista a alta conversão de óleo em biodiesel (ésteres metílicos) de 98,92% em apenas 30 min. O estudo revelou a possibilidade de produzir um potencial catalisador heterogêneo barato e eficiente para a síntese de biodiesel a partir destas folhas normalmente queimadas na plantação após colheita, dando utilidade a este rejeito.

5 – Agradecimentos

LabNano 2012 · AMAZONAS
Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais
CAPES

6 - Bibliografia

ABDULLAH, S. H. Y. S., HANAPI, N. H. M., AZID, A., UMAR, R., JUAHIR, H., KHATOON, H., & ENDUT, A. (2017). A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 70, 1040–1051.

CORREIA, L. M., SABOYA, R. M. A., DE SOUSA CAMPELO, N., CECILIA, J. A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., CAVALCANTE, C. L., & VIEIRA, R. S. (2014). Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. Bioresource Technology, 151, 207–213.

DEKA, D. C., & BASUMATARY, S. (2011). High quality biodiesel from yellow oleander (Thevetia peruviana) seed oil. Biomass and Bioenergy,35(5),1797–1803.

FOLEY, A; SMYTH, B.H.; MARKOVSKA, N.; DUIC, N. A review of developments in technologies and research that have had a direct measurable impact on sustainability considering the Paris agreement on climate change. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.68, p. 835-839, 2017.

JAIN, S. (2019). The production of biodiesel using Karanja (Pongamia pinnata) and Jatropha (Jatropha curcas) Oil. Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy,
397–408. doi:10.1016/b978-0-08-102426-3.00017-5

KHAN, T. M. Y., ATABANI, A. E., BADRUDDIN, I. A., BADARUDIN, A., KHAYOON, M. S., & TRIWAHYONO, S. (2014). Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 37, 840–851.

MENDONÇA, I. M., PAES, O. A. R. L., MAIA, P. J. S., SOUZA, M. P., ALMEIDA, R. A., SILVA, C. C., … DE FREITAS, F. A. (2019). New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (Astrocaryum aculeatum Meyer): Parameters optimization study. Renewable Energy, 130, 103–110.

PINATEX. Luxury items from pineapple waste". Goodsmiths. 31 January 2019. Retrieved 9 April 2019.

Síntese catalisadores heterogêneos utilizando como matéria-prima o rejeito do beneficiamento mineral visando a produção de biodiesel

Lorrayne Sampaio Freitas (UNIFESSPA, Lorrayne.sampaio@unifesspa.edu.br), Kaisson Almeida Ferreira (UNIFESSPA, kaysson_17@hotmail.com), Débora Nascimento Barros(UNIFESSPA,debora.nascimento@unifesspa.edu.br), Gicelia Rodrigues (UNIFESSPA, gicelia.rodrigues@unifesspa.edu.br), Dyenny Ellen Lima Lhamas(UNIFESSPA, *dyenny@unifesspa.edu.br*), Daiane Farias Pereira Suffredini (IFBA,daiane.engenharia@hotmail.com)

Palavras Chave: *biodiesel, catalisador heterogêneo, óleo vegetal.*

1 - Introdução

Em dezembro de 2004, foi lançado no Brasil, pelo o Governo Federal, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (ANP). No dia 1 setembro de 2019 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou a composição de 11% de biodiesel ao óleo diesel, essa composição é vendida ao consumidor final como (B-11) e até 2023 o B-15, com 15% de biodiesel. Com o aumento da composição do biodiesel houve uma expectativa no aumento da demanda do biodiesel o que geraria empregos e renda.

O biodiesel consiste de um combustível biodegradável derivado de óleos vegetais e gorduras animais, formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres de alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa (Silva, 2015; Oliveira, 2006). Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivamente fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a intensidade do motor e a segurança no transporte e manuseio. O índice de acidez é uma análise muito importante para o biodiesel uma vez que elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, enquanto que um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biocombustível. (Silva. P et al., 2010).

O processo convencional para produção de biodiesel ocorre pela transesterificação alcalina homogênea de óleos vegetais ou gordura animal com álcool. Entretanto, apesar dos catalisadores homogêneos promoverem a reação com uma boa velocidade e uma boa conversão, tem grandes dificuldades de recuperação, pois exige uma grande quantidade de água e por sua vez a geração de uma grande quantidade de efluente. Por isso, tendência atual das pesquisas nesse campo é focada no aprimoramento desses processos com o uso de catalisadores heterogêneos, visto que os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens significativas na produção na produção do biodiesel, tais como: menor contaminação, facilidade de separação do catalisador do meio reacional, possibilidade de reaproveitamento do catalisador, diminuição da corrosão (Cordeiro et al., 2011). Portanto, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas na obtenção de materiais com propriedades catalíticas com poros relativamente grandes que facilitam a acessibilidade dos reagentes no interior das partículas, minimizando resistências ao transporte de massa. Muitos rejeitos provenientes do beneficiamento do minério possuem em sua composição matérias-primas com altas propriedades catalíticas.

Esta pesquisa visa a síntese de novos catalisadores heterogêneos utilizando como matéria-prima o rejeito do beneficiamento do calcário para aplicação na produção de biodiesel, e para medir a qualidade do biodiesel produzido, será analisado o nível de acidez segundo a norma ABNT NBR-14448.

2 - Material e Métodos

A amostra de rejeito foi fornecida pela Mineradora Globo Verde Mineração Ltda, localizada no Município de Palestina no Estado do Pará. Os catalisadores foram obtidos pelo método de impregnação por excesso de solvente utilizando solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) para ser suportado em rejeito de calcário (MH). A amostra foi macerada, peneirada a 200 MESH, e depois calcinada a 700°C por 3 horas, identificada com MHC. A amostra MH foi submetida a impregnação com solução de KOH 30% e identificada como MHI. Em seguida, a amostra impregnada passou por uma etapa de secagem em estufa a 110º C por 24 horas. O Resíduo do processo de refino do óleo de palma foi fornecido pela Agropalma, Localizada, Belém-PA. O mesmo passou por um processo de filtração a vácuo para obtenção do óleo a ser utilizado na etapa de transesterificação, **Figura 1.** O índice de acidez após a filtração do óleo de palma foi de 2,67 mgKOH/g.óleo



Figura 1. Filtração do resíduo do processo de refino do óleo de palma.

A reação de transesterificação foi realizada por rota etílica, utilizando um sistema de refluxo, com um balão de fundo chato de 500 ml acoplado em um condensador. A mistura reacional (etanol/óleo de palma/catalisador) foi adicionada ao balão sob agitação constante a 70ºC. As condições reacionais razão molar, foi de 15:1 e a do catalisador foi de (4%). Os tempos de reação estudados foram de 1, 3 e 5 horas.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X do catalisador KOH/MH (MHI) e dos rejeitos de minério não calcinado (MH) e calcinado (MHC). Para mostra MH foi possível identificar a presença de picos característicos em SiO_2 (dióxido de silício) que é matéria-prima para síntese de catalisadores. A amostra MH apresentou características de Calcita, Dolomita e Quartz com esses picos foram comparados com os padrões da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards); 01-079-1906(Quartz); 00-036-0426(dolomita); 01-089-1304(calcita). Após a impregnação foi possível observar picos característico de Potássio (K). Esse pico foi comparado com os padrões da JCPDS; código ICSD 01-089-3993.

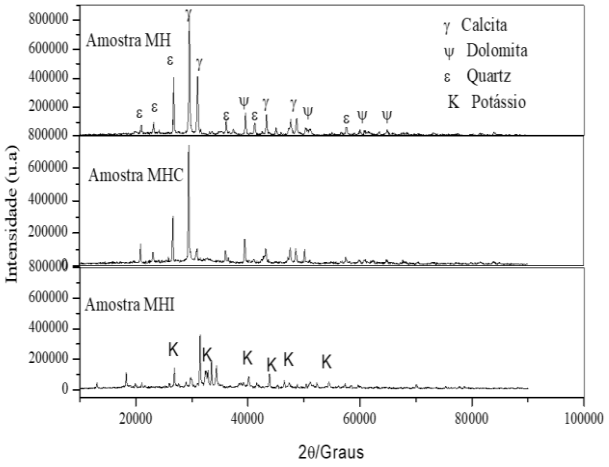


Figura 2. Difratogramas de raios X do catalisador e KOH/MH (MHI) e dos rejeitos de minério não calcinado (MH) e calcinado (MHC).

Tabela 1. Índice de acidez após a reação de transesterificação do óleo de palma (mgKOH/g. óleo)

Amostras	Óleo de palma Filtrado	MH	MHC	MHI
Tempo de reação (horas)				
-	2,67	-	-	-
1	-	0,436	0,531	0,430
3	-	0,542	0,478	0,539
5	-	0,482	0,629	0,501

A Tabela 1 mostra os resultados dos índices de acidez das amostras da reação de transesterificação do óleo de Palma. Observa-se que para amostra MH e MHI o melhor tempo de reação é de 1 hora, já para amostra MHC o melhor tempo é de 3 horas. De acordo com o regulamento técnico ANP nº 3/2014, a especificação do Índice de acidez máximo para biodiesel é de 0,5 mg de KOH/g pelo método ASTM D – 664; ABNT NBR-14448; EM 14104. Esse monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. E como é observado nessa mesma tabela, os resultados são bem satisfatórios quando comparado ao parâmetro estabelecido pela norma da ABNT, o que indica a possibilidade para a produção de um biodiesel com qualidade, no que tange a sua acidez, e de forma que facilita a viabilidade econômica, uma vez que se trata de uma transesterificação realizada a partir de catalisador heterogêneo a base de rejeito, como também o óleo obtido foi do resíduo do processo de refino do óleo de palma e que além de poder ser reaproveitado, não é necessário uma lavagem para a retirada do catalisador.

4 - Conclusões

Neste trabalho, o rejeito de minério MH mostrou que sua composição possui elevada propriedades catalíticas e a técnica de impregnação favoreceu a síntese do catalisador suportado KOH/MH (MHI). O DRX, confirmou a presença da fase ativa K_2O. A aplicação do MHI na reação de transesterificação do óleo de Palma foi considerada eficaz, pois apresentou redução no índice de acidez o qual é um indicativo que ocorreu a conversão de triglicerídeos para ésteres com um índice de acidez satisfatório em um menor tempo de reação. Todavia, outras análises também serão realizadas, como o infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscópio eletrônico de varredura MEV e cromatografia gasosa (CG), afim de se obter resultados mais precisos sobre a verdadeira composição do biodiesel formado, e verificar se a sua composição poderá causar algum dano no motor.

5 – Agradecimentos

FAPESPA, Laboratório de Controle Ambiental e Química, ao técnico Gildson Ribeiro do Carmo do Laboratório de Caracterização Estrutural.

6 - Bibliografia

ANP Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíves.http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel Acesso em: em 30 de agosto de 2019.

Gondim, A. D.; Santos, M. F. V.; Oliveira, T. P.; Peixoto, C. G. D.; Batista, A. C. M.; Fernandes Jr, V. J**. Produção De Biodiesel Por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al_2O_3).** Acesso em: http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/5195/pdf. Acessado: em 30 de agosto de 2019.

Medeiros, D.; Medeiros, G.; Barbosa, V.; Junior A.; Rodrigues De Oliveira, M.; Barbosa Rios, R. (2018) **Avaliação Da Produção De Biodiesel Por Transesterificação Via Catálise Heterogênea Utilizando Óxido De Magnésio**. Acesso em: http://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/9/1950-26872.html. Acessado em: 27 de agosto de 2019.

Silva, P. E.; Silva, G. M. H.; Almeida, S. R; Elson A. Monteiro, A. E.; Rocha, M. T.; **Determinação Do Índice De Acidez Em Óleo De Milho Para Produção De Biodiesel**. Acesso em: file:///D:/Users/Tiara%20Nogueira/Downloads/1810-5964-1-PB.pdf. Acessado em: 01 de setembro de 2019.

Estudo do processo de produção do Biodiesel obtido a partir de óleo de fritura residual e sebo bovino utilizando a transesterificação etílica básica

Felipe de Luca Lima Coelho (UNIFESSPA, felip-de-lucas@hotmail.com), Iara Oliveira Santos (UNIFESSPA, iaraosantos15@gmail.com), Dyenny Ellen Lima Lhamas (UNIFESSPA, dyenny@unifesspa.edu.br).

Palavras Chave: *Biocombustível, óleo de fritura, sebo bovino*.

1 - Introdução

Nas últimas décadas, a utilização do petróleo como fonte primária de diversos produtos, como os combustíveis fósseis e também a maioria dos utensílios utilizados no dia-a-dia, tem aumentado drasticamente. Tudo isso devido à necessidade de atender um padrão de vida cada vez mais exigente (SILVA, 2011). Entretanto, cresce também a cada dia os impactos ambientais causados pela utilização dessa fonte energética, como o efeito estufa, sendo fortalecido pela emissão de gases provenientes da queima desse combustível, como o dióxido de carbono, e também por atividades industriais e agropecuárias. Além disso, o petróleo é uma fonte de energia finita, ou seja, se esgotará em um futuro próximo, exigindo a busca por alternativas energéticas para os combustíveis fósseis que sejam economicamente e sustentavelmente viáveis.

Atualmente, a busca por fontes de energias renováveis é crescente, principalmente para a utilização em meios de transporte, pois a mesma permite que haja um modelo de desenvolvimento econômico menos agressivo ao meio ambiente, dentre elas a tecnologia do biocombustível ganha destaque, pois a sua produção é considerada sustentável, limpa, renovável e de baixo custo.

O biodiesel pode ser produzido por diversas matérias-primas, como o óleo de fritura residual e gordura animal, motivo esse por ser considerado um grande alavanque para a economia gerada, visto que está ligado ao agro negócio, que abrange desde a produção das suas matérias-primas até o transporte, dentre outros. (CUNHA, 2008).

Uma das formas de se obter esse biocombustível se dá através da reação de transesterificação, utilizando uma matéria graxa, derivada de oleaginosas ou do reaproveitamento de resíduos como o óleo de fritura e o sebo bovino, na presença de um álcool de cadeia curta, como o etanol e o metanol, acrescentando um catalisador, podendo ser ele básico, ácido ou enzimático. O produto dessa reação é dado pela formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) mais a presença do glicerol (BERNI, 2015).

O biodiesel formado pela reação é caracterizado por uma fase menos densa quando comprado ao subproduto gerado, o glicerol. A fase que constitui o biodiesel é formada principalmente por ésteres além do excesso de álcool e catalisador.

Visto isso, o presente trabalho tem como intuito analisar a produção do biodiesel, através da reação de transesterificação etílica básica, utilizando como matéria prima o óleo de fritura residual e o sebo bovino, em diferentes condições reacionais, a fim de determinar às condições que favorecem a formação de um produto com características físico-químicas semelhantes aquelas exigidas pela ANP (2014).

2 - Material e Métodos

Para o procedimento experimental foram coletados dois tipos de óleo de fritura, o primeiro doado por uma lanchonete localizada no município de Parauapebas-PA, o outro coletado nas residências do município de Marabá-PA. O sebo bovino foi doado por uma rede de frigoríficos localizada em Belém, capital do estado.

O óleo de fritura coletado em Parauapebas apresentou uma acidez elevada, juntamente com o sebo bovino, impossibilitando a realização da transesterificação, visto que um índice de acidez elevado pode levar a geração de produtos indesejáveis como o sabão. Diante disso, realizou-se uma etapa de neutralização, utilizando uma solução aquosa de NaOH a 15% (m/m) a temperatura de 333 K.

Para a realização da transesterificação utilizou-se o álcool etílico e o hidróxido de potássio (KOH) lentilhas P.A ACS-Micropérolas da Êxodo Cientifica e o hidróxido de sódio (NaOH) P.A ACS-Micropérolas da Êxodo Científica. Os testes foram realizados em condições operacionais diferentes, como se pode notar na Tabela 1.

Tabela 1- Condições reacionais utilizadas para a produção do biodiesel

Teste	Matéria-Prima	Razão Molar	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Catalisador (1%)
1	Óleo de fritura neutro	01:08	30	40	KOH
2	Óleo de fritura bruto	01:08	30	40	NaOH
3	Sebo bovino	01:08	30	40	NaOH
4	Sebo bovino	01:08	30	60	KOH

O aparato experimental utilizado para a reação foi composto por uma chapa aquecedora, banho maria, balão de vidro de borosilicato (500 mL), com três saídas, onde na saída central foi fixado um condesador Allihn (bola) com duas juntas e oliva de vidro de 300 mm (Uniglas), acoplado em um banho termostático (Quimis, Diadema – SP, Brasil) conforme a Figura 1.



Figura 1- Aparato experimental utilizado para a transesterificação

A determinação do índice de acidez das matérias-primas seguiu a metodologia AOC Cd 3d-63, enquanto para o biodiesel foi determinado segundo a ANP (2014). Além dessas análises foi calculada a massa específica das matérias-primas assim como a do biodiesel segundo o método oficial AOCS Cc 10c-95. A viscosidade cinemática foi determinada segundo as normas EM ISSO 3104, ASTM 445 e ABNT NBR 10441.

O rendimento (R) da produção do biodiesel através da transesterificação foi determinado através da relação entre à massa do biodiesel ($m_{biodiesel}$) e à massa de óleo utilizada na reação ($m_{óleo}$).

3 - Resultados e Discussão

Os valores encontrados das análises físico-químicas das matérias-primas, segundo cada metodologia utilizada, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2- Resultado das análises físico-químicas das matérias-primas.

Características	Óleo de fritura residual	Óleo de fritura Bruto	Sebo bovino
Massa específica (kg/m^3)	910,0	918,0	900,8
Índice de acidez antes da neutralização (mg KOH/g óleo)	4,37	0,6	5,47
Índice de acidez após- neutralização (mg KOH/g óleo)	0,54	-	0,53

Apesar do óleo de fritura bruto ser um resíduo domiciliar, possuindo como principal característica altos índices de acidez devido às inúmeras reações químicas que ocorrem ao ser utilizado, o mesmo apresentou uma acidez baixa, não sendo necessária a etapa de neutralização.

Quanto às características físico-químicas do biodiesel produzido utilizando as três matérias-primas foi possível verificar que a catálise homogênea proporciona altos rendimentos. O teste 1 apresentou um rendimento de 82,9%, o teste 2 resultou em 82,35%, os testes 3 e 4 apresentaram rendimentos a cima de 100%.

Uma possível causa para tal acontecimento se deve a falta de separação espontânea entre o biodiesel e o glicerol, comportamento previsto na literatura, já que umas das problemáticas na utilização do álcool etílico ocorrem pela dificuldade de separação das fases. Portanto, possivelmente nas amostras de biodiesel ainda podem conter álcool, glicerol e catalisador.

Os testes 1 e 2 apresentaram acidez dentro dos valores estabelecidos pela ANP, 2014 (0,5 máx), enquanto as amostras 3 e 4 valores muito altos, como é possível observar na Tabela 3.

Além disso, a massa especifica encontrada nos testes 1 e 4 obtiveram valores dentro do esperado pela ANP (850-900 kg/m^3), enquanto o teste 2 obteve valor um pouco mais altos. Já o teste 3 foi impossível determinar a sua massa específica utilizando a metodologia escolhida, visto que sofria rápida solidificação ao entrar em contato com a vidraria, mesmo após a reação de transesterificação. Uma possível causa para o ocorrido pode ser a conversão ineficaz da gordura para o produto desejado, o biodiesel, predominando as características físicas do sebo bovino.

De acordo com a ANP, a viscosidade do biodiesel deve estar entre 3 e 6 mm^2/s, onde os testes 1 e 4 apresentaram valores dentro do intervalo estabelecido, enquanto o teste 2 constatou uma viscosidade baixa. Pode-se destacar que a viscosidade é considerada um dos parâmetros mais importante do biodiesel, visto que está diretamente ligada a qualidade do combustível quando posto na câmara de combustão do motor.

Teste	Massa específica a 20°C (kg/m^3)	I. A. Máx (mgKOH /óleo)	Ácidos graxos livres	Viscosidade Cinemática a 40ºC (mm^2/s)
1	875	0,55	0,27	3,45
2	929	0,27	0,13	2,2
3	-	2,15	1,08	-
4	900	2,73	1,37	4,34

4 - Conclusões

Apesar da dificuldade na utilização do etanol na reação de transesterificação etílica básica, pelo fato de dificultar o processo de separação do biodiesel e glicerol, os testes 1 e 2 apresentaram as separações previstas na literatura, e os mesmos obtiveram ótimos rendimentos reacionais, característica essa ligada a catálise homogênea.

O sebo bovino também foi capaz de produzir o biocombustível, ainda que apresentasse dificuldade no seu manuseio devido a sua solidificação rápida em temperatura ambiente, isso devido as suas características físicas.

Assim, com os resultados obtidos é possível concluir que os testes 1 e 2, ambos com parâmetros reacionais iguais, apresentaram o biodiesel com características físico-químicas mais próximas da ANP, (2014).

5 – Agradecimentos

Ao CNPq e UNIFESSPA.

6 - Bibliografia

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BERNI, V. J. ; DOLFINI, N. ; MEDEIROS, F. J. ; ALMEIDA. N. F. ; PEREIRA, C. N. **Análise comparativa de métodos de purificação de ésteres etílicos da blenda de sebo bovino e óleo de fritura.** XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. São Carlos, 2015.

CUNHA, E. M.; **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

SILVA, R. A. T. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização reacionais.** Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia , 2011.

Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de biodiesel

Felipe de Souza Castro (UNIFESSPA, fsc498@hotmail.com), Felipe de Luca Lima Coelho (UNIFESSPA, felip-de-lucas@hotmail.com), Iara Oliveira Santos (UNIFESSPA, iaraosantos15@gmail.com), Dyenny Ellen Lima Lhamas (UNIFESSPA, dyenny@unifesspa.edu.br), Gicélia Rodrigues, (UNIFESSPA, gicelia.rodrigues@unifesspa.edu.br)

Palavras Chave: *biodiesel, transesterificação, óleo de fritura.*

1 - Introdução

O agravamento das questões ambientais em todo o planeta vem fazendo com que se pense em formas alternativas de energia, que sejam menos poluentes e sustentáveis ao longo do tempo.

A fim de minimizar a emissão de poluentes na atmosfera, os combustíveis renováveis estão sendo cada vez mais estudados. Dentre os biocombustíveis, os mais populares são os ésteres metílicos e etílicos de óleos e gorduras vegetais, denominados de biodiesel.

Para obter biodiesel, o óleo vegetal ou gordura animal é submetido a uma reação química denominada transesterificação. Nessa reação, o óleo vegetal ou gordura animal é reagido na presença de um catalisador (geralmente uma base) com um álcool (geralmente metanol ou etanol) para formar os ésteres alquilicos correspondentes (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem os óleos vegetais mais comuns (por exemplo, soja, palma, amendoim, canola, girassol) e gorduras animais (geralmente sebo) bem como óleos usados (por exemplo, óleos para fritar usados). A escolha da matéria-prima depende em grande parte da geografia. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima, alterações no processo de produção podem ser necessárias (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005).

Matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído à atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente.

Neste contexto, este trabalho se propõe a produzir o biocombustível a partir do óleo residual de fritura por transesterificação etílica via catalise homogênea básica em um módulo didático de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O óleo de fritura residual (OFR) utilizado nesse trabalho foi obtido em residências no município de Marabá, no estado do Pará. Antes de ser caracterizado, o mesmo passou por um processo de decantação seguido de uma filtração simples, na qual se retirou resíduos sólidos que pudessem prejudicar o bom resultado dos experimentos.

As reações de transesterificação por catálise homogênea básica ocorreram em um modulo didático de biodiesel (Marca: UpControl), o qual pertence ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará-Unifesspa.



Figura 1. Módulo didático de biodiesel

O procedimento experimental consistiu inicialmente em pesar 1L do óleo residual de fritura em uma balança analítica (MARTE-UX8200S), que resultaram em 896,6 g. Após isso, essa quantidade de óleo residual foi inserida no módulo didático de biodiesel e um banho ultratermostático foi conectado ao condensador acoplado a tampa do reator. As condições reacionais utilizadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Experimentos realizados.

Testes	Razão óleo/álcool	Catalisador (1%)	Temperatura (ºC)	Tempo (min)
1	1:8	KOH	60 ºC	50
2	1:8	NaOH	60 ºC	50
3	1:6	KOH	60 ºC	30

Foram realizadas análises físico-químicas no óleo de fritura de acordo com as normas da AOCS e para o biodiesel de acordo com a ANP, 2014. Realizou-se análises de espectroscopia no infravermelho (IV) no óleo de fritura residual e no biodiesel obtido.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados das analises físico-químicas do óleo de fritura residual utilizado nos ensaios experimentais são apresentados na Tabela 2. Os resultados estão de acordo com os valores descritos na literatura, tais como Alves e Pacheco, 2014 e Santos, 2013. O parâmetro índice de acidez apresentou um valor baixo, caracterizando baixo teor de ácidos graxos livres nessa matéria prima, indicando que o óleo de fritura possivelmente não foi reutilizado várias vezes.

Tabela 2. Características do óleo de fritura residual.

Características	Valores
Índice de Acidez (mgKOH/g)	0,6
Ácidos Graxos Livres (%)	0,3
Massa específica (kg/m^3)	918,0
Teor de umidade (%)	0,1
Viscosidade (mm^2.s^{-1})	41,50

A Figura 2 apresenta espectro de infravermelho para o óleo de fritura residual. O espectro apresentou bandas de estiramento típicas de óleos vegetais com destaque para a intensa absorção do estiramento da carbonila C=O em, 1740 cm^{-1}, características das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos, de acordo com Santos (2013).

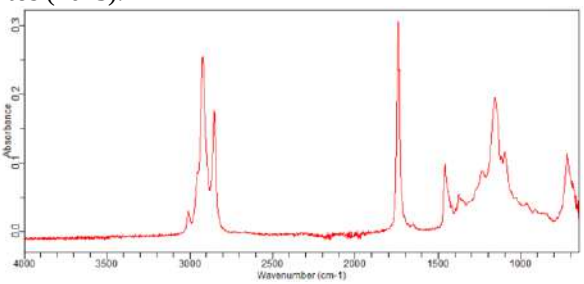


Figura 2. Infravermelho do óleo de fritura.

A Tabela 3 apresenta as características obtidas para os experimentos obtidos no módulo de Biodiesel.

Tabela 3. Características físico-químicas do biodiesel

Testes	Massa específica (kg/m^3)	Viscosidade (mm^2.s^{-1})	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Cinzas (%)
1	903,0	2,68	1,07	0,004
2	910,8	3,51	0,5	0,004
3	903,0	2,98	1,22	0,003

Observou-se que o experimento 2 foi o que mais se enquadrou dentro das normas da Agência Nacional de petróleo, com excessão da massa especifica que apresentou um valor um pouco acima da norma.

Com relação à viscosidade, a ANP estabelece uma faixa ideal entre 3 e 6 mm²/s. O teste 2 apresentou valor de acordo com a norma. Ressalta-se que alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor.

Segundo ANP, (2014) o biodiesel deve apresentar um índice de acidez máximo de 0,5 mg KOH/g. De acordo com os resultados observou-se que o teste 2, utilizando o catalisador NaOH se enquadrou dentro do valor exigido pela ANP, no entanto, os testes 1 e 3 não se enquadraram na norma, desta forma faz-se necessário realizar a otimização do processo, a qual encontra-se em andamento com etapas de purificação e adsorção, objetivando retirar os resíduos presentes no biodiesel, de forma a adequar os parâmetros com a norma da ANP.

Perassi et al. (2016) obtiveram resultados de índice de acidez de 2,07 e 2,16 mgKOH/g para biodiesel obtido de óleo de fritura residual e óleo de fritura virgem pelo processo de transesterificacão por meio da rota etílica, respectivamente, demonstrando uma alternativa promissora frente aos resultados obtidos, mesmo com os altos índices de acidez.

Com relação ao teor de cinzas observa-se que os experimentos estão de acordo com os padrões da ANP, que estabelece um valor máximo de 0,02% de cinzas sulfatadas.

A Figura 3 apresenta o infravermelho do experimento 1. Observa-se duas bandas fortes, uma identificada em 1750 cm^{-1} e outra entre 1000 e 1300 cm^{-1} , que correspondem a estiramentos C=0 e C-O, caracterizando a presença de grupos ésteres nas amostras, indicando a conversão da matéria-prima..

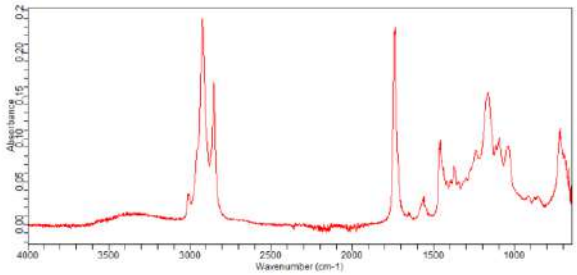


Figura 3. Infravermelho do experimento 1 (1% KOH, razão 1:8, 50 min).

4 – Conclusões

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que o experimento 2 com óleo de fritura utilizando 1% de NaOH apresentou resultados que mais se enquadraram dentro das normas da Agência Nacional de petróleo.

Assim, verifica-se que é possível a produção de biodiesel em um módulo didático a partir de óleo de fritura residual, apesar da dificuldade de adequação de alguns parâmetros. Dessa forma, este trabalho apresentou a viabilidade da produção de biodiesel utilizando uma matéria-prima residual, o que reforça o caráter renovável.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq

6 - Bibliografia

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina. 2014. Monografia (Bacharel em Engenharia Química), Universidade de Alfenas, Poços de Caldas-MG, Brasil.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. 1. ed. [S.l.]: AOCS Press, 2005.

PERASSI, I. S. T. et al. Obtenção de biodiesel a partir de óleo residual via rota etílica. 2016. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia química. Fortaleza/Ce.

SANTOS, W. G. dos. Craqueamento termocatalitico do óleo de fritura residual. Dissertação (Mestrado) | Universidade Federal do Pará, Belém-PA, Brasil, 2013.

Estudo da produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de palma refinado por via etanólica utilizando catálise homogênea e heterogênea

Cayck Trindade Ribeiro (Unifesspa, cayckeq@gmail.com), Victor Nascimento Braga (Unifesspa, vnascimentobraga@gmail.com), Felipe de Luca Lima Coelho (UNIFESSPA, felip-de-lucas@hotmail.com), Dyenny Ellen Lima Lhamas (UNIFESSPA, dyenny@unifesspa.edu.br), Gicélia Rodrigues, (UNIFESSPA, gicelia.rodrigues@unifesspa.edu.br).

Palavras Chave: *óleo de palma, transesterificação, catálise, homogênea, heterogênea*.

1 - Introdução

O esgotamento das fontes energéticas não renováveis, preocupação com a poluição ambiental e a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, têm impulsionado as buscas para fontes de energias renováveis e limpas (GAMA *et al*, 2010; LEITE *et al*,2007).

Umas das alternativas é o biodiesel, este é um combustível biodegradável produzido a partir de óleo vegetais, residuais e gordura animal. (NASCIMENTO *et al*, 2009).

A produção de biodiesel pode ocorrer através da reação de transesterificação, onde é utilizado álcoois de cadeia curta, como por exemplo, metanol e etanol, em que o produto da reação são ésteres (biodiesel) e glicerina. A reação pode ocorrer utilizando catálise homogênea e heterogênea.

Na transesterificação a utilização de catalisadores homogêneos, apresentam rendimentos satisfatórios para a produção, devido a sua elevada atividade catalítica (CASTRO et al, 2018), mas este apresenta dificuldades na sua) recuperação, necessitando de mais processos na produção, o que pode elevar os custos da produção.

Dessa forma a necessidade de obter novas formas para melhorar e reduzir os custos da produção do biodiesel, ampliaram as buscas por catalisadores heterogêneos (CASTRO et al, 2018).

A grande quantidade de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) presente na casca de ovo, torna-se uma alternativa para a utilização como catalisador, uma vez que com o processo de calcinação o carbonato de cálcio se transforma em CaO, este um dos materiais mias estudados como catalisadores (PIMENTA et al, 2018).

O presente trabalho tem como objetivo realizar a reação de transesterificação do óleo de palma refinado (*Elaeis guineenses*) com álcool etílico utilizando razão molar óleo/álcool de 1:8, temperatura a 60ºC e um tempo de reação de 40 minutos, e comparar a eficiência da catálise básica utilizando etóxido de potássio (proveniente da dissolução do KOH no etanol) com a eficiência da catálise heterogênea utilizando casca de ovo não calcinada e casca de ovo calcinada, com alto teor de Óxido de Cálcio.

2 - Material e Métodos

O óleo de palma refinado doado pela empresa AGROPALMA S/A, foi inicialmente caracterizado, com o propósito de avaliar a sua viabilidade para a síntese de Biodiesel. A caracterização foi realizada utilizando as normas a seguir: AOCS Cd 3d-63 para a determinação do índice de acidez (IA), AOCS Cc 10c-95 para determinar a densidade e AOCS Ca5a40 para determinar a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL).

A casca de ovo foi primeiramente cominuída, utilizando um almofariz, até a granulometria de 200 mesh. Para a calcinação a casca de ovo foi levada para a estufa a uma temperatura de 700°C durante 3h.

O aparato utilizado para realizar a reação de transesterificação foi composto por um banho ultratermostático, condensador de bolas, balão de três saídas, chapa aquecedora e banho maria. As condições operacionais foram as seguintes: Razão molar óleo/álcool 1:8, temperatura 60ºC, tempo de reação 40 minutos.

Para a remoção dos catalisadores utilizados, realizou-se o processo de filtração simples para a catálise heterogênea e lavagem no processo homogêneo. A retirada do álcool remanescente da reação foi realizada em uma estufa a 100ºC durante 1h.

Por fim, procedeu-se o processo de separação das fases, por diferença de densidade, utilizando um funil de decantação. Ao final da decantação foi realizada uma purificação dos ésteres etílicos com água destilada a 70º C.

As análises físico-químicas para o ésteres etílicos obtidos foram realizadas, de acordo com as Normas da Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis.

De forma a determinar a eficiência da produção de ésteres etílicos foi determinado o rendimento (R) para os ésteres etílicos produzidos. O rendimento foi definido como o valor que expressa à massa de ésteres etílicos em relação à massa de óleo usada na reação de transesterificação.

3 - Resultados e Discussão

As análises físico-químicas do óleo de palma refinado estão inseridas na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de palma refinado

Parâmetros	Óleo de Palma refinado	Óleo Refinado (ANIMA)
IA (mgKOH/g)	0,2664	≤ 0,3
AGL (%)	0,1339	-
Massa específica (kg/m^3)	914,8	891,0 a 899,0
Viscosidade (mm^2/s)	47,96	-

Verificou-se que o índice de acidez do óleo de palma refinado está dentro dos padrões de mercado, o que

colabora para a produção, uma vez que um elevado índice de acidez pode ocasionar a formação de sabão na catálise homogênea. Observou-se que os parâmetros apresentaram valores dentro do intervalo especificado pela literatura, de acordo com a empresa do agronegócio ANIMA.

Os resultados da análise físico-química de índice de acidez (IA), ácidos graxos livres (AGL), massa específica, viscosidade cinemática e o rendimento dos produtos obtidos estão dispostos na tabela 2, onde é possível observar a comparação com parâmetros da resolução da Agência Nacional de Petróleo (ANP) de 2014.

Tabela 2. Tabela com parâmetros da ANP e resultados da análise dos produtos obtidos.

Parâmetros	Ésteres etílicos l (KOH)	Ésteres etílicos (Casca de ovo bruta)	Ésteres etílicos (Casca de ovo calcinada)	ANP, (2014)
IA (mgKOH/g)	0,64	0,66	0,55	0,5
AGL (%)	0,32	0,33	0,27	-
Massa específica (kg/m^3)	909,0	913,0	908,0	850 à 900
Viscosidade (mm^2/s)	-	5,0	5,63	3 a 6
Rendimento (%)	100	89	94	-

-Não foi possível a realização da análise.

Observou-se que os resultados obtidos estão próximos dos parâmetros estabelecidos pela ANP, destacando-se a viscosidade que se encontra dentro da norma.

De acordo com os resultados, verificou-se uma redução acentuada da viscosidade dos ésteres etílicos produzidos em relação ao óleo de palma utilizado nos experimentos, a qual se deve a reação de transestericação, que proporciona a formação de ésteres estruturalmente mais simples que os triglicerídeos.

Notou-se que entre as três produções, embora a catálise heterogênea necessite de um maior tempo de operação que a catálise homogênea, o ésteres etílicos produzido com casca de ovo calcinada apresentou os melhores resultados, bem como um rendimento de 94 %, sendo possível perceber o grande potencial que o óxido de cálcio apresenta como catalisador.

O experimento empregando a catálise homogênea apresentou o maior rendimento chegando a 100%, apesar de formado duas fases no produto, podem estar presentes na fase éster excesso de etanol, glicerina e catalisador, o qual pode ter contribuído para um rendimento elevado.

No entanto, na literatura, a catálise homogênea é descrita pela dificuldade de separação dos ésteres etílicos e glicerina, quando utilizado o álcool etílico, entretanto, apresenta rendimentos elevados.

Os produtos obtidos que não estão consoantes com a ANP podem ser adequados à norma, com mais etapas de purificações, visando à retirada das impurezas constituídas por componentes secundários formados na reação e por componentes não reagidos, os quais interferem na etapa de separação e na própria qualidade do ésteres produzidos.

4 – Conclusões

Com base no trabalho desenvolvido, pode ser possível produzir biodiesel (ésteres etílicos) através da reação de transesterificação via rota etílica, utilizando etóxido de potássio, casca de ovo não calcinada e casca de ovo calcinada como catalisadores, sendo este último apresentando características semelhantes com a Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis, embora necessite mais tempo de processo por se tratar de uma catálise heterogênea. Com relação ao rendimento o experimento com casca de ovo calcinada e o experimento com catálise homogênea apresentaram os maiores rendimentos.

5 – Agradecimentos

A FAPESPA. A Agropalma S/A, pela disponibilização da matéria prima. A Comissão organizadora do 7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, pela oportunidade de submissão do presente artigo.

6 - Bibliografia

ANIMA. Caracterização do óleo de palma refinado. 2017. <http://www.animaconsult.com.br/pdf/ov_016_oleo_palma_refinado.pdf>. Acesso em 25 de agosto de 2019.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CASTRO. L. S.; BARAÑANO. A. G. **Aplicação de CaO oriundo da casca de ovo de galinha para a produção de biodiesel: uma revisão.** Perspectivas da Ciência e Tecnologia, p 182-201. v.10, 2018.

GAMA. P. E.; GIL. R. A S. S.; LACHTER. E. R. **Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea.** Quim. Nova, v. 33. n. 9. p. 1859-1862, 2010.

LEITE. R. C. C.; LEAL. M. R. L. V. **O biocombustível no Brasil.** Novos Estudos 78, p. 15-21. Julho, 2007.

NASCIMENTO. M. U., VASCONCELOS. A. C. S.; AZEVEDO. E. B. **Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas.** Eclética Química. v. 34. n. 4. p. 37-48. São Paulo, 2009.

PIMENTA. L. B.; FONSECA. A; F. S.; ALBUQUERQUE. R. N. O.; PEREIRA. C. A. F. **Estudo da utilização da casca de ovo para a produção de biodiesel.** São Paulo, Setembro de 2018.

Produção do biodiesel metílico do mesocarpo da macaúba

José Jhonattan Ferreira Silva (POLICOM/UPE, jhonatttanf.4@gmail.com), Clériston Moura Vieira Junior (POLICOM/UPE, cleristonvieirajr@gmail.com), Adalberto Freire do Nascimento Júnior (POLICOM-UPE, adalbertofreire2@gmail.com), Hugo Luís de Araújo Bôa-Viagem (POLICOM/UPE, hugolabv@gmail.com), Vitória dos Santos Silva (POLICOM/UPE, vitoria.santos.silva.98@gmail.com), Shirlene Tamires Oliveira dos Santos (POLICOM/UPE, shirlene.tamires@hotmail.com), Eduardo Heraldo (AES, eduardo.heraldo@aes.com), Ana Rita Fraga Drummond (POLICOM/UPE, anaritadrummond@gmail.com), Sérgio Peres Ramos da Silva (POLICOM/UPE, sergperes@gmail.br).

Palavras Chave: *Macaúba, Biodiesel, Combustível.*

1 - Introdução

A macaúba, também conhecida como macaíba, bocaúva ou mocaiá, é uma palmeira oleaginosa distribuída em grande parte do Brasil, podendo ser encontrada nas regiões centro-oeste, sudeste, norte e nordeste (Amaral et al.,2011). Pertencente à Família *Arecaceae*, o fruto é composto de quatro partes: casca (epicarpo), polpa (mesocarpo), caroço (endocarpo) e amêndoa (Barbosa-Evaristo et al., 2018).

Devido ao alto potencial oleaginoso, a macaúba é muito estudada, estimando a produção de 3.500 a 4.000 litros de óleo por hectare, potencial este que, se comparado ao da soja, é seis vezes maior (Melo, 2012). Além da produção de combustível a partir do óleo, a macaúba tem múltiplas aplicações na indústria de cosméticos (Callegari et al.,2014) e pode ser utilizada na alimentação (Ramos et al., 2008).

A polpa desta oleaginosa contém uma rica composição de óleos, entre 45 a 58%, além de uma alta concentração de ácido oleico (18:1), assim como a amêndoa que contém altas concentrações de ácido láurico (38 a 45%) (José et al., 2016).

Recentemente a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) aprovou, em agosto de 2019, o aumento do percentual de biodiesel misturado ao diesel de 10% para 11%, a partir de 1° de setembro (G1, 2019). Por isso, nota-se a necessidade de se buscar novas fontes de produção do biodiesel. A soja ocupa o primeiro lugar em matéria-prima que é mais utilizada (ANP, 2018), entretanto a mesma não possui um alto potencial de produção do biodiesel.

Analisando hipoteticamente que se 1% do território brasileiro for plantado com macaúba, cerca de 8,5 milhões de hectares, o Brasil produzirá 34 bilhões de litros de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Além de 40 milhões de toneladas de torta, 3,9 milhões de toneladas de farelo de castanha, 12,3 milhões de toneladas de carvão, entre outros tremendos benefícios ambientais (Mota et al., 2011).

Este trabalho teve como objetivo produzir o biodiesel do mesocarpo da macaúba, avaliando alguns parâmetros específicos de suas propriedades.

2 - Material e Métodos

A macaúba foi adquirida no centro da cidade de Recife e o experimento realizou-se no Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM). A fruta foi descascada e despolpada manualmente, sendo a polpa acondicionada a 0 °C até ser utilizado para obtenção do óleo. Os coprodutos foram armazenados para futuras análises (Figura 1).



Figura 1: (A) Coprodutos, (B) Macaíba descascada

A extração do óleo da polpa ocorreu por meio da maceração em conjunto com a adição do solvente hexano. Após este procedimento, a amostra passou por um processo de aquecimento, a fim de se separar o hexano do óleo. Sendo este caracterizado por sua acidez, segundo a norma ASTM D664, e seu poder calorifico superior e inferior antes de iniciar a produção do biodiesel.

O biodiesel foi produzido pelo processo de transesterificação, em que ocorre a reação de triglicerídeos de origem vegetal ou animal reagidos com um álcool (metanol ou etanol) e um catalisador (ácido ou básico) formando o glicerol e o biodiesel (Suarez et al., 2009). Neste processo, utilizou-se como álcool o metanol e o catalisador básico de hidróxido de potássio, os quais foram solubilizados e posteriormente adicionados ao óleo da polpa quando o mesmo foi agitado e aquecido a 55°C. Após esta etapa, a solução foi vertida para um funil de decantação e deixada em repouso por 24 h. Posteriormente, as fases foram separadas (biodiesel e glicerina) e esta foi removida. O biodiesel foi aquecido a 100° C por 1 h e depois filtrado com sulfato de sódio para iniciar o processo de caracterização. Este se deu por meio da medição da acidez e de seu poder calorifico superior e inferior, ambos realizadas em triplicata.

3 - Resultados e Discussão

O óleo apresentou aspecto turvo e viscoso e foi analisado quanto a seu índice de acidez e poder calorifico inferior e superior antes do início do processo de transesterificação. A polpa da macaúba apresentou um índice de acidez de 0,177 mg KOH/ g, que segundo a ANP se apresenta de boa qualidade. Na análise do poder calorifico se obteve 42,61 MJ/kg e 42,39 MJ/kg de PCS e PCI respectivamente.

O biodiesel do óleo da polpa foi caracterizado e apresentou índice de acidez de 0,2035 mg KOH/ g, estando dentro dos valores de referência da ANP e semelhantes aos da literatura (Tabela 1). O poder calorifico superior (PCS) obtido foi de 37,6 MJ/kg e o poder calorifico inferior (PCI), 37,2 MJ/kg.

Tabela 1. Valores de referências da literatura em relação ao índice de acidez.

Parâmetro	Melo, 2012	Soares, 2016	Resultado Obtido
Índice de acidez (mg KOH/ g)	0,33	0,2	0,2035

Dessa forma, nota-se que os valores obtidos são semelhantes e se encontram dentro dos parâmetros da ANP. Sendo essenciais para análise de possíveis usos como fonte de combustível.

4 – Conclusões

A cultura da macaúba se mostra viável para a produção de biodiesel devido ao seu potencial e suas características edafoclimáticas. O óleo da polpa da macaúba mostrou aspecto turvo e viscoso após a extração, mas com enorme poder calorifico e índice de acidez satisfatório.

Após o processo de transesterificação, se observou que o óleo apresenta um alto poder calorífico e um baixo índice de acidez, valores dentro das normas da ANP e semelhantes aos da literatura.

Portanto, a macaúba tem características que a tornam viável para a produção de biodiesel, sendo uma das oleaginosas que devem ser observadas para diversificação da cultura da produção do combustível.

5 – Agradecimentos

À Escola Politécnica de Pernambuco, Universidade de Pernambuco, AES e ANEEL pelo projeto P&D Hydrogen on Demand, ao POLICOM.

6 - Bibliografia

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Matérias Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/component/content/article/2-uncategorised/5258-anuario-estatistico-2019-dados-abertos>. Acessado em 28 ago. 2019.

AMARAL, Fabiano Pereira do et al. Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de frutos de macaúba [Acrocomia aculeata (Jacq) Lodd. ex Mart] coletada na região de Botucatu-SP. **Energia na Agricultura**, p. 12-20, 2011.

Barbosa, Ronald Leite et al. Potência e Torque de um motor diesel alimentado com biodiesel de óleo de macaúba. In: 9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2016, Natal – RN. Biodiesel: 10 anos de pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil. Lavras-MG: Editora da UFLA, 2016. v. p.749

BARBOSA-EVARISTO, Anderson et al. Simulation of macauba palm cultivation: an energy-balance and greenhouse gas emissions analysis. Carbon Management, v. 9, n. 3, p. 243-254, 2018.

CALLEGARI, F. C.; CREN, E. C.; ANDRADE, M. H. C. PERSPECTIVAS DA UTILIZAÇÃO DOS ÓLEOS DA MACAÚBA (ACROCOMIA ACULEATA (JACQ.) LODD. EX MART) NO DESENVOLVIMENTO DE COSMÉTICOS. **XX COBEC**, 2014.

Globo G1. ANP aprova aumento de mistura de biodiesel no diesel para 11% a partir de setembro. Disponível em: < https://g1.globo.com/economia/noticia/2019/08/07/anp-aprova-aumento-de-mistura-de-biodiesel-no-diesel-para-11percent-a-partir-de-setembro.ghtml>. Acessado em 01 set. 2019.

JOSÉ, C. et al. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (Acrocomia aculeata) fruit. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p. 294-304, 2016.

MELO, Patricia Gontijo de et al. Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (Acrocomia aculeata). 2012.

MOTA, Clenilso Sehnen et al. Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos. **Informe Agropecuário**, v. 32, n. 265, p. 41-50, 2011.

RAMOS, Maria Isabel Lima et al. Qualidade nutricional da polpa de bocaiúva Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. 2008.

Soares, Renato Oliveira et al. Esterificação seguida de transesterificação do óleo da polpa de macaúba (Acrocomia aculeata) para fins de produção de biodiesel. In: 6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 9° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2016, Natal – RN. BIODIESEL: 10 ANOS DE PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO NO BRASIL, 2016.p. 870

SUAREZ, Paulo AZ et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras para viabilizá-los. 2009

Síntese de catalisador de carbono obtido de farelo de crambe e otimização do processo de sulfonação

Jhessica Marchini Fonseca (UEM, jhessicajmf@gmail.com), Lucas Spessato (UEM, lucas.spessato@hotmail.com), André Luiz Cazetta (UEM, andrecazetta@yahoo.com.br), Vitor de Cinque Almeida (UEM, vcalmeida@uem.br)

Palavras Chave: *Farelo de crambe, otimização, sulfonação*

1 - Introdução

Biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais e gorduras animais (Li e Liang, 2017). É comumente obtido da transesterificação de óleos ou gorduras com um álcool na presença de um catalisador homogêneo, formando ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como coproduto (Pullen e Saeed, 2014).

O uso de catalisadores heterogêneos (sólidos) tem sido reportado como uma alternativa aos catalisadores homogêneos que, além de resolver os problemas inerentes a tal, possibilita sua reutilização em outros ciclos; reduzindo assim o custo de produção (Semwal et al., 2011). Dentre os catalisadores heterogêneos, os sólidos com grupos ácidos são uma alternativa viável, visto que eles têm a capacidade de esterificar e transesterificar a reação, são insensíveis a presença de AGL e água, não há problemas de corrosão, além de eliminar etapas de lavagem (Chouhan e Sarma, 2011; Mansir et al., 2017). Dentre os catalisadores ácidos mais promissores, pode-se citar os carvões sulfonados.

O uso de carvão sulfonado como catalisador na síntese de biodiesel foi proposto inicialmente por Toda et al. (2005), sendo utilizado como suporte do grupo sulfônico (-SO_3H). Devido às propriedades únicas dos materiais carbonáceos, seu uso na catálise heterogênea reduz as limitações de transferência de massa, aumentando as taxas de reação. Esse tipo de catalisador têm características similares ao ácido sulfúrico (Abdullah et al., 2017; Konwar et al., 2014). Nos últimos anos tem sido observado um aumento no uso de resíduos agroindustriais como precursores de carvão (Chellappan et al., 2019; Mardhiah et al., 2017), e o resíduo do farelo de crambe pode ser um em potencial para preparação de catalisadores à base de carbono.

Além de selecionar um precursor apropriado, investigar a influência dos principais parâmetros da etapa de sulfonação (tempo, temperatura e relação carvão/ácido sulfúrico) em relação à densidade dos grupos ácidos sobre o catalisador é imperativa. Diversos trabalhos relatam a influência desses parâmetros na síntese de biodiesel via análise univariada (Niu et al., 2018; Tang e Niu, 2019). Entretanto, o uso de ferramentas multivariadas, como a metodologia de superfície de resposta (RSM), pode ser uma maneira útil de investigar a influência de todos os parâmetros através de um conjunto de condições pré-estabelecidas. O RSM consiste em um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de um modelo teórico aos dados experimentais obtidos a partir de um delineamento experimental. A análise da superfície de resposta permite explorar a influência dos parâmetros até sua otimização (Bezerra et al., 2008).

O objetivo deste estudo foi investigar o uso de farelo de crambe como precursor para sintetizar um material à base de carbono e sua subsequente sulfonação. O efeito dos parâmetros de sulfonação (tempo, temperatura e razão carvão:H_2SO_4) sobre a densidade do grupo ácido sobre a superfície do catalisador foi investigada e otimizada via RSM.

2 - Material e Métodos

O farelo de crambe (FC) foi doado pelo G-Óleo da Universidade Federal de Lavras. O material foi seco em estufa a 110 °C por 12 h e triturado. As partículas foram separadas granulometricamente e aquelas com diâmetros variando de 420 a 250 μm foram armazenadas para uso posterior. A carbonização do precursor foi realizada em forno mufla (EDG-S 7000) sob fluxo constante de N_2 (100 mL min^{-1}). 5,00 g do precursor (FC) foi colocado em um reator de aço inox e aquecido à taxa de 20°C min^{-1} até 500 °C e mantido por 2 h. O forno foi resfriado até ~150 °C sob o mesmo fluxo de N_2. O material resultante (CC) foi utilizado na etapa de sulfonação sem tratamento adicional.

O processo de sulfonação foi realizado em banho de óleo usando 1,00 g do precursor carbonizado. O sólido foi magneticamente agitado com H_2SO_4 concentrado seguindo as condições específicas de temperatura (°C), tempo (min) e razão CC-para-H_2SO_4 (m/v) do design experimental. Após sulfonação, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, a mistura foi lavada com água destilada até pH próximo ao neutro. Então, o sólido foi seco em estufa a 110 °C por 12 h. O conjunto experimental (Tabela 1) foi obtido a partir do Composto Central Rodável (CCR) e a eficiência da sulfonação foi determinada pela densidade do grupo ácido.

Tabela 1. Variáveis reais e codificadas usadas para compor o design composto central rodável.

Fatores	Variáveis codificadas				
	-α (-1.68)	-1	0	+1	+α (+1.68)
	Variáveis reais				
Temperatura (°C) (x_1)	50	68	95	122	140
Tempo (min) (x_2)	30	85	165	245	300
Razão CC-para-H_2SO_4 (m/v) (x_3)	1:2	1:3	1:5	1:7	1:8

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar a significância do modelo de regressão utilizado para predizer a resposta, bem como verificar o efeito dos fatores

e suas interações na resposta experimental em um intervalo de confiança de 95%. Para otimizar as condições de sulfonação e obter um catalisador com alta densidade de grupos ácidos, o RSM foi aplicada. O software Design Expert® 7.1.3 foi usado para construir o projeto e executar sua análise. A determinação da densidade ácida foi realizada através de titulação potenciométrica.

3 - Resultados e Discussão

De acordo com os resultados, as diferentes condições de sulfonação influenciaram nos valores de densidade ácida, que variaram entre 0,99 e 2,66 mmol g^{-1}. O maior valor de densidade ácida foi obtido no ponto axial superior de temperatura, enquanto os outros fatores estavam em seus níveis centrais. Por outro lado, o menor valor de densidade ácida foi no ponto axial inferior.

A significância estatística dos fatores sobre a resposta (densidade ácida) obtida para o modelo de regressão quadrática foi avaliada a partir da ANOVA com 95% de confiança. A significância dos fatores está relacionada aos valores de *p*. O fator onde p-valor <0,05 é significativo, sendo *p*-valor <0,0001 muito significativo. A temperatura (x_1) foi um fator altamente significativo, com *p*-valor <0,0001, enquanto a razão (x_3), o termo temperatura quadrática (x_1^2) e o termo quadrático do tempo (x_2^2) foram significativos. A ANOVA do modelo e a falta de ajuste também foram avaliados. Os resultados mostram que o modelo é significativo, pois o valor de F calculado (F_{cal}) foi maior que o valor F tabelado (F_{tab}) para os correspondentes graus de liberdade (F_{cal} = 80,92 > F_{tab} = 3,39). O *p*-valor <0,0001 corrobora com a informação, indicando a alta significância do modelo. Para a falta de ajuste, não há significância (valor de *p*> 0,05) com 95% de confiança. Adicionalmente, o valor de F calculado é menor que o tabelado (F_{cal} = 1,84 < F_{tab} = 9,01), indicando que o modelo não mostra falta de ajuste.

O coeficiente de correlação (R^2) foi obtido a partir da correlação entre os valores experimentais e preditos. O R^2 foi de 0,9891, indicando que o modelo explica 98,91% da variação em torno da média.

As condições de sulfonação foram otimizadas usando o modo numérico do software Design Expert® 7.1.3. As variáveis foram mantidas da seguinte forma: temperatura no intervalo estudado, tempo e razão no nível inferior e valor da densidade ácida no nível máximo. A condição selecionada foi aquela que apresentou o maior valor de desejabilidade (*d*); o qual foi 0,927. A condição otimizada para preparação do carbono sulfonado (SC_{ot}) foi: 122°C, 85 min e 1:3 a relação CC para H_2SO_4. O valor teórico de densidade de ácidos do SC_{ot} fornecido pelo modelo foi de 2,24 mmol g^{-1}, enquanto o valor experimental foi de 2,19 mmol g^{-1}, apresentando uma variação (Δ) de 2,23%.

4 – Conclusões

O farelo de crambe se apresentou como um precursor em potencial para preparação de carvão, sendo a otimização do processo de sulfonação realizada com sucesso. A significância das variáveis independentes e suas interações foram avaliadas pela ANOVA e RSM e os resultados demonstraram que a temperatura tem efeito muito significativo sobre o processo.

5 – Agradecimentos

CNPq e Capes.

6 - Bibliografia

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017,** 70, 1040–1051.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, **2008,** 76, 965–977.

CHELLAPPAN, S.; APARNA, K.; CHINGAKHAM, C.; SAJITH, V.; NAIR, V. Microwave assisted biodiesel production using a novel Brønsted acid catalyst based on nanomagnetic biocomposite. *Fuel*, **2019,** 246, 268–276.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2011,** 15, 4378–4399.

KONWAR, L. J.; BORO, J.; DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014,** 29, 546–564.

LI, J.; LIANG, X. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. *Energy Conversion and Management*, **2017,** 141, 126–132.

MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, **2017,** 141, 171–182.

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; PANG, Y. L. Investigation of carbon-based solid acid catalyst from Jatropha curcas biomass in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, **2017, 1**44, 10–17.

NIU, S.; NING, Y.; LU, C.; et al. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. *Energy Conversion and Management*, **2018,** 163, 59–65.

PULLEN, J.; SAEED, K. Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions – Part I: Review. *Energy*, **2014,** 72, 1–16.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, **2011,** 102, 2151–2161.

TANG, X.; NIU, S. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2019,** 69, 187–195.

TODA, M.; TAKAGAKI, A.; OKAMURA, M.; et al. Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, **2005,** 438, 177–178.

Produção de biodiesel pela reação de transesterificação do óleo de pinhão manso por meio do biocatalisador Eversa Transform 2.0

Fernanda Viana Miyasaki (UNESP - Rosana, fernandavimiya@outlook.com), Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior (UNESP - FTC, valdemiro.carvalho@unesp.br), Andréia Fátima Zanette (UNESP, andreia.zanette@unesp.com).

Palavras Chave: *Jatropha curcas L., Eversa Transform 2.0, biodiesel.*

1 - Introdução

Há muitos anos a demanda energética existente no mundo é suprida, em sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural. Porém, à medida que vivemos em um cenário no qual a poluição ambiental e as mudanças climáticas estão cada vez mais latentes, além do grande problema de limitações na oferta de petróleo, torna-se necessária a alteração da matriz energética mundial (Hanif et al.; Moura, 2010). O biodiesel entra neste contexto como um combustível biodegradável, obtido a partir de recursos sustentáveis e é caracterizado por ser menos tóxico que o diesel de origem. O maior desafio atual para o uso do biodiesel é o elevado custo de produção, sendo lucrativo em condições especiais (Hanif et al., 2018; Adeniyi et al., 2018). O cultivo da *Jatropha curcas L* na produção do combustível é estratégica por não competir com a alimentação humana e vêm aumentando à medida que se trata de uma espécie flexível às variações edafoclimáticas.

Em geral, a reação de transesterificação envolve um óleo vegetal ou gordura animal e álcool na presença de algum catalisador. Em contrapartida aos catalisadores químicos (ácidos e básicos), os catalisadores enzimáticos são alternativas interessantes por sua eficiência, seletividade e alta pureza dos produtos formados (Remonatto et al., 2018).

O objetivo deste trabalho foi produzir biodiesel etílico (FAEE) a partir do óleo de pinhão manso e com o auxílio da lipase Eversa Transform 2.0 como biocatalisador, de acordo com uma metodologia de análise fatorial de otimização a fim de maximizar o rendimento de conversão de biodiesel e, assim, reduzir o número de experimentos e do custo final do processo.

2 - Material e Métodos

As características físico-químicas da matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel são determinantes de sua qualidade final. Portanto, o estudo do óleo de *Jatropha curcas L*. foi pautado na metodologia AOCS Ce 2-66, analisando o Índice de Acidez, Densidade, Viscosidade Cinemática, Umidade e Índice de Refração.

A produção de biodiesel ocorreu, em um primeiro momento, em fluxo contínuo. Através da reação de transesterificação no reator foram coletadas 10 amostras em duplicata de acordo com um planejamento experimental fatorial a partir das variáveis reacionais. A razão molar foi fixada de 1:6 (m:m) para todas as amostras e, então, avaliou-se a conversão a diferentes temperaturas, concentrações enzimáticas e tempos. Deste modo, foi realizado uma combinação para os três fatores e avaliados em dois níveis – convencionalmente chamados de baixo e alto - a fim de obter o melhor rendimento (Calado & Montgomery, 2003). A Tabela 1 ilustra como foram distribuídas as condições reacionais, baseadas na literatura.

Tabela 1. Planejamento fatorial das condições reacionais

	Inferior	Central	Superior
Temperatura (°C)	35	40	45
Fluxo (mL/min)	0,5	1	1,5
Concentração Enzimática (%)	0,2	0,7	1,2

Em um segundo momento, a produção do biodiesel se deu a partir de reatores em batelada. Semelhante à experiência em fluxo contínuo, a reação ocorreu com uma razão molar de 1:6; a temperatura foi fixada para 40°C, variação do tempo de 6 e 12 horas e concentração enzimática de 2 a 5% (m/m).

O rendimento das reações foi obtido seguindo a Norma n° 14103. O cromatógrafo gasoso foi equipado com detector de ionização de chama (FID), coluna capilar Rtx – WAX e o programa de temperaturas iniciou em 50°C com rampa de aquecimento de 15°C/min até 25 °C. As amostras foram injetadas em duplicata.

3 - Resultados e Discussão

Os dados obtidos da caracterização do óleo de pinhão manso, em sua maioria, aproximaram-se dos valores obtidos na literatura, sendo as variações relativamente significantes explicadas possivelmente pela decorrente variabilidade genética dos grãos de *Jatropha curas L*. e a temperatura a qual a análise foi realizada (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades do óleo de pinhão manso a 25°C

Parâmetro Avaliado	Resultados
Índice de Acidez	6,55 mg KOH / g óleo
Viscosidade	42,75 mm^2/s
Umidade	0,24 %
Índice de Refração	1,4692
Densidade	911,50 kg/m^3

O índice de acidez apresentou um valor acima do encontrado na literatura. De acordo com Moura (2010), trata-se de um importante indicador da qualidade do óleo e está diretamente ligado às formas de armazenamento, condições de extração e manuseio, o que pode explicar os valores elevados analisados neste trabalho. A viscosidade cinemática, por outro lado, trata de uma característica dos

fluidos que expressa a sua resistência ao escoamento. O valor encontrado para o pinhão manso aproxima-se do valor encontrado por Oliveira et. al. (2010) de 33mm^2/s, sendo que a variação relativamente significativa pode ser explicada pela temperatura sob qual o teste foi submetido.

O resultado obtido no teste de umidade, segundo o trabalho de Filho (2009), está de acordo com o recomendado de inferior a 0,5%. No processo de transesterificação para a conversão de biodiesel é desejável que o óleo tenha o mínimo de umidade e de acidez, de forma a minimizar as perdas durante o refino e a conversão em ésteres (Dos Santos, 2011). Para o índice de refração, foi encontrado um valor que condiz com os valores presentes na literatura e relaciona-se com o grau de saturação das ligações, mas é também afetado por outros fatores como, por exemplo, o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (Moura, 2010). Já o valor obtido na densidade, também está próximo da literatura (Divakara et al, 2010), podendo a variação do resultado ser decorrente da variabilidade genética dos grãos de Jatropha curas L. e a temperatura a qual a análise foi realizada.

A realização do planejamento experimental possibilitou a organização das condições que seriam agrupadas em cada reação a fim de otimizar o tempo e obter o máximo rendimento da superfície de resposta. No entanto, a produção de biodiesel em fluxo contínuo não promoveu bons rendimentos, como visto no teste 3 (Tabela 3), por exemplo, razão esta que pode estar associada ao baixo tempo de reação ou pela enzima não ter tido contato suficiente com o substrato. Por outro lado, algumas amostras como a 5, 7 e a 10 mostraram resultados relativamente melhores.

Tabela 3. Planejamento experimental das variáveis analisadas para a produção de biodiesel

	Temperatura	Fluxo	[E]	Rendimento (%)
1	-	-	-	6,16
2	+	-	-	2,19
3	-	+	-	0,89
4	+	+	-	13,00
5	-	-	+	33,72
6	+	-	+	7,92
7	-	+	+	36,41
8	+	+	+	2,04
9	0	0	0	48,79
10	0	0	0	43,10

Para os testes em batelada foram obtidos resultados melhores, como visto no teste 1 com uma conversão de 88,36% (Tabela 4). Com isso, um estudo contínuo será realizado, a fim de varrer as condições reacionais relacionadas para obter melhores rendimentos.

Tabela 4. Distribuição das variáveis reacionais para os experimentos em batelada

Batelada	Tempo (h)	Concentração Enzimática (%)	Rendimento ésteres (%)
1	6	2	88,36
2	12	2	57,72
3	6	5	46,10
4	12	5	63,60

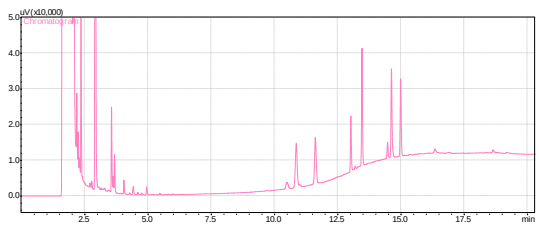


Figura 1. Cromatograma da amostra 1 em batelada com rendimento de 88,3%

4 – Conclusões

A produção de biodiesel ocorre a partir de condições reacionais que, quando associadas, geram rendimentos variados, além de atender os requisitos de controle e mercado. Portanto, produzi-lo dentro das especificações e torná-lo viável para a produção em alta escala é o que traz complexidade à questão, fato este que deve ser estudado para otimizar e tornar o processo rentável.

5 – Agradecimentos

À FAPESP (2018/00806-9) pelo suporte financeiro, ao 2RE/UNESP e à FCT/UNESP Presidente Prudente.

6 - Bibliografia

ADENIYI, A. G.; IGHALO, J. O.; ELETTA, O. A A. Process Integration and Feedstock Optimisation of a Two-Step Biodiesel Production Process from Jatropha Curcas Using Aspen Plus, *Chemical Product and Process Modeling* **2018,** 1-9.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro, 2003.

DIVAKARA, B. N.; UPADHYAYA, H. D.; WANI, S. P.; GOWDA, C. L. L. Biology and genetic improvement of Jatropha curcas L.: A review. *Applied Energy* **2009** 87, 732-742.

DOS SANTOS, S. B. Biorefinaria de pinhão manso (jatropha curcas l.): Armazenamento, extração de óleo e produção sustentável de biodiesel com etanol **2011,** 177 f.

FILHO, A. A. da S. Produção de Biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja com metanol utilizando irradiação de micro-ondas **2009**, 93 p.

HANIF, M. A.; NISAR, S.; AKHTAR, M. N.; NISAR, N.; RASHID, N. Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review. *International Journal of Energy Research* **2010,** 42(6), 2070-2083.

MOURA, B. Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica **2010,** 146 p.

OLIVEIRA, A. D.; GERALDO, J.; FILHO, P.; STRAGEVITCH, L.; LUCENA, R. S. Biodiesel do óleo de pinhão manso degomado por esterificação **2010,** 36-40.

REMONATTO, D.; DE OLIVEIRA, J. V.; GUISAN, J. M.; DE OLIVEIRA, D.; NINOW, J.; LORENTE, G. F. Production of FAME and FAEE via Alcoholysis of Sunflower Oil by Eversa Lipases Immobilized on Hydrophobic Supports. *Applied Biochemistry and Biotechnolog* **2018,** 185, 705-716.

Análise Paramétrica de Processo da Produção do Biodiesel a partir do Etanol por Simulação Computacional

Lucas Neves de Almeida (UNESA, neveslucas07@hotmail.com), Luiz Antônio de Oliveira Chaves (UFF, luizchaves@gmail.com), João Carlos Ferreira Almeida De Sá (UNESA, neliano2010sanilsom@gmail.com).

Palavras Chave: *Transesterificação, Viabilidade ambiental, Modelagem de processo, Biocombustível, Óleo vegetal.*

1 - Introdução

A demanda de energia se tornou ao longo do decorrer dos anos uma necessidade humana e ambiental principalmente para a geração de fontes energéticas limpas, como a utilização do biodiesel. Esse insumo tende a ser a opção mais viável, tendo em vista que o Brasil se encontra em uma posição destacada em relação ao resto do mundo; atuando em cogeração com o etanol, ambos constituem em biocombustíveis com considerável potencial de viabilidade econômica e ambiental (KOHLHEPP, 2010; MEHER et al, 2006). Ao considerar os parâmetros de energia gerada, o etanol obtém um ganho de energia produzida decorrente a seu investimento de 25%, e o biodiesel 93% (HILL et al, 2006). Visando amenizar desgastes ambientais pela utilização de combustíveis e reagentes derivados de hidrocarbonetos, as fontes de energias renováveis surgem como principal ativo na matriz energética (BUENO et al, 2010).

O atual artigo tem por interesse demonstrar a eficácia de produção de energia e efeitos ambientais positivos pelo processo de produção do biodiesel utilizando o etanol como catalisador na reação de transesterificação por simulação computacional. A proposta é a substituição do metanol no processo, tornando-se assim uma geração de energia renovável e promover a troca dos combustíveis derivados de hidrocarbonetos que são poluentes.

A modelagem do projeto consiste primeiramente na utilização do etanol (etanol anidro) para atuar na mistura com o catalisador (KOH), o processo de transesterificação sob catalisador alcalino e álcool resulta em um nível de conversão satisfatório (VOGEL et al, 2016; STAMENKOVIC et al, 2015). A formação do mecanismo de catálise na produção do biodiesel, após a mistura a reação química constitui em uma reação de transesterificação, obtendo por fim, o biodiesel (CERIANI et al, 2011). Entretanto, ao utilizar-se o etanol anidro na combinação com a água a formação do azeótropo pode chegar a 96%w/w (ZHAO et al, 2017). A estratégia para evitar perdas corresponde na utilização de uma peneira molecular para melhores resultados da separação e recuperação dos produtos (PATIL, 2016; MARNOTO et al, 2019).

2 - Material e Métodos

A metodologia empregada consiste na simulação computacional usando o software CHEMCAD (*Chemical Engineering Simulation Advanced*), para a construção completa dos processos. O processo foi delineado com os parâmetros obtidos por Rodrigues e Assis (2014), proporcionando possíveis pesquisas para a inclusão do catalisador KOH.

O óleo de canola (trioleína) foi utilizado no presente artigo por ter um elevado teor de óleo nos grãos, com propriedades satisfatórias (Tabela 1) para manuseio e se destacar como uma alternativa econômica e, sendo no Brasil uma opção viável com boa perspectiva de estudos satisfatórios do aproveitamento na parte de processos de produção (SILVA et al, 2016).

Tabela 1. Propriedades do óleo vegetal

Óleo utilizado	Canola (Trioleína)
Índice de Acidez (KOH/g)	0,11 ± 0,02
Umidade (%)	0,04 ± 0,01
Ponto de Fulgor (°C)	233 ± 5
Índice de Refração a 40°C	1,4670 ± 0
Densidade relativa a 20°C	0,917 ± 0,04

Fonte: TOMM et al, 2009; FUENTES, 2011.

Considerando uma metanólise de óleos vegetais, uma vez que as condições da reação química são mais conhecidas no tempo zero, a variação entre a concentração de óleo vegetal e etanol no tempo foi definida como:

$$(g/1/\min) = \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{t=0}$$

Onde C é a concentração de éster metílico produzido e t é o tempo de reação (PIZARRO e PARK, 2003; MAEDA et al, 2017).

Para produzir o biodiesel a reação de transesterificação de triglicérides foi aplicada, que se refere a uma reação química catalisada envolvendo uma fonte de óleo (óleo vegetal) e um álcool em excesso para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (AISYAH et al, 2012; MUJELI et al, 2016). No entanto, a ausência do catalisador na planta de processo analisada, induz a finalidade de implantar o KOH para reagir, ocasionando em um aceleramento considerável (KANSEDO et al, 2009; YATISH et al, 2016).

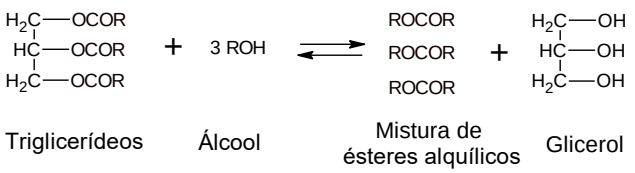


Figura 1. Reação de transesterificação

3 - Resultados e Discussão

A simulação computacional foi realizada pelo software CHEMCAD em uma planta modelo (Figura 2) com um conjunto de equipamentos que incluem reator,

colunas de separação e misturadores, além de dados experimentais de processo. Neste artigo os experimentos computacionais utilizados foram 1200 mol/h de trioleína (TG), um álcool (ROH) sendo o etanol a uma razão molar de 1:3 (TG:ROH).

A análise de substituição do metanol pelo etanol na planta de processo demostrou eficácia e concordância com as referências empregadas para o estudo do caso. Os resultados foram obtidos por meio da completa reação da transesterificação e a separação com reciclo do etanol.

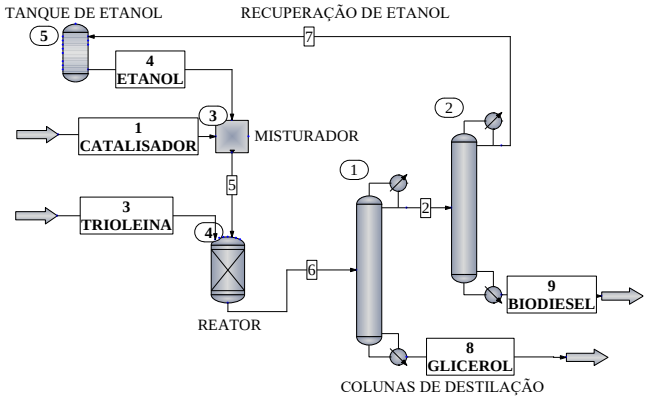


Figura 2. Processo de produção do biodiesel no CHEMCAD

Tabela 2. Dados obtidos pela simulação computacional

Corrente	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Fluxo (mol/h)
1	----------	----------	----------
2	101.325	117.96	4681.3955
3	101.325	30	1200
4	101.325	25	3600
5	101.325	25	3600
6	101.325	15.72	4800
7	101.325	75.79	3421.9893
8	101.325	280.29	118.606
9	101.325	348.57	1259.3932

4 – Conclusões

Os resultados obtidos foram satisfatórios, demonstrando uma produção de biodiesel de 1199.358 mol/h, com um aumento na produção em relação a planta de processo modelo. A inclusão de um reagente renovável (etanol) demonstra potencial de uso e viabilidade para estudos econômicos e ambientais para desenvolver novos testes de simulação com análises de parâmetros, pressupondo futuras pesquisas com a utilização de um catalisador para obter melhores resultados.

5 – Agradecimentos

Capes, pela disponibilidade de material de pesquisa.

6 - Bibliografia

J. HILL, E. NELSON, D. TILMAN, S. POLASKY, D. TIFFANY - Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. PNAS, **2006**

O. BUENO, M. ESPERANCINI, A. PIMENTEL, E. SIMON - Caracterização de Potencial de Produção de Oleaginosas em Assentamos Rurais Para Fins de Produção de Biocombustíveis, **2010**

N. PATIL - Molecular Sieve Dehydration: a major development in the field of ethanol dehydration to produce fuel ethanol, **2016**

G. KOHLHEPP - Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil, **2010**

R. CERIANI, C. GONÇALVES, J. COUTINHO - Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution, **2011**

L. MEHER, V. SAGAR, S. NAIK - Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, **2006**

F. RODRIGUES, A. ASSIS – Biodiesel Process Simulation: 1. Computational Implementation of Chemical and Physical Properties, **2014**

P. VOGEL, Y. LAM, A. SIMON, K. HOUK – Organocatalysis: Fundamentals and Comparisons to Metal and Enzyme Catalysis, **2016**

O. STAMENKOVIC, M. KOSTIC, N. JOKOVIC, V. VELJKOVIC – The Kinetics of base-catalyzed methanolysis of waste cooking oil, **2015**

C. AISYAH, Z. JAMIL, A. MUSLIM – Performance of KOH as a catalyst for Transesterification of Jatropha Curcas Oil, **2012**

J. KANSEDO, S. BHATIA, K. LEE – Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification, **2009**

K. YATISH, R. SURESH, H. LALITHAMBA, B. ARUN, P. KUMAR – Optimization of Scum Oil Biodiesel Production by using Response Surface Methodology, **2016**

L. ZHAO, W. WANG, T. QIU, X. LYU, J. SHAN - Comparison of Heterogeneous Azeotropic Distillation and Extractive Distillation Methods for Ternary Azeotrope Ethanol/Toluene/Water Separation, **2017**

T. MARNOTO, C. HAPSARI, K. ARIFIN, I. BUDIAMAN, R. PRAKOSA - Dehydrating ethanol using a ternary solute and extractive batch distillation, **2019**

M. MUJELI, H. KEFAS, A. SHITU, I. AYUBA - Optimization of Biodiesel Production from Crude Cotton Seed Oil Using Central Composite Design, **2016**

P. FUENTES - Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento, **2011**

L. SILVA, W. GONÇALVES, W. MALUF, L. RESENDE, C. SARMIENTO, V. LICURSI, P. MORETTO – Energy balance of biodiesel production from canola, **2016**

G. TOMM, P. FERREIRA, J. AGUIAR, A. CASTRO, S. LIMA, C. MORI – Panorama atual e indicações para aumento de eficiência da produção de canola no Brasil, **2009**

L. PIZARRO, E. PARK - Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth, **2003**

K. MAEDA, H. KURAMOCHI, K. ARAFUNE, K. ITOH, T. YAMAMOTO – Transesterification of Triolein and Methanol by Novozym 435 with Dimethyl Ether, **2017**

Produção de biodiesel etílico a partir do óleo de coco

Julião Pereira (LAMES/UFG, racalelerahi@hotmail.com), Matheus Mendonça Lucena (LAMES/UFG, math.mend@discente.ufg.br), Emmanuel Bezerra D'Alessandro (LAMES/UFG, dalessandro.e.b@gmail.com) e Nelson Roberto Antoniosi Filho (LAMES/UFG, nelson@quimica.ufg.br)

Palavras Chave: *Síntese de biodiesel, caracterização e matéria-prima*

1 - Introdução

Na corrida por fontes alternativas de energia, o biodiesel tem se destacado cada vez dada a sua biodegradabilidade e baixa toxicidade. Contudo para torná-lo viável do ponto de vista econômico e energético é necessária a pesquisa sobre matérias-primas de baixo custo e boa qualidade.

O método mais utilizado atualmente para a síntese de biodiesel é a transesterificação de óleos ou gorduras a partir de alcoóis na presença de catalisadores básicos ou ácidos (ARAUJO *et al*, *2009*) e o principal álcool utilizado é o metanol. O metanol, apesar de ser altamente tóxico, é mais barato e forma um alcoóxido mais reativo que os outros álcoois. No entanto, um biodiesel produzido a partir de metanol não pode ser considerado um combustível totalmente renovável, pois no Brasil, o mesmo é obtido a partir do petróleo.

Assim, esse trabalho visa avaliar o uso da rota etílica para produção de biodiesel, visto que o etanol é obtido de fontes renováveis e é um álcool muito menos tóxico, além de ser extremamente vantajoso para o Brasil, visto que o país é o maior produtor mundial de álcool etílico, tendo toda a tecnologia necessária para sua produção e um mercado já consolidado (ARAUJO *et al*, *2009*).

Neste sentido, este trabalho apresenta os resultados do planejamento fatorial visando aperfeiçoar a esterificação ácida e a transesterificação básica do óleo de coco a fim de avaliá-lo como matéria-prima para produção de biodiesel a partir de fontes totalmente renováveis, pelo uso de etanol. O óleo foi caracterizado em relação às algumas de suas propriedades físico-químicas e principais constituintes presentes. Para essa otimização foram analisados os efeitos da concentração do catalisador, do tempo de reação e da razão molar óleo:etanol em um planejamento experimental 2^3.

2 - Material e Métodos

As amostras de coco foram compradas no supermercado, logo foram abertas para obter a polpa, em seguida foi extraído o óleo via Soxhlet.



Figura 1. Polpa do coco inteira e picada

O óleo de coco foi extraído via soxhlet utilizando cerca de 60g de polpa de coco seco em contato com 700 mL de hexano contidos em balão de fundo redondo de 1L, sob aquecimento em manta elétrica, pelo período de 6h. O extrato foi filtrado em papel de filtro para a completa remoção de resíduos e foi rotaevaporado posteriormente.

A caracterização físico-química do óleo de coco foi realizada pelos seguintes ensaios: estabilidade oxidativa (EN 14112), perfil de ácidos graxos conforme método Hartman e Lago (1973) e índice de acidez (ASTM 664 11a).

Em virtude do elevado índice de acidez obtido para o óleo, o qual é proveniente de ácidos graxos livres, procedeu-se a esterificação ácida ao invés da transesterificaçao alcalina direta, a qual poderia gerar a formação de sabão durante a reação.

A etapa de transesterificação foi realizada em erlenmeyer em incubadora com agitação Nova Ética Modelo 430RD, à 210 RPM, conforme parâmetros na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 da reação de transesterificação.

Variável	Código	Níveis		
		-	0	+
$\%_{massa}$ KOH	A	0,9	1,3	1,7
Etanol:Óleo	B	9:1	12:1	15:1
Tempo/ h	C	1,0	1,5	2,0

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória como forma de reduzir o impacto de variáveis não monitoradas e não controladas (fatores externos) sobre os resultados da experimentação.

3 - Resultados e Discussão

Após a extração do óleo de coco utilizando o extrator tipo soxhlet, calculou-se o teor de óleo extraído com rendimento de 72 %, o que é extremamente abundante significativo já que, por exemplo, a soja e o babaçu geram cerca de 20% e 50%, respectivamente, de rendimento em óleo.

O óleo de coco apresentou alta estabilidade oxidativa, de 35 h, a qual é bastante superior à obtida para outros óleos graxos que normalmente apresentam período de indução de, por exemplo, 2 horas para o óleo de soja.

Tabela 2. Ésteres de ácidos graxos do óleo de coco

No.	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
1.	Ácido Caprilico	7,5
2.	Ácido Pelargônico	1,3
3.	Ácido Cáprico	5,6
4.	Ácido Capróico	0,9
5.	Ácido Láurico	42,1
6.	Ácido Lauroléico	7,0
7.	Ácido Miristico	16,2
8.	Ácido Miristoléico	2,6
9.	Ácido Palmitico	7,3
10.	Ácido Palmitoléico	1,2
11.	Ácido Esteárico	2,0
12.	Ácido Oléico	5,4
13.	Ácido Linoléico	0,9
Total		100,0

A alta estabilidade oxidativa é explicada pelo fato do óleo de coco apresentar elevados percentuais de ácidos graxos saturados, tais como láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), os quais não são susceptíveis à oxidação, tais como são os ácidos graxos insaturados, os quais, nesta amostra, apresentam-se em pequena quantidade em comparação aos demais óleos vegetais.

O óleo de coco apresentou índice de acidez 2,63 mg KOH/g de óleo, o qual está acima do valor máximo permitido (0,5 mg KOH/g) para produção de biodiesel. Nesta situação a produção de biodiesel deve ser iniciada por uma etapa de esterificação ácida antes da transesterificação básica.

Tabela 3. Teor de ésteres totais na transesterificação básica, A (Catalisador), B (Razão molar Etanol:Óleo), C (Tempo de Reação), % (teor de ésteres totais).

Exp.	A	B	C	Teor de ésteres (%)
1	-	-	-	56,60
2	+	-	-	60,85
3	-	+	-	50,38
4	+	+	-	56,88
5	-	-	+	62,39
6	+	-	+	56,05
7	-	+	+	58,18
8	+	+	+	53,66

Com o resultado dessa análise de teor de ésteres totais obtivemos uma porcentagem de conversão máxima de 62,39%. Feito essa analise pode-se observar que o ponto 5 do planejamento fatorial apresentou a melhor conversão. Assim, a reação de transesterificação foi feita novamente, nas condições de melhor resultado variando somente a temperatura da reação (60ºC e 80ºC), mas dessa vez em um reator para que se pudesse comparar a eficiência de conversão. Observou-se que a reação feita a 60ºC apresenta melhor resultado do que a 80ºC, atingindo uma conversão de 81%.

4 – Conclusões

Com alta índice de acidez do óleo, fez-se necessário reação de esterificação para converter os ácidos graxos livres presentes no mesmo em ésteres etílicos. No processo de transesterificação apresentou como melhor condição a razão molar 9:1, porcentagem em massa do catalisador de 0,9 % e um tempo de reação de 2 horas. Com os resultados obtidos a partir das reações na incubadora com agitação e no reator Marconi pode-se inferir que a eficiência de conversão com a reação no reator é muito melhor. Também se observou que as reações no reator apresentaram uma melhor eficiência a 60ºC em comparação com as realizadas a 80ºC também no reator.

5 – Agradecimentos

UFG, MCTIC, Finep, Funape e Governo da República democrática de Timor-Leste (RDTL)

6 - Bibliografia

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Laboratory practice, v. 22, n. 6, p. 475–6, jul. 1973.

ARAUJO, G. S., CARVALHO, R. H. R., SOUSA, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (Cocos Nucifera L.). 2nd International workshop Advances in cleaner production. São Paulo – Brasil. 2009.

Obtenção de ésteres graxos de banha suína e óleo residual de fritura por catálise homogênea com gliceróxido de sódio

Marcelo Volpatto Marques (IFC – *Campus* Fraiburgo/SC, marcelo.marques@ifc.edu.br), Gabriella Aparecida Ronchi (IFC – *Campus* Fraiburgo/SC, ronchi.gabriella@gmail.com), Carolina Moraes da Trindade (IFC – *Campus* Fraiburgo/SC, carolina.trindade@ifc.edu.br), Luiz Antonio Mazzini Fontoura (ULBRA – *Campus* Canoas/RS, lmazzini@uol.com.br)

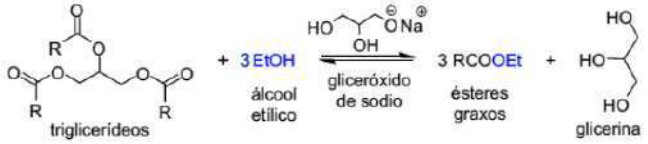
Palavras Chave: *gliceróxido de sódio, banha suína, óleo residual de fritura, ésteres graxos.*

1 - Introdução

Biodiesel é uma mistura de ésteres graxos utilizado como uma alternativa renovável ao diesel. É obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos provenientes de óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (PINHO; SUAREZ, 2017). No Brasil, as principais matérias-primas são o sebo bovino e o óleo de soja. Porém, o preço elevado dos óleos vegetais torna o biodiesel menos competitivo do que o diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. Atualmente, a graxa suína proveniente de abatedouros é destinada principalmente à produção de ração animal. A possibilidade de um maior aproveitamento deste resíduo na indústria do biodiesel é ambientalmente interessante, apresentando-se como um outro mercado consumidor deste insumo, evitando assim que ocorra um descarte incorreto deste material. O mesmo se aplica ao óleo de cozinha usado, que se for descartado em locais inadequados pode acarretar no entupimento das redes de esgoto, prejudicar o tratamento de esgoto, contaminar o solo e a água de rios e lagos, e ainda ocasionar a morte da fauna e da flora aquática. Assim, a possibilidade de reaproveitamento de gordura animal ou óleos residuais de fritura para obtenção de biodiesel é muito vantajoso, pois transforma resíduo descartável em fonte de energia.

A reação de transesterificação é lenta e requer catálise. Catalisadores são espécies químicas que diminuem a energia de ativação de uma reação, podendo reduzir drasticamente o seu tempo. Na indústria de biodiesel, o catalisador mais utilizado é o metóxido de sódio. O reagente é comercializado na forma de solução 30% em metanol e apresenta como desvantagens o alto custo e as dificuldades de armazenagem e manuseio (PINHO; SUAREZ, 2017). Na transesterificação de triglicerídeos, a rota metílica é a mais utilizada. Quando a catálise alcalina homogênea é empregada, razões molares álcool (ROH)/triglicerídeo (TG) de 6:1 são utilizadas, e a quantidade de catalisador é cerca de 1% em massa do triglicerídeo utilizado, sendo mantida a mistura reacional à temperatura de ebulição do álcool (RAMOS et al., 2017). Embora as tecnologias por rota metílica na presença de metóxido de sódio sejam amplamente utilizadas, a busca de alternativas que levem ao aumento da competitividade da cadeia produtiva continua um desafio.

Desta forma, a utilização de glicerina como catalisador na forma de sua base conjugada na presença de etanol como agente transesterificante e empregando como fontes graxas banha suína (BS) e óleo residual de fritura (ORF), são uma possibilidade altamente sustentável. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estender (Santos et al., 2017) o uso de gliceróxido de sódio como catalisador para a transesterificação etílica de BS e ORF, Esquema 1.



2 - Material e Métodos

Reação de transesterificação: Em um balão de 250 mL contendo 50 g de BS ou ORF foram adicionados um determinado volume (mL) de etanol absoluto e 1,0 g de gliceróxido de sódio. Após um condensador de refluxo foi acoplado ao balão e a mistura mantida sob agitação magnética a 78 ou 50°C por 1 h. Encerrada a reação, a solução foi deixada esfriar em temperatura ambiente e transferida para um funil de separação. Foram adicionados 10 mL de glicerina para ajudar na separação de fases. O éster graxo foi separado e lavado com uma solução saturada de NaCl. Por fim, o éster graxo obtido foi seco em chapa de aquecimento e filtrado à pressão reduzida. A conversão foi determinada pela integração dos picos no espectro de RMN de ^{1}H.

Pré-tratamento do ORF: Amostras de ORF foram fornecidas pela empresa pública de saneamento local (Sanefrai) que coletam este resíduo nos pontos de entrega voluntária, os quais são, entre outros, postos de combustíveis credenciados, escolas da rede estadual e municipal, e unidades da Sanefrai. A comida remanescente no óleo de cozinha residual, utilizado neste estudo, foi removida por um processo de filtragem. O índice de acidez foi determinado por titulação (DE OLIVEIRA et al, 2013) e o valor obtido foi de 0,4 $mg_{KOH}/g_{óleo}$, se o valor fosse maior que 3,0 $mg_{KOH}/g_{óleo}$ o óleo residual seria tratado com uma solução aquosa de Na_2CO_3. Após o óleo filtrado foi seco numa chapa de aquecimento.

3 - Resultados e Discussão

Inicialmente, foram estudadas como variáveis a razão molar EtOH/TG no intervalo de 6 a 15 e temperatura reacional a 78 e 50 ºC. Em todos os casos o catalisador foi empregado a 2,0% em massa com relação ao triglicerídeo e os experimentos foram encerrados com 1 h de reação, Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais e conversão: temperatura (T), razão molar EtOH/TG (RM), fonte graxa e conversão (C).

Entrada	T (°C)	RM	Fonte Graxa	C (%)
1	78 °C	6:1	BS	90,1
2	78 °C	9:1	BS	93,5
3	78 °C	12:1	BS	98,0
4	78 °C	15:1	BS	98,5
5	50 °C	12:1	BS	97,1
6	78 °C	6:1	ORF	90,1
7	78 °C	9:1	ORF	93,0
8	78 °C	12:1	ORF	92,6
9	78 °C	15:1	ORF	92,6
10	50 °C	12:1	ORF	93,9

Nestas condições, foram realizados cinco experimentos para cada uma das fontes graxas, quatro destes variando apenas a razão molar (6:1; 9:1, 12:1; 15:1) a 78 °C e um a temperatura, usando a razão de 12:1 a 50 °C. Após a realização das reações, a obtenção do éster graxo pôde ser comprovada por meio da determinação da massa específica e viscosidade relativa do éster graxo. As massas específicas do óleo de soja (referência) e do éster graxo foram estimadas em provetas graduadas de 10 mL (DE OLIVEIRA et al, 2013), os valores encontrados são semelhantes aos relatados na literatura (CANACKI; SANLI, 2008), 0,910 e 0,870 g mL^{-1}, respectivamente. A viscosidade relativa à água (η_{REL}) foi determinada como a razão dos tempos de escoamento do óleo de soja (referência) e dos ésteres graxos medidos em pipetas volumétricas de 10 mL (SANTOS; PINTO, 2009). A viscosidade do óleo, como esperado, foi cerca de 5 vezes superior à do éster graxo. Estas duas propriedades analisadas não se mostraram influenciadas pelas variáveis reacionais, apresentando os mesmos valores independente da condição reacional utilizada. A conversão ao éster graxo foi determinada pela integração dos picos no espectro de RMN de ^{1}H (GUZATTO et al, 2012). As conversões obtidas ficaram na faixa de 90,1 a 98,5% para o éster graxo de banha suína, entradas 1 a 5, e 90,1 a 93,9% para o éster graxo de ORF, entradas 6 a 10.

Quando a banha suína foi empregada, observou-se que aumentando a razão molar entre os reagentes, álcool e o triglicerídeo, ocorreu um aumento para conversão ao éster graxo, entradas 1 a 5. Sabe-se que a transesterificação pela rota etílica exige uma maior quantidade do álcool devido à menor reatividade do etanol (RAMOS et al., 2017). Portanto, estes resultados obtidos estão de acordo com o esperado. A pureza mínima para comercialização de biodiesel no Brasil é de 96,5%, conforme determina a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Assim, dos resultados obtidos com a banha suína, apresentaram grau de pureza de acordo com o estabelecido as condições das entradas 3 a 5. Destas condições, pode-se assumir que esta última é a mais interessante do ponto de vista econômico, pois utiliza uma quantidade razoável de etanol a uma temperatura reacional mais branda.

Já o éster graxo obtido a partir do ORF apresentou um incremento na conversão de 90,1% para 93,0%, quando a relação molar passou de 6:1 para 9:1, entradas 6 e 7. Entretanto, nas demais condições de variação da razão molar (12:1 e 15:1), não se observaram incrementos significativos, entradas 8 a 10. Um motivo que explicaria a conversão ter ficado abaixo do exigido pela legislação, poderia ser a presença de água na matéria-prima, uma vez que não foi realizada a determinação de umidade no ORF pós-tratado. A água presente no meio reacional, conduz à reação paralela de hidrólise dos ésteres, constituintes dos óleos e do biodiesel, formando ácidos graxos livres e consequentemente diminuindo o teor de biodiesel formado na reação de transesterificação (PINHO; SUAREZ, 2017). Pelos mesmos motivos que na reação com o BS, a melhor condição reacional usando ORF foi aquela que utilizou uma quantidade razoável de etanol a uma temperatura de 50 °C, entrada 10. Embora não tenham atendido a pureza mínima estabelecida pela ANP, os resultados obtidos com o ORF são promissores, considerando-se uma matéria-prima isenta de umidade e também a possibilidade do éster graxo de ORF ser utilizado em blendas de biodiesel.

4 – Conclusões

O emprego de 2,0% em massa do catalisador sobre uma razão molar de EtOH/triglicerídeo de 12:1 a uma temperatura branda de 50 ºC em apenas 1 h de reação, forneceu conversões de ésteres graxos de banha suína a 97,1% e óleo residual de fritura a 93,9%. Desta forma, os resultados obtidos demonstraram o potencial catalítico do gliceróxido de sódio sobre a transesterificação dos triglicerídeos com o etanol.

5 – Agradecimentos

IFC – *Campus* Fraiburgo, UFSC e CNPq

6 - Bibliografia

DE OLIVEIRA, D. M. et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Química Nova* **2013**, 36, 734-737.

GUZATTO, R. et al. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. *Fuel* **2012**, 92, 197-203.

PINHO, D. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel – Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 39-51.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matéria-prima, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 4-10.

SANLI, H.; CANAKCI, M. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 2713-2719.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola* **2009**, 31, 58-62.

SANTOS, S. J. et al. Avaliação do Efeito das Condições Reacionais na transesterificação Metílica de Óleo de Soja Catalisada por Gliceróxido de Sódio. In.: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 57, 2017, Gramado. *Anais...* Gramado: ABQ, 2017. P. 1-6.

Produção e caracterização de biodiesel por transesterificação etílica

Luana M.Chiarello (FURB, luanamarcelechiarello@yahoo.com.br), Valnice Motta (FURB, valnicesc@yahoo.com.br), Tuanne Gomes Porto (FURB, tuanneporto@gmail.com), Vanderleia Botton (FURB, vanderleiabotton@furb.br); Vinicyus R. Wiggers (FURB, vwiggers@furb.br), Edésio L. Simionatto (FURB, edesio@furb.br).

Palavras Chave: *transesterificação, biocombustível, biodiesel.*

1 - Introdução

A produção de combustíveis a partir de matérias-primas alternativas ao petróleo vem sendo estudada devido a possível escassez do petróleo e a preocupação com o meio ambiente. Entre os combustíveis alternativos, destacam-se aqueles provenientes da biomassa, os biocombustíveis. Os biocombustíveis são renováveis e podem ser produzidos a partir de óleos ou gorduras refinados ou residuais.

O biodiesel tem um papel importante, pois, com aplicação em motores do ciclo diesel tem desempenho similar ao diesel de petróleo. O método de síntese química mais comum para a produção do biodiesel em escala industrial é o processo de transesterificação alcalina em meio homogêneo, utilizando hidróxidos como catalisadores e óleo vegetal. No Brasil, a principal fonte natural de triacilgliceróis para a produção de biodiesel é o óleo de soja e o álcool mais utilizado é o metanol (BRASIL, 2019). Porém, o metanol não é renovável, este álcool é oriundo do gás natural, de origem fóssil. Neste sentido, é importante utilizar matérias-primas que sejam renováveis para garantir um processo ambientalmente amigável.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi a produção de biodiesel em meio homogêneo por processo de transesterificação etílica de óleo de soja em escala de laboratório. O estudo deste processo contribui para a viabilização da produção de biodiesel elucidando inicialmente aspectos do processo em laboratório.

2 - Material e Métodos

As reações foram realizadas em reator de tanque agitado, batelada e encamisado, com capacidade para 2 litros (**Figura 1**). Para efetuar a reação via rota etílica há a necessidade de trabalhar com etanol em excesso. Para que o álcool presente no meio reacional não evapore completamente, foi acoplado ao reator um condensador, com o objetivo de condensar o álcool que evapora do meio reacional, retornando à reação.

Para avaliar o efeito da temperatura na produção do biodiesel foram testadas três temperaturas: 70 °C (experimentos 1A, 1B e 1C), 75 °C (experimentos 2A, 2B e 2C) e 78 ºC (experimentos 3A, 3B e 3C), com tempo reacional de 120 min.

As reações foram realizadas no reator em escala de laboratório, com excesso estequiométrico dos reagentes de 6:1 (etanol:óleo de soja).



Figura 1. Aparato experimental utilizado.

As amostras de Biodiesel foram analisadas com relação a seu teor de éster pela norma EN 14103, densidade a 20ºC pela norma ABNT NBR 14065, viscosidade do óleo determinada com base nas normas ASTM D445 e ASTM D446, índice de acidez seguindo ABNT NBR 14448 e índice iodo de acordo com EN 14111.

3 - Resultados e Discussão

A evaporação do etanol foi conduzida no próprio reator de laboratório, que utiliza água quente proveniente de um banho termostático. Isto implica em limitação de temperatura da água em 99 ºC, acarretando em dificuldades de evaporação completa do etanol, reduzindo assim o teor de éster do biodiesel produzido.

Após avaliar as análises de teor de éster na **Tabela 1** foi observada que a melhor temperatura de operação da reação foi de 75 °C, com média de 84,9% de ésteres. Quando os experimentos foram conduzidos a 78 °C obteve-se média de 82,2% de ésteres. Apesar da diferença de apenas 3,2% de teor de éster, na temperatura de 75 °C pode haver um menor consumo energético, além disso, o etanol tem ponto de ebulição de 78,37 °C, por isto pode estar presente em menor quantidade no meio reacional devido a sua maior evaporação nesta temperatura.

Tabela 1. Dados médios dos experimentos de transesterificação etílica do óleo de soja.

Amostras Biodiesel	Teor de éster (%)	Densidade 20 ºC (kg/m³)	Viscosidade cinemática (mm²/s)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de iodo (g I_2/100g)
1A	77,5	0,877	4,53	0,14	108,6
1B	79,7	0,874	4,84	0,17	117,9
1C	78,6	0,875	4,60	0,11	119,6
2A	87,2	0,878	5,55	0,16	116,6
2B	84,3	0,882	5,50	0,19	110,7
2C	83,1	0,877	5,09	0,25	116,9
3A	81,1	0,879	5,25	0,17	112,1
3B	83,4	0,879	5,35	0,16	113,6
3C	82,2	0,878	5,12	0,17	118,3

Especificações para o biodiesel (ANP): teor de éster = 96,5%; Viscosidade a 40 ºC (mm²/s) = 3,0 a 6,0; Densidade a 20 ºC (kg/m³) = 850 a 900; Índice de iodo (g/100g) = não há limite estabelecido; índice de acidez (mg KOH/g) = 0,50.

A média dos índices de acidez (0,17±0,04 mg KOH/g), índices de iodo (114,92±3,81 g I_2/100g), densidade (0,88±0,00) e viscosidade cinemática (5,09±0,37 mm^2/s) estão de acordo com o que é exigido para a comercialização dos ésteres como biodiesel para todas as temperaturas de execução dos experimentos.

4 – Conclusões

Neste trabalho estudou-se a produção de biodiesel por esterificação em meio alcalino homogêneo. Do conjunto de características avaliadas percebe-se que as reações conduzidas a 75 ºC apresentaram o maior teor de éster, 87,2%, 84,3% e 83,1%. Dar-se-á sequência a estes estudos a fim de aumentar a conversão em ésteres.

5 – Agradecimentos

CNPq, PNPD/Capes.

6 - Bibliografia

CHRISTOPHER, L.P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V.P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*, **2014**, 119, 497-520.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP: Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. Disponível em: http://www.anp.gov.br. Acesso em: 20 de agosto de 2019.

Esterificação do ácido láurico catalisada por argilominerais ativados com ácido fosfórico

Laís Pastre Dill (UFPR, laisdill@gmail.com), Débora Merediane Kochepka (UFPR, debokochepka@gmail.com), Fernando Wypych (UFPR, wypych@ufpr.br), Claudiney Soares Cordeiro (UFPR, claudiney.cordeiro@ufpr.br)

Palavras Chave: catálise heterogênea, argilominerais ácidos, esterificação, biodiesel.

1 - Introdução

Os combustíveis fósseis são atualmente os mais utilizados para suprir a demanda mundial de energia. No entanto, é crescente a preocupação com o esgotamento de suas fontes e com o aumento no preço destes combustíveis. Tais fatores têm motivado a utilização de combustíveis alternativos que sejam renováveis e ambientalmente corretos como, por exemplo, o biodiesel (Christopher *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2014).

O biodiesel é uma mistura de monoésteres de alquila que é produzido industrialmente através da transesterificação de materiais graxos com álcoois de cadeia curta (metanol e etanol) que emprega catalisadores em meio homogêneo. Esta rota tem sido utilizada em virtude das altas taxas de conversão obtidas em curto tempo de reação. Entretanto, o emprego deste método requer etapas subsequentes de purificação que incluem a neutralização do catalisador e a recuperação do produto puro, gerando efluentes que necessitam de tratamento e por isto geram um custo adicional ao processo (Christopher *et al.*, 2014). Na busca por um processo de produção mais ambientalmente correto, o uso de diversos sólidos catalíticos vem sendo investigado para a produção de biodiesel em meio heterogêneo. Dentre os materiais estudados, os argilominerais se destacam, uma vez que são de ocorrência natural e podem ser submetidos a modificações para a obtenção de materiais específicos para a catálise de diversas reações (Zatta *et al.*, 2013).

A modificação química mais comum realizada em argilominerais para a obtenção de um catalisador é a ativação ácida. Este método é um tratamento simples e barato que promove a alteração da porosidade e da acidez dos argilominerais. Além disso, os materiais obtidos deste tratamento podem ser recuperados e reutilizados em novos ciclos de reação (Zatta *et al.*, 2013) e no final da sua vida útil, utilizados na indústria de cerâmicas. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi empregar argilominerais naturais ativados com ácido fosfórico na esterificação do ácido láurico com diferentes álcoois (metanol e etanol).

2 - Material e Métodos

Primeiramente, os argilominerais naturais (AV, AP e LV) foram tratados com H_2O_2. Uma determinada massa de argilomineral foi pesada em um béquer no qual adicionou-se H_2O_2 (30% v v^{-1}, Biotec®) na proporção de 1:3 (massa de argilomineral (g):volume de H_2O_2 (mL) e a mistura foi mantida sob agitação mecânica vigorosa por 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, o material foi centrifugado e o precipitado obtido foi lavado exaustivamente com água desionizada. Os materiais foram, na sequência, submetidos ao processo de elutriação. Para isto, uma dispersão de aproximadamente 20 g de argilomineral em 500 mL de água foi colocada em uma coluna elutriadora e mantida por 2 h sob fluxo de N_2. Então, a fração mais densa foi removida e o restante da dispersão foi filtrado, lavado com água destilada e seco a vácuo a 70 °C por 12 h. Os argilominerais tratados (PAV, PAP, PVL) na forma de pós finos foram secados em estufa à 110 °C por 24 h. Em seguida, cada um dos materiais foi ativado com uma solução de 0,5 mol L^{-1} de H_3PO_4 em um balão acoplado a um condensador de refluxo. As reações foram conduzidas na proporção 1:4 (g de sólido:mL de solução) sob agitação magnética vigorosa e temperatura de 100 °C por 2 h. Na sequência, as amostras foram filtradas e lavadas com água destilada até pH próximo à 7, secas em estufa a 110 °C durante 24 h e, posteriormente, em mufla a 250 °C por 2 h (Zatta *et al.*, 2013). Os materiais obtidos ao final deste processo foram denominados de HAV, HAP e HVL.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento BOMEM Michelson MB1000 series. Para isto, pastilhas de brometo de potássio (KBr, P.A. mín. 99%) foram preparadas pela mistura de 1% (m m^{-1}) da amostra em KBr seco e prensagem a 8 ton. As análises foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de 4000-400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras. As medidas de difração de raios X de pó (DRX) em modo de reflexão foram realizadas com um porta amostras de vidro e foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 a 40 kV, 20 mA e fonte de radiação de lâmpada de cobre (Cu Kα), $\lambda = 0{,}15418$ nm. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 °C min^{-1} de 3 a 65° (2 θ). O índice de hidrofilicidade foi determinado pela adsorção de água e tolueno por meio do método de Satyarthi *et al.* (2010).

As reações entre o ácido láurico e os álcoois (metanol e etanol), foram realizadas em um reator de Teflon de 15 mL do tipo autoclave, que foi recoberto com um revestimento metálico e inserido em um banho de óleo mineral para o seu aquecimento. As condições de reação foram de 120 °C, agitação de 500 rpm, 5% de catalisador em relação à massa de ácido láurico, tempo de reação de 2 h e razão molar de álcool: ácido láurico de 3:1. Além disso, foram realizados experimentos controle (sem catalisador) nas mesmas condições. Então, após o resfriamento do reator, o catalisador foi removido por meio de filtração simples e a conversão em ácido láurico foi obtida pela titulação com uma solução padronizada de 0,1 mol L^{-1} de NaOH.

3 - Resultados e Discussão

A modificação dos argilominerais após os tratamentos foi observada pela análise de DRX (Fig. 1, A, C, E). A princípio observou-se a diminuição da intensidade e o alargamento da reflexão 001, relacionada à desordem estrutural provocada pela ativação ácida.

Os espaçamentos basais foram reduzidos de aproximadamente 14 Å para 9,51 Å (HAV), 10,66 Å (HAP) e 10,05 Å (HLV), devido à desidratação e troca dos cátions interlamelares por H^+. Já os espectros de FTIR (Fig. 1, B, D, F) dos materiais purificados não diferiram daqueles dos naturais, enquanto os materiais ativados apresentaram indícios da lixiviação dos cátions intralamelares, devido ao aumento da intensidade das bandas em 466 cm^{-1} (Si-O-Si) e em 1035 cm^{-1} (Si-O).

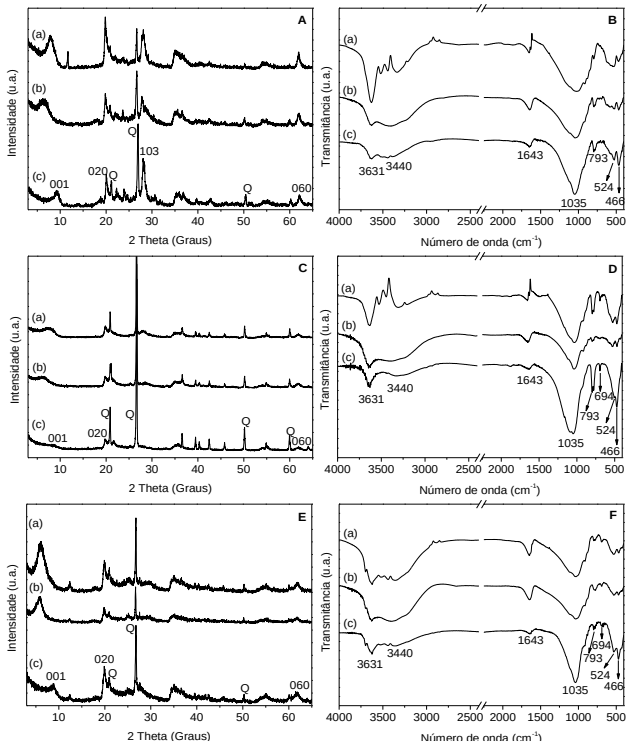


Figura 1. Difratogramas de raios X e espectros de infravermelho, respectivamente para AV (A, B), AP (C, D) e VL (E, F). As letras entre parênteses correspondem aos argilominerais naturais (a), purificados (b) e ativados por ácido (c).

Após as caracterizações, os argilominerais ativados foram empregados nas reações de esterificação do ácido láurico com metanol e etanol, sendo os resultados expressos em conversão do ácido láurico (Figura 2).

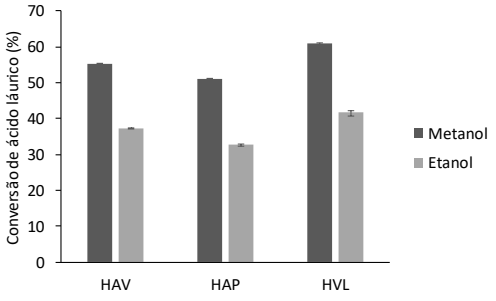


Figura 2. Conversões de ácido láurico obtidas nas reações de esterificação com metanol e etanol catalisadas pelos argilominerais ativados por ácido.

As maiores conversões de ácido láurico foram obtidas para as reações com metanol no caso do uso de todos os catalisadores. Este resultado se deve à maior reatividade deste álcool em relação ao etanol e ao seu teor de água (0,22%), que é menor do que o do etanol (0,40%), o que pode não só deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos reagentes, mas também inibir a atividade catalítica pela obstrução dos sítios ativos ácidos.

Foram realizadas reações na ausência de catalisador (controle) e estas apresentaram conversões de 41,1% e 32,7% quando o álcool utilizado foi o metanol e o etanol, respectivamente. Então, dentre os catalisadores empregados observou-se que HVL forneceu os maiores ganhos de conversão em relação ao controle, que foram de 9,1 p.p. (etanol) e 19,8 p.p. (metanol). Isto foi relacionado a menor adsorção da água do meio de reação no catalisador, uma vez que este apresentou o menor índice de hidrofilicidade, que foi de 23,52, enquanto que os valores para HAV e HAP foram de 52,20 e 213,64, respectivamente. Este efeito negativo da água na esterificação de ácidos graxos com metanol catalisada por um sólido (Al MCM-41) já foi demonstrado por Satyarthi *et al.* (2010).

Após seu emprego nas reações, os catalisadores foram caracterizados por DRX e FTIR e todos apresentaram comportamento semelhante ao do HAV (Fig. 3), em que se observou que não houve alteração aparente da estrutura do sólido. Portanto, foi apontada a estabilidade e o potencial para o reuso dos catalisadores produzidos neste trabalho.

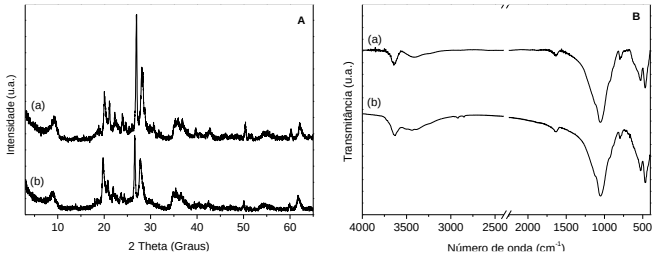


Figura 3. Difratogramas de raios X e espectros de infravermelho, para HAV antes (a) e após seu uso (b).

4 – Conclusões

Os catalisadores produzidos neste trabalho apresentaram atividade nas reações estudadas. Além disso, foi possível observar o efeito negativo da hidrofilicidade do catalisador nas conversões obtidas e foi apontada a possibilidade de reuso dos catalisadores em outros ciclos de reações, o que contribui para a viabilidade do processo estudado.

5 – Agradecimentos

UFPR, CNPq, Capes, Departamento de Química.

6 - Bibliografia

CHRISTOPHER, L. P.; HEMANATHAN, K.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy* **2014**, 119, 497-520.

YAN, Y.; LI, X.; WANG, G.; GUI, X.; LI, G.; SU, F.; WANG, X.; LIU, T. Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review. *Applied Energy* **2014**, 113, 1614-1631.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYGH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol. *Applied Clay Science* **2013**, 80–81, 236–244.

SATYARTHI, J. K., SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Influence of Surface Hydrophobicity on the Esterification of Fatty Acids over Solid Catalysts. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2154–2161

Produção de Biodiesel de Babaçu (*Orbygnia phalerata*) por Transesterificação via Catálise Homogênea

Maria Fernanda Vicente dos Santos (UFRN, mfnanda_rn@hotmail.com), Mikele Cândida Sousa (UFMA, mikelecandida@gmailcom), Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Joadir Humberto da Silva Junior, (UFRN, joadir.hs@outlook.com), Djalma Ribeiro da Silva (UFRN, djalma@ccet.ufrn.br), Aruzza Mabel de Morais Araújo (UFRN, aruzzamabel@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Palavras Chave: *Babaçu, Orbygnia phalerata, biodiesel, transesterificação.*

1 - Introdução

Babaçu (*Orbygnia phalerata*) é uma palmeira nativa da América do Sul, sendo encontrada mais frequentemente nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. O principal produto da palmeira de babaçu são pequenos cocos, e cada uma pode gerar uma média de 15 a 25 cocos. Este óleo contém um alto nível de ácido láurico, seu mais abundante constituinte (40-55%). A partir da casca do coco se pode produzir carvão vegetal e gorduras comestíveis [VINHAL; LIMA & BARBOSA, 2014; MENEZES, 2016; OLIVEIRA et al., 2019].

O óleo de semente de babaçu é geralmente obtido na forma de prensagem bruta e a extração mais comum faz uso de solventes orgânicos obtendo extratos de fontes vegetais, mas tem como desvantagens uma baixa seletividade, altos custos de energia e a possível perda de compostos durante a remoção do solvente [OLIVEIRA et al., 2019].

Pode também ser utilizado na fabricação de sabão, sabonetes e cosméticos em geral. O fruto tem potencial para a produção de óleo comestível, margarinas, na indústria de cosméticos, sabões, velas, carvão, etanol, furfural, ácido acético, metanol, alcatrão, celulose, papel, álcool hidratado e anidro. Do grão, além do óleo, pode-se obter rações, ácidos graxos e glicerinas [MENEZES, 2016].

O biodiesel obtido do óleo de babaçu é um biodiesel não convencional, caracterizado por cadeias curtas de metil éster, principalmente C12:0 e C14:0, originando um biodiesel menos denso [NOGUEIRA et al., 2010]. Sendo assim, pode ser considerado um excelente precursor para o biodiesel, devido a sua composição ser majoritariamente composta por ácido láurico, isso faz com que a reação de transesterificação ocorra de forma facilitada, devido aos ésteres láuricos serem compostos de cadeias curtas que interagem mais efetivamente com o agente transesterificante e o catalisador [MENEZES, 2016].

O objetivo desse trabalho foi a produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu e avaliar a sua viabilidade para a produção de biocombustíveis.

2 - Material e Métodos

A obtenção do biodiesel foi realizada pela rota metílica através da reação de transesterificação, na qual foram utilizados 100 g de óleo de babaçu, razão molar 1:9 (óleo:álcool) e 1 g de KOH (1% m/m).

Os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos no modo absorbância no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e auxílio de uma pastilha de KBr, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu, modelo IRAffinity-1.

A avaliação da reação de transesterificação foi realizada por terrmogravimetria (TGA/DTG) de acordo com Silva e colaboradores (2015). As amostras de óleo e biodiesel de babaçu foram analisadas usando um analisador térmico simultâneo TA Instruments, modelo SDTQ600. As curvas TGA/DTG foram obtidas em cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 600 ºC, com razão de aquecimento de 10 ºC/min e sob atmosfera nitrogênio (50 mL/min).

A análise de massa específica foi realizada a 20 °C conforme metodologia da ASTM D4052, para um densímetro digital DMA4500, Anton Paar.

A análise de teor de água foi realizada conforme metodologia da ASTM D6304, para um Karl Fischer Coulométrico, modelo 831, Metrohm.

O índice de acidez foi realizado de acordo com a norma ASTM D664.

3 - Resultados e Discussão

Pode-se observar, na Figura 1, que absorção na região de 1376 cm^{-1} presente no espectro do óleo pode ser atribuída a deformação O-CH_2. A absorção presente na região de 1430 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular do CH_3 e na região de 1196 cm^{-1} indicado pela deformação axial C-O, presentes nos espectros de biodiesel. A banda entre 3450 – 3700 cm^{-1} e nas regiões de 930 e 1410 cm^{-1} corresponde ao estiramento (O-H) que pode ser atribuída à água. As bandas observadas na região próxima a 3500 cm^{-1} e próximas de 1635 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento e flexão do grupo OH devido à presença de água adsorvida [SANTOS, 2016; SILVA et al., 2016].

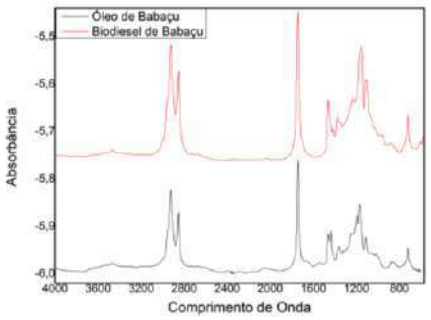
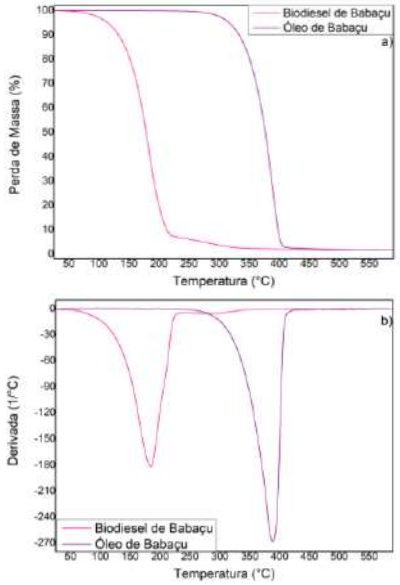


Figura 1. Infravermelho por transformada de Fourier do óleo de babaçu e do biodiesel de babaçu.

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas com o objetivo avaliar da reação de transesterificação através da diferença na temperatura de volatilização dos triglicerídeos e ésteres [SILVA et al., 2015]. Assim, através dela foi possível observar o

rendimento da reação de transesterificação, a fim de determinar o teor de ésteres totais.

As curva TGA/DTG, conforme a Figura 2.a) e b), do óleo de babaçu mostrou uma única de massa de 97,8% , uma temperatura inicial de 249 °C, referentes à volatilização/evaporação dos ácidos graxos (triglicerídeos) que contituem a matéria-prima. As temperaturas iniciais da decomposição térmica dos biodieseis (ésteres) são bem inferiores à temperatura inicial de decomposição térmica do óleo, Em torno de 40 °C. Para as curvas TGA/DTG do biodiesel de babaçu observaram-se claramente duas etapas de decomposição, a primeira referente à volatilização/decomposição dos ésteres metílicos (94,47%) com início em 41 °C, que constituem o biodiesel, e a segunda a volatilização/decomposição dos triglicerídeos não convertidos (3,51%).



Figuras 2. TGA/DTG do óleo de babaçu e biodiesel de babaçu: a) TGA e b) DTG.

Observa-se que com a reação de transesterificação houve uma redução na densidade do óleo de babaçu, conforme os dados da Tabela 1, esse fato é um indicativo que uma maior massa de óleo é convertida em biodiesel, reduzindo assim a sua densidade. O biodiesel está dentro dos limites de sua especificação que é de 850-900 kg/m³, conforme regulamento técnico ANP Nº 1/2008**.**

Tabela 1. Densidade e teor de água das amostras de óleo e biodiesel de babaçu.

Amostras	Massa Especifica a 20 °C, kg/m³	Teor de Água, mg/kg	Índice de Acidez
Óleo de Babaçu	920,6	1.070	0,06
Biodiesel de Babaçu	873,9	946	0,14

A água contida nos combustíveis pode promover graves danos na injecção de combustível equipamento e/ou contribuir para a corrosão no armazenamento tanques. O biodiesel por sua natureza higroscópica pode propiciar um aumento da quantidade de água presente. Já que durante o seu processo de produção de biodiesel, utiliza-se a água para remoção de impurezas como catalisador, sabão e vestígios de glicerol [FREGOLENTE, MACIEL & OLIVEIRA, 2015]. Pode-se constatar conforme os dados obtidos na Tabela 1, que o biodiesel produzido a partir do óleo de babaçu apresentou um menor teor de água quando comparado com o seu precursor.

O índice de acidez, conforme a Tabela 1, demonstrou que os valores obtidos experimentalmente para o óleo e biodiesel de babaçu, ficaram dentro das normas da ANP para biodiesel puro que é de até 0,5 mgKOH/g.

4 – Conclusões

O biodiesel obtido foi caracterizado por diversas técnicas analíticas (densidade, teor de água, índice de acidez, TGA/DTG e FTIR). A aplicação do óleo de babaçu na reação de transesterificação foi considerada eficaz, pois através das curvas TGA/DTG foi possível verificar a conversão de triglicerídeos para ésteres, como também apresentou redução na densidade que nos indica que ocorreu a conversão de triglicerídeos para ésteres. O biodiesel de babaçu apresentou um alto percentual de conversão de triglicerídeos para ésteres (95,56%). E na análise de FTIR foi possível observar as bandas características de ésteres e ácidos graxos, assim como nas demais análises foi possível determinar a sua viabilidade para a produção de biodiesel, obedecendo aos parâmetros de qualidade.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, RBQAV, PPGCEP.

6 - Bibliografia

FREGOLENTE, P. B. L.; MACIEL, M. R. W.; OLIVEIRA, L. S. Removal of water content from biodiesel and diesel fuel using hydrogel adsorbents. Brazilian Journal of Chemical Engineering, **2015**, v. 32, p. 895-901.

MENEZES, R. S. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico, v. 1. Artcor gráfica e editora LTDA, **2016**. 244p.

NOGUEIRA JR., C. A.; FEITOSA, F. X.; FERNANDES, F. A. N.; SANTIAGO, R. S.; SANT'ANA, H. B. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Babassu Biodiesel + Cotton Seed or Soybean Biodiesel at Different Temperatures. Chemical Engineering Journal, **2010**, v. 55, p. 5305-5310.

OLIVEIRA, N. A.; MAZZALI, M. R.; FUKUMASUC, H.; GONÇALVES, C. B.; OLIVEIRA, A. L. Composition and physical properties of babassu seed (Orbignya phalerata) oil obtained by supercritical CO2 extraction. The Journal of Supercritical Fluids, **2019**, v. 150, p. 21-29.

SANTOS, M. F. V. Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al_2O_3), **2016**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.

SILVA, J. C. T.; GONDIM, A. D.; GALVÃO, L. P. F. C.; EVANGELISTA, J. P. C.; ARAUJO, A. S.; JÚNIOR V. J. F. Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis ($KNO3/Al_2O_3$) by thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, **2015**, v. 119, p. 715–720.

VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A. Analytical Pyrolysis of the kernal and oil of babaçu palm (Orbignya phalerata). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2014**, v. 107, p. 73-81.

Síntese de biodiesel via esterificação catalisada por SO_4^{2-}/TiO_2 suportado em metacaulim do Amazonas

Marcella Cortes da Silva (UFAM, marcella.cortes2014@gmail.com)[1], Francisco Alexandre Fernandes Mariano (UFAM, alexandrefernandesmariano@gmail.com)[2],Wanison André Gil Pessoa Júnior (IFAM/CMDI, wanison.junior@ifam.edu.br)[3], Iasmin Maquiné Mendonça (IFAM/CMDI, mimimaquine@gmail.com)[4], Silma de Sá Barros (UFAM, engenharia.silma@hotmail.com)[5], Larissa Mendonça Barroso Gato (UFAM, barroso_larissa1@hotmail.com)[6], Erick da Silva Oliveira (UFAM, erickarq@ufam.com.br)[7], Flávio Augusto de Freitas (IFAM/CMDI, flavio@yahoo.com.br)[8], Lizandro Manzato (IFAM/CMDI, lizandro@ifam.edu.br)[9].

Palavras Chave: *Caulim do Amazonas, catalisador sólido ácido, esterificação, biodiesel.*

1 - Introdução

O biodiesel é um biocombustível decorrente de um processo químico, onde o principal elemento é a biomassa. Seu custo de produção é diretamente relacionado à seleção de matérias-primas, o que significa que a redução de custo leva a um exercício para encontrar matérias-primas mais baratas (Rochelle e Najafi, 2019).

As reações de esterificação oriundas da indústria de biodiesel em sua maioria utilizam ácido sulfúrico como catalisador. Contudo, ao utilizar este catalisador precisa-se de altas temperaturas, o que não é viável industrialmente, além do fato de causar corrosão em equipamentos e a necessidade de neutralização do ácido no produto final. A utilização de catalisadores sólidos ácidos é uma ótima alternativa devido a fácil separação do meio, ausência de problemas de corrosão, redução do número de etapas de purificação dos produtos, possibilidade de serem reutilizados e a viabilização da produção do biocombustível por processo contínuo (Mendonça *et al.*, 2019).

O caulim tornou-se alvo de inúmeros estudos por meio da sua importância na indústria de papel e devido ao seu alto potencial mineral que traz um alto rendimento financeiro (Santos, 2013). A região norte do Brasil, principalmente Pará, Amapá e Amazonas, possui grandes depósitos de caulim, correspondendo a aproximadamente 97% das reservas brasileiras desse mineral (Sabedot, Petter e Sampaio, 2013; Santos *et al.*, 2013).

Buscando minimizar os impactos ambientais causados por este rejeito, esse trabalho tem como objetivo a utilização deste para a síntese do biodiesel.

2 - Material e Métodos

O biodiesel foi sintetizado via esterificação do ácido oleico, onde em um reator de teflon (25 mL) revestido com aço inox foram adicionados metanol e ácido oleico numa razão molar ácido:álcool 1:20 e 5% (m/m) do catalisador STMK em relação a massa de óleo, permanecendo o meio reacional sob agitação (680 rpm) por 1 h a 105 °C. Após este tempo, o catalisador foi separado do meio reacional por centrifugação (5000 rpm por 5 min) e o excesso de metanol foi rotaevaporado a pressão reduzida (Tecnal –TE211). O percentual de ésteres metílicos (biodiesel) foi obtido com base na equação 1:

$$\%\,Conversão = \frac{AO_i - AO_f}{AO_i}\ x\ 100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

onde AO_i e AO_f são acidez inicial e final, respectivamente. Essa acidez foi calculada pela titulação do meio reacional em etanol com solução NaOH 0,1M (Lacerda *et al.*, 2013).

3 - Resultados e Discussão

Houve efeito significativo ($p<0,05$) entre os genótipos para todos os caracteres avaliados, o que revela presença de variabilidade genética na população. Portanto, todos os estes caracteres foram utilizados para estimar a diversidade entre os genótipos de pinhão-manso.

Os genótipos 120 e 153 constituíram o par mais similar ($D^2 = 0,89$). O cruzamento entre esses genótipos, por apresentarem mesmo padrão de desempenho agronômico, não é recomendado para utilização em programas de melhoramento genético que utilizem da técnica de hibridação, para que a variabilidade genética não seja restrita, de modo a inviabilizar os ganhos a serem obtidos por seleção.

O par mais divergente foi formado pelos genótipos 107 e 142 ($D^2 = 135,36$). Essa alta divergência, a princípio, permite recomendar o cruzamento entre esses genótipos, visando maximizar a heterose nas progênies e a aumentar a possibilidade de ocorrência de segregantes transgressivos nas gerações avançadas.

Pelo método de agrupamento UPGMA foram formados três grupos (Figura 1). O primeiro grupo foi formado apenas pelo genótipo 107. O segundo grupo for composto pelos genótipos 118, 169 e 170, enquanto os demais genótipos constituíram o terceiro grupo.

De forma similar, o método de Tocher reuniu os genótipos de pinhão-manso em quatro grupos. O primeiro grupo alocou a maioria dos genótipos avaliados, uma vez que essa é uma característica desse método que reúne a maioria dos indivíduos no grupo inicial, de forma que a distância intra-grupo seja menor que a distância inter-grupo (Tabela 1).

O agrupamento da maioria dos genótipos de pinhão-manso no mesmo grupo por ambos os métodos de agrupamento utilizados nesse trabalho indica que esses genótipos possuem ancestrais em comum. Essa baixa variabilidade genética entre os acessos brasileiros também foi verificada por Rosado et al. (2010) utilizando marcadores RAPD e indicou a necessidade de introdução de germoplasma exótico para aumentar a variabilidade nesta população.

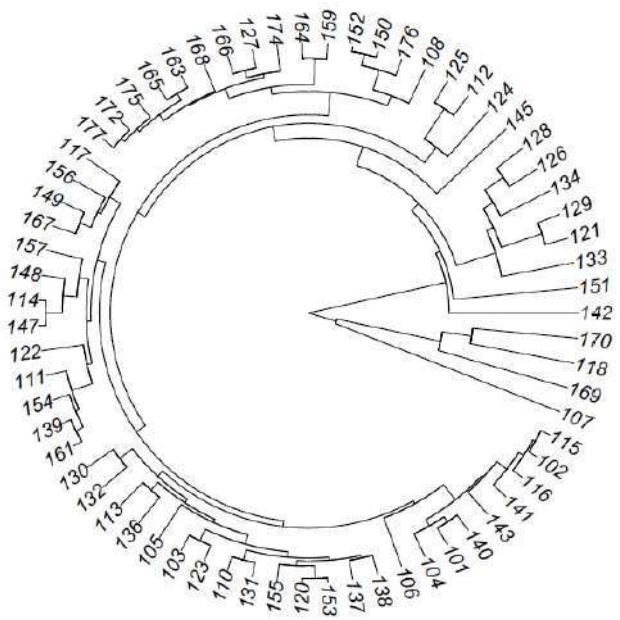


Figura 1. Diversidade entre 67 acessos de pinhão-manso utilizando a distância de Mahalanobis e o método de agrupamento UPGMA.

Tabela 1. Agrupamento de 67 acessos de pinhão-manso com base na distância de Mahalanobis e método de otimização de Tocher.

Grupo	Acessos
I	120, 153, 155, 137, 131, 110, 114, 103, 102, 161, 123, 154, 127, 141, 115, 116, 139, 168, 140 147, 132, 149, 174, 138, 101, 117, 106, 104, 166, 113, 172, 130, 176, 163, 152, 150, 159, 125, 156, 111, 167, 175, 108, 105, 148, 165, 157, 177, 124, 122, 164, 134, 136, 143, 112, 128, 145, 121, 126, 151, 142, 118 e 129
II	169 e 170
III	107
IV	133

Os genótipos 169 e 170 formaram o grupo II, o que mostra que esses podem ser incluídos em blocos de cruzamentos para a formação de população-base, no entanto não devem ser cruzados entre si. Os genótipos 107 e 133 formaram os grupos III e IV, respectivamente. Rosado et al. (2010) observaram diversidade genética a nível molecular entre esses genótipos, que foram agrupados em grupos distintos.

Esses resultados indicam que o genótipo 107 possui alta divergência em relação aos demais acessos e deve ser considerado para a formação de populações segregantes. Além disso, esse genótipo possui porte baixo, uma das características desejadas em genótipo de pinhão-manso, visto que isso facilita a colheita manual.

4 – Conclusões

Existe baixa variabilidade genética entre os genótipos de pinhão-manso com base em caracteres agronômicos.

Os genótipos 107, 169 e 170 possuem maior diversidade genética em relação aos demais, sendo os mais recomendados para compor blocos de cruzamento visando gerar populações segregantes.

5 – Agradecimentos

Embrapa, CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. *Acta Scientiarum Agronomy* **2013**, 35, 271-276.

CRUZ, C. D.; Ferreira, F. M.; Pessoni, L. A. Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética. Suprema: Visconde do Rio Branco (2011).

DIAS, L. A. S.; LEME, L. P.; LAVIOLA, B. G.; PALLINI FILHO, A.; PEREIRA, O. L.; CARVALHO, M.; MANFIO, C.E.; SANTOS, A. S.; SOUSA, L.C.A.; OLIVEIRA, T.S.; DIAS, D.C.F.S. *Cultivo de pinhão manso (Jatropha curcas)*. Viçosa: UFV, **2007**. 40p.

LAVIOLA, B. G.; SILVA, S. D. A.; JUHÁSZ, A. C. P.; ROCHA, R. B.; OLIVEIRA, R. J. B.; ALBRECHT, J. C.; ALVES, A. A.; ROSADO, T. B. Desempenho agronômico e ganho genético pela seleção de pinhão-manso em três regiões do Brasil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2014**, 49, 356-363.

ROSADO, T. B.; LAVIOLA, B. G.; FARIA, D. A.; PAPPAS, M. R.; BHERING, L. L.; QUIRINO, B.; GRATTAPAGLIA, D. Molecular Markers Reveal Limited Genetic Diversity in a Large Germplasm Collection of the Biofuel Crop Jatropha curcas L. in Brazil. *Crop Science* **2010**, 50, 2372-2382.

Síntese de biodiesel via esterificação catalisada por lodo de estação de tratamento de água de Manaus

Marcella Cortes da Silva (UFAM, marcella.cortes2014@gmail.com), Wanison André Gil Pessoa Júnior (IFAM/CMDI, wanison.junior@ifam.edu.br), Iasmin Maquiné Mendonça (IFAM/CMDI, mimimaquine@gmail.com), Silma de Sá Barros (UFAM, engenharia.silma@hotmail.com), Ingrity Suelen Costa Sá (UFAM, ingrity_suelen@hotmail.com), Francisco Alexandre Fernandes Mariano (UFAM, alexandrefernandesmariano@gmail.com), Flávio Augusto de Freitas (IFAM/CMDI, flavio@yahoo.com.br), Lizandro Manzato (IFAM/CMDI, lizandro@ifam.edu.br).

Palavras Chave: *Resíduo sólido industrial, catalisador ácido sólido, biocombustível.*

1 - Introdução

O biodiesel, um biocombustível decorrente de um processo químico cujo principal elemento é a biomassa, tem sido amplamente estudado nos últimos anos como substituto sustentável para os combustíveis tradicionais derivados de petróleo. Os pesquisadores buscam desenvolver novos produtos que visam diminuir custos, ser rentável e trazer qualidade ao produto final. (ROCHELLE & NAJAFI, 2019).

Industrialmente, as reações de esterificação utilizam ácido sulfúrico como catalisador, contudo, o uso deste, além de ser nocivo, demanda de altas temperaturas de reação. A utilização de catalisadores sólidos ácidos, como o lodo de estação de tratamento de água in natura – LETAN surge como alternativa viável por possui vantagens como a fácil separação do meio, a ausência de problemas de corrosão, a redução do número de etapas de purificação dos produtos, a possibilidade de serem reutilizados e a viabilização da produção do biocombustível por processo contínuo (MENDONÇA et al., 2019).

Outro ponto a favor de se reutilizar o LETAN é evitar que as 17 toneladas diárias desse resíduo sejam despejados diretamente nos corpos hídricos próximos às estações de tratamento de água (ETAs) de Manaus. Além disto, o LETAN já possui várias aplicações reportadas na literatura, dentre elas: coagulante no tratamento de água e na remoção de fósforo, pigmento, cimento portland, potes cerâmicos, e tijolos geopoliméricos, devido ao alto teor de sílica e alumina em sua composição (LING et al., 2018 ; SANTOS et al, 2016).

Mediante o exposto, este trabalho teve por objetivo avaliar a possibilidade de utilizar o LETAN, produzido no município de Manaus, mediante um tratamento ácido, como catalisador na esterificação do ácido oleico para síntese de biodiesel.

2 - Material e Métodos

O LETAN foi cedido pelo Programa águas para Manaus e produzido por uma de suas ETAs, as águas brutas utilizadas por essa estação foram captadas no Rio Negro.

Para o tratamento ácido do catalisador, adicionou-se 50 mL de ácido sulfúrico 3M em 10g de LETAN sob agitação constante e temperatura ambiente durante 6h. Em seguida, o produto da reação foi lavado, centrifugado, e seco *overnight* a 105 °C. Após a secagem, o material foi calcinado a 400°C por 2h. O catalisador obtido foi chamado de LETAN3M.

O LETAN e o LETAN3M foram caracterizados por termogravimetria e sua derivada (Analisador térmico TG, Shimadzu, TGA-50, atmosfera de nitrogênio 5.0, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, aproximadamente 10 mg de amostra até 900 °C) e por FTIR em um espectrofotômetro Cary 630 acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR) (Agilent) na faixa de 4000 a 650 cm-1, a temperatura ambiente.

O biodiesel foi sintetizado via esterificação do ácido oleico, onde em um reator de teflon (25 mL) revestido com aço inox foram adicionados metanol e ácido oleico numa razão molar 1:20 ácido: álcool e 5% do catalisador LETAN3M em relação a massa de óleo, permanecendo o meio reacional sob agitação (680 rpm) por (0,5; 1; 2; 3 e 4h) a 100 °C. O procedimento otimizado, melhor resultado de tempo, também foi utilizado na reação do LETAN.

Após o tempo predeterminado, o meio reacional foi separado do catalisador por centrifugação (5000 rpm por 5 min) e o excesso de metanol foi rotaevaporado a pressão reduzida. O percentual de ésteres metílicos (biodiesel) foi calculado, levando em consideração o mesmo procedimento realizado por Lacerda et al. (2013).

3 - Resultados e Discussão

A partir das análises de TG (Figura 1), foram observados três estágios de perda de massa no LETAN, 5,6% entre 20 e 193 °C, relacionado à perda de moléculas de água; 11,2% entre 200 e 650 °C, referente à decomposição de matéria orgânica de baixo peso molecular, desidroxilação da gibsita e a formação da metacaulinita E por fim 0,8% de 650 a 850 °C, associado à desidroxilação da muscovita (GENG; SUN, 2018). Já para o LETAN3M se notou dois processos: um relacionado à água adsorvida entre 40 e 150 °C, e outro, entre 210 e 900 °C atribuído a desidroxilação dos grupos $Si(OSi)_3OH$ formados durante o tratamento. (DO NASCIMENTO et al, 2011)

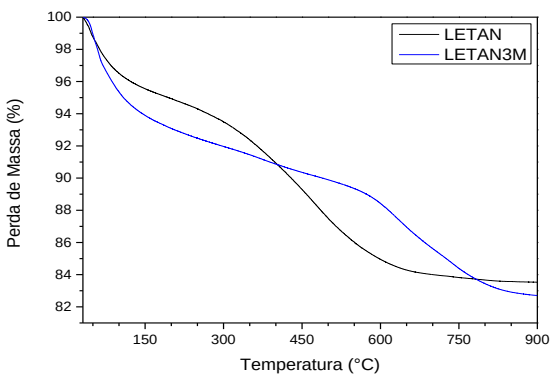


Figura 1 – TG do LETAN e LETAN3M.

A figura 2 mostra os espectros de FTIR do LETAN e do LETAN3M. As bandas em 990 e 1.166 cm^{-1} relativas à vibração de estiramento de Si-O aparecem nas duas amostras. Porém as bandas 910 cm^{-1} correspondente à vibração de flexão de Al-OH e 743 cm^{-1} à vibração da ligação Si-O-Al diminuem no LETAN3M quando comparadas ao LETAN, provavelmente relacionadas às quebras das ligações de alumínio provenientes da desidroxilação da caulinita e formação em metacaulinita. O espectro mostra ainda uma banda próxima a 774 cm^{-1} nas amostras, atribuída à vibração de estiramento do quartzo (CHENG et al., 2010).

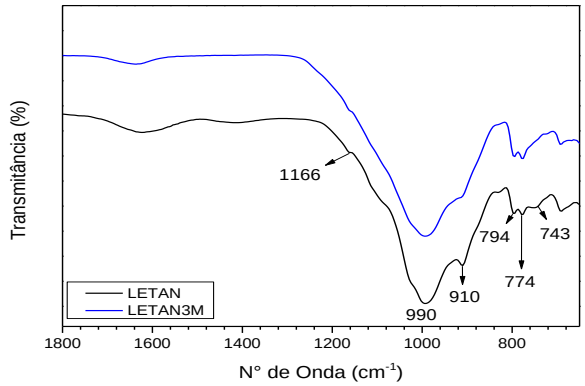


Figura 2 – Espectro de infravermelho dos materiais LETAN e LETAN3M.

A figura 3 mostra os percentuais de conversão do ácido oleico em função do tempo a partir da esterificação do LETAN3M. Observou-se um aumento proporcional de conversão à medida que o tempo de reação aumentava, 0,5h – 56,73 %, 1h – 81,62 %, 2h – 83,46 %, 3h – 97,50 % e 4h – 97,81 %. Devido à diferença entre as reações de 3h e 4h ter sido pequena, considerou-se a reação de 3h como processo otimizado.

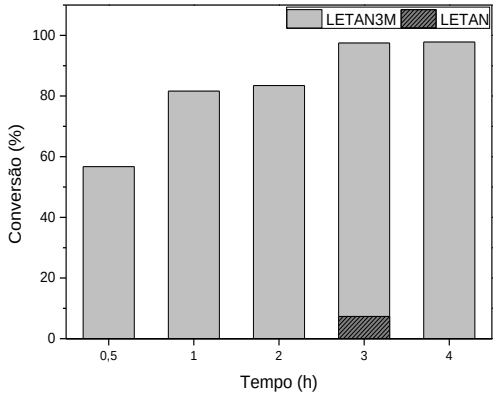


Figura 3 – Percentual de conversão do ácido oleico em biodiesel em função do tempo. Razão molar metanol:ácido oleico 20:1, T= 100°C, 5% de catalisador.

Foi possível inferir ainda que a ativação ácida pela solução de H_2SO_4 3M foi fator determinante para alta conversão do ácido oleico em biodiesel, já que no processo otimizado em 3h, o catalisador LETAN3M obteve uma conversão de 97,50% enquanto que para a reação realizada nas mesmas condições para o LETAN obteve apenas 7,35 %.

Oliveira et al. (2013) obtiveram 96,5% de conversão de ácido oleico em biodiesel ao aplicar 5% de metacaulinita sulfatada como catalisador. Contudo eles ativaram o material com solução H_2SO_4 4M, usaram aquecimento por micro-ondas e uma alta concentração de metanol (razão molar metanol:ácido 60:1).

4 – Conclusões

Este estudo mostrou a viabilidade da obtenção de um catalisador de baixo custo e eficiente para aplicação em catálise heterogênea, bem como a potencial reutilização do lodo de estação de tratamento de água quando submetido ao tratamento ácido na síntese de biodiesel. O que ajuda na questão da sustentabilidade aumentando o ciclo de vida de um resíduo abundante descartado inadequadamente, em um novo material de valor agregado.

5 – Agradecimentos

Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN-IFAM/CMDI. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM).

6 - Bibliografia

CHENG, H. et al. A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite — A mid-infrared and near-infrared study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2010,** 77, 856–861.

DE OLIVEIRA, Alex de Nazaré et al. Microwave-assisted preparation of a new esterification catalyst from wasted flint kaolin. *Fuel*, **2013,** 103, 626-631**.**

DO NASCIMENTO, Luís Adriano S. et al. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011,** 101, 3-4, 495-503.

GENG, J.; SUN, Q. Effects of high temperature treatment on physical-thermal properties of clay. Thermochimica *Acta*, **2018**, 666, 148–155.

LACERDA, O. da S., CAVALCANTI, RM, MATOS, TM de, ANGÉLICA, RS, da ROCHA FILHO, GN, & BARROS, I. de CL. Esterificação de ácido oleico utilizando 12-tungstofosfórico suportado em sílex caulim da Amazônia. *Fuel*, **2013**, 108, 604-611.

LING, Y. P. et al. Properties evaluation and fabrication of green clay reformulated from water sludge. *Ceramics International*, **2018**, 44, 1411–1419.

MENDONÇA, IM, PAES, OARL, MAIA, PJS, SOUZA, MP, ALMEIDA, RA, SILVA, CC, de FREITAS, FA. Novo catalisador heterogêneo para produção de biodiesel a partir de resíduos de cascas de tucumã (Astrocaryum aculeatum Meyer): estudo de otimização de parâmetros. *Renewable Energy*, **2019**, 130, 103-110.

ROCHELLE, D., & NAJAFI, H. Uma revisão do efeito do biodiesel sobre as emissões e desempenho das turbinas a gás. *Revisões de Energia Renovável e Sustentável*, **2019**, *105, 129–137.*

SANTOS, G. Z. B.; MELO FILHO, J. A.; MANZATO, L. Proposta de uma cerâmica obtida por meio de geopolimerização de lodo de ETA calcinado. *Cerâmica*, **2018,** 64, 276–283.

Produção de Biodiesel a partir do óleo de algodão via Catálise Heterogênea: Otimização dos Parâmetros Reacionais

Maria Fernanda Vicente dos Santos (UFRN, mfnanda_rn@hotmail.com), Aldo Miro Medeiros (UFRN, aldomiro_m@hotmail.com), Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB, natalyjp@gmail.com), Joadir Humberto da Silva Junior, (UFRN, joadir.hs@outlook.com), Djalma Ribeiro da Silva (UFRN, djalma@ccet.ufrn.br), Aruzza Mabel de Morais Araújo (UFRN, aruzzamabel@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Palavras Chave: *Otimização, Biodiesel, Pareto, Catálise Heterogênea, Superfície de Resposta.*

1 - Introdução

Um modelo de otimização é formulado e validado para prever a resposta e assim melhorar a eficiência na indústria de produção de biodiesel, economizando tempo e custos produção otimizando os parâmetros do processo [NARULA et al., 2017].

O método habitual de otimização fixa um determinado fator em um momento e mantém os demais fatores constantes. Uma das técnicas mais utilizadas nas últimas três décadas é a aplicação de metodologia da superfície de resposta, a qual analisa o efeito das variáveis independentes, sozinhas ou combinadas, nos processos [BETIKU et al.,2015].

O diagrama de Pareto está associado aos efeitos das variáveis individualmente (catalisador, razão molar e temperatura) e suas interações, no qual o efeito é favorável ou sinérgico no rendimento mássico se a barra alcançar uma posição à direita da linha vermelha [BETIKU et al.,2015].

A análise de Pareto atrai a atenção nas causas mais importantes em vez de se perder tempo e energia com causas menores. Uma combinação de gráfico de linhas e barras é preparada para identificar a principais 20% de problemas, já que seu princípio afirma que, para muitos eventos, aproximadamente 80% dos efeitos/problemas são provenientes de 20% das causas [JAYSWAL et al., 2011].

O objetivo desse trabalho é avaliar os parâmetros reacionais para a produção de biodiesel de algodão para otimizar seu processo de produção, tornando-se um processo com uma vertente mais econômica e maximização do rendimento do biodiesel.

2 - Material e Métodos

A reação de transesterificação foi realizada de acordo com Evangelista e colaboradores (2012) por rota etílica via catálise heterogênea utilizando um sistema de refluxo. As condições reacionais, como a razão molar de etanol:óleo, catalisador e tempo reacional foram variadas a fim de se obter um maior rendimento, conforme SANTOS, 2016. Planejamento experimental realizado conforme Tabela 1. Na reação inicial foi variado apenas o tempo reacional e fixado os demais parâmetros, para assim obter o melhor tempo de conversão, determinando o tempo de 5 horas como o melhor tempo de conversão [GONDIM et al., 2017].

Tabela 1: Matriz dos testes catalíticos com KOH/Al_2O_3.

Biodiesel	% Catalisador	Etanol: Óleo	Temperatura
Biodiesel 1	2	15:1	60 ºC
Biodiesel 2	2	15:1	70 ºC
Biodiesel 3	2	12:1	60 ºC
Biodiesel 4	2	12:1	70 ºC
Biodiesel 5	4	15:1	60 ºC
Biodiesel 6	4	15:1	70 ºC
Biodiesel 7	4	12:1	60 ºC
Biodiesel 8	4	12:1	70 ºC
Biodiesel 3.1	3	13,5:1	65 ºC
Biodiesel 3.2	3	13,5:1	65 ºC
Biodiesel 3.3	3	13,5:1	65 ºC

Após terminar a reação, a mistura foi resfriada e separada por filtração para a remoção do catalisador. Em seguida, o filtrado foi transferido para um funil de decantação, formando duas fases.

3 - Resultados e Discussão

Pelo diagrama de Pareto (representado na figura 1), onde o nível de confiança é de 95 % [BETIKU et al.,2015], a porcentagem de catalisador foi a variável que mais interferiu no rendimento reacional. Como a variável possui resposta com sinal positivo, é possível de se obter um rendimento maior quando a mesma está no nível (+), isto é, quando a quantidade de KOH/Al_2O_3 foi de 4 %. Como o efeito é positivo, com a elevação desse nível irá favorecer o rendimento reacional do biodiesel do óleo de algodão, de forma semelhante ocorrerá com a razão etanol/óleo. Demonstrando que as interações teor de catalisador e a razão etanol/óleo da reação são as que mais produzem efeito significativo nas respostas do teor de ésteres. A variação da temperatura, dentro da faixa analisada (60 a 70 °C), não apresentou influência significativa no rendimento em ésteres etílicos.

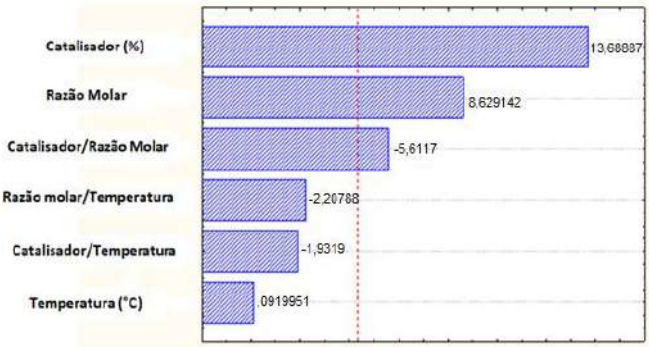


Figura 1. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de algodão.

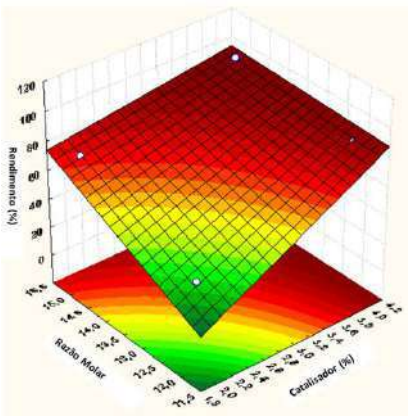


Figura 2. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de algodão em função da razão álcool/óleo e porcentagem de catalisador.

O aspecto não linear da figura 2 pode ser explicado decorrente ao efeito da interação entre as variáveis independentes. Contornos elípticos foram obtidos quando havia uma interação perfeita entre as variáveis independentes. [NARULA et al., 2017; KORKUT & BAYRAMOGLU, 2018]. De acordo com os resultados, percebe-se que os valores maiores são encontrados quando se atinge as seguintes faixas reacionais catalisador superior a 4% e razão álcool/óleo acima de 15:1, com um rendimento mássico superior a 80%.

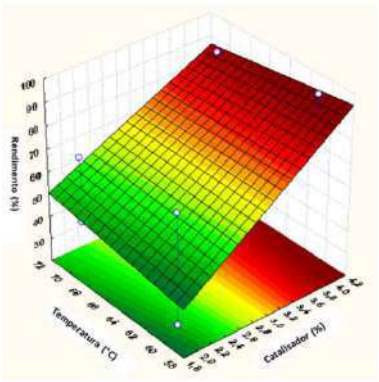


Figura 3. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de algodão em função da temperatura e porcentagem de catalisador.

Através do gráfico e da superfície de resposta, representado na figura 3, verifica-se que o rendimento superior acima de 90 % foi obtido quando foi utilizada a temperatura próxima a 60 °C e porcentagem de catalisador superior a 4%.

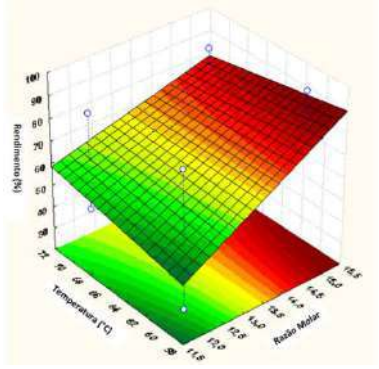


Figura 4. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de algodão em função da temperatura e razão álcool/óleo.

Através do gráfico e da superfície de resposta, conforme figura 4, verifica-se que o rendimento superior acima de 80 % foi obtido quando foi utilizada a temperatura próxima a 60 °C e razão molar superior a 15:1.

4 – Conclusões

No processo de produção do biodiesel etílico, notou-se que o rendimento em massa a um nível de confiança de 95% apresentou um valor estatisticamente significativo, com $R^2 = 0,951$.

De acordo com o gráfico de Pareto, constatou-se que as interações teor de catalisador e a razão álcool/óleo da reação foram as que mais produziram efeito significativo nas respostas dos teores de ésteres. Existe uma relação entre as duas variáveis independentes (quantidade de catalisador, relação molar óleo:álcool) e seus efeitos sobre o rendimento do biodiesel.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, IQ/UFRN, LCP, UFRN, RBQAV.

6 - Bibliografia

BETIKU, E.; OKUNSOLAWO, S. S.; AJALA, S. O.; ODEDELE, O. S. Performance evaluation of artificial neural network coupled with generic algorithm and response surface methodology in modeling and optimization of biodiesel production process parameters from shea tree (Vitellaria paradoxa) nut butter. Renewable Energy, **2015**, v. 76, p. 408-417.

EVANGELISTA, J. P. C; CHELLAPPA, T.; CORIOLANO, A. C. F.; FERNANDES JR, V. J.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. Fuel Processing Technology, **2012**, v. 104, p. 90-95.

GONDIM, A. D.; SANTOS, M. F. V.; OLIVEIRA,T. P.; PEIXOTO, C. G. D.; BATISTA, A. C. M.; FERNANDES JR, V. J. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al_2O_3). Holos, **2017**, v. 1, p. 241-254.

JAYSWAL, A.; LI, X.; ZANWAR, A.; LOUA, H. H.; HUANG, Y. A sustainability root cause analysis methodology and its application. Computers and Chemical Engineering, **2011**, v. 35, p. 2786-2798.

KORKUT, I.; BAYRAMOGLU, M. Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. Renewable Energy, **2018**, v. 116, p. 543-551.

NARULA, V.; KHAN, M. F.; NEGI, A.; KALRA, S.; THAKUR, A.; JAIN, S. Low temperature optimization of biodiesel production from algal oil using CaO and CaO/Al2O3 as catalyst by the application of response surface methodology. Energy, **2017**, v. 140, p. 879-884.

SANTOS, M. F. V. Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al_2O_3), **2016**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.

Simulation and optimization of biodiesel production process using acid oil and a reactive distillation column

Bruna Ricetti Margarida (Federal University of Paraná, bruna.margarida18@gmail.com), Luiz Fernando de Lima Luz Jr. (Federal University of Paraná, lfluzjr@gmail.com)

Keywords: *Acid Oil, Simulation, Reactive distillation column.*

1 - Introduction

Considering the constant demand for alternative and environmentally friendly fuels, biodiesel can be considered of great interest rather than petroleum-based ones. Even though the use of vegetable oil or animal fat for the production of biodiesel is quite common, the interest for another source has been increasing; the use of waste oil.

As waste oil has high free fatty acid (FFA) content, biodiesel production process must be improved in order to meet requirements and to avoid the formation of undesired products.

In this work, biodiesel production process simulation, along with its process optimization, energy savings analyzer, and economic analysis were developed using Aspen Plus® Software. Due to the use of acid oil (10% FFA), there is the necessity to remove this fatty acid before the traditional transesterification reaction, that pre-step is the esterification reaction. In order to have a high conversion of the FFA, there will be two equipment for the esterification reaction, a continuous stirred-tank reactor (CSTR) and a reactive distillation column. After this pre-step, the traditional transesterification reaction and biodiesel purification process may occur.

Comparing the reactor residence time for both the transesterification and esterification, it can be observed that it influences much more the second one; therefore, this reactor's residence time was one of the parameters evaluated in the process, where both the conversion and payout time were analyzed.

With the base simulation completed, possible energy saving streams in the process were tested in order to reduce utility costs. Finally, an economic evaluation of the project was analyzed considering the use of energy savings and different quantity of biodiesel produced. The base parameter for these analyses was the payout period, even though it is also possible to verify different process economic properties, as total product sales, or equipment, utilities, and raw material costs, for example.

The main objective of this work was to have an overall analysis of biodiesel production process using waste oil, also verifying possible improvement points in order to have a better investment return.

2 - Material and Methods

The project's simulation (Figure 1) was entirely built using the Software Aspen Plus V10 and Aspen Energy Analyzer V10. Acid oil with 10%wt of acid is directed to the esterification reactor operating at 70°C along with the catalyst (0.33%wt) and ethanol with a 6:1 alcohol to acid ratio and 9:1 alcohol to water ratio. 10% of acid (represented by lauric acid) was used in order to have an approximate value to the waste oil concentration, which is usually below 7% (Strezov; Evans, 2014). The parameters from the esterification reaction using sulfuric acid (Murad et al., 2017) were inserted in the program using the custom model for the kinetics. The kinetics equations (Equation 1 and 2) along with the corresponding parameters (Table 1) were used on the esterification reactor simulation. As the custom reaction cannot be used in the reactive distillation column, for this equipment, the catalyst and ethanol mass considering a non-reactive column were printed and calculated for each plate, then, in order to include the reactive column, a new kinetic constant value considering also the components mass ratio was obtained for each plate. By updating the values, the reaction column could be built.

$$k_{\#} = a_{\#}.\exp(-E_{\#}/T) \quad (1)$$

$$a_{\#} = A_{\#}.(m_{catalyst}/m_{ethanol}) \quad (2)$$

The symbol # represents the reaction number where 1 is the direct reaction and 2, the inverse, *k* is the kinetic factor, a the pre-exponential factor, *E* the activation energy divided by the ideal gas constant (K), and *m* the component's mass.

Table 1. Parameter values for the esterification reaction

A_1 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	A_2 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	E_1/R (K)	E_2/R (K)
9.1×10^7	3.9×10^4	6.56×10^3	3.87×10^3

After the reactive distillation column, the catalyst is neutralized with sodium hydroxide and the solid formed (sodium sulfate) is filtered. The stream then goes to a flash in order to remove water before the transesterification reactor, where the mass content of water should be below 0.06% (Silva; Oliveira, 2014). In this reactor, ethanol to oil ratio of 7:1 is used and it operates under 70°C. Parameters for the base-catalyzed transesterification reaction (Reyero et al, 2015) considered the three reversible reactions, from triglycerides to diglycerides, from diglycerides to monoglycerides, and from monoglycerides to glycerol. After a 30-minute reaction, the products are directed, once again, to a distillation column to recycle the ethanol not reacted on the top while the bottom product goes to a decanter to remove glycerin. Finally, the oil phase stream is headed to the final distillation column in order to remove ethanol and water remnants from the final product, the biodiesel.

Once the base case was finished, possible energy saving scenarios were tested in order to optimize energy consumption. At last, the economic analysis was done varying initial raw material stream inlet.

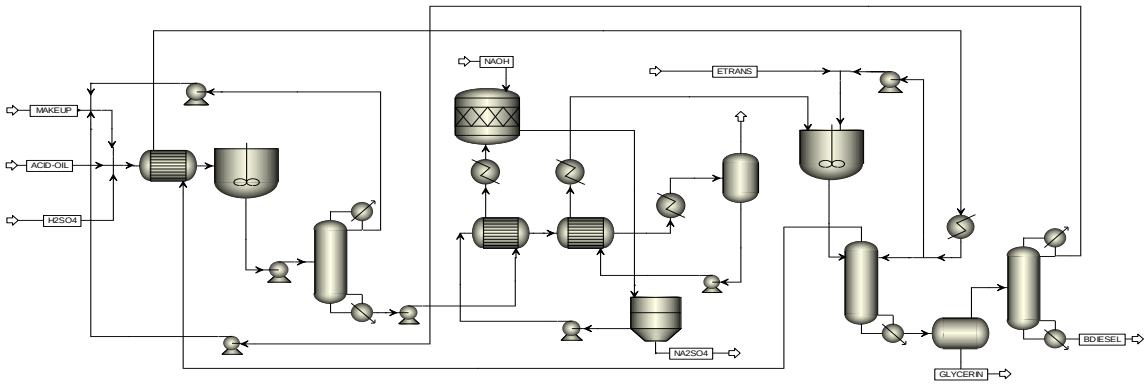


Figure 1. Biodiesel production process simulation

3 - Results e Discussion

Considering the little influence the reaction residence time had on the payout time in the esterification reactor, the criteria adopted for this equipment was the reaction conversion. The stipulated residence time was then settled to 1 hour. For the reactive distillation column, different parameters were tested in order to have high conversion and some ethanol returning to the esterification reaction, reducing costs. Considering an average stage residence time of 2.5 minutes and distillate to feed ratio of 2.6, the final conversion in this column is 17% of FFA. In the transesterification reactor, anhydrous ethanol enters as an inlet stream and, inside the reactor, the water content does not surpass 570 ppm. In the end, a 99% conversion is achieved. The next distillation column recovers 63% of the entering ethanol and, in the decanter, 98.6% of the entering glycerol is removed. Biodiesel leaves the bottom of the last column within the specifications from both ANP (Petroleum National Agency) and the European standard EN 14214 (Table 2). The top product is then recycled to the esterification reactor, reducing in 5.4 % the raw material costs, and decreasing the payout time in 16.5%.

With Aspen Energy Analyzer, potential energy savings were evaluated. The best scenario included three heat exchangers, saving 40% of the energy cost. The first one uses the heat from the stream after the flash equipment to increase the temperature of the stream entering the flash until it reaches 116°C. The second one uses the second distillation column's top stream to pre-heat the entering esterification reactor stream until it reaches 70°C. The last one uses the heat from the bottom product of the first distillation column to increase the temperature of the stream leaving the filter, which will go to the first energy saving heat exchanger, until an approach of 10°C.

Table 2. Simulation and standard specifications values for some biodiesel properties

Property content	ANP	EN 14214	Base case
Ethanol (max %wt/wt)	0.20	n.a	0.16
Water (max mg/kg)	200	500	4.70
Monoglyceride (max %wt/wt)	0.70	0.80	0.36
Diglyceride (max %wt/wt)	0.20	0.20	0.17
Triglyceride (max %wt/wt)	0.20	0.20	0.11
Ester (min %wt/wt)	96.5	96.5	97.6

For the economic evaluation, different scenarios were analyzed, considering and not considering energy savings, and varying biodiesel production (Table 3).

Table 3. Scenarios tested for the economic analysis

Scenario	Energy savings	Production (m^3/year)	Payout period (Year)
I	No	160,000	4.15
II	Yes	160,000	3.96
III	Yes	200,000	3.65
IV	Yes	250,000	3.46
V	Yes	330,000	3.22

4 – Conclusions

The production of biodiesel within both ANP and European standard specifications from waste oil is environmentally friendly and economically feasible, as demonstrated using a "reactor-reactive column hybrid process", with a payout time less than 4.2 years. By making energy analysis of this simulation, it was possible to verify potential energy optimizations, saving 40% of the energy costs. The use of economic analysis also enables the full visualization of the investment return. Considering the current and future biodiesel production perspective, the payout time of this project would be less than 4 years.

5 – Acknowledgements

UFPR, CNPq, Capes, Fundação Araucária, and VII Congresso da RBTB

6 - References

MURAD, P. C.; HAMERSKI, F.; CORAZZA, M. L.; LUZ, L. F. L.; VOLL, F. A. P. Acid-catalyzed esterification of free fatty acids with ethanol: an assessment of acid oil pretreatment, kinetic modeling and simulation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2017**, 123, 505–515.

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; ZABALA, S.; GANDÍA, L. M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Processing Technology* **2015**, 129, 147–155.

SILVA, C. DA; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2014**, 31, n. 2, 271–285.

STREZOV V, EVANS TJ. Biomass processing technologies. *CRC Press* **2014**, 1st ed.

Síntese enzimática heterogênea do biodiesel a partir do óleo de pinhão-manso

Renata Fernanda Sander (UNESP, rntsndr@gmail.com), Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior (UNESP - FTC, valdemiro.carvalho@unesp.br), Andréia Fátima Zanette (UNESP, andreia.zanette@unesp.com).

Palavras Chave: *Pinhão-manso, biodiesel, processo biotecnológico.*

1 - Introdução

Considerado um setor-chave em direção a uma economia de baixo carbono e para uma gestão energética eficiente, o setor de transporte corresponde por 60% da demanda de energia mundial, atendida principalmente por derivados de petróleo (~ 90%). Em termos de emissões de gases causadores do efeito estufa, o setor é responsável por 14% das emissões (IEA, 2018).

Tendo em vista tal cenário, pesquisas vêm sendo conduzidas para a promoção de fontes alternativas, sendo elas relacionadas com a potencialidade energética e a produção de combustíveis líquidos no setor de transporte, visando principalmente a substituição da gasolina e diesel veicular. Dentre as fontes renováveis consideradas adequadas e disponíveis para a substituição parcial ou total dos combustíveis convencionais nos motores de combustão interna destaca-se o biodiesel, quimicamente definido como sendo uma mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de biomassa renovável, tais como óleo vegetal e gordura animal (SILVA et al., 2018; GEBREMARIAM & MARCHETTI; 2018).

No atual estado da arte, a rota tecnológica predominante para a produção do biodiesel em escala industrial é o processo de transesterificação. Nele, utilizam-se, além da matéria-prima lipídica, catalisadores químicos e álcoois de cadeia curta. Apesar dos altos rendimentos obtido através do método, da baixa velocidade de reação e custo dos substratos o mesmo apresenta alguns inconvenientes (SILVA; 2018).

Com um custo energético e ecossistêmico menor, a catálise enzimática em meio heterogêneo surge como uma alternativa interessante aos inconvenientes apresentados pela reação de transesterificação convencional, tendo também a possiblidade de reutilização do catalisador. Nessa conjuntura, o trabalho tem por objetivo a síntese de biodiesel por etanólise de óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) mediada pela Lipozyme RM IM em reator batelada.

2 - Material e Métodos

Caracterizou-se o óleo de pinhão-manso bruto (fornecido pela EMBRAPA, extraído por meio de prensagem a frio, sem nenhum tratamento prévio) baseando-se em Azevedo (2013) e na Metodologia Padrão Alemã para a Análise de Gorduras e outros Lipídios.

A atividade de transesterificação da Lipozyme RM IM foi determinada pela transesterificação lipásica em 2h em um reator batelada. As condições reacionais para o ensaio foram: razão molar óleo:etanol igual a 1:9 e concentração enzimática igual a 3% em relação à massa total de óleo utilizado como substrato. A atividade de transesterificação foi obtida através da titulação do teor de acidez resultante da reação, considerando o teor de acidez inicial do óleo de pinhão manso bruto.

As reações de síntese foram realizadas de maneira randômica, contabilizando 11 experimentos sendo 3 deles replicatas do ponto central, a fim de estimar o erro experimental, de acordo com a Tabela 1. Para determinação do teor de ésteres etílicos empregou-se cromatógrafo de fase gasosa SHIMATZU – Modelo GC – 14B. A coluna utilizada foi a rtx-WAX, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm. A programação da temperatura foi: temperatura inicial de 130 °C (2 min); aquecimento de 130°C até 240 °C (9 min) numa razão de 15°C/min. O equipamento estava equipado com detector de ionização de chama (FID) operando a 300°C. O procedimento de análise seguiu a norma EN14103, do Comitê Europeu para Padronizações, com algumas modificações pertinentes. Testes adicionais com o intuito de maximizar a conversão foram realizados.

3 - Resultados e Discussão

As análises físico-químicas realizadas foram o teor de acidez, índice de refração, umidade, densidade e viscosidade. Foi constatado que o índice de acidez do óleo de pinhão manso foi equivalente a 6,56 mg de KOH/g, umidade de 0,5% e índice de refração igual a 1,4695. Quanto a densidade e a viscosidade verificaram-se que os valores para o óleo de pinhão manso bruto foram equivalentes a 912,2 kg/m^3 e 55,7 mm²/s, respectivamente. Em princípio, todas as fontes de triacilglicerídeos podem ser empregadas como substrato para as lipases.

Os resultados da Tabela 1 mostram que os valores de rendimentos obtidos variaram de 1,20 a 90,55%, sendo o rendimento mais alto obtido ao se utilizar baixos valores de razão molar (1:6), temperatura (45°C) e concentração de catalisador de 10% (m/m) (ensaio 5). Por outro lado, a conversão sofreu uma queda acentuada quando elevados valores de razão molar (1:12) e temperatura (55°C) foram utilizados para compor o meio reacional (ensaio 8). A partir dos dados e com auxílio do software *Statistica versão 8.0* (StatSoft Inc., USA) foi analisado o efeito de cada parâmetro na produção de ésteres etílicos. Em função da proposta de otimização da reação em escala de bancada o limite de confiança adotado foi 95%, estreitando os limites e garantindo maior confiabilidade aos resultados propostos.

Os dados experimentais do teor de ésteres foram ajustados pelo modelo de regressão. A equação do modelo estatístico que descreve o rendimento da produção do teor de ésteres é dada pela seguinte equação:

$$\text{Teor de ésteres etílicos} = 36{,}52 - 16{,}02 \times T - 22{,}50 \times R + 8{,}56 \times T \times R - 9{,}47 \times T \times C$$

Onde: T = temperatura, R = razão molar óleo: etanol, C = quantidade de catalisador.

Através da superfície de resposta, nas Figuras 1, 2 e 3, pode-se observar o quão bem o modelo linear descreve a reação para a enzima RM IM. Observa-se nas mesmas, a boa correlação do modelo matemático com os pontos experimentais.

Tabela 1. Matriz experimental e resultados obtidos de acordo com o planejamento fatorial 2^3 utilizado para avaliar a influência das variáveis independentes no rendimento da etanólise do óleo de pinhão-manso.

Ensaio	T (°C)	R (óleo:etanol)	C [(m/m) %]	Ésteres (%)
1	-1 (45)	-1 (1:6)	-1 (1)	79,20
2	+1 (55)	-1 (1:6)	-1 (1)	48,70
3	-1 (45)	+1 (1:12)	-1 (1)	10,14
4	+1 (55)	+1 (1:12)	-1 (1)	14,43
5	-1 (45)	-1 (1:6)	+1 (10)	90,55
6	+1 (55)	-1 (1:6)	+1 (10)	21,49
7	-1 (45)	+1 (1:12)	+1 (10)	34,11
8	+1 (55)	+1 (1:12)	+1 (10)	1,20
9	0 (50)	0 (1:9)	0 (5)	41,69
10	0 (50)	0 (1:9)	0 (5)	42,69
11	0 (50)	0 (1:9)	0 (5)	37,54

Figura 1. Superfície de resposta para a reação de transesterificação da Lipozyme RM IM em função da temperatura de reação e razão molar óleo: etanol

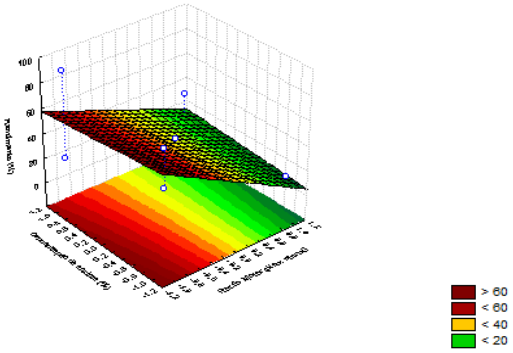
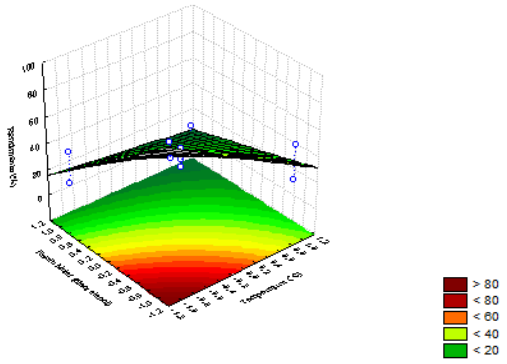
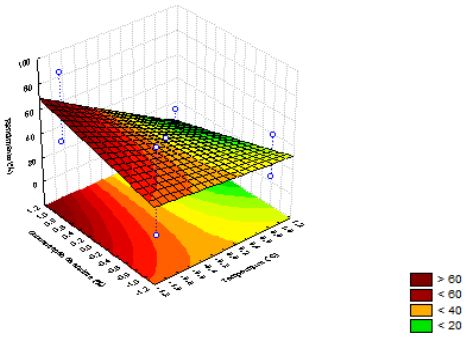


Figura 2. Superfície de resposta para a reação de transesterificação da Lipozyme RM IM em função da temperatura de reação e concentração enzimática



Pela análise dos resultados do planejamento fatorial 2^3 verificou-se que a razão molar óleo:etanol e temperatura são as variáveis que apresentam um maior efeito na reação. Portanto, com a finalidade de obter níveis mais elevados de conversão, optou-se por realizar novos experimentos, no primeiro momento, fixando a concentração do catalisador e posteriormente modificando a temperatura, razão molar e a concentração. Nos resultados obtidos que avaliaram os efeitos da razão molar óleo:etanol, observou-se que a redução na razão molar de 1:6 para 1:5, resultou no aumento do rendimento da reação, aproximadamente 99,64 % em ésteres etílicos.

Figura 3. Superfície de resposta para a reação de transesterificação da Lipozyme RM IM e em função da razão molar óleo: etanol e concentração enzimática.



4 – Conclusões

O biocatalisador atuou de forma eficiente convertendo os ácidos graxos presentes na matéria-prima lipídica nos ésteres etílicos correspondentes, apresentando-se como uma excelente alternativa aos catalisadores convencionais na produção de biodiesel

O estudo mostrou que níveis mais baixos de razão molar óleo:etanol e temperatura têm efeito favorável na reação. Portanto, com base nos resultados experimentais obtidos, chegou-se a um ótimo no rendimento em ésteres (99,64%) nas seguintes condições experimentais: temperatura de 45°C, razão molar óleo: etanol de 1:5, 10% (m/m) de concentração de enzima e tempo de reação de 4 horas.

5 – Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq

6 - Bibliografia

AZEVEDO, C. G. Desenvolvimento de um sistema compacto de combustão sem clama de um injetor do tipo blurry para queima de biocombustíveis líquidos. Tese de Doutorado. São José dos Campos: INPE, 2013.

Balanço Energético Nacional 2018: Ano base 2017. Empresa de Pesquisa Energética.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production. *Energy Conversion and Management* **2018,** 168, 74-84.

SILVA, A. P. et al. Biodiesel: um panorama sobre o cenário mundial e nacional, com foco em tecnologias e desafios. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico, **2018**.

SILVA, M. S. R. Estudo da produção de biodiesel via catálise enzimática Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, **2018**.

Word Energy Outlook 2018. International Energy Agency. **2018**.

Etanólise de óleo microalgal por catálise heterogênea: comparação entre catalisadores químico e bioquímico

Ana Paula Teixeira da Silva (Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP, eng.ana.teixeira@usp.br), Heizir Ferreira de Castro (Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP, heizir@usp.br), Patrícia Caroline Molgero Da Rós (Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP, patriciadaros@usp.br)

Palavras Chave: *Microalgas, ésteres etílicos, Dunaliella salina, catálise heterogênea*.

1 - Introdução

Microalgas são microrganismos oleíferos e têm sido amplamente estudados como fonte de matéria-prima lipídica para a produção de biodiesel. Comparativamente a outras culturas agrícolas, o cultivo de microalgas é bastante promissor porque, além de apresentar maior produtividade em óleo, exige menores extensões de terra para a sua produção. Além disto, as microalgas apresentam um ciclo de vida de poucos dias, permitindo colheitas contínuas e diminuindo a logística de armazenagem, necessária para o caso de culturas anuais. Ademais, sua habilidade em consumir CO_2 como insumo para a fotossíntese (crescimento autotrófico) pode contribuir para uma eventual redução do aquecimento global. As microalgas também podem ser cultivadas em sistemas empregando rejeitos agroindustriais como fonte de carbono, constituindo-se em uma solução tanto energética quanto ambiental que não oferece qualquer competição com a produção de alimentos (Ramos et al., 2017).

A catálise heterogênea vem sendo cada vez mais explorada para a síntese de biodiesel, pois facilita a separação dos produtos e recuperação do catalisador ao final do processo, permitindo sua reutilização e tornando o processo economicamente viável. Vale ressaltar que o óleo extraído de microalgas apresenta elevado índice de acidez, e consequentemente, teor elevado de ácidos graxos livres, indicando nesse caso a catálise homogênea ácida ou catálise heterogênea (ácida ou enzimática) como rotas mais apropriadas para a obtenção dos produtos de interesse. Diversos trabalhos reportados na literatura mostram a aplicação de óleos microbianos para obtenção de biodiesel empregando catalisadores heterogêneos (ácidos ou lipases imobilizadas) (Carvalho et al., 2018; Da Rós et al., 2017; Loures et al., 2018; Ramos et al., 2017).

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a síntese de ésteres etílicos a partir da biomassa microalgal de *Dunaliella salina* por duas vias catalíticas: 1) transesterificação do óleo microalgal via catálise enzimática e 2) transesterificação direta da biomassa via catálise química heterogênea.

2 - Material e Métodos

A linhagem utilizada neste trabalho foi a microalga marinha *Dunaliella salina* (BMAK 116), pertencente ao Banco de Algas Marinhas do Instituto Oceanográfico da USP, gentilmente doada pelo Departamento de Oceanografia Biológica do Instituto Oceanográfico da USP.

Os experimentos foram efetuados empregando catalisadores heterogêneos químico (ácido fosfomolíbdico $H_3PMo_{12}O_{40}$ impregnado em óxido de nióbio) e bioquímico (preparação comercial de lipase microbiana de *Burkholderia cepacia* - LBC) manufaturada pela Amano Pharmaceuticals (Nagoya-Japão), adquirida comercialmente da Sigma Co. (St. Louis, MO, EUA) e posteriormente imobilizada em óxido de nióbio, de acordo com metodologia descrita por Da Rós et al. (2010) e Miranda et al. (2006). Para a catálise heterogênea química, foi utilizado $H_3PMo_{12}O_{40}$ impregnado em óxido de nióbio preparado pelo método *Incipient Wetness Impregnation* de acordo com metodologia descrita por Da Conceição et al. (2017).

O cultivo da microalga foi realizado no Laboratório de Engenharia de Microalgas do Departamento de Engenharia Química da EEL-USP, empregando-se fotobiorreatores do tipo coluna de bolhas, de formato cilíndrico com diâmetro de 15 cm, altura de 1 m e capacidade útil de 10 L. Os fotobiorreatores foram mantidos a 25°C, empregando 10% de inóculo. Ao final do cultivo a biomassa foi recuperada por floculação com $FeCl_3$ (1,0 mol L^{-1}) e submetida a uma filtração. Posteriormente, os lipídeos foram extraídos da biomassa empregando-se a metodologia descrita por Da Rós et al. (2017).

As reações de transesterificação via catálise enzimática empregando óleo de microalga foram realizadas empregando LBC imobilizada em Nb_2O_5 (atividade hidrolítica 1400 U/g), conduzidas em reatores de vidro com capacidade de 50 mL, contendo 10 gramas de meio reacional na razão molar 1:8 óleo microalgal/etanol a 45 °C e 150 rpm, durante um período máximo de 120 h. Iso-octano foi usado como solvente da reação, numa proporção de 40% em relação ao meio reacional.

As reações de transesterificação empregando a biomassa direta de microalga foram realizadas sem a prévia extração de lipídeos, empregando $H_3PMo_{12}O_{40}$ impregnado em Nb_2O_5 (acidez 35 mmol H^+/g). As reações foram conduzidas em reator pressurizado (Parr Série 5500), contendo como meio reacional biomassa microalgal (20% de lipídeos) e etanol (99%). O sistema foi incubado com 10% de catalisador em relação à massa de material lipídico presente na biomassa, a 250 °C e agitação de 300 rpm, durante um período de 6 h. Hexano foi usado como solvente das reações, numa proporção de 40 % em relação ao meio reacional, e a razão molar usada de óleo/etanol foi 1:180. Os ésteres etílicos obtidos ao final das reações foram purificados empregando o adsorvente Amberlite BD10DRY. A amostra purificada foi caracterizada quanto aos parâmetros de viscosidade e teores de mono e diacilgliceróis (Ceron et al., 2018).

3 - Resultados e Discussão

O perfil cinético da reação de transesterificação do óleo microalgal com etanol (Figura 1) via catálise

enzimática revelou uma conversão de 62% nas primeiras 48 h de reação, sendo que em 96 h observa-se que a reação atingiu seu equilíbrio estequiométrico, com conversão máxima de 75,5%.

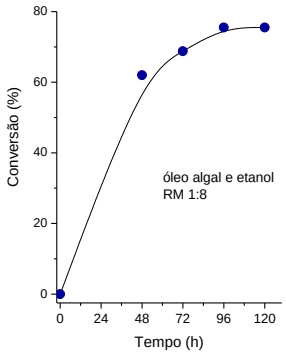


Figura 1. Formação de ésteres empregando óleo microalgal e etanol como aceptor do grupo acila na razão molar 1:8 óleo/álcool catalisada pela LBC imobilizada em Nb_2O_5.

A Figura 2 apresenta os resultados qualitativos do produto resultante da reação de transesterificação direta da biomassa com etanol, confirmando o aparecimento de um quarteto no espectro característico para ésteres etílicos.

Ésteres etílicos

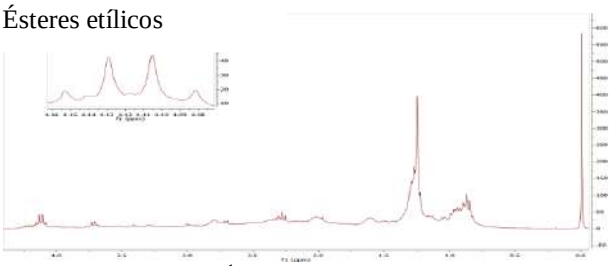


Figura 2. RMN ^{1}H da reação de transesterificação empregando a biomassa direta da microalga *D. salina* com etanol na razão molar 1:180 óleo/álcool para 6 h de reação.

As conversões obtidas pela atuação de cada catalisador em função do tempo reacional, bem como os teores de glicerídeos (monoacilgliceróis - MAGs e diacilgliceróis - DAGs) quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência e a viscosidade dos produtos purificados são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos na síntese de ésteres etílicos a partir do material lipídico da microalga *D. salina*.

Rota	Tempo (h)	Conversão (%)	MAG m/m%	DAG m/m%	*V (mm²s⁻¹)
Química	6	92,94	1,55	5,51	6,20
Bioquímica	96	75,50	16,90	4,60	11,30

*Viscosidade.

Conforme pode ser observado, o tipo de catalisador afetou acentuadamente a velocidade de reação. O catalisador bioquímico promoveu uma conversão em ésteres etílicos de 75,5 % em 96 h. Por outro lado, o catalisador químico forneceu uma conversão superior, da ordem de 92 %, a partir da biomassa microalgal em apenas 6 h de reação. Desta forma, a via química foi superior em termos de produtividade em relação à via bioquímica, além de dispensar o processo de extração do óleo a partir da biomassa, reduzindo o tempo global do processo.

Verifica-se na Tabela 1 que os valores de viscosidade dos produtos purificados após as reações de transesterificação foram 6,2 e 11,3 mm² s^{-1}, para as rotas química e bioquímica, respectivamente. As viscosidades corroboram a conversão alcançada por cada reação, em decorrência da redução da viscosidade do óleo da microalga (60,1 mm² s^{-1}), antes de ser submetido à reação de transesterificação.

Os resultados obtidos neste trabalho comprovaram a eficiência desses dois sistemas de catalisadores heterogêneos testados, ressaltando que eles podem substituir com sucesso os catalisadores homogêneos convencionais geralmente empregados na síntese de ésteres etílicos (biodiesel). No entanto, outros parâmetros de temperatura e razão molar devem ser avaliados em trabalhos futuros visando obter conversões mais elevadas e um combustível que atenda os parâmetros da ANP.

4 – Conclusões

A reação de transesterificação do óleo microalgal com etanol, conduzida pela rota bioquímica revelou uma conversão em ésteres etílicos inferior a rota química. Sendo assim, os resultados sugerem que a produção de ésteres etílicos por transformação direta da biomassa microalgal sem a etapa intermediária de extração de lipídeos é tecnicamente viável, visto que reduz significativamente o tempo do processo, além de evitar a etapa de extração dos lipídeos.

5 – Agradecimentos

CNPq e FAPESP (2016/18909-3 e 2016/10636-8)

6 - Bibliografia

CARVALHO, A. K. F. et al. Direct transesterification of *Mucor circinelloides* biomass for biodiesel production: Effect of carbon sources on the accumulation of fungal lipids and biofuel properties. *Fuel* **2018**, 234, 789-796.

CERON, A. A. S. et al. Synthesis of biolubricant by transesterification of palm kernel oil with simulated fusel oil: Batch and continuous processes. *Biomass and Bioenergy* **2018**, 119, 166-172.

DA CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia. *Renewable Energy* **2017**, 113, 119-128.

DA RÓS, P. C. M. et al. Evaluation of the catalytic properties of *Burkholderia cepacia* lipase immobilized on non-commercial matrices to be used in biodiesel synthesis from different feedstocks. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 5508–5516.

DA RÓS, P. C. M. et al. Microbial oil derived from filamentous cyanobacterium *Trichormus* sp. as feedstock to yield fatty acid ethyl esters by enzymatic synthesis. Journal of Advances in Biology and Biotechnology **2017**, 12, 1-14.

LOURES, C. C. A. et al. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel* **2018,** 211, 261-268.

MIRANDA, M.; et al. Optimised immobilisation of microbial lipase on hydrous niobium oxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81, 566–572.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 317-369.

Transesterificação do óleo microbiano de fungo filamentoso utilizando catalisador heterogêneo obtido a partir de resíduo de casca de ovo

Heitor Buzetti Simões Bento (Departamento de Eng. Química, EEL-USP, heitorbsb@usp.br); Ana Karine Furtado de Carvalho (Departamento de Eng. Química, EEL-USP, anacarvalho@usp.br); Pietro Giabbani Cunha (Departamento de Eng. Química, EEL-USP, pietrogiabbani@usp.br); Cristiano Eduardo Rodrigues Reis (Departamento de Eng. Química, EEL-USP, cristianoreis@usp.br), Heizir Ferreira de Castro (Departamento de Eng. Química, EEL-USP, heizir@usp.br)

Palavras Chave: *Catálise heterogênea, biodiesel, óleo microbiano.*

1 - Introdução

A produção de biodiesel industrial baseia-se principalmente na transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com metanol, utilizando-se catalisadores homogêneos para promover a clivagem das moléculas de triacilgliceróis e gerar uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

Atualmente, um dos grandes desafios é a pesquisa de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, que permita a obtenção de conversões próximas àquelas obtidas em meio homogêneo. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos minimiza os problemas relativos às etapas finais de purificação, facilitando sua recuperação e reutilização. Com isso, a utilização de catalisadores de baixo custo proveniente de resíduos, como cascas de ovos, se torna atrativa do ponto de vista industrial.

Neste trabalho foi investigada a viabilidade de sintetizar biodiesel a partir da transesterificação de óleo microbiano de fungo filamentoso empregando catalisador heterogêneo obtido a partir de casca de ovo residual.

2 - Material e Métodos

Neste trabalho foi utilizada a linhagem do fungo filamentoso *Mucor circinelloides* f. *griseo-cyanus* URM 4182 adquirida da coleção de culturas da Micoteca URM (CCB/Universidade Federal de Pernambuco). O meio de cultivo foi composto de glicose (40 g L^{-1}) suplementado com fatores de crescimento (sulfato de amônia, 1,5 g L^{-1}; ácido glutâmico, 1,5 g L^{-1}; ácido nicotínico, 1 mg L^{-1}; tiamina, 1 mg L^{-1} e extrato de levedura, 0,5 g L^{-1}). Frascos do tipo Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de meio de cultivo foram inoculados com uma suspensão $1x10^5$ esporos mL^{-1} e incubados em shaker orbital (250 rpm) a 26 °C por um 120 h. O pH foi ajustado diariamente para 4,5. Após o período de crescimento do fungo, o meio de cultura foi separado das células por centrifugação a 1570 g por 15 min.

Os lipídios acumulados na biomassa fúngica foram extraídos sob irradiação de micro-ondas utilizando etanol como solvente segundo metodologia descrita por Carvalho et al. (2015). O óleo extraído foi caracterizado em função do perfil em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa segundo a norma da *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 2004).

As reações de transesterificação utilizando etanol como agente acilante foram realizadas em reator de aço inoxidável pressurizado (Parr series 5500) com agitação mecânica (300 rpm) sob 200 ºC por 6 horas. Foi utilizada uma razão molar de 1:120 (óleo:etanol) com 20% g g^{-1} de catalisador em relação ao material lipídico. O catalisador foi preparado a partir da calcinação durante 5 horas em forno tipo Mufla (700 ºC) de cascas de ovos previamente lavadas e secas e aplicados após ativação em estufa à 110 ºC por 2 horas. Os produtos obtidos das reações de transesterificação foram purificados utilizando argila Chamotte segundo metodologia estabelecida por Santos et al. (2017) e analisados em relação ao teor de ésteres de etila por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN1H) utilizando espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz de acordo com metodologia validada por Paiva et al. (2013). Os mono- e diacilgliceróis residuais presentes no produto purificado foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) segundo Carvalho et al. (2015).

3 - Resultados e Discussão

O cultivo de *Mucor circinelloides* URM 4182 forneceu um robusto crescimento de biomassa oleaginosa, atingindo valores de 6,6 ± 0,3 g L^{-1} em 120 horas de cultivo. A concentração de lipídios obtida foi de 41% g g^{-1} biomassa seca, equivalendo a 2,71 g L^{-1} de lipídio (produtividade de 0,54 g L^{-1} dia^{-1}). A concentração de glicose no meio foi analisada ao decorrer do cultivo e indicou que o microrganismo utilizado consumiu praticamente toda a fonte de carbono após 120 h (0,8 g L^{-1} de glicose residual no meio). Estes resultados confirmam que o microrganismo estudado é um bom produtor de lipídios, conforme resultados semelhantes previamente relatados (Carvalho et al., 2015).

O perfil em ácidos graxos do lipídio extraído da biomassa de *Mucor circinelloides* URM 4182 indicou a presença majoritariamente de ácidos oleico e palmítico (C18:1 = 29,1% e C16:0 = 25,9%, respectivamente), além de apresentar frações menores de ácidos graxos linoleico (C18:2 = 15,7%) e gamma-linolênico (C18:3 = 18,1%). A análise também indicou teores menores que 5% de ácidos graxos C8:0, C10:0, C12:0, C14:0 e C18:0. Esta composição é similar à encontrada em óleos vegetais aplicados na síntese de biodiesel devido às propriedades fornecidas, como elevada estabilidade oxidativa e boa viscosidade (Carvalho et al., 2015; Conceição et al., 2019).

Para comparação da transesterificação do óleo extraído de *M. circinelloides* URM 4182 foi utilizado óleo de polpa de macaúba por apresentar características semelhantes e ser uma matéria-prima de grande interesse na produção de biodiesel (Conceição et al., 2019). As reações foram realizadas utilizando os mesmos parâmetros e condições reacionais.

A presença dos ésteres etílicos foi confirmada nas análises de RMN ^1H conforme indicado na Figura 1 pela presença de um quarteto em 4,10 ppm e a conversão foi estimada de acordo com metodologia descrita por Paiva et al. (2013) e os valores apresentados na Tabela1.

a)

b)

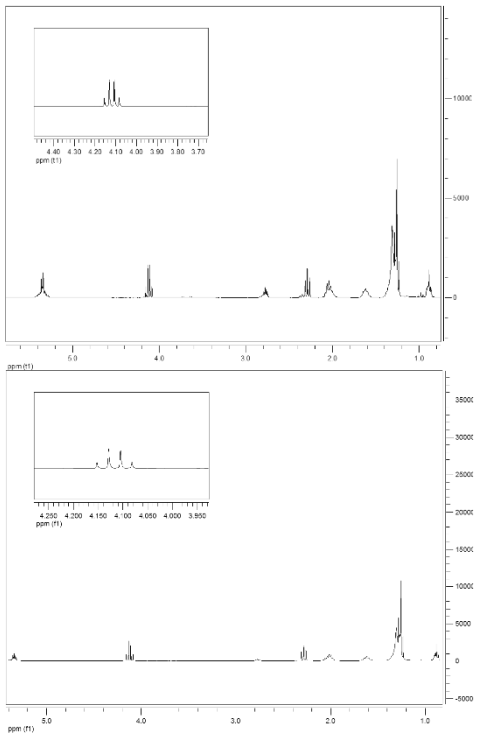


Figura 1. Espectros de RMN ^{1}H dos produtos da transesterificação do óleo de *M. circinelloides* (a) e óleo de macaúba (b).

Os resultados das reações de transesterificação mostram que o catalisador testado foi eficiente e promoveu o alcance de elevados teores de ésteres (98,4% e 97,9%, aplicando óleo de polpa de macaúba e de *M. circinelloides*, respectivamente). Estas concentrações de ésteres atendem aos parâmetros estabelecidos por normas de regulamentação nacionais e internacionais (teor de ésteres ≥ 96,5%, ANP 30/2016, ASTM D6751, EN 14214), indicando seu potencial de aplicação como biodiesel. Além disso, o desempenho do catalisador testado foi similar ao obtido por catalisadores heterogêneos, como heteropoliácido suportado em alumina (Conceição et al., 2019), conferindo vantagens adicionais em relação ao custo global do processo.

As análises por CLAE mostradas na Tabela 1 confirmam os resultados de elevada conversão, indicando teores residuais de monoacilgliceróis (1,1-1,5%) e diacilgliceróis (0,5-0,6%).

Tabela 1. Análise dos produtos purificados da transesterificação de óleo de macaúba e extraído de *M. circinelloides* URM 4182.

	Óleo microbiano	Macaúba
Teor de ésteres (%)	97,9	98,4
Monoacilgliceróis (%)	1,5	1,1
Diacilgliceróis (%)	0,6	0,5

As elevadas conversões indicam a eficiência do catalisador nas condições aplicadas, e sugerem que a utilização de casca de ovo após tratamento térmico apresenta potencial de aplicação na síntese de biodiesel. Todavia, os mecanismos catalíticos envolvidos necessitam estudos adicionais para evidenciar as principais rotas reacionais envolvidas. Alguns trabalhos na literatura relatam a possibilidade da reação do óxido de cálcio com o glicerol durante a reação produzindo gliceróxido de cálcio que fornece propriedades adicionais em relação a estrutura derivada da casca de ovo somente calcinada (Chen et al., 2014), o que justifica a boa atuação do catalisador em óleos com índice de acidez consideravelmente elevado, como o óleo de macaúba e de *M. circinelloides* URM 4182 (Conceição et al., 2019).

4 – Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que o catalisador heterogêneo de baixo custo, casca de ovo calcinada, possui potencial para substituir os sistemas homogêneos empregados na síntese do biodiesel atingindo elevados rendimentos na conversão de óleos vegetais e microbianos (97,9-98,4%). Essa substituição oferece vantagens, que podem propiciar aumento considerável nas perspectivas de sustentabilidade socioambiental de todo o processo de produção, além de redução dos custos gerais de processo. Apesar dos resultados satisfatórios obtidos que indicam o potencial de aplicação deste catalisador na síntese de biodiesel a partir de óleo microbiano e de polpa de macaúba, estudo adicionais sobre a atuação e comportamento do catalisador podem contribuir para elucidar as rotas catalíticas envolvidas.

5 – Agradecimentos

FAPESP (Projeto 16/10636-8) e CAPES (Código de financiamento 001).

6 - Bibliografia

CARVALHO, A. K. F.; RIVALDI, J. D.; BARBOSA, J. C.; DE CASTRO, H. F. Biosynthesis, characterization and enzymatic transesterification of single cell oil of Mucor circinelloides–A sustainable pathway for biofuel production. *Bioresource Technology*, **2015**, 181, 47-53.

PAIVA, E. J. M.; DA SILVA, M. L. C. P.; BARBOZA, J. C. S.; OLIVEIRA, P. C.; DE CASTRO, H. F.; GIORDANI, D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production–a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, 20, 833–838.

SANTOS, F. D.; DA CONCEIÇÃO, L. R. V.; CERON, A.; DE CASTRO, H. F. Chamotte clay as potential low cost adsorbent to be used in the palm kernel biodiesel purification. *Applied Clay Science*, **2017**, 149, 41–50.

CONCEIÇÃO, L. R. V.; REIS, C. E. R.; DE LIMA, R.; CORTEZ, D. V.; DE CASTRO, H. F. Keggin-structure heteropolyacid supported on alumina to be used in trans/esterification of high-acid feedstocks. *RSC Advances*, **2019**, 9, 23450-23458.

CHEN, G., SHAN, R., SHI, J., & YAN, B. Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts. *Bioresource Technology*, **2014**, 171, 428-432.

Aplicação de óxido de nióbio impregnado com sódio na etanólise do óleo de babaçu: verificação da heterogeneidade do catalisador em bateladas consecutivas

Ana K. F. Carvalho (Departamento de Eng. Química EEL-USP, anacarvalho@usp.br), Heitor B. S. Bento (Departamento de Eng. Química EEL-USP, heitorbsb@usp.br), Daniela V. Cortez (Departamento de Eng. Química EEL-USP, danicortez@usp.br), Rosemar Lima (Departamento de Eng. Química EEL-USP, rosemardelima@usp.br), Heizir F. De Castro (Departamento de Eng. Química EEL-USP, heizir@usp.br)

Palavras Chave: *Babaçu, Biodiesel, Óxido de nióbio.*

1 - Introdução

Babaçu (*Orbygnia phalerata*) é uma árvore nativa das regiões Norte, Nordeste e Central do Brasil, concentrada principalmente nos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e Goiás. No que tange à produção de biocombustível, o babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição em ácidos graxos ser predominantemente láurica. Este fato facilita a reação de transesterificação, pois o ácido láurico é um composto de cadeia curta que interage mais eficientemente com o agente acilante e catalisador, de modo a se obter um produto de excelentes características físico-químicas. Considerando os 17 milhões de hectares de floresta onde predominam a palmeira do babaçu e as possibilidades de aproveitamento integral do coco, o babaçu constitui potencialmente, uma extraordinária fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel enquanto que as demais partes da palmeira podem ser utilizadas para outros propósitos. Além disso, o óleo de babaçu quando transformado em biodiesel pode ser uma alternativa economicamente viável, pois o combustível é produzido no próprio local de uso que normalmente são regiões isoladas do nosso país, carentes de energia (Moura et al., 2019).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a síntese do biodiesel por etanólise do óleo de babaçu e comprovar a potencialidade do óxido de nióbio impregnado com sódio como catalisador heterogêneo por meio da execução de bateladas consecutivas reutilizando o catalisador.

2 - Material e Métodos

Para a etanólise do óleo de babaçu utilizou-se como catalisador heterogêneo óxido de nióbio impregnado com NaOH. A determinação da concentração de sódio nas amostras do catalisador (Nb/Na) foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo Analyst 800). As amostras foram inicialmente submetidas a digestão em béquer de polipropileno sob aquecimento em banho de areia sobre placa de aquecimento, pela adição de 1 mL de ácido clorídrico (HCl a 36 % m/m, Synth), 1 mL de ácido fluorídrico (HF a 40 % m/m, Vetec) e 5 mL de água deionizada. Após digestão total, a amostra foi transferida para balão de polipropileno volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água deionizada. A concentração de sódio (Eq. 1) foi analisada por espectrometria de absorção atômica em chama, utilizando os seguintes parâmetros analíticos: λ = 589 nm, fenda = 0,2 nm, fluxo dos gases ar/acetileno 17,0/2,0 L min^{-1}, segundo interpolação a partir de uma curva analítica (0 a 0,5 mg L^{-1}) com correlação maior do 0,995.

$$\%Na = \frac{(C_{Na} \times V \times f_d) x100}{m \times 1000} \quad (1)$$

Em que: C_{Na} = Concentração de sódio, V= volume da solução, f_d= fator de diluição, m=massa da amostra.

-Síntese de biodiesel por catálise heterogênea

As reações foram conduzidas em reator dotado de agitação mecânica. A quantidade de catalisador Nb_2O_5/Na utilizado em cada experimento foi de 10% em relação à massa de óleo de babaçu. Os ensaios foram efetuados em condições fixas de temperatura a 78,5ºC e agitação (600 rpm) por um período máximo de 5 h. Após a reação, o catalisador foi recuperado por filtração, lavado com terc-butanol e levado a secagem a 120 ºC. O catalisador recuperado foi reutilizado em novas bateladas nas mesmas condições operacionais.

-Ésteres obtidos por via química

As amostras purificadas de biodiesel obtidas nas bateladas, foram analisadas separadamente quanto ao teor de ésteres de etila em cromatógrafo a gás (Modelo Varian CG 3800, Palo Alto, CA, USA) segundo metodologia descrita em Visentainer e Franco, 2006. Os produtos purificados foram também analisados por Ressonância Magnética Nuclear Protônica (espectrômetro modelo RMN-300 MHz Mercury-Varian) (Paiva et al., 2013), viscosidade (Brookfield Modelo LVDVII, cone CP-42) e densidade (Modelo DMA 35N EX (AntonPaar).

-Quantificação de sódio no biodiesel obtido

As amostras purificadas de biodiesel foram previamente calcinadas em mufla a 800°C durante 2 h. Em seguida, adotou-se o mesmo procedimento descrito para a atividade do catalisador para o tratamento das amostras. A concentração de sódio foi analisada por espectrometria de absorção atômica em chama.

-Verificação da heterogeneidade do catalisador

Para verificar o caráter heterogêneo do catalisador ou ainda quantificar uma eventual lixiviação da espécie catalítica, foram determinadas as concentrações de sódio no catalisador antes e após utilização nas reações de síntese. Para tanto ao final das reações, o catalisador foi recuperado e lavado com diferentes solventes (etanol, hexano e tert-butanol) e em seguida analisados por espectrometria de absorção atômica em chama.

3 - Resultados e Discussão

Adotando as condições descritas na metodologia o desempenho do catalisador (Nb/Na) foi avaliado na reação de transesterificação do óleo de babaçu utilizando etanol como agente acilante. Os resultados apresentados são referentes às amostras obtidas após a etapa de purificação, nas quais foram quantificadas as conversões dos triacilgliceróis em ésteres por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN ^{1}H) e por cromatografia de fase gasosa (CG), densidade e viscosidade.

Os rendimentos das reações de transesterificação do óleo de babaçu, bem como os valores de viscosidade e densidade obtidos ao final de cada batelada são mostrados na Tabela 1. Os teores de ésteres quantificados pelas técnicas RMN ^{1}H e CG foram similares e confirmaram a conversão total do óleo de babaçu em ésteres de etila e são consistentes com os valores de viscosidade obtidos. Cabe destacar que as propriedades das amostras de biodiesel atendem aos padrões estabelecidos pela ANP (30/2018).

Tabela 1. Comparação dos resultados obtidos nas reações de transesterificação do óleo de babaçu em bateladas consecutivas.

Reacão	Densidade (kg/cm^3)	Viscosidade (mm^2/s)	Teor de ésteres (%)	
			RMN	CG
Batelada 1	870	3.59	99,7	99,3
Batelada 2	883	4.01	99,5	99,6
Batelada 3	885	4.42	99,2	99,1

Com relação aos testes de lixiviação do catalisador, nos resultados mostrados na Tabela 2, podem ser verificadas concentrações de sódio similares para o catalisador recuperado e lavado com os solventes hexano e terc-butanol. Por outro lado, quando etanol foi utilizado observou-se uma perda de 50% de sódio. A baixa concentração de sódio neste catalisador recuperado pode ser explicada como uma possível lixiviação do sódio adsorvido no nióbio, devido a maior polaridade do etanol quando comparado aos outros solventes.

Tabela 2. Quantificação de sódio no catalisador original e recuperado empregando diferentes solventes na etapa de lavagem.

Amostra	Solvente	Na (%)
Catalisador NB/Na (original)	Ausente	25,43±0,29
Catalisador recuperado	Etanol	12,57±0,40
Catalisador recuperado	Hexano	25,72±0,09
Catalisador recuperado	Terc-Butanol	25,80±0,26

A quantificação de sódio no catalisador recuperado ao final das bateladas 2 e 3 revelou um teor da ordem de 22,45 ± 0,19%, valor similar ao encontrado no catalisador recuperado na batelada 1 (25,80%), confirmando o caráter heterogêneo do catalisador empregado neste trabalho.

Desta forma, poderia ser também esperado que o etanol presente no meio reacional pudesse acarretar dissolução do sódio impregnado no catalisador. Entretanto, nas condições do experimento esse fato não foi observado, provavelmente, devido a redução da polaridade do etanol quando adicionado ao óleo. Além disso, a quantificação da espécie catalítica no produto purificado confirmou a ausência de sódio.

Esses dados se comparam favoravelmente aos descritos na literatura, que reportam elevados graus de lixiviação de catalisadores similares (sílica-impregnada com Na) na transesterificação de óleos vegetais usando, entretanto, metanol como agente acilante (Arzamendi et al, 2008).

4 – Conclusões

O desempenho do catalisador químico (óxido de nióbio impregnado com Na) foi comprovado, obtendo-se rendimentos satisfatórios (>96,5%), atendendo às especificações de viscosidade da ASTM 6751-02 (1,9-6,0 mm^2/s), apresentando valores que variaram de 3,59 a 4,42 mm^2/s. A reutilização do catalisador foi determinada por meio de bateladas consecutivas, resultando em conversões similares (>99%) dos triacilgliceróis em ésteres etílicos. A concentração de sódio adsorvido no nióbio foi mantida após a segunda batelada não sendo identificada presença de sódio no meio reacional, confirmando o caráter heterogêneo do catalisador químico.

5 – Agradecimentos

CNPq e CAPES (Código de financiamento 001)

6 - Bibliografia

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUINÃRENA, E.; SANCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L. M. Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2008, p. 862-870.

MOURA, C. V. R., DA SILVA, B. C., DE CASTRO, A. G., DE MOURA, E. M., VELOSO, M. D. C., SITTOLIN, I. M., ARAUJO, E. C. E. Physicochemical characterization of oleaginous vegetable oils adaptable to the Brazilian northeast with potential for biodiesel production.Embrapa Meio-Norte-Artigo em periódico indexado (ALICE) 2019.

PAIVA, E.J.M., SILVA, M.L.C.P., BARBOZA, J.C.S., OLIVEIRA, P.C., CASTRO, H.F., 2013. Nonedible babassu oil as a new source for energy production – a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 833–838.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação, São Paulo: Varela, 2006, p. 120.

Transesterificação *in situ* de biomassa oleaginosa de microalgas marinhas via catálise heterogênea: uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel

Savienne Maria Fiorentini Elerbrock Zorn (Escola de Engenharia de Lorena, savienne.elerbrock@usp.br), Heitor Buzetti Simões Bento (Escola de Engenharia de Lorena, heitorbsb@usp.br), Ana Karine Furtado de Carvalho (Escola de Engenharia de Lorena, anacarvalho@usp.br), Cristiano Eduardo Rodrigues Reis (Escola de Engenharia de Lorena, cristianoreis@usp.br), Heizir Ferreira De Castro (Escola de Engenharia de Lorena, heizir@usp.br)

Palavras Chave: *microalgas, catálise heterogênea, transesterificação direta.*

1 - Introdução

Microalgas são extremamente benéficas ao planeta pois capturam o dióxido de carbono do ar atmosférico devido à fotossíntese que realizam, assim, contribuem para o meio ambiente pela mitigação do efeito estufa, notadamente causador de danosos desequilíbrios climáticos no século XXI (Hossain et al., 2019). Algumas espécies fornecem também produtos de elevado valor agregado, tais como: clorofilas, carotenoides, proteínas e ácidos graxos essenciais, servindo à indústria cosmética e farmacêutica, contudo, outra vertente muito importante da utilização de microalgas consiste na produção de biocombustíveis (Hossain et al., 2019, Liu et al., 2018).

Espécies marinhas, como as do gênero *Chlorella* e *Nannochloropsis*, são promissoras para a obtenção de lipídios a partir de sua biomassa pela facilidade em adaptar-se em ambiente similar ao marinho e, sob condições de cultivo adequadas, reproduzir-se com rapidez sintetizando conteúdos significativos de lipídios (Khan et al., 2018). As microalgas podem ser cultivadas em sistemas abertos (*race-way pounds*) ou fechados (fotobiorreatores), que devem ser escolhidos dependendo da aplicação desejada, por exemplo, sistemas fechados permitem melhor controle das condições de crescimento, evitando contaminações. Para a síntese de ésteres, objetivando a produção de biocombustíveis, existem diferentes rotas que podem ser aplicadas, a partir do óleo extraído da biomassa (Loures et al., 2018), ou da própria biomassa oleaginosa, sem prévia extração de lipídios – transesterificação direta ou *in situ* – com isto a reação ocorre durante a extração dos lipídios, também denominada como extração reativa (Go et al., 2016). A extração simultânea à transesterificação direta da biomassa oleaginosa de microalgas representa um ponto de partida interessante para novos estudos destinados a avaliar o desenvolvimento de um processo inserido nos conceitos de química verde. Deste modo, o presente trabalho teve por objetivo estudar o cultivo das microalgas marinhas *Chlorella minutíssima* e *Nannochloropsis gaditana* em fotobiorreatores, visando avaliar a composição em ácidos graxos para a síntese de biodiesel, tendo como fonte de carbono somente o CO_2 do ambiente.

2 - Material e Métodos

As microalgas marinhas *Chlorella minutíssima* (Clone 26) *e Nannochloropsis gaditana* (Clone 130) foram cultivadas em meio F/2 de Guillard sem sílica, em fotobiorreatores tipo coluna de bolhas de volume útil de 40 L, de material acrílico, sob iluminação fluorescente branca constante de 100 μmol m^{-2} s^{-1}, temperatura ambiente constante de 25°C. A duração dos cultivos foi de 7 dias em sistema aerado, empregando o CO_2 presente no ar como fonte de carbono.

A colheita das biomassas foi efetuada por drenagem do volume total do fotobiorreator para um tanque de fundo cônico, seguida da adição de solução de sulfato de alumínio 1 eq L^{-1} (agente floculante) na proporção de 2 mL L^{-1} de cultivo. Após a floculação, procedeu-se a retirada do excesso de água e as biomassas foram filtradas sob vácuo e armazenadas sob refrigeração a -5 °C.

Os lipídios totais foram quantificados por extrações realizadas em um sistema de digestão de amostras com radiação na região de micro-ondas (CEM Discover DU-8081) empregando etanol 96% como solvente, à temperatura de 60 °C durante três ciclos de 30 min. A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia a gás de acordo com o método oficial AOCS Ce 1-62, em cromatógrafo modelo CGC AGILENT 68650 equipado com auto injetor e detector de ionização de chama (FID).

As reações de transesterificação foram realizadas em reator de aço inoxidável pressurizado (Sistema de Reator Parr Series 5500) com agitação mecânica (300 rpm) a 200 °C durante 6 h usando razão molar de etanol:óleo de 120:1, 10% m m^{-1} do catalisador H_3PMo/Al_2O_3 (ácido fosfomolíbdico suportado em alumina preparado pelo método de impregnção Incipient-Wetness) em relação aos lipídios microbianos, conforme descrito por Carvalho et al., 2017. As amostras purificadas foram analisadas quanto ao teor de ésteres de etila, bem como quanto aos teores residuais de monoacilgliceróis e diacilgliceróis por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

3 - Resultados e Discussão

Os resultados dos cultivos em termos de concentração de biomassa (massa seca) e lipídios, e as produtividades de biomassa e lipídios (Tabela 1), confirmaram que as condições de cultivo empregadas favoreceram o acúmulo de biomassa e formação de lipídios para ambas as espécies.

Tabela 1. Resultados dos cultivos das microalgas marinhas em meio F/2 de Guillard sem adição de dióxido de carbono.

Parâmetros	Microalgas marinhas	
	C. minutissima	*N. gaditana*
Biomassa, X (mg L^{-1})	347,5	253,3
Lipídios, P (mg L^{-1})	106,3	61,1
% Lipídios (mg mg $^{-1}$ biomassa)	30,6	24,1
Qx (mg L^{-1} dia^{-1})	49,6	36,2
Qp (mg L^{-1} dia^{-1})	15,2	8,7

A composição em ácidos graxos dos óleos extraídos revelou elevadas concentrações de ácidos palmítico (C16:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), conforme mostrado na Tabela 2. Esses resultados sugerem que lipídios das biomassas de ambas as microalgas são adequados para obtenção de concentrado de ácidos graxos essenciais, principalmente devido o elevado valor de ácidos graxos poli-insaturados. Entretanto, neste trabalho optou-se testar a eficiência do catalisador heterogêneo para sintetizar biocombustível a partir de matéria-prima altamente poli-insaturada.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos dos óleos microbianos das microalgas marinhas *C. minutissima* e *N. gaditana*

Ácidos Graxos	**Óleos**	
	C. minutissima	*N. gaditana*
C14:0	0,7	0,8
C16:0	32,9	35,8
C18:0	3,8	5,5
C20:0	4,7	3,2
C16:1	3,7	3,4
C18:1	8,4	18,4
C18:2	22,1	19,7
C18:3	23,7	13,2
Saturados	42,1	45,3
Monoinsaturados	12,1	21,8
Poli-insaturados	45,8	32,9

Para tanto, selecionou-se a reação de transesterificação *in situ* da biomassa de microalgas integrando as etapas de extração do óleo e subsequente conversão em ésteres, na qual o etanol desempenha a função de solvente de extração e de reagente na transesterificação dos lipídios microbianos. Este procedimento elimina etapas de processo, diminuindo os custos globais de produção. Como pode ser observado na Tabela 3, as reações forneceram teores de ésteres satisfatórios (>93% g g^{-1}) indicando o potencial do catalisador utilizado para converter biomassa microalgal em ésteres de etila. Entretanto, os valores residuais de monoacilgliceróis e diacilgliceróis superiores a 4% indicam que a reação foi incompleta, gerando produtos que não atendem as especificações para uso como biocombustível. Os produtos purificados foram utilizados para determinar os rendimentos gravimétricos globais, adotando base de cálculo descrita por Carvalho et al., 2017. Valores similares de rendimentos foram obtidos nas reações das duas espécies utilizadas, atingindo 80-85% em ésteres.

Tabela 3. Comparação dos produtos obtidos nas reações de transesterificação direta das biomassas das microalgas

	Microalgas marinhas	
	C. minutissima	*N. gaditana*
Ésteres de etila (% g g^{-1})	93,2	96,0
Monoacilgliceróis (% g g^{-1})	6,2	3,5
Diacilgliceróis (% g g^{-1})	0,6	0,5

4 – Conclusões

Este trabalho demonstrou que o CO_2 atmosférico pode ser utilizado como fonte de carbono para produzir elevada concentração de biomassa microalgal contendo alto teor lipídico. A composição em ácidos graxos dos óleos extraídos das biomassas de *C. minutissima* e *N. gaditana* apresentou majoritariamente C16:0 em ambos os óleos, seguido de elevados teores de ácidos graxos poli-insaturados (C18:2 e C18:3), indicando potencial aplicação nutracêutica. A conversão dos lipídios em ésteres de etila via transesterificação *in situ* também se mostrou uma alternativa promissora para a produção de ésteres, alcançando valores superiores a 93%. Testes adicionais são ainda necessários, tendo como objetivo o ajuste das condições reacionais visando aumentar a eficiência do catalisador, bem como adequar as propriedades dos ésteres obtidos as especificações requeridas para uso como biocombustível.

5 - Agradecimentos

À CAPES (Código de Financiamento 001), à FAPESP (Processos 2018/01386-3 e 2016/10636-8) e ao Instituto de Oceanografia da USP (BMA&K).

6 - Bibliografia

CARVALHO, A. K. F.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; SILVA, J. P. V.; PEREZ, V. H.; DE CASTRO, H. F. Biodiesel production from *Mucor circinelloides* using ethanol and heteropolyacid in one and two-step transesterification. *Fuel* **2017**, 202, 503-511.

GO, A. W.; SUTANTO, S.; ONG L. K.; TRAN-NGUYEN, P. L.; ISMADJI, S.; JU, Y. Developments in *in-situ* (trans) esterification for biodiesel production: A critical review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, 60, 284-305.

HOSSAIN, N.; MAHLIA, T. M. I.; SAIDUR, R. Latest development in microalgae: biofuel production with nano-additives, *Biotechnol. Biofuels* **2019**, 125, 2-16.

KHAN, M. I.; SHIN, J. H.; KIM, J. D. The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microb Cell Fact* **2018**, 36, 2-21.

LIU, Y.; MA, Y.; GAO, Z.; WANG, Q. Biodiesels from microbial oils: Opportunity and challenges, *Bioresource Technol.* **2018**, 263, 631-641.

LOURES, C. C. A.; AMARAL, M. S.; DA RÓS, P. C. M.; ZORN, S. M. F. E.; DE CASTRO, H. F.; SILVA, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts, *Fuel* **2018**, 211, 261-268.

Produção de etanol de segunda geração utilizando β-glicosidase do *Bacillus polymyxa* para substituição do metanol na produção do biodiesel

Anderson Albino Gomes (UDESC, anderson.ag@edu.udesc.br), Bruna Andersen Pereira de Jesus (UDESC, bruna.jesus@edu.udesc.br), Anelize Felicio Ramos (UDESC, ane.felicio93@gmail.com), Gustavo Felippe da Silva (UDESC, gustavo.silva@udesc.br), Everton Skoronski, (UDESC, everton.skoronski@udesc.br), Maria de Lourdes Borba Magalhães (UDESC, maria.magalhaes@udesc.br).

Palavras Chave: Etanol segunda-geração; biodiesel; metanol.

1 - Introdução

A preocupação com o impacto negativo dos combustíveis fósseis no meio ambiente trás o uso de biocombustíveis como uma alternativa energética. Optar por fontes de energia renováveis, gradualmente vem se tornando uma prática economicamente viável minimizando os impactos à natureza. (BAZOTI, et al, 2017).

Atualmente o biodiesel tem-se destacado devido a seus benefícios ambientais, uma vez que os combustíveis fósseis geram consequências ambientais negativas e preocupações com o suprimento de petróleo, levando assim a busca por biocombustíveis renováveis. O biodiesel, é produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais sendo biodegradável e não tóxico, apresentando baixos valores de emissão com alto rendimento energético, sendo, portanto, ambientalmente benéfico (BOLIVAR-TELLERIA, et al, 2018).

No Brasil, o óleo de soja é uma fonte já escalada para a produção de biodiesel. No Brasil, o etanol da cana-de-açúcar tem um grande potencial como fonte de álcool, pois pode aliar sua não toxicidade com uma disponibilidade imediata. Esta substituição, reduz a toxidade do produto, e favorece o meio ambiente devido a fácil obtenção destas fontes renováveis (PINTO, et al, 2005; SILVA Et al., 2018).

~~A~~s fontes de energia renováveis, a utilização do etanol de segunda geração como álcool para a produção de biodiesel contribui para a redução de gases de efeito estufa pelo reaproveitamento de resíduos de cana de açúcar expandindo os estudos relacionados com a lignocelulose. O etanol de segunda geração ~~é~~ obtido a partir da fermentação do bagaço de cana de açúcar (constituído por 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina) hidrolisado, após pré-tratamento da biomassa recalcitrante, o qual mostra algumas vantagens (MEG, et al, 2009).

Geralmente, diversas enzimas são utilizadas no pré-tratamento e hidrólise da lignocelulose a fim de obter açúcares simples fermentáveis. Assim, a hidrólise enzimática é utilizada, pois é a mais ecologicamente correta, não possui formação de inibidores e requer menos energia. O principal desafio é obter uma tecnologia econômica de hidrólise enzimática para biocombustíveis economicamente viáveis BAZOTI, et al, 2017).

2 - Material e Métodos

Neste trabalho, Bacillus ATCC842 polymyxa foi fornecida pela Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brasil. O reagente 4-nitrofenil β-D-glucopiranósido (pNBGP) foi adquirido a partir de Sigma-Aldrich. Oligonucleotídicos sintéticos foram usados para amplificar o gene B. polymyxa BGLA (1320bp) a partir de DNA genômico purificado, utilizando condições convencionais de PCR. O fragmento foi subclonado em pET28a (+) e o vector de expressão plasmídeo resultante pET28a (+): hsBGLA foi transformado em Escherichia coli Rosetta (DE3).

As células transformadas foram inoculadas em meio líquido LB contendo 50 ug / ml de canamicina e 37,5 ug / ml de cloranfenicol e cultivados a 37 ° C até atingir a DO 600 nm de 0,6. As células foram induzidas com IPTG 0,05 mM e incubou-se a 17 ° C durante 24 horas.

Para a purificação, todos os procedimentos foram realizados a 4 ° C. As células foram suspensas em 50 ml de 50 mM Tris-HCl pH 8,0; NaCl 300 mM e 1,5 mM de imidazolo (tampão A), contendo PMSF, lisozima (20 mg / ml) e DNAase I (5 ug / mL). As células foram rompidas por sonicação e agita-se em gelo durante 30 minutos. Os restos celulares foram removidos por centrifugação e o sobrenadante foi aplicado a Ni-NTA-Sepharose pré-equilibrada com tampão A. proteínas fracamente ligadas foram removidas por lavagem da resina com tampão B (50 mM de Tris-HCl pH 8,0; 300 mM de NaCl; 40 mM imidazol) e as proteínas foram eluídas em tampão C (500 mM de imidazol, 50 mM de Tris-HCl pH 8,0). As frações ativas foram dialisadas contra tampão A, misturado com 50% de glicerol e armazenadas a -20 ° C.

A medição da atividade da enzima foi realizada utilizando o substrato natural celobiose ou a pNBGP substrato analógico. Todas as reações foram monitoradas continuamente e atividades da enzima foi calculada a partir das taxas iniciais (<10%) de saturação.

Para os ensaios de enzimas realizados com pNBGP, as reações foram realizadas em volumes de reação de 150 uL na presença de BGLA (110 nM), concentrações variáveis de pNBGP, e tampão de citrato de sódio 50 mM, pH 6,0 a 20 °C. Após o período de incubação, a reação foi parada com 150 uL de Na_2CO_3 1 M e a absorbância medida a 405 nm. A concentração do produto foi estimado utilizando p-nitrofenol coeficiente de extinção de 18000 M^{-1} cm^{-1}.

Os dados cinéticos de velocidade inicial foram construídos usando Sigma Plot v.12.0. Os parâmetros cinéticos foram determinados a 11 concentrações diferentes de PNPG (0,2; 0,4; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 e 8 mM).

O ensaio de simulação da hidrólise completa da celulose foi realizado utilizando uma solução de 4% de carboximetil celulose, adicionando uma concentração de (0,6 uM) de BGLA purificada combinada com celulases (NS22086, Novozymes) na presença de 50 mM de citrato de sódio pH 5,0. Para o monitoramento, foi retirada 1 mL de amostra é mensurado a concentração de glicose, através do kit glicose oxidase (Sigma Aldrich).

3 - Resultados e Discussão

Para confirmação da expressão e purificação da beta glicosidase, foi realizado um gel de SDS-PAGE 12%, () conseguiu-se uma concentração de 0,5 mg/mL de proteína.

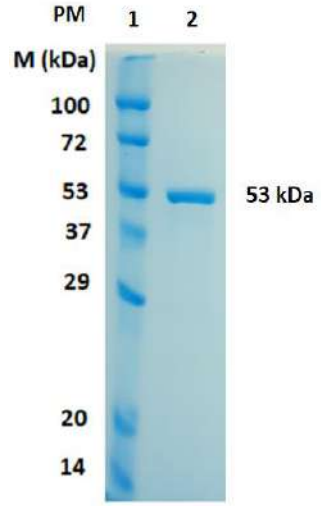


Figura 1. Purificação da BGLA. Linha 1: marcador de peso molecular Scienco. Linha 2: BGLA purificada, tamanho de 54 kDa.

Foi realizada atividades enzimáticas com a enzima purificada, tendo como substrato pNPG, durante o período de 5 minutos, onde se observou uma enzima com boa eficiência catalítica.

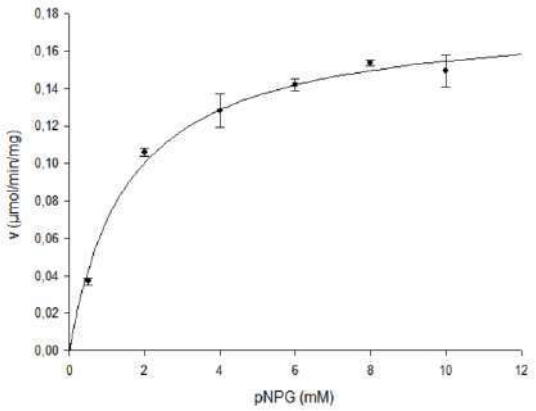


Figura 2. Cinética enzimática da BGLA tendo como substratos pNPG.

A tabela 1 mostras os dados referente as constantes de cinética enzimática e a eficiência catalítica da enzima. Onde K_m e a constante de Michaelis para pPNPG, k_{cat} é o número de renovação da BGLA, e k_{cat}/K_m representa a eficiência catalítica.

Tabela 1. Parâmetros da cinética enzimática da BGLA tendo como substrato pNPG

	K_{cat} (Sec^{-1})	K_m (mM)	K_{cat}/K_m (Sec^{-1} M^{-1})
BGLA	1,79±0,13	0,72±0,2	2,48x10³

A hidrolise completa da celulose foi realizada utilizando 4% carboxemetil celulose como substratos em tampão citrato 50 mM pH 5, a BGLA purificada juntamente com as celulases (NS22086, Novozymes), foram adicionadas em concentrações já estabelecidas.

A figura 3, mostra o percentual de formação de glicose. Produto final da hidrolise da celulose. A BGLA apresentou grande potencial para hidrolise da celulose.

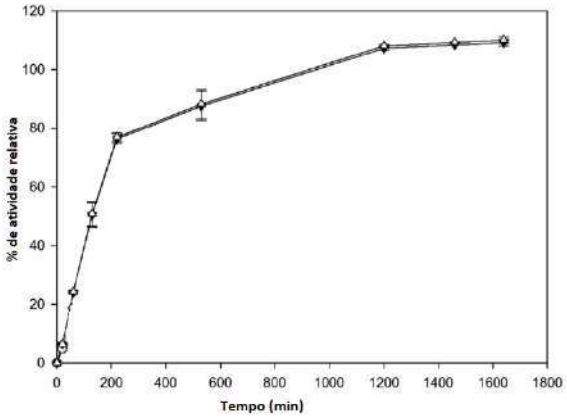


Figura 3. Hidrolise enzimática completa da celulose.

4 – Conclusões

A enzima BGLA apresenta um grande potencial para ser utilizada na hidrolise da celulose, valorizando assim resíduos lignocelulósicos que seriam descartados para produção de etanol.

Por sua vez, esse etanol pode ser utilizado na produção de biodiesel, substituindo o metanol, um álcool de grande toxicidade, para um que é feito de resíduos de forma mais ecológica gerando menos impactos ambientais.

5 – Agradecimentos

UDESC Universidade do Estado de Santa Catarina
FAPESC
LABORATÓRIO DE BIOQUÍMICA

6 - Bibliografia

BAZOTI, Suzana F. et al. Second-generation ethanol from non-detoxified sugarcane hydrolysate by a rotting wood isolated yeast strain. Bioresource Technology, [s.l.], v. 244, p.582-587, nov. 2017. Elsevier BV

BOLIVAR-TELLERIA, Maria et al. Second-Generation Bioethanol from Coconut Husk. Biomed Research International, [s.l.], v. 2018, p.1-20, 27 set. 2018. Hindawi Limited

PINTO, Angelo C. et al. Biodiesel: an overview. Journal Of The Brazilian Chemical Society, [s.l.], v. 16, n. 6, p.1313-1330, nov. 2005. FapUNIFESP (SciELO).

MENG, Xin et al. Biodiesel production from oleaginous microorganisms. Renewable Energy, [s.l.], v. 34, n. 1, p.1-5, jan. 2009. Elsevier BV.

De subprodutos da indústria sucroalcooleira a biodiesel: utilização de vinhaça e melaço como meio de cultivo para fungos filamentosos e conversão a ésteres etílicos

Cristiano Eduardo Rodrigues Reis (Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, cristianoreis@usp.br), Giovanna Frare do Valle (Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, giovanna.valle@usp.br), Thiago Maziero Alves (Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, thiagomaziero@usp.br), Heitor Buzetti Simões Bento (Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, heitorbsb@usp.br), Ana Karine Furtado de Carvalho (Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, anacarvalho@usp.br), Heizir Ferreira de Castro (Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, heizir@usp.br)

Palavras Chave: *Vinhaça, Melaço, Single Cell Oil, Biodiesel, Mucor circinelloides*

1 - Introdução

A produção de biodiesel a partir de óleo microbiano apresenta diversas vantagens em relação ao óleo de origem vegetal, como maior produtividade, não gera competição com a agricultura alimentar e pode contribuir com uma possível redução de custos com a mão de obra. Os diferentes estudos incluem lipídios de diversas fontes, como microalgas, leveduras e fungos filamentosos. Considerando o potencial de biotransformação de alguns fungos filamentosos, os quais apresentam elevado potencial para acúmulo de lipídios com fácil recuperação da biomassa cultivada, como *Mucor circinelloides*, um interesse de pesquisa vem sido estabelecido visando o desenvolvimento de rotas eficientes de sua utilização (Rodrigues Reis et al., 2019). Vale ressaltar que a estirpe de *M. circinelloides* URM 4182 já é conhecida pela produção de diversos metabólitos de interesse industrial, como enzimas, carotenoides e ácidos graxos poli-insaturados (Carvalho et al., 2019).

Em geral, a fonte de carbono utilizada para cultivos fúngicos é a glicose de grau industrial, e nitrogênio suplementado por peptona ou extrato de levedura. Porém tais fontes possuem elevados custos que podem, em tese, ser substituídos por resíduos da indústria sucroalcooleira, como por exemplo, o melaço e a vinhaça. Dessa forma, esses resíduos podem reduzir o custo global da produção, além de aliar os conceitos de biorrefinaria 1G e 2G. Ademais, os diversos subprodutos e resíduos agroindustriais possuem composição rica em nutrientes utilizados para a produção e crescimento microbianos. Este trabalho visou, portanto, preencher uma lacuna, a fim de prover técnicas viáveis e promissoras para a utilização do melaço e da vinhaça de cana-de-açúcar como substrato para o crescimento de fungos filamentosos. Deste modo, o objetivo do trabalho foi investigar o acúmulo de lipídios pela linhagem de *Mucor circinelloides* URM 4182, utilizando melaço e vinhaça de cana-de-açúcar como substrato, visando explorar o seu potencial como matéria-prima (*Single cell oil* - SCO) para a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Neste trabalho foi utilizada a linhagem do fungo filamentoso *Mucor circinelloides* URM 4182, previamente selecionada como potencial produtora de SCO (Carvalho et al., 2015). Os meios de cultivos foram preparados por mistura de melaço e vinhaça em condições estabelecidas de acordo com o planejamento experimental. Os frascos do tipo Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de meio de cultivo adequado foram incubados em shaker orbital (250 rpm) a 26 °C por 120 h. Após o tempo de crescimento celular, o meio de cultura foi separado das células por filtração a vácuo. A massa seca foi obtida por gravimetria. Os lipídios foram extraídos a partir da biomassa úmida utilizando-se etanol como solvente em um sistema de micro-ondas (Carvalho et al., 2015).

As reações de síntese de biodiesel foram efetuadas empregando alumina impregnada de $H_3PMo_{12}O_{40}$ em reator de aço inoxidável pressurizado (Sistema de Reator Parr Series 5000) com agitação magnética de 600 rpm a 190 °C por 4 h usando relação molar de etanol para óleo de 120:1, adicionando 15% em massa do catalisador H_3PMo/Al_2O_3 em relação à massa de óleo. As metodologias analíticas foram utilizadas de acordo com Carvalho et al. (2017), Bento et al. (2019) e Reis et al. (2019).

3 - Resultados e Discussão

A vinhaça utilizada apresenta composição apresentada por Reis et al. (2019), sendo caracterizada como uma suspensão ácida, rica em compostos orgânicos, com alta demanda química de oxigênio, odor desagradável e coloração marrom escura. O melaço, no entanto, apresenta elevada concentração de glicose e frutose, além de uma relativa abundância de sacarose. Visando determinar uma razão ótima da utilização de melaço em vinhaça foi preparado um meio base de melaço diluído com água numa concentração de 40 g L^{-1} em açúcares totais. Este meio foi utilizado para suplementar a vinhaça com fontes de carbono em diferentes proporções volumétricas (0%, 25%, 50%). Os resultados estão sumarizados na tabela. 1.

Tabela 1. Resultados da adição da vinhaça em meio de melaço. * e ** indicam meios de controle (sem adição de vinhaça e melaço, respectivamente).

Vinhaça	Melaço a 40 g açúcares L^{-1}	Biomassa (g L^{-1})	Lipídios (%)
*0%	100%	2,56 ± 0,02	24,99
50%	50%	2,80 ± 0,01	20,68
75%	25%	3,04 ± 0,02	21,10
**100%	0%	2,44 ± 0,01	23,48

O metabolismo lipídico do fungo é dependente do equilíbrio entre a quantidade de carbono consumida e a quantidade de nitrogênio disponível para esse crescimento.

Portanto, é de fundamental importância conhecer a razão carbono: nitrogênio, sendo que o metabolismo de acúmulo de lipídios é dependente da escassez de nutrientes no meio, notoriamente a escassez em nitrogênio é reportada como fator comumente responsável pelo possível efeito de acumulo lipídico em fungos filamentosos. A presença de nitrogênio assim como as vitaminas são fatores importantes para o desenvolvimento de um microrganismo. Deste modo a primeira etapa de suplementação de nutrientes foi baseada nos cultivos que obtiveram previamente os melhores resultados (75% vinhaça e 25% melaço – 40 g L^{-1} em % v/v), comparando-se com o controle de um meio composto apenas de vinhaça. A adição de nitrogênio visou, portanto, o suplemento de compostos nitrogenados para atingir a razão carbono:nitrogênio da literatura, seguindo a razão C:N da ordem de 16 (Carvalho et al., 2015). Para essa etapa os compostos selecionados foram extrato de levedura e sulfato de amônio, como fontes de nitrogênio orgânicas e inorgânicas, respectivamente. Os resultados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da adição de nutrientes nitrogenados no meio. V: Vinhaça, M: Melaço diluído a 40 $g_{açúcares}$ L^{-1}, YE: extrato de levedura

Meio	Nutrientes nitrogenados	Biomassa (g L^{-1})	Lipídios (%)
100% V	YE	4,21 ± 0,01	20,20
100% V	$(NH_4)_2SO_4$	4,19 ± 0,33	16,96
100% V	YE+$(NH_4)_2SO_4$	5,46 ± 0,73	14,90
75% V:25% M	YE	5,53 ± 0,25	17,69
75% V:25% M	$(NH_4)_2SO_4$	5,29 ± 0,58	13,06
75% V:25% M	YE+$(NH_4)_2SO_4$	6,16 ± 0,39	14,15

O cultivo em meio otimizado (75% V:25% M com YE) produziu biomassa lipídica com a distribuição em ácidos graxos descrita na Tabela 3. Este perfil de ácidos graxos de cadeia longa é similar aos óleos convencionalmente utilizados para a produção de biodiesel.

Tabela 3. Caracterização em ácidos graxos do SCO obtido

Ácido graxo	Teor (%)	Ácido graxo	Teor (%)
Caprílico (C8:0)	1,64	Palmitoleico (C16:1)	2,96
Cáprico (C10:0)	1,57	Esteárico (C18:0)	2,30
Láurico (C12:0)	9,32	Oleico (C18:1)	21,06
Mirístico (C14:0)	5,76	Linoleico (C18:2)	11,00
Palmítico (C16:0)	35,11	Linolênico (C18:3)	9,28

A catálise ácida é recomendável para a síntese de biodiesel de óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres, como aqueles derivados de matéria-prima microbiana (Carvalho et al., 2017). Desta forma, os lipídios obtidos foram posteriormente convertidos em ésteres de aquila por transesterificação com etanol utilizando catalisador heteropoliácido. Os resultados obtidos demonstraram que a amostra purificada continha 94,40% de ésteres de etila, viscosidade cinemática de 6,8 mm^{-2} s^{-1} a 40 °C e concentração de glicerídeos residuais da ordem de Apesar desses valores serem superiores aos requeridos pela norma ANP (2014) para adequação do produto como biocombustível, a baixa concentração dos glicerídeos residuais e a ausência de triacilgliceróis no biodiesel obtido a partir do óleo de *M. circinelloides* URM 4182 mostram eficiência do método de conversão do óleo microbiano em ésteres etílicos e sugerem a necessidade de otimizar o processo visando o enquadramento das normas.

4 – Conclusões

Visando a integração dos cultivos celulares dentro de uma refinaria energética, o presente trabalho teve como objetivo estabelecer um meio de cultivo adequado utilizando subprodutos da indústria sucroalcooleira, melaço e vinhaça, para crescimento do fungo filamentoso *M. circinelloides* URM 4182 com capacidade de acúmulo de lipídios. Nesse contexto, um meio de cultivo baseado em vinhaça enriquecida com melaço (75:25 v/v%, considerando o melaço diluído a 40 g de açúcares L^{-1}), suplementado com extrato de levedura se apresentou como meio otimizado para o cultivo de *M. circinelloides*. Os resultados em escala de shaker orbital foram confirmados em biorreator, promovendo crescimento da ordem de 4,9 g biomassa L^{-1} com teor lipídico de aproximadamente 18% em relação à biomassa seca. O perfil de ácidos graxos do óleo microbiano apresentou similaridade com alguns óleos vegetais, com equilíbrio entre ácidos graxos saturados e insaturados. O material lipídico foi posteriormente convertido em ésteres etílicos por catálise heterogênea utilizando como catalisador H_3PMo suportado em Al_2O_3. Tal reação apresentou conversões satisfatórias, como a ausência de triacilgliceróis residuais, que comprovam a potencialidade da utilização do material lipídico como ponto de partida para produção de ésteres etílicos com propriedades de biocombustível.

5 – Agradecimentos

FAPESP (Projetos 17/12908-8 e 16/10636-8), CNPq-PIBIC (Projeto 138261/2018-0).

6 - Bibliografia

Bento, H. B., Carvalho, A. K., Reis, C. E. R., & De Castro, H. F. 2019. Process Saf. Environ. Prot., 121, 349-356.

Carvalho, A.K.F., Rivaldi, J.D., Barbosa, J.C., De Castro, H.F., 2015. Bioresour. Technol., 181, 47-53.

Carvalho, A.K.F., Conceição, L.R.V., Silva, J.P.V., Perez, V.H., De Castro, H.F., 2017. Fuel, 202, 503-511.

Carvalho, A. K. F., Bento, H. B., Reis, C. E., & De Castro, H. F. 2019. Bioresour. Technol., *276*, 269-275.

Reis C.E.R., Carvalho, A.K.F., Bento, H.B.S., De Castro, H.F., 2019. Bioresour. Technol. Rep., 6, 46-53.

Rodrigues Reis, C.E., Bento, H.B.S., Carvalho, A.K.F., Rajendran, A., Hu, B., De Castro, H.F., 2019. Crit. Rev. Biotechnol., 39(4), 555-570.

Estudo da influência do TiO_2 Misto com CaO como catalisador para produção de biodiesel por transesterificação por óleo de soja

Janaina Aparecida de Oliveira (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Matão, janaina.oliveira@aluno.ifsp.edu.br), Carla Yuri Kisen (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Matão, carla.kisen@ifsp.edu.br).

Palavras Chave: *Catálise heterogênea, dióxido de titânio, biodiesel.*

1 - Introdução

O Biodiesel é um combustível de fonte renovável, obtido através da reação de transesterificação, envolvendo a conversão dos triglicerídeos presentes em óleos ou gorduras vegetais ou animais, com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador químico (homogêneo ou heterogêneo) ou enzimático em monoésteres (biodiesel) (ANP, 2016). No Brasil, é obrigatória a adição de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel de origem fóssil, a fim de diminuir os impactos ambientais causados pela emissão de gases poluentes. Recentemente foi estabelecido pela Resolução CNPE n° 16/2018 o aumento da adição de 10% para 11% de Biodiesel ao diesel (ANP, 2019).

No Brasil, a principal matéria prima utilizada para produção de biodiesel é o óleo de soja via catálise alcalina homogênea, pois proporciona altos rendimentos em monoésteres, mas necessita de vários processos de purificação para atender as normas estabelecidas. Por esta razão, tem sido muito estudado o emprego de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, pois o biodiesel e a glicerina produzidos são mais puros e há possibilidade de reutilização dos catalisadores sólidos, diminuindo assim, várias operações unitárias para purificação do biodiesel (CORDEIRO, 2011).

Os óxidos e sais mais utilizados como catalisadores são: CaO, SrO, MgO, Ca / Zn, Ca / Mg, CaO/Al2O3, MgO / Al2O3, Li / CaO. Dentre os catalisadores, o CaO é o mais estudado para catálise heterogênea, pois possui resultados promissores (CORDEIRO,2011). Mohamed e Ngadi utilizaram CaO/TiO_2 para produção de biodiesel e obtiveram 76,7% de conversão. Atualmente, esta é a única referencia para o catalisador CaO/TiO_2.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do TiO_2 misto com CaO para produção de biodiesel utilizando variáveis (razão molar, tempo e concentração de catalisador) a fim de encontrar as melhores condições para produção de biodiesel dentro das normas estabelecidas.

2 - Materiais e Métodos

Para a produção de Biodiesel foram utilizados os seguintes materiais: óleo de soja refinado da marca Soya, Dióxido de Titânio (TiO_2 fase rutilo), Óxido de Cálcio (CaO) da marca Dinâmica e Metanol com 99,9% de pureza.

PREPARO DO CATALISADOR

O catalisador (CaO/TiO_2) foi preparado pelo método de mistura de óxidos. O dióxido de titânio foi misturado ao óxido de cálcio na proporção de 1% em massa. Na mistura, foram adicionadas pequenas quantidades de água para homogeneização entre os óxidos, até a formação de uma pasta. Em seguida, essa pasta passou por banho de ultrassom por 15 minutos e seguiu para calcinação. Foram realizadas duas calcinações de 500ºC e 900ºC durante 4 horas, para ativação do catalisador, eliminação de umidade e possíveis contaminações. Para avaliar a eficiência dos catalisadores, foram realizados ensaios com óxido de cálcio puro (CaO). O óxido de cálcio foi ativado termicamente para remoção do CO_2 adsorvido e umidade em condições de temperaturas já citadas anteriormente.

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Foram realizados experimentos em duplicata à temperatura de 65°C e respectivamente nas seguintes condições de síntese: Razão Molar: metanol/óleo 6:1 e 12:1, Concentração de Catalisador: 5 e 8% por massa de óleo, (LIU, 2008; COLOMBO, 2011) Tempo de reação (horas): 8 e 6.

Trinta gramas de óleo foram aquecidos à temperatura de 65ºC por 15 minutos, em seguida o óleo foi adicionado à mistura de metóxido (metanol + catalisador) nas condições de operação descritas anteriormente e agitação constante de 170 rpm.

Após o tempo de reação, a mistura reacional foi transferida para funil de separação, onde permaneceu por 8 horas em decantação para separação de fases.

PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A massa de catalisador e da glicerina foi separada, o biodiesel ainda apresenta resquícios de catalisador, metanol, sabões, necessitando de tratamento. A purificação do éster metílico foi realizada por meio de duas lavagens com água quente à 65ºC, por se tratar de catalise básica, para neutralização do pH o éster ainda foi lavado com água acidificada com 5% de ácido clorídrico.

As amostras de biodiesel foram inseridas na centrifuga por 10 minutos a 6000 rpm para remoção de possíveis partículas de catalisador.

PREPARO DA AMOSTRA

Para análise do teor de ésteres por cromatografia gasosa foi necessário preparar as amostras sendo pesado aproximadamente 100mg de amostra, em seguida adicionado 100mg de éster metílico do ácido nonadecanóico (C19: 0) e diluído em 10mL de tolueno (grau cromatográfico, >99,8%). Após o preparo, a amostra foi filtrada e transferida em um vial para injeção imediata.

ANÁLISE TEOR DE ÉSTERES METILICOS

Para quantificar o teor de ésteres metílicos, o ensaio foi executado de acordo com a norma oficial brasileira NBR15764. O equipamento usado foi cromatógrafo gasoso (modelo Trace GC Ultra, marca Thermo Scientific) acoplado a um detector de ionização de chama, um amostrador automático (modelo Triplus AS3000) e a um computador com software ChromQuest.

O método consiste na separação de componentes de uma mistura por meio de interação entre uma fase estacionaria (líquido ou sólido) e uma fase móvel (liquido

ou gás). Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás e a fase estacionaria reside dentro da coluna, onde o gás de arraste flui. A amostra é inserida na coluna por meio de um injetor, onde o gás de arraste carrega a amostra e o componente da amostra a ser analisado interage nas paredes da coluna da fase estacionária e cada componente elui em tempos diferentes, tempo de retenção. (COLOMBO, 2013)

As condições operacionais da analise foram: gás de arraste: hélio, fluxo do gás de arraste: 1 mL/min, pressão do gás de arraste: 70 kPa, volume de injeção 1µL, fluxo do Split: 100 ml/min, temperatura do injetor e detector: 250ºC, temperatura da coluna: 60ºC mantido por 2 min, aquecido a 10ºC/min até 200ºC, aquecido a 5ºC/min até 240ºC, temperatura final mantida por 7 min.

A conversão do óleo em ésteres foi determinada pela Equação 1:

$$\% \text{ conversão} = \left(\frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI}}{C_A}\right) \times 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde $\sum A$ é a soma das áreas de todos os ésteres, incluindo do padrão interno, A_{PI} é a área do padrão interno, C_{PI} é a concentração do padrão interno (mg mL^{-1}) e C_A é a concentração da amostra (mg mL^{-1}).

3 - Resultados e Discussão

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Após a reação de transesterificação foi observada a formação de três fases distintas (Figura 1). De acordo com a densidade é possível identificar uma fase intermediária contendo predominantemente o catalisador, uma fase inferior (mais pesada) contendo a glicerina e uma fase superior (mais leve) contendo o Biodiesel.

Figura 1: Meio reacional antes e após a decantação

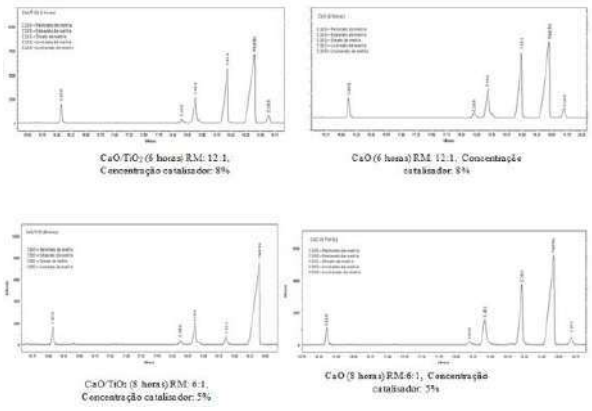


Fonte: Criado pela autora

ANÁLISE TEOR DE ÉSTERES METILICOS

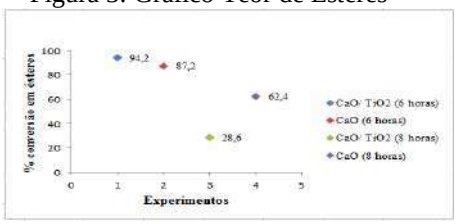
A partir dos resultados dos cromatogramas (Figura 2) o teor ésteres metílicos foram expostos no gráfico abaixo (Figura 3).

Figura 2: Cromatogramas ensaios 6 e 8horas



Fonte: Criado pela autora.

Figura 3: Gráfico Teor de Ésteres



Fonte: Criado pela autora

De acordo com o gráfico, houve uma variação na formação de Ésteres metílicos, sendo observado a eficiência do catalisador CaO/TiO_2 em relação ao CaO puro no tempo de 6horas com formação de 94% em ésteres, valor bem próximo ao limite estabelecido pela ANP. Também foi possível observar a influência nas condições das reações, os experimentos de ambos os catalisadores, quando foi aumentado o tempo e diminuído razão molar e concentração de catalisador resultaram em baixa conversão de ésteres metílicos.

4 – Conclusões

Pode–se concluir que houve uma influência positiva nas conversões de ésteres metílicos com TiO_2 misto com o CaO e que a escolha das condições para reação influência diretamente na conversão dos ésteres. Para aumentar as conversões e assim alcançar os limites estabelecidos pela ANP e um estudo mais afundo das variáveis do processo, determinando assim as melhores condições para a reação, deve-se realizar mais experimentos variando as condições dos ensaios.

6 - Bibliografia

http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel- Acesso em 9 de Agosto de 2019.

http://www.anp.gov.br/noticias/5298-oleo-diesel-passa-a-conter-minimo-de-11-de-biodiesel-a-partir-de-1-de-setembro- Acesso em 9 de Agosto de 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNINAS NBR15764: Biodiesel- Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, p.13. 2015.

COLOMBO, K. Produção de Biodiesel por transesterificação com catálise heterogênea utilizando CaO como catalisador. Universidade Regional de Blumenau Centro de Ciências Tecnológica Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Dissertação de Mestrado. Blumenau – Santa Catarina, 2013.

CORDEIRO, C.S.et.al. Catalisadores Heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Química Nova, vol. 34, No. 3, 477-486, Curitiba-Paraná, 2011.

LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to Biodesel using CaO as a solid base catalyst. Fuel, v. 87, p. 216–221, 2008.

MOHAMED, M; NGADI, N. Effect of TiO2 Mixed CaO Catalyst in Palm Oil Transesterification. Faculty of Chemical Engineering, Universiti Teknolog Malaysia. 81310 Skudai, Johor, Malaysia.

Influência da quantidade de catalisador no rendimento da transesterificação metílica de óleo de arroz

Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel metílico, transesterificação metílica, Hidróxido de Potássio.*

1 - Introdução

Para que haja elevação da taxa da reação de transesterificação é adotado o emprego de catálises homogêneas, enzimáticas ou heterogêneas (BASKAR et al., 2017), sendo usual o emprego de catalisadores homogêneos básicos, como Hidróxido de Sódio (NaOH) e Hidróxido de Potássio (KOH), para a produção de biodiesel comercial (CHENDYNSKI et al., 2016; GUTIÉRRES-ZAPATA et al., 2017). De acordo com Nadaleti (2015), a catálise homogênea alcalina ocorre com maior velocidade e facilidade, além de requerer menor quantidade de álcool que a catálise ácida. O autor afirma ainda que a quantidade de catalisador é de extrema importância, uma vez que pode desfavorecer a reação dependendo da sua origem e do estado de conservação do óleo.

Para tal, a influência da quantidade de catalisador (KOH), na reação de transesterificação metílica de óleo vegetal de farelo de arroz refinado, no rendimento é estudada.

2 - Material e Métodos

O experimento fora realizado nas dependências do laboratório de Engenharia Ambiental e Energia da Universidade Federal de Pelotas.

A fim de averiguar a influência, produziu-se biodiesel utilizando 1% de catalisador e posteriormente 1,5%. A execução da reação de transesterificação se deu através de metodologia adaptada de Nadaleti (2015), com razão molar de álcool para óleo de 6:1. Primeiramente o óleo foi aquecido em um agitador magnético até atingir a temperatura de 80° C, nesse momento foi inserida a barra magnética, responsável por fornecer uma agitação de 600 rpm do meio, e o álcool com o catalizador já diluído. Após 120 minutos decorridos, o produto da reação foi transferido para um balão de separação, onde permaneceu por um período de 3 horas, para posteriormente ser realizada a retirada do glicerol por diferença de densidade. Para promover a purificação do biodiesel, foi adicionada água destilada aquecida a 80 °C, em uma proporção igual a um terço do volume de óleo utilizado na transesterificação. Após 24 horas foi realizada a separação do biodiesel e da água, onde a água residual foi descartada e o biodiesel alocado em estufa a 65 °C por um período de 12 horas, visando promover remoção da umidade.

O rendimento da reação de transesterificação, que está relacionado à quantidade de catalizador empregada, foi determinado com base no volume de óleo vegetal empregado na reação e o volume de biodiesel produzido.

3 - Resultados e Discussão

Para as duas quantidades de catalisador utilizadas neste estudo, os seguintes resultados foram obtidos:

Tabela 1. Rendimentos da produção de biodiesel

	Rendimento (%)
EN	≥ 96,50
1%	98,90
1,5%	83,00

Para a quantidade de 1%, obteve-se um rendimento de 98,90% de rendimento de biodiesel e para 1,5%, obteve-se um rendimento de 83,00%. Ressalta-se que "EN" é referente à norma técnica EN 14214 da União Europeia que determina o rendimento mínimo de biodiesel, 96,50%. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) adota as normas da EN.

4 – Conclusões

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o biodiesel produzido com a quantidade de catalisador a 1% mostrou-se dentro da norma técnica da EN e ANP, com potencial para produção e comercialização. O biodiesel a 1,5% mostrou-se fora da norma, sugerindo excesso de catalisador, apresentando inibição ou diminuição das reações de transesterificação. Sugerem-se ainda mais estudos para identificar a quantidade de catalisador ideal, que maximize as reações, para determinado óleo.

5 - Bibliografia

BASKAR, G.; AISWARYA, R.; SOUMIYA, S.; MOHANAPRIVA, N.; NIVETHA, R. S. Recent Advances

in Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Journal of Energy and Environmental Sustainability* **2017**, 4, 1-5.

CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D. Modelagem Matemática Aplicada a Síntese do Produtos da Reação de Transesterificação a partir de Gordura Animal e Óleo Vegetal. *Revista Virtual de Química* **2016**, 8, 3.

GUTIÉRRES-ZAPATA, C. A.; MARTÍNEZ, D. B.; COLLAZOS, C. A.; CASTELLANOS ACUÑA, H. E.; CUERVO, J. A.; FERNANDEZ, C. P. Productions of sunflower oil biodiesel and used cooking oil through heterogeneous catalysts compared to conventional homogeneous catalysts. *Journal of Physics: Conference Series* **2017**, 786, 1.

NADALETI, W. C. Blendas de biodiesel: síntese, otimização e estabilidade termo-oxidativa. 1. ed. São Paulo: All Print (2015).

EN 14214:2008. Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods (2008).

Composição do biodiesel produzido via transesterificação metílica de óleo de farelo de arroz

Vitor Alves Lourenço (Universidade Federal de Pelotas, vitor.a.lourenco@gmail.com), Ivanna Franck Koschier (Universidade Federal de Pelotas, ivannafk@hotmail.com), Victoria Huch Duarte (Universidade Federal de Pelotas, victoriahduarte@gmail.com), Ewerson Henrique Sarto (Universidade Federal de Pelotas, ewersonhs30@gmail.com), Marlon Heitor Kunst Valentini (Universidade Federal de Pelotas, marlon.valentini@hotmail.com), Renan de Freitas Santos (Universidade Federal de Pelotas, reh.8@hotmail.com), Anderson Gabriel Corrêa (Universidade Federal de Pelotas, andersoncorrea560@gmail.com), Anaís França de Matos Oliveira (Universidade Federal de Pelotas, anais.franca@uol.com.br), Diuliana Leandro (Universidade Federal de Pelotas, diuliana.leandro@gmail.com), Bruno Müller Vieira (Universidade Federal de Pelotas, bruno.prppg@hotmail.com), Willian Cézar Nadaleti (Universidade Federal de Pelotas, williancezarnadaletti@gmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel metílico, transesterificação metílica, óleo de arroz.*

1 - Introdução

O emprego de catalisadores homogêneos básicos, como Hidróxido de Sódio (NaOH) e Hidróxido de Potássio (KOH), para a produção de biodiesel comercial é usual e presente na literatura (CHENDYNSKI et al., 2016; GUTIÉRRES-ZAPATA et al., 2017). De acordo com Nadaleti (2015), a catálise homogênea alcalina ocorre com maior velocidade e facilidade, além de requerer menor quantidade de álcool que a catálise ácida.

Além da produção do biodiesel, é de interesse o conhecimento do perfil dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) do biocombustível. O perfil de FAME pode ser identificado por comparação de seus tempos de retenção com os de padrões purificados individuais ou padrões secundários baseados em lipídios que são caracterizados na literatura (EDER, 1995). Desta maneira, para o presente estudo fora empregado um catalisador básico (KOH), a fim de promover a produção de biodiesel do óleo vegetal de farelo de arroz refinado e posterior conhecimento de sua composição através de análise cromatográfica.

2 - Material e Métodos

O experimento fora realizado nas dependências do laboratório de Engenharia Ambiental e Energia da Universidade Federal de Pelotas.

Produziu-se biodiesel utilizando 1% de catalisador (KOH). A execução da reação de transesterificação se deu através de metodologia adaptada de Nadaleti (2015), com razão molar de álcool para óleo de 6:1. Primeiramente o óleo foi aquecido em um agitador magnético até atingir a temperatura de 80° C, nesse momento foi inserida a barra magnética, responsável por fornecer uma agitação de 600 rpm do meio, e o álcool com o catalizador já diluído. Após 120 minutos decorridos, o produto da reação foi transferido para um balão de separação, onde permaneceu por um período de 3 horas, para posteriormente ser realizada a retirada do glicerol por diferença de densidade. Para promover a purificação do biodiesel, foi adicionada água destilada aquecida a 80 °C, em uma proporção igual a um terço do volume de óleo utilizado na transesterificação. Após 24 horas foi realizada a separação do biodiesel e da água, onde a água residual foi descartada e o biodiesel alocado em estufa a 65 °C por um período de 12 horas, visando promover remoção da umidade.

Para entender a composição do biodiesel, os FAME obtidos a partir da reação de transesterificação foram identificados em um cromatógrafo a gás equipado com um detector por ionização de chama, Shimadzu QP-2010. A análise quantitativa foi realizada por normalização de área, utilizando o software GC Solution e comparado com a referência FAME Mix Standard C4C24, Supelco.

A Tabela 1 apresenta as condições cromatográficas utilizadas neste estudo:

Tabela 1. Condições cromatográficas da análise de FAME

Parâmetro	Condições
Coluna	(100 m x 0.25 m x 0.25 μm)
Gás transportador	Nitrogênio
Volume injetado	1 μL
Relação de divisor	1:25
Pressão	44.695 ψ
Fluxo	1.2 mL min^{-1}
Temperatura de injeção	250 °C
Rampa de aquecimento	100 °C (5 min)– 7 °C min^{-1} para 200 °C (5 min)– 5 °C min^{-1} para 230 °C (10 min)
Detector	Flame ionization detector
Temperatura do detector	250 °C

3 - Resultados e Discussão

Os componentes identificados nas análises foram os seguintes: Ácido palmítico (C16:0), Ácido oleico (C18:1*n*9c), Ácido linoléico (C18:2*n*6c), Ácido gadolínico (C20:1), Ácido esteárico (C18:0), Ácido A-linolênico (C18:3*n*3), Ácido Eicosanóico (C20:0), Ácido Sérico (C22:0), Ácido Lignocérico (C24:0).

Os resultados da cromatografia são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2. Resultados da análise de FAME

C16:0 (%)	C18:0 (%)	C18:1*n*9c (%)	C18:2*n*6c (%)
17.95	1.72	41.35	34.82

C20:0 (%)	C20:1 (%)	C18:3*n*3 (%)	C22:0 (%)	C24:0 (%)
0.97	0.66	1.79	0.26	0.43

O biodiesel analisado apresentou uma composição majoritária de C16:0, C18:1*n*9c e C18:2*n*6c. Indicando a eficiência da reação de transesterificação, garantindo que os produtos obtidos através da reação sejam de fato um biodiesel com características semelhantes ao diesel, que possui em sua composição hidrocarbonetos com 15 a 24 átomos de carbono. Sabe-se que dependentemente do perfil FAME, as características físicas e químicas do biocombustível e a qualidade do produto final podem variar. Altas concentrações de ácidos graxos saturados aumentam a ocorrência de resíduos sólidos, podendo gerar obstruções nos motores (ROCKEMBACH, 2014).

A soma da concentração de FAME variou de 99,86% a 99,97% em relação ao biodiesel produzido, indicando boa separação do biodiesel e glicerol e purificação eficiente.

Silva (2008) obteve um biodiesel metílico do óleo vegetal de farelo de arroz refinado com 99,2% de rendimento e composto por 17,6% de C16:0, 51,8% de C18:1*n*9 e 30,5% de C18:2*n*6. Para Giakoumis e Sarakatsanis (2018), encontrou-se 42,35% de C18:1, 34,84% de C18:2 e 18,12% de C16:0 em biodiesel de farelo de arroz e 11,4% de C16:0, 23,47% de C18:1 e 53,46% de C18:2 em biodiesel de óleo de soja. Silva et al. (2008), relataram um resultado utilizando óleo de soja, onde C18:2*n*6c representou 51,79% da composição, seguido por C18:1*n*9c e C16:0, com 28,75% e 11,13%, respectivamente. Assim como para biodiesel de sebo bovino, Silva et al. (2015) relataram composição majoritária de C16:0 (25,35%), C18:0 (29,10%) e C18:1*n*9 (28,15%). Mazaheri et al. [73] relataram resultados de C18:1 e C18:2 como componentes principais, 38,76% e 37,00%, respectivamente, para óleo vegetal de farelo de arroz refinado.

4 – Conclusões

A reação de transesterificação do experimento foi eficiente, bem como sua separação e purificação. Além disso, o biodiesel produzido possui um perfil de FAME adequado para utilização em motores a diesel, possuindo grande potencial de ser produzido e comercializado futuramente.

6 - Bibliografia

CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D. Modelagem Matemática Aplicada a Síntese do Produtos da Reação de Transesterificação a partir de Gordura Animal e Óleo Vegetal. *Revista Virtual de Química* **2016**, 8, 3.

GUTIÉRRES-ZAPATA, C. A.; MARTÍNEZ, D. B.; COLLAZOS, C. A.; CASTELLANOS ACUÑA, H. E.; CUERVO, J. A.; FERNANDEZ, C. P. Productions of sunflower oil biodiesel and used cooking oil through heterogeneous catalysts compared to conventional homogeneous catalysts. *Journal of Physics: Conference Series* **2017**, 786, 1.

NADALETI, W. C. Blendas de biodiesel: síntese, otimização e estabilidade termo-oxidativa. 1. ed. São Paulo: All Print (2015).

EDER, K. Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **1995,** 671(1-2), 113–131.

ROCKEMBACH, C. T.; DIAS, D.; VIEIRA, B. M.; RITTER, M.; SANTOS, M. A. Z.; OLIVEIRA, D. M. et al. Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente da Uva Promovida por Ultrassom, Ver. Virt. Quím. 6, 884-897 (2014).

SILVA, T. O. M. Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Materiais e Tecnologia) – Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2008).

GIAKOUMIS, E. G.; SARAKATSANIS, C. K. Estimation of biodiesel cetane number, density, kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition, *Fuel* 222 **2018**, 574–585.

SILVA, C. C.; PACHECO, B. S.; FREITAS, S. C.; BERNEIRA, L. M.; SANTOS, M. A. Z.; PIZUTTI, L.; PEREIRA, C. M. P. Hydroxychalcones: Synthetic Alternatives to Enhance Oxidative Stability of Biodiesel, em: Increased Biodiesel Efficiency: Alternatives for Production, Stabilization, Characterization and Use of Coproduct. first ed. Springer International Publishing, 81–110 (2018).

SILVA, A. A. L.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. S.; JUNIOR, G. E. L.; ARAÚJO, A. S. Síntese e caracterização de biodiesel de sebo bovino e sua mistura B10, *Orbital: Electron. J. Chem*. **2015**, 7, 21-27.

MAZAHERI, H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; AMINI, Z.; HARRISO, M. D.; WANG, C. T.; ALWI, A. Rice bran oil based biodiesel production using calcium oxide catalyst derived from Chicoreus brunneus shell, *Energy* 144 **2018**, 10–19.

Produção de ésteres etílicos utilizando sistema tubular de fluxo contínuo em condições sub e/ou supercríticas

Vinícius Kothe (UFPR, kothe.vinicius@gmail.com), Vivaldo Alexandre da Silva Júnior (UFPR, vivaldovj17@gmail.com), Caio Sutile de Lima (UFPR, csutile@gmail.com), Marcos Lúcio Corazza (UFPR, corazza@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br)

Palavras Chave: *Borra ácida, autocatálise, biodiesel, esterificação, transesterificação.*

1 - Introdução

O uso de matérias-primas de baixo valor agregado é uma alternativa que pode incrementar a produção de biocombustíveis mundialmente. Óleos residuais provenientes do processo de cocção de alimentos desempenham um papel importante no cenário acadêmico e industrial. Além disso, borras ácidas provenientes das etapas de neutralização e refino de óleos vegetais podem ser convertidas a ésteres por serem compostas primordialmente por ácidos graxos livres (AGL) e triacilglicerois (HAJJARI et al., 2017).

O uso de borra ácida para a produção de ésteres metílicos vem sendo relatado na literatura há vários anos. Haas *et al*. (2000, 2001) produziram ésteres metílicos a partir da borra ácida de óleo de soja. Os processos de conversão descritos por esses autores envolvem rotas catalíticas homogêneas, que necessitam de etapas de pré-tratamento do óleo para reduzir a quantidade de AGLs no meio, reduzindo assim perdas no processo.

Alguns estudos citam o uso de sistemas autocatalíticos em condições sub e/ou supercríticas para viabilizar o uso direto da borra ácida de refino como matéria-prima para a produção de biodiesel. A principal vantagem desse sistema é a redução de etapas de purificação para remoção do catalisador e diminuição dos impactos ambientais gerados pela ausência de etapas de lavagem do produto formado (SANTOS, 2017).

O objetivo desse trabalho foi investigar a síntese autocatalítica de ésteres etílicos em reator tubular de fluxo contínuo, empregando o óleo ácido derivado de borras ácidas de refino de óleo de soja como matéria-prima na ausência de catalisador exógeno.

2 - Material e Métodos

Amostras de borra ácida de refino de óleo de soja foram fornecidas pela refinaria da Cooperativa Agroindustrial Coamo (Campo Mourão, PR). Essas amostras foram pré-acidificadas de acordo com Johansen *et al*. (1996) e Haas e Scott (1996) para posterior determinação do teor de ácidos graxos livres pelo método da American Oil Chemists' Society (AOCS Ca 5a-40).

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de fluxo contínuo acoplado a uma bomba de alta pressão (Shimadzu, modelo LC-20AD), conforme esquema apresentado na Figura 1. Em cada ensaio a temperatura foi mantida constante (220, 250 ou 280°C), a pressão foi ajustada e controlada pela bomba de alta pressão para 100 bar e a vazão de bombeamento dos reagentes variou entre 5, 2, 1, 0,5 e 0,2 mL min^{-1}. A razão molar etanol:óleo ácido foi mantida constante em 9:1. O reator apresentava volume interno de 20 mL e alíquotas de 4 mL foram coletadas para análise na tubulação de saída, após o tempo necessário para eluir duas vezes o seu volume interno. O excesso de solvente foi removido por evaporação em estufa a vácuo durante 12 h a 60 ºC e as amostras foram analisadas por cromatografia de fase gasosa (CG-DIC) utilizando coluna modelo CP-Wax 58 FFAP (30 m x 0,25 mm; 0,25 µm), com volume de injeção de 1,0 µL e razão de divisão de amostra de 1:30.

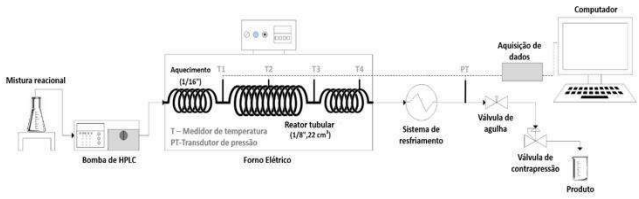


Figura 1. Modelo esquemático do reator utilizado nas reações de esterificação do ácido levulínico.

3 - Resultados e Discussão

Após a etapa de acidificação, o teor de AGL no óleo foi de 52,5% e esse mostrou-se congruente com dados disponíveis na literatura (HAAS, 2001).

Os ensaios de esterificação e transesterificação simultâneas são apresentados na Figura 2, onde é possível observar as taxas de conversão obtidas nos experimentos realizados a 220, 250 e 280 °C. Diferentes taxas de conversão foram observadas de acordo com a condição utilizada. A conversão máxima em ésteres etílicos foi de 78,8 % quando a reação foi conduzida a 280 °C.

Nota-se que em todos os casos houve a conversão de ácidos graxos livres e acilglicerois em ésteres etílicos. No entanto, quando a temperatura reacional foi mais elevada, a velocidade de conversão dos AGLs foi maior e os ésteres formados na maior vazão teórica foram principalmente formados a partir de ácidos graxos. A 280 °C, o etanol encontra-se em estado supercrítico e sua reatividade é superior quando comparado às condições normais ou subcríticas. Em relação à conversão de acilglicerois em ésteres etílicos, triacilglicerois dão origem a três diferentes estruturas: diacilglicerois, monoacilglicerois e ésteres etílicos. Por sua vez, os diacilglicerois podem ser convertidos a monoacilglicerois e ésteres etílicos, enquanto que monoacilglicerois dão origem a ésteres e glicerol. A Tabela 1 foi compilada para representar todas essas classes individualmente.

Como pode ser observado na Tabela 1, a quantidade de triacilglicerois foi reduzida para tempos de residência mais elevados no reator, chegando a zerar nos experimentos realizados a 250 e 280 °C sob a menor vazão teórica dos reagentes (0,2 mL min^{-1}, que corresponde a um tempo de

residência de 80 min). No entanto, houve a formação gradativa de mono e diacilglicerois como intermediários de reação. Naturalmente, o aumento da concentração de ésteres etílicos no meio foi acompanhado pela liberação de glicerol na mesma proporção molar, mas esse não foi considerado nessa quantificação.

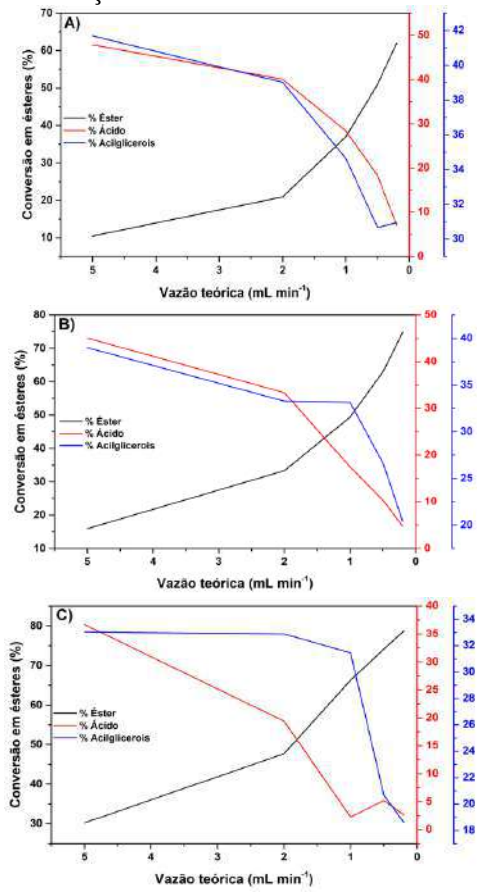


Figura 2. Gráficos obtidos por cromatografia de fase gasosa apresentando a quantidade dos componentes reacionais em cada condição experimental (A: experimento realizado a 220 °C; B: experimento realizado a 250 °C; C: experimento realizado a 280 °C).

Tabela 1. Quantificação de mono, di e triacilglicerois presentes nos experimentos realizados em sistemas sub e supercrítico para a produção de ésteres etílicos.

Exp.	Vazão[a]	Mono[b]	Di[b]	Tri[b]
220 °C	5	21,1	45,2	33,7
	2	22,0	46,7	31,3
	1	25,6	47,8	26,6
	0,5	29,2	50,3	20,5
	0,2	35,7	48,6	15,7
250 °C	5	22,5	46,8	30,7
	2	24,8	48,3	26,8
	1	32,1	49,5	18,4
	0,5	36,8	47,4	15,8
	0,2	47,7	52,3	0,0
280 °C	5	27,9	47,2	24,9
	2	28,2	51,7	20,2
	1	35,2	49,1	15,7
	0,5	43,3	45,2	11,5
	0,2	46,5	53,5	0,0

[a]Vazão em mL min^{-1}; [b]Valores expressos em porcentagem

A Figura 3 apresenta a região dos acilglicerois que foram consideradas nos perfis cromatográficos dos produtos de reação para resultar na quantificação apresentada na Tabela 1.

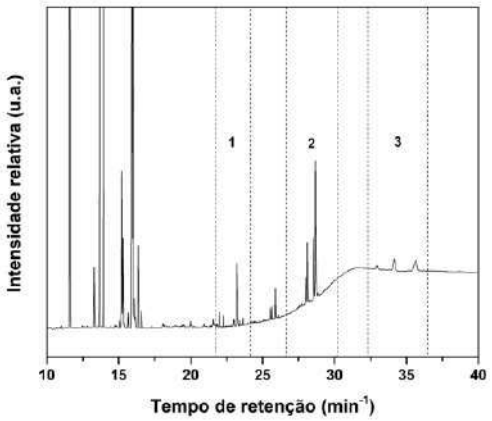


Figura 3. Cromatograma obtido por CG-DIC de uma amostra (220 °C, 100 bar e RM 1:9) de óleo ácido após reação em sistema supercrítico. As áreas destacadas com correspondem às regiões onde são encontrados mono (1), di (2) e triacilglicerois (3).

4 – Conclusões

Os ensaios apresentaram conversões próximas a 80% em ésteres etílicos. As maiores taxas de conversão foram observadas em tempos de residência mais elevados no reator, ou seja, quando a vazão teórica de bombeamento dos reagentes para o interior do reator era mais baixa. Interessantemente, tanto ácidos graxos livres quanto acilglicerois foram convertidos a ésteres etílicos; no entanto, a cinética de conversão dos ácidos graxos foi mais rápida e esses foram consumidos com maior rapidez.

Apesar do maior custo energético do reator de fluxo contínuo devido ao uso de pressões elevadas, é necessário ressaltar que os ésteres produzidos possuem pureza superior aos ésteres obtidos de forma catalítica, seja ela homogênea ou heterogênea.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq e à FINEP pelo aporte financeiro ao projeto.

6 - Bibliografia

HAJJARI, M. *et al.* **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 72, p. 445-464, 2017.

HAAS, M. J., SCOTT, K. M. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 73, n. 11, p. 1393-1401, 1996.

HAAS, M.J. *et al*. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.77, n.4, p. 373-379, 2000.

HAAS, M.J. *et al*. **Energy Fuels**, v.15, n.5, p. 1207-1212, 2001.

JOHANSEN, S. L. *et al.* **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 73, n. 10, p. 1275-1286, 1996.

SANTOS, P.R.S. *et al.* **J. Supercrit. Fluids**, v.126, p. 25-36, 2017.

Aplicação de sistema autocatalítico de fluxo contínuo para a produção de ésteres de ácido levulínico em condições sub e supercríticas

Vinícius Kothe (UFPR, kothe.vinicius@gmail.com), Kallynca Carvalho dos Santos (UFPR, kallyncaeq@gmail.com), Marcos Lúcio Corazza (UFPR, corazza@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br)

Palavras Chave: *Esterificação, ácido levulínico, autocatálise.*

1 - Introdução

O ácido levulínico é um ácido orgânico derivado de carboidratos que é amplamente utilizado para produzir diversos produtos de origem comercial. É classificado como um dos 12 *building blocks* mais importantes para indústrias de perfumaria, medicamentos, fármacos e alimentos (NANDIWALE *et al.* 2015; PILEIDIS *et al*., 2016). Os ésteres do ácido levulínico também podem ser empregados como aditivos de combustíveis diesel (óleo diesel e biodiesel) para melhorar as suas propriedades de fluxo a frio.

Joshi *et al*. (2011) descreveram pela primeira vez o uso de levulinato de etila como diluente do biodiesel a fim de verificar alterações nas suas propriedades de fluxo a frio. O éster do ácido levulínico foi misturado a biodieseis oriundos do óleo do caroço de algodão e de gordura de frangos nas proporções de 0, 2,5, 5,0, 10,0 e 20,0 % (v/v) e os pontos de névoa, de congelamento e de entupimento de filtro a frio, bem como a viscosidade cinemática, dentre outros parâmetros, foram avaliados. Os resultados obtidos indicaram que houve redução expressiva nessas propriedades, caracterizando a possibilidade de utilizar o levulinato de etila como aditivo para viabilizar o seu uso em ambientes onde a temperatura ambiente for mais baixa.

Russo *et al.* (2018) investigaram o efeito da adição de levulinato de etila sobre as propriedades combustíveis do diesel de petróleo. A adição de 20 % de levulinato de etila em uma mistura contendo 79 % de diesel e 1 % de um co-aditivo melhorou as suas propriedades de combustão e o seu desempenho em motores do ciclo diesel. Além disso, o levulinato de etila é livre de enxofre e contribui para a redução da emissão de óxidos de enxofre (SOx) durante a combustão do diesel. No entanto, entende-se que a redução da emissão de compostos de enxofre durante a combustão ocorra pelo fato do levulinato de etila atuar como diluente.

A conversão do ácido levulínico em levulinato de etila é usualmente realizada por esterificação em meio homogêneo utilizando catalisadores ácidos como os ácidos sulfúrico, clorídrico e fosfórico, conforme apresentado na Figura 1. No entanto, a substituição desses ácidos minerais por outros sistemas catalíticos é fortemente desejada para aumentar a pureza e assim reduzir as etapas de purificação do produto.

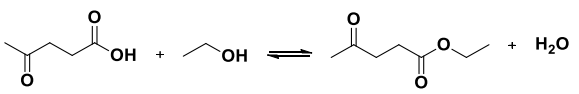


Figura 1. Esquema da produção de levulinato de etila a partir do ácido levulínico.

A conversão autocatalítica de ácidos orgânicos para a produção de ésteres de diferentes massas molares permite a obtenção de produtos com alto grau de pureza em curtos tempos de reação, particularmente quando empregados sistemas de reação em condições supercríticas. Ademais, esses sistemas não envolvem etapas de purificação para remoção do catalisador e reduzem significativamente o impacto ambiental do processo por minimizar a geração e o subsequente tratamento de efluentes (SANTOS, 2018).

O objetivo desse estudo foi o de investigar a síntese autocatalítica do levulinato de etila em reator tubular, sob condições supercríticas.

2 - Material e Métodos

O experimento de esterificação foi realizado em reator de fluxo contínuo acoplado a uma bomba de alta pressão da marca Shimadzu, modelo LC-20AD. As condições experimentais foram determinadas através de um conjunto de experimentos onde a pressão foi mantida constante (100 bar), com temperatura variando entre 220 e 280 ºC e vazão teórica de 5, 2, 1, 0,5 e 0,2 $mL \cdot min^{-1}$. Na sequência, um planejamento experimental do tipo 2^3 foi preparado com três variáveis em dois níveis: (a) razão molar etanol:ácido levulínico (1:1 a 9:1); (b) pressão do reator (100 a 200 bar) e (c) temperatura (220 a 280 ºC). Também foi conduzido um experimento no ponto central onde a razão molar foi de 5:1, a pressão foi de 150 bar e a temperatura foi de 250 ºC. Os reagentes foram bombeados para dentro do reator tubular em vazão constante de 2 $mL \cdot min^{-1}$ e as amostras coletadas foram analisadas por CG-DIC utilizando uma coluna modelo CP-WAX 58 FFAP CB (50m x 0,25 mm; 0,20 µm). Adicionalmente, a seletividade dos produtos foi acompanhada por cromatografia em fase gasosa (Shimadzu GC-2010 Plus) acoplada com detector seletivo de massas modelo QP2010 SE (CG-EM).

3 - Resultados e Discussão

Os ensaios de determinação das melhores condições experimentais são apresentados na Tabela 1 e foram utilizados como base para a realização de ensaios de pré-otimização, empregando um planejamento fatorial. Para todos os casos descritos nessa tabela, houve a conversão do ácido levulínico em levulinato de etila com situações próximas à conversão total. Vale lembrar que apenas nas condições de 250 e 280 ºC o etanol encontra-se em estado supercrítico.

A seletividade da reação de formação dos ésteres também foi acompanhada por CG-EM e, conforme a Figura 2, observa-se apenas a presença do produto desejado. O pico localizado no t_R de 11,1 min corresponde ao levulinato de etila, enquanto que os picos em 4,1 e 8,0 min correspondem a contaminantes presentes no solvente. Nessa análise, não foi possível determinar a presença do ácido levulínico residual, pois este estava abaixo do limite de detecção do método de

análise. Essa avaliação foi necessária porque o ácido levulínico possui dois grupos funcionais (cetona e ácido carboxílico) que, sob elevada pressão e temperatura, poderiam se envolver em reações paralelas que levariam à formação de coprodutos indesejáveis para esse sistema.

Tabela 1. Ensaios de esterificação etílica do ácido levulínico para determinar as melhores condições a serem empregadas no planejamento experimental.

Condição	Vazão[1]	Ácido (%)	Éster (%)
220 °C 100 bar	5,0	81,4	18,6
	2,0	60,2	39,8
	1,0	32,3	67,7
	0,5	12,2	87,8
	0,2	8,5	91,5
250 °C 100 bar	5,0	77,0	23,0
	2,0	45,9	54,1
	1,0	29,7	70,3
	0,5	13,3	86,7
	0,2	7,0	93,0
280 °C 100 bar	5,0	61,6	38,4
	2,0	36,1	63,9
	1,0	13,2	86,8
	0,5	8,2	91,8
	0,2	7,7	92,3

[1]Vazão em mL·min^{-1}

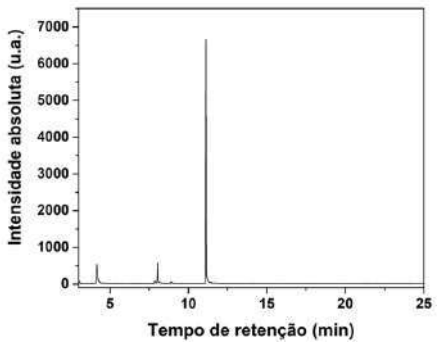


Figura 1. Cromatograma do levulinato de etila obtido por cromatografia de fase gasosa acoplado com detector por espectrometria de massas.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos de acordo com o planejamento fatorial 2^3, que foi definido com base nos resultados obtidos anteriormente. Em geral, conversões distintas foram obtidas de acordo com a condição experimental utilizada no ensaio. Vale ressaltar nessas condições o etanol pode estar em estado tanto subcrítico quanto supercrítico, pois o seu ponto crítico se encontra a 63,9 bar e 243,1 °C. Assim, a variação da temperatura promove mudanças no estado físico do etanol, promovendo diferenças significativas em sua densidade e viscosidade.

Como apresentado na Tabela 2, as maiores conversões foram observadas quando a temperatura estava acima de seu ponto crítico. Dados obtidos por análise estatística indicam que a temperatura foi a variável que apresentou efeito significativo mais pronunciado e que a interação entre temperatura e razão molar também teve efeito positivo sobre os rendimentos d esterificação etílica do ácido levulínico.

Tabela 2. Planejamento experimental projetado para investigar a esterificação etílica do ácido levulínico.

Temp. (°C)	RM	Pressão (bar)	Ácido (%)	Éster (%)
250	1:5	150	23,3	76,7
280	1:1	200	32,0	68,0
220	1:9	100	53,5	46,5
220	1:1	100	45,2	54,8
280	1:1	100	33,3	66,7
220	1:1	200	41,6	58,4
280	1:9	100	18,5	81,5
250	1:5	150	24,7	75,3
220	1:9	200	51,1	48,9
280	1:9	200	13,8	86,2
250	1:5	150	24,3	75,7

4 - Conclusões

O etanol em condições supercríticas (T > 243,7°C e P > 63,9 bar) atuou de maneira mais eficiente na esterificação do ácido levulínico. As maiores taxas de conversão foram observadas em tempos de residência mais elevados no reator, ou seja, quando a vazão teórica de bombeamento era mais baixa.

Apesar do custo energético do reator de fluxo contínuo ser maior devido ao uso de pressões elevadas, os ésteres produzidos possuem pureza superior aos ésteres obtidos de forma catalítica, seja ela homogênea ou heterogênea. Isso se deve ao fato de que não é necessária a adição de catalisadores, mitigando assim as etapas de lavagem para a sua remoção e facilitando a purificação e secagem dos ésteres produzidos.

5 - Agradecimentos

CAPES, CNPq e FINEP.

6 - Bibliografia

JOSHI, H., MOSER, B.R., TOLER, J., SMITH, W.F., WALKER, T. Ethyl levulinate: a potencial bio-based diluente for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass & Bioenergy*, **2011**, v.35 p. 3262-3266.

NANDIWALE, K.Y., BOKADE, V.V. Esterification of renewable levulinic acid to n-butyl levulinate over modified H-ZSM-5. *Chemical Engineering Technology*, **2015**, v.38, n .2, p.246-252.

PILEIDIS, F.D., TITIRICI, M.M. Levulinic acid biorrefineries: new challenges for efficient utilization of biomass. *ChemSusChem*, 2016, v.9, p.562-582.

RUSSO, V.; HROBAR, V.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; SANDELIN, F.; DI SERIO, M.; SALMI, T. Kinetics and modelling of levulinic acid esterification in batch and continuous reactors. *Topics in Catalysis*, 2018.

SANTOS, K.C. **Produção de biodiesel via (trans)esterificação etílica supercrítica em reator contínuo**. 2018. 84f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Paraná, 2018.

Produção de biodiesel utilizando como catalisador a Al-SBA-15 modificada com óxido de zircônio

Bruno Lopes Andrade (Universidade Estadual de Santa Cruz, brunol.andrade@hotmail.com), Ana Luiza Freitas Ferreiras (Universidade Estadual de Santa Cruz, analuizafreitasf@gmail.com), Fernando Cesário Rangel (Universidade Estadual de Santa Cruz, fcrangel@uesc.br) Gabriel Santos Viana (Universidade Estadual de Santa Cruz, gabrielviana.engquim@gmail.com), Miriam Sanae Tokumoto (Universidade Estadual de Santa Cruz, miriam.tokumoto@gmail.com), Reijane dos Santos Costa (Universidade Estadual de Santa Cruz, reijanemc@gmail.com), Rosenira Serpa da Cruz (Universidade Estadual de Santa Cruz, roserpa@uesc.br)

Palavras Chave: *Catálise heterogênea, material mesoporoso, zircônia.*

1 - Introdução

O transporte é responsável por aproximadamente um terço do consumo de energia no mundo. A demanda é crescente, principalmente em países desenvolvidos e esse consumo é em maior parte dos combustíveis fósseis. A redução na disponibilidade das fontes, além da preocupação com a sustentabilidade e políticas ambientais de incentivo fiscal e certificações aumentou a busca por fontes alternativas de energia para o transporte (Singh; Kumar; Sharma, 2019).

O biodiesel se apresenta como alternativa promissora para substituição das fontes derivadas do petróleo em razão do baixo impacto ambiental, reduzindo a emissão de hidrocarbonetos prejudiciais, da ausência de toxicidade e pela biodegradabilidade (Malhotra; Ali, 2019). A produção do biodiesel pode ser realizada por diferentes tecnologias, sendo uma das mais aplicadas atualmente a técnica de esterificação de ácidos graxos (Almeida; Andrade; dos Santos, 2018).

Os catalisadores homogêneos ácidos e alcalinos são amplamente utilizados na produção de biodiesel devido as altas conversões obtidas. Porém a separação dos catalisadores homogêneos após a reação não é um procedimento simples e gera grande quantidade de efluentes, além do desperdício de água. Os catalisadores heterogêneos se apresentam como uma boa alternativa, pois a separação é mais simples e exibem a possibilidade de ser reutilizados (Wang et al., 2019).

A pesquisa foi realizada com o objetivo de desenvolver um catalisador ácido heterogêneo a partir da modificação estrutural da sílica mesoporosa SBA-15 com alumínio e impregnação do óxido de zircônio para aplicação na produção do biodiesel.

2 - Material e Métodos

A síntese do material mesoporoso foi realizada com adaptações da metodologia proposta por Meynen et al. (2009) visando a modificação isomórfica de parte do Si por Al na rede do SBA-15. As razões molares dos reagentes foram 0,1 TEOS : 0,017 iPrAl : 5,87 P123 : 194 HCl : 208 H_2O. Inicialmente foi adicionado o P123 em uma mistura de água destilada e ácido clorídrico a 45 °C em um béquer de polipropileno sob agitação. Após a dissolução completa do surfactante o TEOS e o iPrAl foram inseridos na mistura, permanecendo sob agitação a 45 °C durante 7,5 h. Cessada a agitação a mistura foi aquecida a 80 °C por 8h, em seguida filtrada, lavada com água destilada e etanol e seca em estufa a 100 °C por 2 h. O material sintetizado foi calcinado em forno do tipo mufla a 550 °C por 6 h, com taxa de aquecimento de 1 °C.min^{-1}. A modificação com óxido de zircônio foi realizada de acordo com Costa et al. 2019, pelo método da impregnação seca, com uma mistura de 10% (m/m) do óxido de zircônio em um grau de ágata. Por fim, os catalisadores foram submetidos a tratamento térmico, sob mesmas condições de temperatura e tempo da calcinação anterior, porém com taxa de 5 °C.min^{-1}.

Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, DRX e teste de acidez de Bronsted, para avaliar a eficiência da síntese e aplicabilidade como catalisador ácido na reação de esterificação do ácido oleico. O teste de acidez consistiu na mistura de 100 mg do catalisador com 20 mL de uma solução padronizada de NaOH 0,1 mol.L^{-1} e agitação durante 3 h, posteriormente alíquotas de 5 mL da mistura foram tituladas em triplicata com uma solução 0,1 mol.L^{-1} para quantificar a quantidade de NaOH que reagiu com o material.

A performance dos catalisadores sintetizados frente a reação de esterificação do ácido oleico com metanol foi analisada sob condições de 150 °C por 6 h, com razão óleo/álcool de 1:12 e 3% (m/m) de catalisador em relação ao ácido oleico. Após a reação o produto foi centrifugado, promovendo a separação do catalisador, lavado com água a 80 °C e seco, possibilitando a quantificação da conversão em ésteres metílicos. A conversão foi analisada por meio da determinação da acidez, pela titulação de alíquotas do óleo com solução padronizada de NaOH 0,1 mol.L^{1}.

3 – Resultados e Discussão

A comprovação na eficiência da síntese e formação dos compostos desejados foi realizada a partir de técnicas de caracterização. A Figura 1 apresenta os espectros referentes a sílica mesoporosa (SBA-15), modificada com alumínio (Al-SBA-15) e impregnada com a zircônia (Zr/Al-SBA-15).

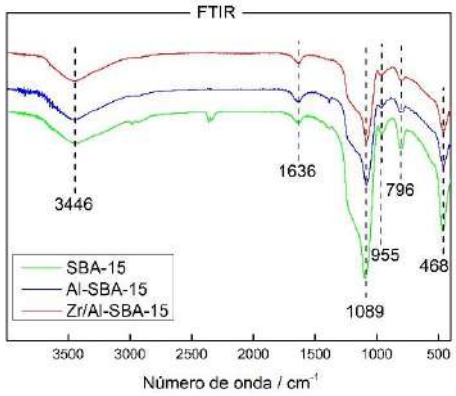


Figura 1. Espectros FTIR dos catalisadores.

Nos espectros dos três catalisadores são observadas bandas em 468 e e 796 cm^{-1}, atribuídos ao estiramento vibracional simétrico Si-O-Si, já em 1089 cm^{-1} verifica-se o estiramento assimétrico Si-O-Si. A banda presente em 955 cm^{-1} representa a ligação Si-OH. As bandas nos números de onda 1636 e 3446 cm^{-1} são referentes ao estiramento vibracional O-H de moléculas de água adsorvidas e de grupos hidroxilas.

Os difratogramas dos três materiais sintetizados são apresentados na Figura 2.

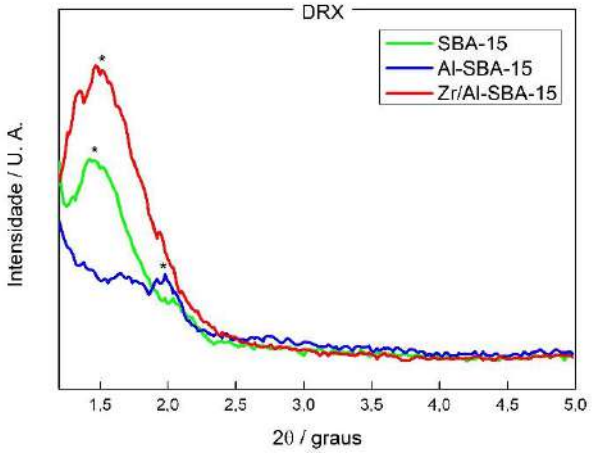


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores.

É possível visualizar picos entre 1,5° e 2° para as três amostras, esses picos são respectivos aos planos de difração com índices de Miller (110) e (200), característicos da estrutura mesoporosa da SBA-15. O pico referente ao plano de difração (100) não pôde ser visualizado, devido a faixa da análise DRX, que foi realizada entre 1 e 5 graus, sendo que o pico está localizado entre 0,5 e 0,8°. Entretanto, os dois picos observados já confirmam a formação da estrutura.

A acidez dos catalisadores influencia diretamente na esterificação, sendo que quanto maior o número de sítios ácidos maior a conversão em ésteres metílicos. Os resultados da avaliação da acidez de Bronsted e da atividade catalítica são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Acidez de Bronsted e atividade catalítica dos catalisadores.

Catalisador	Acidez (mmH+/g amostra)	Conversão (%)
SBA-15	1,00 ± 0,05	20,99 ± 0,74
Al-SBA-15	1,11 ± 0,02	34,41 ± 0,94
Zr/Al-SBA-15	1,01 ± 0,04	22,6 ± 0,59

Os dados obtidos comprovam a relação entre a acidez e a conversão, sendo que o melhor catalisador foi a Al-SBA-15, com maior número de sítios ácidos e apresentando conversão de 34,41%. Entretanto, os resultados divergem do esperado, visto que a inserção da zircônia na estrutura deveria elevar ainda mais a acidez em relação a SBA-15. Como demonstrado em Costa et al. (2019), onde foram obtidas conversões de 55,5, 68,20 e 79,90 para a SBA-15, Al-SBA-15 e Zr/Al-SBA-15, respectivamente. Porém tanto o número de sítios ácidos quanto a conversão foram reduzidos, o que pode ter sido causado pela impregnação ineficiente do metal no aluminossilicato. A referência realizou a calcinação com fluxo de nitrogênio em etapas, com elevação gradual e intervalos entre o aumento de temperatura. A metodologia sofreu alterações, sendo o tratamento térmico realizado na ausência de fluxo de nitrogênio e sem intervalos no aquecimento. As alterações podem ter levado a baixa impregnação do óxido na Al-SBA-15 e possível entupimento dos poros, levando a redução da conversão obtida.

4 – Conclusões

Os catalisadores sintetizados demonstraram aplicabilidade na reação de esterificação do ácido oleico para produção do biodiesel, porém a impregnação do óxido de zircônio no material não exibiu êxito.

5 – Agradecimentos

UESC, CNPq, FAPESB e FINEP

6 - Bibliografia

ALMEIDA, E. G.; ANDRADE, C. M. G.; DOS SANTOS, O. A. Production of Biodiesel Via Catalytic Processes: A Brief Review. *International Journal of Chemical Reactor Enginerring* **2018**, 16, 20170130.

COSTA, B. E. B.; RANGEL, F. C.; DA CRUZ, R. S. Esterificação do ácido oleico utilizando aluminossilicato mesoporoso modificado com óxido de zircônio. *Revista Matéria* **2018**, 24, e-12310.

MALHOTRA, R.; ALI, A. 5-Na/ZnO doped mesoporous silica as reusable solid catalyst for biodiesel production via transesterification of virgin cottonseed oil. *Renewable Energy* **2019**, 133, 606-619.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 125, 170-223.

SINGH, R.; KUMAR, A.; SHARMA, Y. C. Biodiesel synthesis from microalgae (*Anabaena* PCC 7120) by using barium titanium oxide (Ba_2TiO_4) solid base catalyst. *Bioresource Technology* **2019**, 287, 121357.

WANG, Y-T. et al. Biodiesel production from esterification of oleic acid by a sulfonated magnetic solid acid catalyst. *Renewable Energy* **2019**, 139, 688-695.

Design de biodiesel - otimização da composição de ésteres a partir da densidade e da viscosidade

Frederico Ribeiro do Carmo (Universidade Federal Rural do Semi-Árido, frederico.ribeiro.c@ufersa.edu.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, contribuição de grupos, otimização.*

1 - Introdução

Objetivando a segurança energética, a inserção de novas fontes de energia tornou-se uma das principais preocupações da sociedade moderna. Neste contexto, o biodiesel apresenta-se com a alternativa mais viável para substituir o diesel oriundo do petróleo. O biodiesel é definido com uma mistura formada por ésteres alquílicos que são formados por uma cadeia de ácido graxo e outra de um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol). As vantagens do biodiesel incluem: biodegradabilidade, baixa toxicidade, ciclo fechado de carbono, forma de inclusão social, e principalmente poder ser utilizado em motores de combustão interna e caldeiras que utilizam óleo diesel sem nenhuma modificação e pouca perda de performance (ATABANI et al., 2012; DO CARMO et al., 2012)

Diversos parâmetros de qualidade do biodiesel (densidade, número cetano, viscosidade, estabilidade oxidativa etc.) estão diretamente relacionados com sua composição de ésteres alquílicos, que por sua vez é dependente da matéria-prima (fonte de triglicerídeos) empregada no processo de transesterificação. Por conta da infinidade de possibilidades de matérias-primas que podem ser utilizadas na produção de biodiesel, a obtenção experimental dessas propriedades para todos os biodieseis (e *blends*) possíveis é uma tarefa inviável.

O objetivo deste trabalho foi a proposição de dois biodieseis (um metílico e um etílico) com composições de ésteres otimizadas. Para esta finalidade, utilizou-se como parâmetros-alvo valores experimentais da densidade e da viscosidade de um óleo diesel comercial. As propriedades do biodiesel foram obtidas por correlações características.

2 - Material e Métodos

Para a obtenção da composição otimizada dos biodieseis metílico e etílico a seguinte função objetivo foi minimizada:

$$F_{obj} = \frac{1}{n_\rho}\sum_{i=1}^{n_\rho}\frac{|\rho_\mathrm{B}-\rho_\mathrm{D}|}{\rho_\mathrm{B}} + \frac{1}{n_\mu}\sum_{i=1}^{n_\mu}\frac{|\mu_\mathrm{B}-\mu_\mathrm{D}|}{\mu_\mathrm{B}} \quad (1)$$

Onde ρ_B e ρ_D são as densidades do biodiesel e do diesel, respectivamente; μ_B e μ_D são as viscosidade do biodiesel e do diesel, respectivaente; e n_ρ e n_μ são os números de pontos experimentais avaliados para a densidade e a viscosidade, respectivamente.

Para a resolução do problema, um código VBA foi desenvolvido, sendo o método GRG não-linear utilizado para encontrar a composição de ésteres que minimiza a função objetivo dada na Equação (1).

Os dados experimentais do óleo diesel comercial foram retirados da literatura (SILVEIRA et al., 2014). Os hidrocarbonetos majoritários desse óleo diesel apresentaram entre 14 e 17 átomos de carbono. Os valores de densidade e viscosidade foram determinados por meio de um densímetro Anton Paar SVM 3000.

A densidade dos ésteres foi calculada por meio da correlação linear desta propriedade em função da temperatura, conforme representado a seguir:

$$\rho/\mathrm{g\cdot cm^{-3}} = b\cdot T/\mathrm{K} + a \quad (2)$$

Para o cálculo da viscosidade dos ésteres, a equação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) foi utilizada:

$$\mu/\mathrm{mPa\cdot s} = \exp\left(A + \frac{B}{(T/\mathrm{K}-T_0)}\right) \quad (3)$$

Os parâmetros utilizados nas Equações (2) e (3) foram os propostos por Pratas *et al.* (2010, 2011).

Para o cálculo da densidade e da viscosidade do biodiesel as seguintes regras de misturas foram aplicadas, respectivamente:

$$\rho_\mathrm{B} = \sum_{i=1}^{n} x_i\rho_i \quad (4)$$

$$\ln\mu_B = \sum_{i=1}^{n} x_i \ln\mu_i \quad (5)$$

Onde x_i e ρ_i são a fração molar e a densidade de cada éster.

Por serem os ésteres majoritários nas matérias-primas mais comuns (soja, girassol, canola etc.), foram considerados neste trabalho os oriundos dos ácidos: palmítico (C16:0), estereático (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). Além desses, com o intuito de adequar os valores da viscosidade ao do diesel comercial, considerou-se também os ésteres dos ácidos láurico (C12:0) e mirístico (C14:0).

3 - Resultados e Discussão

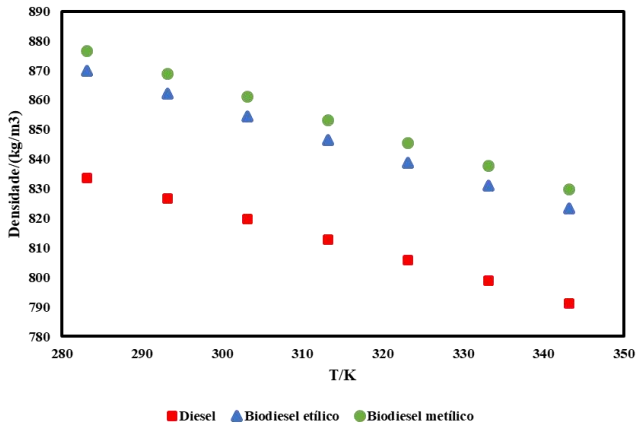
Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 1. Como pode ser observado, a composição majoritária de ambos os biodieseis foi de ésteres de cadeia média (láurico e mirístico).

Tabela 1 – Composição otimizada para os biodieseis metílico e etílico.

Éster	Fração molar	
	Biodiesel metílico	Biodiesel etílico
C12:0	0.5793	0.8714
C14:0	0.4207	0.0710
C16:0	-	0.0008
C18:0	-	0.0568
C18:1	-	-
C18:2	-	-
C18:3	-	-

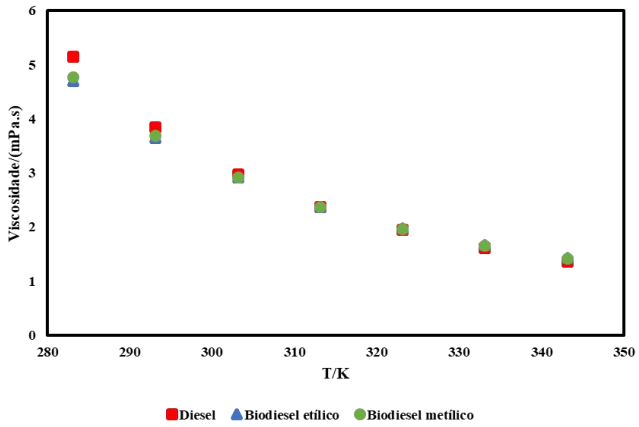
Uma vez que todos os ésteres metílicos e etílicos avaliados têm valores de densidade superiores ao do diesel comercial, tanto o biodiesel metílico como o etílico apresentaram valores de densidade maiores que o do diesel. Para esta propriedade, o desvio relativo médio em relação ao diesel comercial para o biodiesel etílico foi de 4,17%, enquanto a diferença do metílico em relação ao diesel foi de 4,99%. Uma representação do comportamento da densidade em função da temperatura para o diesel e os biodieseis com composição otimizada encontra-se na Figura 1.

Figura 1 – Comportamento da densidade em função da temperatura para o diesel comercial e os biodieseis com composição otimizada.



Dos ésteres avaliados, os únicos que apresentaram valores menores de viscosidade do que o do diesel comercial foram o metil e etil laurato. Esse foi o fator que fez o C12:0 ser o éster predominante em ambos os biodieseis de composição otimizada. O desvio relativo médio em relação ao diesel comercial foi de 3,62% para o biodiesel etílico e de 3,03% para o biodiesel metílico. O comportamento da viscosidade em função da temperatura para o diesel comercial e os biodieseis com composição otimizada encontra-se na Figura 2.

Figura 2 – Comportamento da viscosidade em função da temperatura para o diesel comercial e os biodieseis com composição otimizada.



4 – Conclusões

Baseado nas propriedades utilizadas como parâmetros (densidade e viscosidade), sugere-se que matérias-primas ricas em ácidos graxos de cadeia média, como o coco e o babaçu, sejam encorajadas em novas pesquisas. Entretanto, é importante salientar que para resultados mais conclusivos, novas propriedades devem ser inseridas na otimização. No caso de não haver correlações para tais propriedades, métodos preditivos adequados devem ser empregados.

A metodologia empregada neste trabalho apresentou-se como uma forma promissora de "projetar" biodiesel (e seus *blends*), a partir da otimização da composição de ésteres.

5 – Agradecimentos

O autor deste trabalho agradece ao suporte financeiro dado pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido (Processo n° 23091.012286/2018-20/UFERSA) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo n° 408294/2016-7).

6 - Bibliografia

ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, maio 2012.

CUNICO, L. P. et al. Data, analysis and modeling of physical properties for process design of systems involving lipids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 318–327, 2014.

DO CARMO, F. R. et al. Development of a new model for biodiesel viscosity prediction based on the principle of corresponding state. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 250–257, fev. 2012.

PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3983–3990, 9 set. 2010.

PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2175–2180, 12 maio 2011.

SILVEIRA, M. B. et al. Ab–diesel: Liquid–liquid equilibrium and volumetric transport properties. **Fuel**, v. 119, n. 1, p. 292–300, mar. 2014.

7° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel

Otimização dos parâmetros experimentais da síntese do biodiesel em uma aula de química experimental

Ana Rita Busnardo Buemo (Universidade do Estado de Santa Catarina, ana_ritab@hotmail.com), Adriane Sambaqui Gruber (Universidade do Estado de Santa Catarina, adriane.gruber@udesc.br), Damianni Sebrão (Universidade do Estado de Santa Catarina, damianni.sebrao@udesc.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, Otimização, Aula experimental, picnômetro*

1 - Introdução

O crescimento da população e seus anseios tecnológicos geram também uma crescente demanda por energia. Historicamente a matriz energética mundial é baseada nas indústrias de carvão e petróleo, mas com a exploração desenfreada das reservas naturais e a questão do efeito estufa, existe um grande interesse na produção sustentável de energia (GUEDES, 2009). Neste sentido, os biocombustíveis se tornam uma alternativa econômica e ambiental.

Os biocombustíveis são derivados de biomassa e utilizados na substituição parcial ou total de combustíveis derivados de petróleo e gás natural (OLIVEIRA, 2017). São combustíveis que apesar de poluírem, são considerados com emissão neutra de carbono. Isso se deve ao fato do CO_2 liberado pela combustão ser fixado naturalmente pelas plantas (SILVA, 2014).

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de uma reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais reagem com um metanol ou etanol gerando dois produtos: éster e glicerina (Figura 1). Os catalisadores mais comuns empregados na síntese do biodiesel são as bases KOH e NaOH (SILVA, 2014).

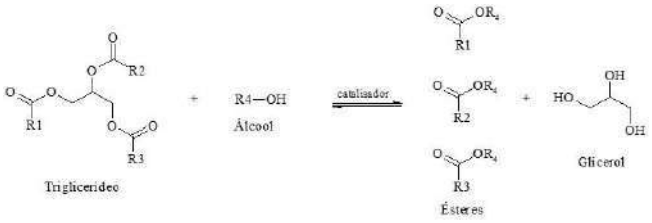


Figura 1. Reação de Transesterificação de Triglicerídeo.

Na disciplina de Química Experimental do Curso de Engenharia de Petróleo da UDESC Balneário Camboriú, os acadêmicos realizam a síntese do biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol, que exige alta temperatura (80°C, o que torna o experimento perigoso), e elevado tempo reacional (60 min), o que impede a realização das outras etapas de separação do biodiesel, como lavagens e extrações , dentro do período regular da aula (150 minutos).

Neste trabalho, o objetivo é otimizar as condições reacionais para trabalhar a temperaturas mais amenas e em menor tempo. Outro objetivo trata-se da medida da densidade do biodisel, usando o método do picnômetro, e comparar com o valor descrito na literatura.

2 - Material e Métodos

Preparação da Solução de Metóxido de Potássio:
Dissolveu-se 1,5g de hidróxido de potássio (KOH) em 35 mL de metanol a 45°C até a completa dissolução.

Reação de Transesterificação:
Em um balão de fundo chato (500 mL) adicionou-se 100 mL de óleo de soja e aqueceu-se em banho-maria (45 a 50°C) sob agitação. Em seguida, adicionou-se a solução de metóxido de potássio. O aquecimento e agitação foram mantidos por 20 minutos. Esta fase foi realizada sob refluxo, devido a toxicidade do metanol.

Extração do Biodiesel:
Ao término da reação, e após a mistura reacional arrefecer, transferiu-se para um funil de separação de 250 mL, e aguardou-se a separação de fases por 15 minutos. A fase inferior, composta por glicerol, sabões, excesso de base e álcool, foi recolhida em uma proveta de 50 mL, anotando-se o volume. A fase superior, composta principalmente de biodiesel, foi recolhida e transferida novamente para o funil de separação para a realização das lavagens.

Lavagens do Biodiesel:
A primeira lavagem foi realizada empregando 50 mL de solução aquosa de HCl 0,5% (v/v). Já a segunda lavagem, foi feita com 50 mL de solução saturada de NaCl e a terceira com 50 mL de água destilada. Após as lavagens, o biodiesel foi colocado em um béquer e aquecido (entre 110 e 120°C) sob agitação, visando evaporar os vestígios de metanol e água.

Determinação da densidade:
Pesou-se um picnômetro vazio. Colocou-se o picnômetro sobre uma superfície limpa, plana e horizontal e, com a ajuda de um funil encheu-se até a borda com biodiesel, tampou-se de modo que o produto em excesso fosse transbordado pela tampa com saída característica do picnômetro. Pesou-se o picnômetro cheio com biodiesel e realizou-se o cálculo da massa específica em g/mL através da expressão:

$$d = \frac{m_2 - m_1}{v}$$

Onde ν é o volume declarado no certificado de calibração do picnômetro, ou seja, 50 mL, m1 é a massa do picnômetro vazio e m2 a massa do picnômetro cheio.

Todos estes ensaios foram realizados em triplicata.

3 - Resultados e Discussão

A partir do procedimento realizado nas aulas de Química Experimental, os parâmetros variados foram:

- Velocidade de adição do metóxido de potássio.
- Variação do tempo de reação.
- Aumento do tempo de decantação.

De forma geral, todos os experimentos se comportaram de forma muito semelhante durante a separação de fases. As duas fases, glicerol mais densa e biodiesel menos densa, podem ser observadas nas figuras 2A e 2B, antes dos processos de lavagem e durante a última lavagem, respectivamente.

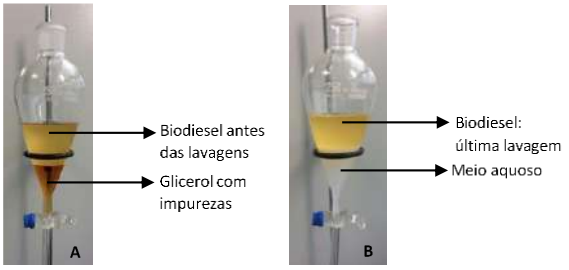


Figura 2. Peras de decantação contendo o material reacional para separação (A) e lavagem do produto com água destiladas (B) (Fotografias elaboradas pelos autores).

Todos os produtos da síntese do biodiesel apresentaram turbidez após os processos de lavagem (Figura 3A), sendo necessário aquecê-los entre 110 e 220ºC para a atenção de soluções transparentes (Figura 3B).

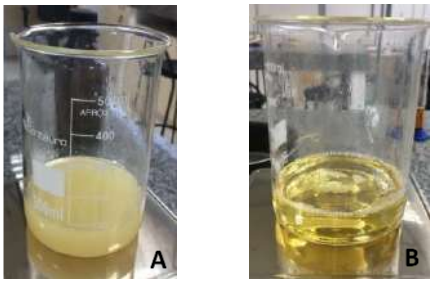


Figura 3. Aspecto do biodiesel antes (A) e depois (B) do aquecimento (Fotografias elaboradas pelos autores).

Na Tabela 1 apresentam-se os rendimentos bem como os valores de densidade do biodiesel, em cada condição experimental estudada. Na linha 1 da tabela está a condição de referência usada pelos acadêmicos nas aulas de Química Experimental.

Tabela 1. Resultados dos experimentos de síntese de biodiesel.

Experimento	Tempo Total do Experimento (min)	Rendimento bruto (%)	Densidade do (g/mL)
1	93	89,7±0,1	0,903±0,02
2	97	90,3±0,1	0,903±0,02
3	123	87,3±0,1	0,902±0,02
4	110	98,0±0,1	0,902±0,02

Experimento: 1. Seguindo o procedimento de aula; 2. Adição do metóxido de potássio de forma rápida; 3. Aumento do tempo de reação (de 60 para 20 minutos); 4. Aumento do tempo de decantação (10 minutos para cada etapa).

A adição do metóxido de potássio de forma rápida (Experimento 2) não afetou significativamente o rendimento em relação ao experimento de controle 1. Isso demonstra que o tempo de adição deste reagente pode ser otimizado sem afetar o rendimento, desta forma o experimento pode ser realizado em menor tempo.

A diminuição do tempo de reação (Experimento 3) não afetou o rendimento. Isto permite que haja maior tempo disponível para a execução das etapas posteriores (resfriamento, decantação, lavagens e medidas de densidade).

O aumento do tempo de decantação possibilitou uma melhor separação das fases, o que afetou sobremaneira o rendimento (Experimento 4).

Desta forma, a realização de todos os experimentos dentro do tempo disponível nas aulas (150 min) mostrou-se viável.

Conforme pode-se observar, os valores de densidade das amostras de biodiesel estão dentro do valor exigido pela Resolução da ANP, 0,900 g/mL, mostrando que o método de determinação da densidade empregando o picnômetro é satisfatório.

4 – Conclusões

Após as alterações feitas no experimento original, pode-se concluir que não houve prejuízo no rendimento com a diminuição da temperatura e do tempo reacional. Houve um aumento no rendimento com o incremento de tempo de decantação. O uso do picnômetro mostrou-se um método simples e com boa reprodutibilidade e precisão para a determinação da densidade do biodiesel.

5 – Agradecimentos

A FAPESC, pelo auxílio financeiro de apoio a infraestrutura do Grupo de Petrofísica e Engenharia de Reservatório (GPER) e a UDESC Balneário Camboriú.

6 - Bibliografia

OLIVEIRA, J. C. C.; MOTA, P. R. S.; OLIVEIRA, A. C.; SAMPAIO, I. S. GUEDES. Biodiesel: uma temática para o ensino de Química. *Química Nova*, **2017**, 3, 913-923.

GUEDES, Carmen L. B., et al. Avaliação de Biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. Londrina (2009).

SILVA, L. C. M. Processos de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade. Dissertação de Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança (2014).

Zircônia sulfatada aplicada como catalisador para reação de transesterificação etílica do óleo de soja

Alex de Meireles Neris (NPE-Lacom/UFPB, alexmeirelesipb@hotmail.com), Maria Gardênnia da Fonseca (NPE-Lacom/UFPB, mgardennia@quimica.ufpb.br), Iêda Maria Garcia dos Santos (NPE-Lacom/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, transesterificação, catalisador, óleo, soja, etanol, zircônia, sulfatação*.

1 - Introdução

O ZrO_2 sulfatado é considerado um sólido superácido, explorado atualmente em aplicações catalíticas de processos químicos na fase líquida, como a transesterificação de triacilglicerídeos [Miranda et al., 2015; Shi et al., 2017]. O aumento da acidez ocorre devido à deposição de íons sulfato, promovendo a formação de sítios ácidos de Brönsted, sendo os cátions H^+ provenientes de moléculas de água adsorvida. O efeito indutor exercido pelo ânion sulfato diminui a densidade eletrônica do íon metálico, formando também os sítios ácidos de Lewis na superfície do material [Silva et al., 2017].

Na Figura 1 é ilustrado o mecanismo proposto associado à ação dos sítios ácidos de Lewis na catálise heterogênea em reações de transesterificação. Inicialmente, ocorre a adsorção das moléculas de ácidos graxos à superfície do catalisador e a interação ácido – base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, promovendo a diminuição da densidade eletrônica no carbono carbonílico e favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool, dando origem ao monoéster graxo e continuando outros ciclos catalíticos [Cordeiro et al., 2011].

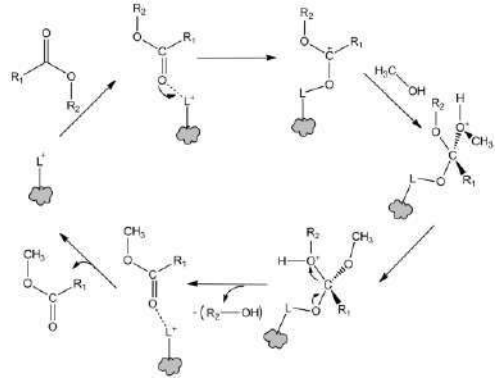


Figura 1. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise heterogênea ácida. "L^+" representando os sítios ácidos de Lewis, "R_1" e "R_2" representando os radicais dos ácidos graxos [Cordeiro et al., 2011].

O objetivo desse trabalho foi avaliar a mudança da atividade catalítica da zircônia com a sulfatação, na reação de transesterificação etílica para a produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Inicialmente o ZrO_2 foi sintetizado pelo método Pechini modificado, obtendo o material sólido puro para os testes comparativos. A sulfatação da zircônia ocorreu com a deposição dos íons sulfato (SO_4^{2-}) com o método de impregnação ácida. Para a síntese do ZrO_2 foi utilizado o butóxido de zircônio como precursor, adicionado à solução aquosa de ácido cítrico na proporção molar de 1:3, respectivamente, para quelação do metal, seguindo com a adição do diálcool etilenoglicol para polimerização. Posteriormente a resina obtida foi submetida a um processo de solidificação com pré-calcinação a 300ºC/2 h, desaglomeração a 270 mesh e calcinação a 600 ºC. Para a sulfatação, o ZrO_2 desaglomerado (pó) foi adicionado à solução aquosa de H_2SO_4 0,5 M (30 $mL.g^{-1}$), mantendo a suspensão em agitação constante a 70ºC/30 min, seguindo com separação e secagem do material sólido (100ºC/4 h).

Amostras de zircônia pura e sulfatada (SO_4/ZrO_2) foram utilizadas como catalisadores, utilizando óleo de soja comercial e etanol anidro (99,8%) (razão molar 12:1 respectivamente) e 3 % de catalisador em relação à massa do óleo. Seguindo a catálise ácida, inicialmente foi realizada a reação entre o óleo e o catalisador, mantendo a mistura em agitação constante (500 RPM) a 4ºC/2 h, posteriormente transferindo para um reator Parr (tipo autoclave), acrescentando a quantidade estequiométrica de o álcool, variando as condições reacionais entre 1, 2 e 4 h, 100, 150 e 200 ºC, sob agitação constante (600 RPM). Os produtos obtidos foram purificados (separando o catalisador para reutilização) e submetidos à análise de viscosidade cinemática, RMN ^1H e ^{13}C e CG-MS para quantificação da conversão.

3 - Resultados e Discussão

Os difratograma da amostra de ZrO_2 sintetizada apresentam picos referentes aos planos de orientação da fase tetragonal. Os modos vibracionais identificados pela espectroscopia Raman também indicam a fase tetragonal para o ZrO_2 sintetizado. A análise de deposição de N_2 e métodos de cálculo de BET estimaram a área superficial do ZrO_2 em 23,4 $m^2.g^{-1}$ e tamanho de partícula de 42 nm, aproximadamente. Com base nos dados do difratograma aplicados à equação de Scherrer, o tamanho de partícula estimado para a zircônia sintetizada foi de 9 nm, resultando em 4,7 cristalitos por partícula.

A deposição dos íons sulfato (SO_4^{2-}) foi identificadas pela formação de bandas em 1248, 1155, 1059 e 968 cm^{-1} no espectro de absorção na região do infravermelho médio, atribuídos ao estiramento das ligações entre os átomos de S e O. Além disso, foi observada a formação dos picos em 2θ = 13 e 18º no difratograma, característico da formação de $Zr(SO_4)_2$ na superfície, indicando a eficiência na sulfatação do ZrO_2, dando origem ao catalisador superácido SO_4/ZrO_2.

Conforme resultados das análises de viscosidade cinemática dos produtos obtidos (Tabela 1), não foi observada atividade catalítica do ZrO_2 puro, tendo em vista que a viscosidade se manteve aproximadamente igual à do óleo comercial antes da reação. No entanto, a zircônia sulfatada apresentou eficiência catalítica satisfatória, com

redução de até 82 % da viscosidade, para o produto obtido após reação a 200ºC/4 h. Em condições mais brandas (100ºC/2 h) foram obtidos produtos com até 79 % de redução da viscosidade.

Tabela 1. Viscosidade cinemática do óleo de soja e dos produtos de reação após teste catalítico.

Catalisador	Tempo (h)	Temperatura (ºC)	Viscosidade ($mm^2.s^{-1}$)
Óleo de soja	-	-	32,1
ZrO_2	4	200	31,1
ZrO_2	4	150	33,6
ZrO_2	2	150	34,1
SO_4/ZrO_2	4	200	5,8
SO_4/ZrO_2	2	100	6,6
SO_4/ZrO_2	1	100	10,1

As demais caracterizações foram realizadas para o produto de reação em condições intermediárias (100 ºC/1 e 2 h, utilizando o SO_4/ZrO_2 como catalisador). De acordo com o espectro de RMN ^{13}C, além do pico localizado em 60 ppm, atribuído ao grupo metileno da parte alcoólica do éster etílico, foi observada a diminuição dos picos relacionados aos grupos metilenos do glicerol, com os picos em 62 e 69 ppm atribuídos aos triacilglicerídeos. No espectro da amostra com 1 h de reação foram observados picos relacionados aos fragmentos de diacilglicerídeo com picos em 65 e 68 ppm e monoacilglicerídeo em 63 e 70 ppm, indicando a transesterificação incompleta e menor índice de conversão em ésteres etílicos.

Na Figura 1 é ilustrada a comparação entre os espectros de RMN ^1H do óleo de soja puro e dos produtos de reação após 1 e 2 h de teste catalítico a 100 ºC. Na ampliação do espectro na região entre 4.00 e 4.20 (Figura 1b) é destacada a redução da intensidade de dois dubletos entre 4.2 e 4.4 atribuídos aos hidrogênios glicerilmetilênicos do triacilglicerídeo. O aumento do sinal do quarteto entre 4.0 e 4.2, atribuído aos hidrogênios do grupo O-CH_2 etóxi, indicam a conversão do óleo em éster etílico. De acordo com os cálculos de conversão em ésteres etílicos utilizando os dados extraídos dos espectros de H^1 RMN aplicados ao método de cálculo de Ghesti [Ghesti et al., 2007], foi alcançado rendimento maior que 90 % de conversão em biodiesel utilizando a zircônia sulfatada como catalisador no teste catalítico a 100ºC/2 h (Tabela 2).

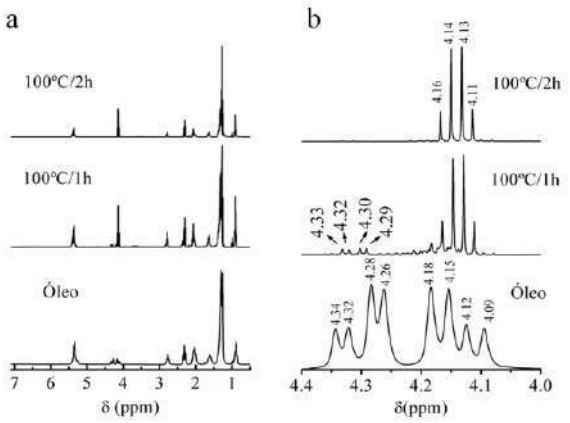


Figura 1. RMN ^1H do óleo de soja e dos produtos com 1 e 2 h de reação utilizando o SO_4/ZrO_2 como catalisador, representando a região entre 0 e 7.1 ppm (a) e a ampliação da região entre 4.0 e 4.4 ppm (b).

Tabela 2. Percentuais de conversão em ésteres etílicos obtidos a partir dos dados de RMN ^1H.

Catalisador	Tempo reacional (h)	Viscosidade ($mm^2.s^{-1}$)	Conversão (%)
SO_4/ZrO_2	1	10	61,7
SO_4/ZrO_2	2	6,6	90,5

Todos os sinais majoritários identificados no cromatograma do produto obtido após reação a 100ºC/2 h, utilizando o SO_4/ZrO_2 como catalisador, são atribuídos a ésteres etílicos, de forma que 46% da composição do biodiesel obtido é atribuído ao cis-9,12-octadecadienoato de etila (oleico C18:2), o qual foi utilizado como padrão (juntamente com a aproximação dos outros componentes por comparação de área dos picos do cromatograma) para a estimativa de conversão em ésteres etílicos, atingindo percentual de 99 %.

4 – Conclusões

A síntese do ZrO_2 utilizando o método Pechini modificado seguido pela impregnação ácida para a sulfatação se mostrou eficiente na formação do SO_4/ZrO_2, identificado pelas análises de FTIR e DRX. Embora a zircônia pura apresente baixa atividade catalítica, a sulfatação provocou o aumento dos sítios ácidos desse material, provocando a alta eficiência na catálise da reação de transesterificação do óleo de soja em ésteres etílicos, atingindo percentuais acima de 90 % de conversão.

5 – Agradecimentos

CAPES/MEC, PROINFRA/FINEP/MCTIC

6 - Bibliografia

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quimica Nova* **2011**, 34, 477–486.

GHESTI, G. F.; DE MACEDO, J. L.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ^1H NMR spectroscopy methods. *Energy and Fuels* **2007**, 21, 2475–2480.

MIRANDA M, C. D.; RAMÍREZ S, A. E.; JURADO, S. G.; VERA, C. R. Superficial effects and catalytic activity of ZrO_2-SO_4^{2-} as a function of the crystal structure. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, 398, 325–335.

SHI, G.; YU, F.; YAN, X.; LI, R. Synthesis of tetragonal sulfated zirconia via a novel route for biodiesel production. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2017**,45, 311–316.

SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica* **2017**, 63, 402–412.

MoO_3 policristalino ou orientado aplicado como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel

Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros (NPE-LACOM/UFPB, suelen.als@gmail.com), Ana Flávia Felix Farias (UFCG, anafffr@gmail.com), Ary da Silva Maia (NPE-LACOM/UFPB, arymaia@quimica.ufpb.br), Ieda Maria Garcia dos Santos (NPE-LACOM/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, óxido de molibdênio, transesterificação, ésteres etílicos.*

1 - Introdução

O óxido de molibdênio é um material bastante versátil tendo em vista seus diferentes estados de oxidação (Novoselova, 2014), e arranjo cristalino (Filippo et al., 2017). Particularmente, este óxido em sua fase ortorrômbica (α-MoO_3) tem sido aplicado nas reações de transesterificação e esterificação para produção de biodiesel (Sankaranarayanan et al., 2011; Almeida et al., 2014), porém na forma suportada.

Uma característica importante do catalisador é a acidez superficial, considerada um dos fatores determinantes para altas taxas de conversão catalítica (Almeida et al., 2014), pois é na superfície do catalisador que os reagentes são adsorvidos para que ocorra a reação.

O objetivo desse trabalho foi sintetizar o óxido de molibdênio usando o método Pechini modificado e aplicar na transesterificação etílica para produção de biodiesel a partir do óleo de soja.

2 - Material e Métodos

Os catalisadores foram sintetizados pelo método Pechini modificado. A resina foi obtida a partir da reação do ácido cítrico com o precursor de Mo, seguida de poliesterificação com etilenoglicol. Após solidificação por calcinação, a resina expandida foi desaglomerada e tratada termicamente a 500 e a 700°C por 4 h, seguido das caracterizações: difração de raios-X (DRX), distribuição de tamanho de partículas por DLS, espectroscopia no infravermelho (IV), Raman e UV-Vis, MEV e teste de acidez. Nesse último, os catalisadores foram suspensos em meios ácido (HCl) e básico (NaOH) e a variação do pH da suspensão em função do tempo foi medida.

As reações de transesterificação etílica foram realizadas num reator *Parr*, de 300 mL e pressão máxima de trabalho de 200 bar. A proporção molar etanol e óleo de soja usada na síntese do biodiesel foi (12:1), e a concentração dos catalisadores foi de 3 % m/m. Esse sistema foi aquecido a 150°C com uma taxa de aquecimento de 2°C. min^{-1}, sob agitação a uma velocidade de 500 rpm durante 1 e 2 h. Os produtos obtidos foram caracterizados por Viscosidade Cinemática, Cromatografia Gasosa (CG) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C.

3 - Resultados e Discussão

A partir dos DRX (Figura 1a) foram observados picos referentes à fase ortorrômbica, de acordo com a carta ICDD 00-05-0508. O aumento da temperatura de calcinação, promoveu maior cristalinidade e orientação dos planos *(0 k 0)* do α-MoO_3 (Figura 1b).

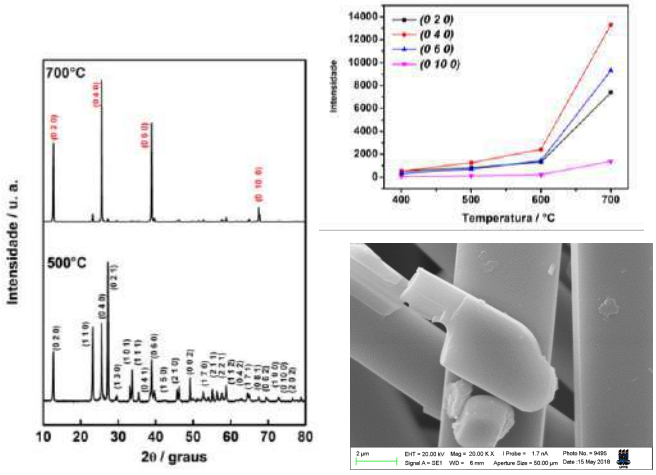


Figura 1. Caracterização do MoO_3 calcinado a 500 e 700°C/ 4 h. (a) DRX das amostras; (b) cálculo da intensidade dos planos *(0 k 0); (c)* micrografia do óxido tratado a 700°C.

A partir das curvas de DLS, foram observadas partículas de ~1,4 nm. Os espectros de IV apresentaram bandas na região de 993, 875 e 557 cm^{-1} atribuídas a vibrações características do α-MoO_3. Os modos Raman também corroboraram a fase indexada, exibindo picos em 994 (A_g), 818 (A_g), 664 cm^{-1} (B_{2g}, B_{3g}) (Zhang et al., 2016). Os *gaps* do MoO_3 apresentaram um decréscimo com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura também contribuiu para a modificação morfológica dos catalisadores. A 500°C, as micrografias exibiram placas e alguns agregados de partículas. Por outro lado, a 700°C foi observada a formação de fitas lamelares, em consonância com a orientação dos planos *(0 k 0)*, observada por DRX (Figura 1c).

Os resultados dos testes catalíticos indicaram que os produtos obtidos em todas as condições reacionais avaliadas apresentaram uma alteração na viscosidade após as reações catalíticas (Figura 2), quando comparados à viscosidade do óleo de soja (33,5 $m^2.s^{-1}$), principalmente, o catalisador tratado a 500°C (TEO 5004), em comparação com o catalisador orientado a 700°C (TEO 7004).

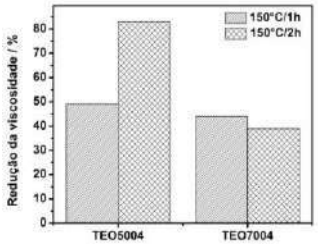


Figura 2. Viscosidade dos produtos após testes catalíticos.

De um modo geral, as variações na redução da viscosidade indicam que fatores como a temperatura e tempo de calcinação no preparo dos catalisadores, bem como sua orientação, podem ter influenciado diretamente na quantidade e/ ou disponibilidade de sítios ácidos, e estes por sua vez, interferido nos resultados catalíticos. TEO7004 apresentou menor viscosidade, e isto pode estar relacionado à presença de sítios ácidos. Quando o MoO_3-700 foi suspenso em solução NaOH, observou-se uma alteração para pH 4,5, enquanto que para amostra MoO_3-500, a redução de pH foi para 2,3, indicando a presença de maior quantidade de sítios ácidos para esta última (Figura 3). A quantificação dos sítios está sendo efetuada por adsorção de n-butilamina, mas o teste de bancada já fornece uma indicação do comportamento dos dois materiais.

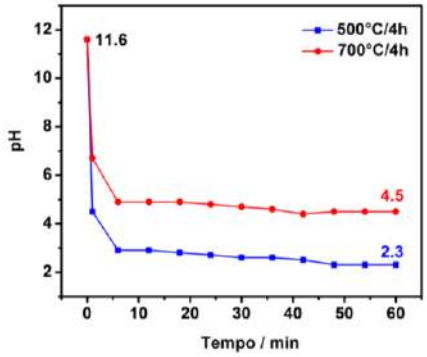


Figura 3. Avaliação do caráter ácido dos catalisadores utilizados no presente trabalho, MoO_3-500 e MoO_3-700.

A quantificação da porcentagem de conversão em ésteres etílicos (EE) foi calculada com base nos espectros de ^{1}H RMN (Tabela 1) (Farias et al., 2015).

Tabela 1. Porcentagens de conversão (%C_{EE}) dos produtos obtidos após testes catalíticos.

Condição catalítica	*Amostras*			
	Oil	TEO5004	TEO7004	Biodiesel
*	0	-	-	100
150°C/1 h	-	53	45	-
150°C/2h	-	89	60	-

Todos os produtos exibiram uma conversão etílica considerável, de acordo com os espectros de ^{13}C RMN (Figura 4)

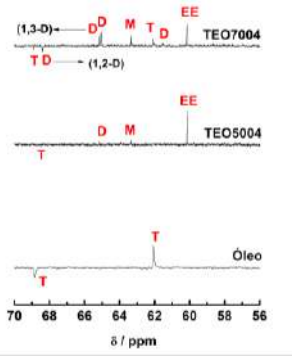


Figura 5. Espectros ^{13}C RMN dos produtos obtidos a 150°C/2 h.

A ocorrência da reação de transesterificação para produto TEO5004 (150°C/ 2h) (Tabela 1), foi confirmada por meio do deslocamento químico (δ_C) entre 56-70 ppm. O sinal em 70.3 ppm foi atribuído ao carbono do grupo –CH dos triacilglicerídeos (T). Enquanto na região de 65.2 ppm observou-se a presença de sinais do carbono do grupo –CH_2 dos diacilglicerídeos (D). A faixa espectral de 63.3 ppm foi atribuída ao sinal do C do –CH_2 dos monoacilglicerídeos (M), e em 60.2 ppm observou-se a presença de sinais referentes ao -CH_2-CH_3 do grupo etileno da porção álcool do éster (Figura 4).

Apesar da excelente conversão, ainda foram observados intermediários de reação (mono- e diacilglicerídeos), bem como resíduos de triacilglicerídeos. Este resultado foi confirmado por CG, apresentando uma conversão de 88%.

4 – Conclusões

Os difratogramas confirmaram a obtenção da fase ortorrômbica e o aumento da temperatura de calcinação promoveu o crescimento anisotrópico dos planos *(0 k 0)*. Os materiais calcinados a 700°C exibiram morfologias de "fitas" lamelares. Testes de caráter ácido-básico confirmaram a acidez superficial do α-MoO_3, com mais sítios para a amostra calcinada a 500°C, ou seja, sem orientação, o que levou a uma maior conversão. A obtenção do biodiesel foi confirmada através do RMN ^{1}H e ^{13}C, CG, que possibilitaram a identificação do teor de ésteres etílicos.

5 – Agradecimentos

CAPES/MEC, PROINFRA/FINEP/MCTIC

6 - Bibliografia

ALMEIDA, R. M.; SOUZA, F. C. T.; JÚNIOR, M. A. C.; ALBUQUERQUE, N. J. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.- Improvements in acidity for TiO_2 and SnO_2 via impregnation with MoO_3 for the esterification of fatty acids. *Catalysis Communications* **2014**, 46, 179-182.

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAÚJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.- Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO_2 supported on bentonite. *Fuel* **2015**, 160, 357-365.

FILIPPO, E.; BALDASSARRE, F.; TEPORE, M.; GUASCITO, M. R.; CHIRIZZI, D.; TEPORE, A.- Characterization of hierarchical α-MoO_3 plates toward resistive heating synthesis: electrochemical activity of α-MoO_3/Pt modified electrode toward methanol oxidation at neutral pH. *Nanotechnology* **2017**, 28, 12pp.

NOVOSELOVA, L. Y. - Mo and MoO_3 powders: Structure and resistance to CO. *Journal of Alloys and Compound*, **2014**, 615, 784–791.

SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S.- Transesterification of sunflower oil over MoO_3 supported on alumina. *Applied Catalysis, A: General* **2011**, 409-410, 239-247.

ZHANG, Z.; ZHANG, Q.; JIA, L.; WANG, W.; XIAO, H.; HAN, Y.; TSUBAKI, N.; TAN, Y.- Effects of MoO_3 crystalline structure of MoO_3-SnO_2 catalysts on selective oxidation of glycol dimethyl ether to 1,2- propandiol. *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6, 1842.

Influência da estrutura do MoO_3 na produção catalítica de biodiesel por transesterificação etílica

Marcos Antonio Gomes Pequeno (NPE-LACOM/UFPB, magpquimica@gmail.com); Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros (NPE-LACOM/UFPB, suellenalv@oi.com.br), Herbet Bezerra Sales (PNPD/UFCG, herbet_bezerra@hotmail.com), Ieda Maria Garcia dos Santos (NPE-LACOM/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: *h-MoO_3, α-MoO_3,método hidrotermal por micro-ondas, catálise heterogênea.*

1 - Introdução

Diferentes aluminossilicatos, óxidos, hidróxidos e carbonatos, contendo metais representativos, metais de transição e polímeros orgânicos já foram estudados nos processos de transesterificação (Lopez, 2011; Yigezu, 2014). Materiais de óxido de metal de transição (TMO) têm sido amplamente estudados nos últimos cinquenta anos devido à sua química individual, que surgem principalmente devido aos orbitais *d* parcialmente preenchidos.

A literatura reporta poucos trabalhos utilizando o trióxido de molibdênio (MoO_3) puro como catalisador heterogêneo na preparação de biocombustíveis, e geralmente não envolve reações de transesterificação. A exemplo, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Yigezu et. al. (2014), em que os pesquisadores comparam a diferença da atividade catalítica do MoO_3 com relação a outros materiais utilizando o método de craqueamento como meio de obtenção do biocombustível. Eles por fim, obtiveram uma conversão de aproximadamente 55,1% em biodiesel.

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo o uso do método hidrotermal assistido por micro-ondas para obtenção de catalisadores à base de MoO_3 para a produção de biodiesel via catálise heterogênea

2 - Material e Métodos

As sínteses de MoO_3, com estruturas hexagonal ou ortorrômbica, foram realizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas. Para a estrutura hexagonal, o $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ foi dissolvido em água destilada, seguido pela adição de solução de HNO_3, até atingir pH = 1. A mistura foi transferida para o reator de Teflon para aquecimento hidrotérmico sob radiação de micro-ondas a 100ºC por 1 min. A suspensão foi centrifugada para separação do precipitado, que foi lavado com água destilada e depois com etanol e seco a 100ºC por 8 h. Esta amostra foi denominada h-MoO_3. A síntese da estrutura ortorrômbica do MoO_3 foi realizada pelo mesmo procedimento, mas com aquecimento por micro-ondas a 150ºC por 5 min. Após lavagem e secagem, o precipitado foi tratado termicamente em forno convencional a 400ºC por 2 h (α-MoO_3). Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, medida de área superficial por adsorção de N_2, e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para os testes catalíticos foram preparados o alcoóxido, com álcool etílico misturado com o precursor, a frio. Esse alcóxido foi misturado ao óleo de soja em um copo de aço com aproximadamente 300 mL e colocados em um reator Parr 4561 e aquecidos a 150 e 200 ºC, com taxa de aquecimento de 2ºC min^{-1} sob agitação a 600 rpm. A pressão final variou de 200 a 250 psi. Foram retiradas alíquotas das amostras em torno de 35 mL com os tempos de 30min, 1 h e 2 h, logo em seguida foram centrifugadas para separação dos catalisadores, e transferidas para balão de decantação, para lavagem e secagem com água destilada a 80 ºC sob vácuo. O biodiesel foi caracterizado por medidas de viscosidade, espectroscopia de RMN ^1H, RMN ^{13}C e cromatografia gasosa.

3 - Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X indicaram a possibilidade de obter o MoO_3 com diferentes estruturas (hexagonal ou ortorrômbica), a partir do controle das condições de síntese hidrotermal e do processo de pós-calcinação. A espectroscopia na região do infravermelho indicou a presença de NH_4^+ e H_2O, normalmente observados nos túneis da estrutura hexagonal, com o desaparecimento dessas bandas após calcinação, que leva à formação da estrutura ortorrômbica, que é lamelar. Além da eliminação desses compostos, a mudança estrutural também leva à modificação da morfologia do material, sendo que o h-MoO_3 apresenta hastes hexagonais de diferentes tamanhos, enquanto no α-MoO_3 observa-se a clivagem longitudinal ou na diagonal dessas hastes. Esse processo de eliminação de NH_4^+ e de H_2O associado à mudança de fase leva a um aumento na área superficial, de 0,4 m^2g^{-1} para 3,5 m^2g^{-1} para as estruturas hexagonal e ortorrômbica, respectivamente.

Os resultados de viscosidade do produto da transesterificação etílica do óleo de soja utilizando duas diferentes estruturas do MoO_3, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de viscosidade dos produtos após testes catalíticos realizados sob diferentes condições.

Catalisador	150ºC		200 ºC	
	η (m^2/s^{-1})	Redução (%)	η (m^2/s^{-1})	Redução (%)
Oil[a]	32.6	-	32.6	-
h-MoO_3/0.5 h	7.90	76.8	5.48	83.2
h-MoO_3/1 h	6.17	81.1	5.30	83.7
h-MoO_3/2 h	5.94	81.8	5.37	83.5
α-MoO_3/0.5 h	9.00	72.4	5.37	83.5
α-MoO_3/1 h	6.53	80.0	5.30	83.7
α-MoO_3/2 h	6.33	80.6	5.29	83.8

η - viscosidade cinemática

A reação de transesterificação foi confirmada por espectroscopia de RMN ^{1}H, conforme mostrado na Figura 1. Espectros similares foram obtidos para reações de transesterificação realizadas com catalisadores hexagonais ou ortorrômbicos, independentemente do tempo de reação.

A avaliação da reação de transesterificação deve ser feita considerando-se a região entre 4,0 e 4,4 ppm, em que são observados dois dubletos de dubletos, atribuídos aos grupos CH_2 e CH presentes nos triglicerídeos, respectivamente, enquanto o quarteto entre 4,0 e 4,2 ppm é característico dos grupos etoxilato de metila originalmente presentes no álcool etílico (Farias, et al. 2015; López, et al. 2011).

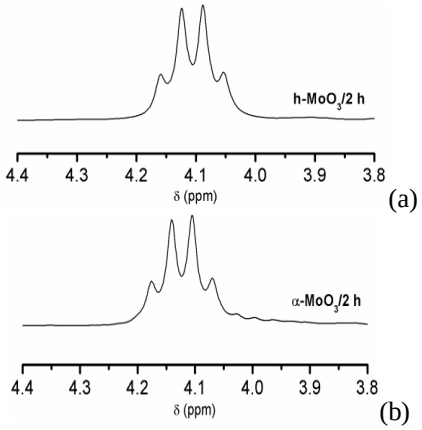


Figura 1. Amplificações entre 3,8 e 4,4 ppm do espectro de RMN ^{1}H dos produtos após o ensaio catalítico a 200ºC por 2 h com h-MoO_3 (a) e α-MoO_3 (b)

.

Os espectros de RMN ^{1}H foram usados para quantificar as porcentagens de conversão da reação de transesterificação (Lopez, et al. 2011; Farias, et al., 2015; Ghesti, et al., 2007), como mostrado na Tabela 2. Uma alta conversão foi obtida após 2 h de reação para ambos os catalisadores, confirmando a eficiência do MoO_3 na reação de transesterificação. Um melhor resultado foi obtido quando α-MoO_3 foi usado como catalisador a 150ºC, o qual pode ser atribuído à maior área de superfície.

Tabela 2. Percentuais de conversão obtidos após os testes catalíticos.

Amostra	150ºC	200ºC
h-MoO_3/0.5h	45.2	73.0
h-MoO_3/1 h	89.4	92.5
h-MoO_3/2 h	88.2	97.1
α-MoO_3/0.5h	91.4	70.8
α-MoO_3/1 h	94.0	76.7
α-MoO_3/2 h	94.0	97.1

Os intermediários de reação, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, normalmente formados durante a reação de transesterificação, foram avaliados qualitativamente por espectroscopia de RMN ^{13}C. A avaliação da RMN ^{13}C entre 56 e 70 ppm confirma a formação de ésteres etílicos (EE) mesmo após 0,5 h de reação para ambos os catalisadores em ambas as temperaturas, além de pequenos picos residuais atribuídos a diacilglicerídeos (D) e monoacilglicerídeos (M) e também triacilglicerídios, para a reação realizada a 150ºC durante 0,5 h com o catalisador h-MoO_3. Para reações a 200ºC, um pequeno pico atribuído a triacilglicerídeos também é observado quando α-MoO_3 foi usado como catalisador por 1 h de reação, embora não tenha sido observado após 0,5 h de reação, devido à reversibilidade da reação de transesterificação. O melhor resultado foi obtido a 150ºC por 1 e 2 h com o catalisador α-MoO_3, que não apresentou fase intermediária.

De acordo com os resultados obtidos por GC-MS, foi possível obter biodiesel com quantidade de ésteres acima de 96,5%.

4 – Conclusões

O método hidrotermal assistido por micro-ondas permitiu obter o MoO_3 com diferentes estruturas cristalinas (hexagonal ou ortorrômbica), levando a diferentes atividades catalíticas na transesterificação etílica do óleo de soja. Os resultados indicaram a maior atividade da fase ortorrômbica, que apresenta uma conversão acima de 90%, mesmo quando a reação é efetuada em temperatura de 150ºC.

5 – Agradecimentos

CAPES/MEC, PROINFRA/FINEP/MCTIC

6 - Bibliografia

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.- Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO_2 supported on bentonite. *Fuel* **2015**, 160, 357-365;

GHESTI, G. F.; DE MACEDO, J. L.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. - FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and Its correlation with ^{1}H NMR spectroscopy methods. *Energy Fuels* **2007**, 21, 2475–2480;

LÓPEZ, J.M.; COTA, T. DEL N.J.G.; MONTERROSAS, E.E.G.; MARTINEZ, R.N.; GONZALEZ, V.M. DE LA C.; FLORES, J.L. A. AND ORTEGA, Y.R.- Kinetic study by 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 178, 391– 397;

YIGEZU, Z.D e MUTHUKUMAR, K. – Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. Energy Conversion and management – Elsevier 2014, 2014, 84, 326-333.

Compósito MoO_3/bentonita aplicado na transesterificação etílica do óleo de soja

Marcos Antonio Gomes Pequeno (NPE-LACOM/UFPB, magpquimica@gmail.com); Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros (NPE-LACOM/UFPB, suellenalv@oi.com.br), Herbet Bezerra Sales (PNPD/UFCG, herbet_bezerra@hotmail.com), Ieda Maria Garcia dos Santos (NPE-LACOM/UFPB, ieda@quimica.ufpb.br)

Palavras Chave: *h-MoO_3, α-MoO_3,método hidrotermal por micro-ondas, catálise heterogênea.*

1 - Introdução

Apesar das diversas aplicações do MoO_3, esse material ainda foi pouco explorado na produção do biodiesel por transesterificação. Nesse escopo, Sankaranarayanan et. al. (2011) obtiveram uma conversão em torno de 90%, fazendo uso do processo de transesterificação metanólica do óleo de girassol a 100ºC por 24 h com o MoO_3 suportado em Al_2O_3, ademais uma conversão de 81% também foi observada quando se fez uso da rota etílica nas mesmas condições. Xie et. al. (2014) utilizaram o CaO-MoO_3 suportado em SBA-15 na transesterificação metanólica do óleo de soja a 65ºC por 50 h e obtiveram 83,2% de conversão quando 40% da fase ativa foi utilizada. A literatura também cita que o MoO_3 foi dopado por Alhassan et. al. (2015), com Fe e Mn para ser suportado em ZrO_2 com objetivo de ser testado no processo de transesterificação metanólica do óleo de cozinha, obtendo 65,6% de conversão em 5 h de reação a 200 ºC.

O presente trabalho teve como objetivo a síntese de compósitos MoO_3 / bentonita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, para avaliação como catalisador na produção de biodiesel por transesterificação etílica.

2 - Material e Métodos

As sínteses dos compósitos MoO_3/bentonita, com estruturas hexagonal ou ortorrômbica, foram realizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas. Para a estrutura hexagonal, o $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ foi dissolvido em água destilada, seguido pela adição de solução de HNO_3, até atingir pH = 1.Essa suspensão foi misturada a uma suspensão da argila bentonítica (BENTONISA S.A.), previamente preparada. A mistura foi transferida para o reator de Teflon para aquecimento hidrotérmico sob radiação de micro-ondas a 100ºC por 1 min. A suspensão foi centrifugada para separação do precipitado, que foi lavado com água destilada e depois com etanol e seco a 100ºC por 8 h. Esta amostra foi denominada h-MoO_3. A síntese da estrutura ortorrômbica do MoO_3 foi realizada pelo mesmo procedimento, mas com aquecimento por micro-ondas a 150ºC por 5 min. Após lavagem e secagem, o precipitado foi tratado termicamente em forno convencional a 400ºC por 2 h (α-MoO_3). Os materiais foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho, medida de área superficial por adsorção de N_2, e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para os testes catalíticos foram preparados o alcoóxido, com álcool etílico misturado com o precursor, a frio. Esse alcóxido foi misturado ao óleo de soja em um copo de aço com aproximadamente 300 mL e colocados em um reator Parr 4561 e aquecidos a 150 e 200 ºC, com taxa de aquecimento de 2ºC min^{-1} sob agitação a 600 rpm. A pressão final variou de 200 a 250 psi. Foram retiradas alíquotas das amostras em torno de 35 mL com os tempos de 30min, 1 h e 2 h, logo em seguida foram centrifugadas para separação dos catalisadores, e transferidas para balão de decantação, para lavagem e secagem com água destilada a 80 ºC sob vácuo. O biodiesel foi caracterizado por medidas de viscosidade, espectroscopia de RMN ^1H, RMN ^{13}C e cromatografia gasosa.

3 - Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X indicaram que a estrutura da argila foi mantida em todas as sínteses, mesmo após a calcinação a 400ºC para obtenção da estrutura ortorrômbica do MoO_3. Não foi observada alteração na distância lamelar da argila, o que indica que o óxido deve ter sido depositado na superfície da argila. Também foi possível identificar, claramente, os picos relativos ao MoO_3 com estrutura hexagonal ou ortorrômbica, dependendo das condições de síntese. A avaliação do material por FRX, indicou a presença de 5,8 % e 5,4% de MoO_3 com estrutura hexagonal ou ortorrômbica, respectivamente, impregnados sobre a argila. A análise morfológica por MEV indicou a formação de aglomerados em todas as amostras.

Os resultados de viscosidade após teste catalítico são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Viscosidade dos produtos após testes catalíticos realizados sob diferentes condições.

Catalisador	150ºC		200 ºC	
	η (m^2/s^{-1})	Redução (%)	η (m^2/s^{-1})	Redução (%)
Oil[a]	32.6	-	32.6	-
h-MoO_3/0.5 h	25,59	25,35%	12,22	64,35%
h-MoO_3/1 h	23,78	30,63%	11,67	65,95%
h-MoO_3/2 h	18,37	46,41%	10,51	69,34%
α-MoO_3/0.5 h	10,76	68,61%	9,79	71,44%
α-MoO_3/1 h	7,07	79,37%	10,43	69,57%
α-MoO_3/2 h	7,46	78,23%	6,77	80,25%

η - viscosidade cinemática

O desempenho da análise do catalisador a partir dos dados de viscosidade cinemática possibilitou perceber que não houve redução de viscosidade significativa quando utilizada a temperatura da reação de 150ºC, nas amostras h-MoO_3, com melhor resultado a 200ºC. Por sua vez, uma maior atividade foi observada para o α-MoO_3, tanto na temperatura de 150 quanto de 200ºC.

Os espectros de RMN ^{1}H são apresentados na Figura 1 e indicam uma conversão incompleta dos triacilglicerídeos em ésteres estílicos, conforme indicado pelos dados de conversão em ésteres etílicos, apresentado na Tabela 2 (Farias et al, 2011). Os resultados indicam o melhor desempenho da argila impregnada com α-MoO_3, para reações realizadas a 150ºC e de h-MoO_3 para reações a 200ºC.

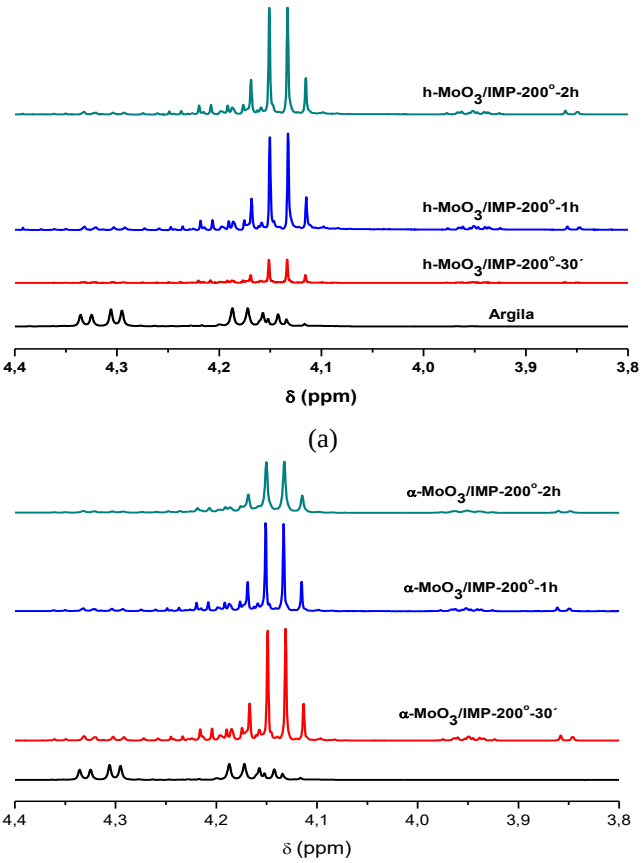


Figura 1. Amplificações entre 3,8 e 4,4 ppm do espectro de RMN ^{1}H dos produtos após o ensaio catalítico a 200ºC com h-MoO_3 (a) e α-MoO_3 (b)

Tabela 2. Percentuais de conversão obtidos após os testes catalíticos.

Amostra	150ºC	200ºC
h-MoO_3/0.5h	19,5	68,7
h-MoO_3/1 h	31,3	89,0
h-MoO_3/2 h	48,5	78,0
α-MoO_3/0.5h	63,6	65,5
α-MoO_3/1 h	71,5	64,2
α-MoO_3/2 h	82,0	68,4

A espectroscopia de RMN ^{13}C (Figura 2). foi utilizada para avaliar os intermediários de reação, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, bem como a presença dos triacilglicerídeos e dos ésteres etílicos. Foi confirmada a presença dos intermediários de reação em todas as amostras após teste catalítico, confirmando que a reação foi incompleta. Cabe ressaltar que a argila é inativa na obtenção catalítica do biodiesel, e uma quantidade de apenas 5% de MoO_3 foi impregnada sobre a bentonita, o que mostra haver uma sinergia no compósito, que deve aumentar os sítios ativos do MoO_3.

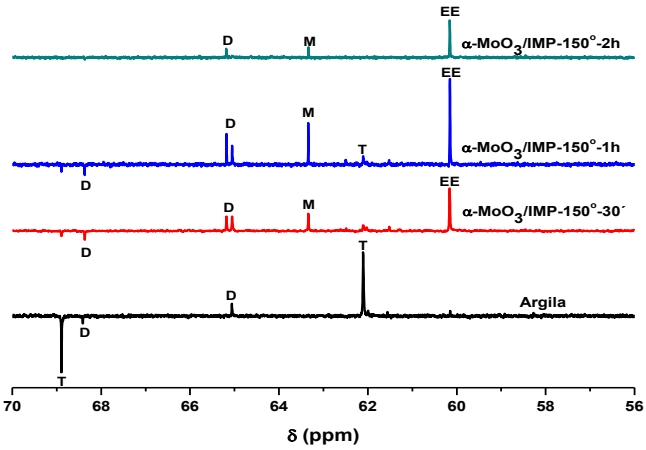


Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C dos produtos após o ensaio catalítico a 150ºC com α-MoO_3

4 – Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que foi possível impregnar mais de 5% de MoO_3 na bentonita, utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Após testes catalíticos, foi observada uma conversão de até 89% para a argila impregnada com h-MoO_3 a 200ºC e de até 82% para argila impregnada com α-MoO_3.

5 – Agradecimentos

CAPES/MEC, PROINFRA/FINEP/MCTIC

6 - Bibliografia

ALHASSAN, F. H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; Synthesis of Wast Cooking Oil Base Biodiesel via Ferric-Manganese Promoted Molybdenum Oxide/Zirconia Nanoparticle Solid acid Catalyst: Influence of Ferric and Manganese Dopants; *Journal of Oil Science*; 64, (2015), 505-514;

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.- Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO_2 supported on bentonite. *Fuel* **2015**, 160, 357-365;

SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S.- Transesterification of sunflower oil over MoO_3 supported on alumina. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 409-410, 239-247.

XIE, W.; ZHAO, L.- Heterogeneous CaO-MoO_3-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. *Energy Conversion and Management* **2014**, 79, 34-42

Óleo de cozinha usado, soja, algodão, milho e girassol para produção de biodiesel utilizando o nanocatalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizado em escala piloto

Joelda Dantas (CEAR/UFPB, joelda.dantas@cear.ufpb.br), Elvia Leal ((UAEMa/UFCG, elvialeal@gmail.com, Julyanne Rodrigues de Medeiros Pontes (UAEMa/UFCG, rodrigues.julyanne13@gmail.com), Vitória Sampaio Marçal (UAEMa/UFCG, smarcalv@gmail.com), Delosmar da Silva Albuquerque (UFPB, delosmar2016@gmail.com), Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG, ana.costa@ufcg.edu.br).

Palavras-Chave: Biodiesel, ácidos graxos, nanocatalisador magnético.

1 - Introdução

A conscientização mundial dos crescentes casos de aquecimento global, mudanças climáticas e efeitos adversos à saúde levou ao aumento da demanda por combustíveis ecologicamente corretos (Adenuga, Idowu e Oyekunle 2020). Dentre a geração dos produtos renováveis obtidos da biomassa, o biodiesel é preponderante por ser biodegradável e favorável ao meio ambiente, também por apresentar características como baixa toxicidade e menor emissão de gases poluentes como CO, CO_2, hidrocarbonetos, NO_X e SO_X quando comparado ao diesel convencional.

As pesquisas sobre biodiesel levam em consideração o aprimoramento e o desenvolvimento de fatores como métodos de obtenção, fontes de matérias-primas, tecnologias para produção, viabilidade técnica, econômica e social, bem como a preocupação com a sua conservação para que se mantenha isento de oxidação durante o tempo de estocagem (Nagavekar et al., 2021; Dantas et al., 2018).

Na categoria de catalisadores, os magnéticos se sobrepõem como excelentes candidatos por facilitar as etapas de separação com um simples ímã e ser reutilizável, de forma que se propôs neste trabalho a utilização da nanoferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, com o diferencial da produção em escala piloto, para catalisar as esterificações metanólicas de óleo de cozinha usado e dos ácidos graxos acidificados de soja, algodão, milho e girasol, abrindo caminho para uma investigação mais aprofundada sobre a melhor forma de aproveitar a utilização das sementes oleaginosas na produção de biodiesel em larga escala e mais sustentável.

2 - Material e Métodos

Com o importante diferencial da produção em escala piloto de 200 g/batelada (Costa e Kiminami, 2012) o nanocatalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi sintetizado por reação de combustão, onde foram aferidos o tempo e a temperatura das reações. As nanopartículas resultantes foram caracterizadas por difração de raios x, quimissorção, espectrofotometria e submetidas a testes catalíticos.

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de teflon de volume útil de 100 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro e com sistema automático de tempo e temperatura.

As matérias-primas utilizadas foram óleo de cozinha usado e óleos de soja, algodão, milho e girasol, os quais foram acidificados artificialmente com 15% em peso de ácido oleico, intencionando similar matérias-primas de alta acidez (óleos de mamona e fritura, sebos de matadouro) que apresentam teores entre 10-20% de ácidos graxos livres. A razão molar dos ácidos graxos e álcool metílico foi de 1:20, e utilizado 4% em massa do nanocatalisador em relação ao ácido graxo. Os testes reacionais foram efetuados a 170°C com tempo reacional de 1 hora. Os produtos obtidos nas reações foram analisados em cromatografia gasosa.

3 - Resultados e Discussão

As reações de combustão foram reproduzidas de modo que se avaliasse a variação da temperatura e tempo de combustão, objetivando a reprodutibilidade das sínteses em escala piloto de 200 g/batelada. A temperatura média máxima desenvolvida foi 690,3±53,41ºC, uma média de temperatura relativamente baixa (<1000ºC) e propícia a obtenção de produtos com elevada área de superfície, tornando as nanopartículas produzidas adequadas para uso como catalisador, visto que a temperatura impõe alterações diretas na superfície do material. Segundo Tang et al. (2012), em temperaturas superiores a 1000°C, as alterações de superfície são mais pronunciadas, e em alguns casos, estas modificações reduzem consideravelmente a área de superfície e os sítios ativos dos catalisadores.

O difratograma de raios X do nanocatalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ está ilustrado na Figura 1.

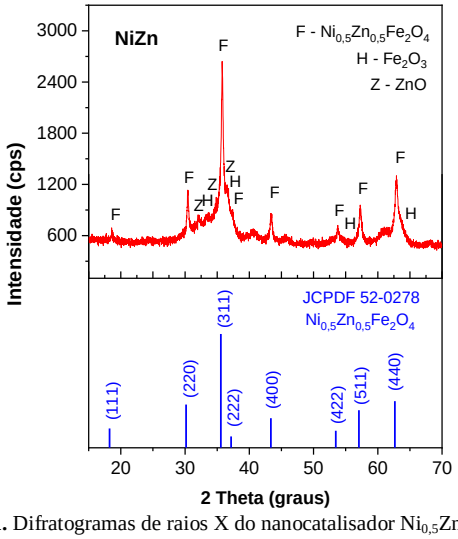


Figura 1. Difratogramas de raios X do nanocatalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

Observa-se a presença majoritária da ferrita Ni-Zn de acordo com a ficha padrão JCPDS 52-0278 em vista do aparecimento dos picos característicos. Observa-se ainda a presença de picos característicos de fases segregadas de hematita (Fe_2O_3) e óxido de zinco (ZnO), os quais podem possivelmente atuar beneficamente na catalíse enquanto metais ativos e promotores.

Os dados estruturais como a cristalinidade e o tamanho de cristalito foram respectivamente 56,80±1,6643%

e 36,93±1,3576 nm. Por meio da curva de difração fica comprovado o sucesso e a eficácia da síntese em bateladas em escala piloto, devido ter sido evidenciado a fase majoritária.

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 está ilustradas na Figura 2 como resultado da caracterização textural do nanocatalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

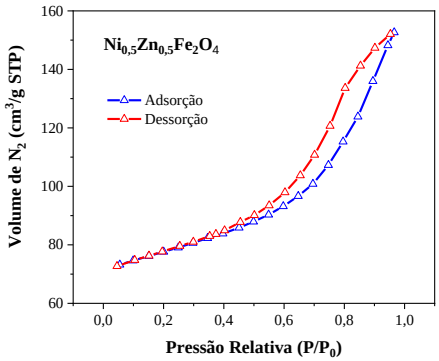


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do nanocatalisador.

De acordo com a classificação da IUPAC, a curva sugere um perfil de isoterma do tipo IV mesclada com o tipo V, indicando um material de característica mesoporosa (poros com raios variando entre 10 e 250 Å). Analisando forma de histerese que corresponde a diferentes geometrias de poros, pode-se observar que as nanopartículas são representadas por *loop* de histerese tipo H3 e H2, ou seja, possuem poros de diversos formatos e tamanhos.

Seguindo o modelo das teorias BET/BJH, as nanopartículas de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ apresentaram valores de área superficial de 64,171 m^2/g, tamanho de partícula de 17,44 nm, volume de poro de 0,152 cm^3/g e raio de poro de 32,630 Å. Desta maneira, os resultados obtidos são expressamente atrativos na catalítica heterogênea, porque o desenvolvimento de materiais com uma maior quantidade de sítios químicos ativos, por meio da expansão de sua área superficial, tornou-se um grande desafio da comunidade acadêmica, científica e empresarial.

Na Figura 3 está ilustrada a espectrofotometria do UV/Vis, onde são observados alguns decréscimos súbitos em determinados comprimentos de ondas, os quais indicam a presença de intervalos de bandas, permitindo propor que as nanopartículas absorvem tanto na região do ultravioleta como na região do visível.

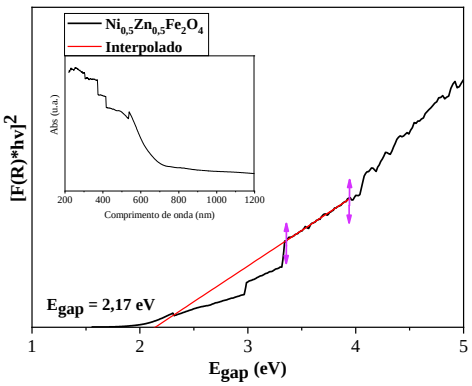


Figura 3. Espectrofotometria na região do UV-Vis do nanocatalisador.

A energia de *band gap* foi 2,17 eV. Segundo Xu *et al.* (2017), o fato de um catalisador absorver nas duas regiões favorece a transferência de elétrons e, consequentemente, a geração de radicais hidroxila. Em relação as NPMs que combinam metais com elevada capacidade de reagir, como Ni, Zn e Fe, estes geram radicais OH• que são bastante reativos, o que favorece a atividade catalítica.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados dos testes catalíticos obtidos nas reações de esterificação e trasesterificação simultâneas do óleo residual, soja, algodão, milho e girassol para obtenção de biodiesel.

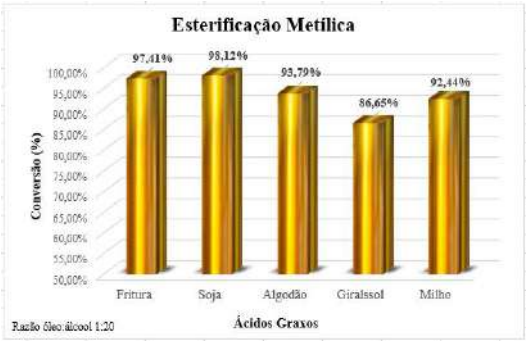


Figura 4. Resultados dos testes catalíticos.

As expressivas conversões traduzem o potencial desempenho do nanocatalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ na produção de biodiesel, e isto pode ser atribuído principalmente ao sinergismo entre os óxidos de Ni, Zn e Fe que o compõe, ou seja, se deve a associação simultânea de cooperação entre os elementos constituintes. E também pode ser atribuído a presença dos possíveis sítios ativos presentes neste tipo de material, que favorece a alta atividade catalítica. Portanto, a expectativa é contribuir no campo das tecnologias de síntese e aplicações energéticas e ambientais corretas.

4 - Conclusões

As nanopartículas magnéticas de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ promoveram excelente atividade catalítica para produção de biodiesel de diferentes matérias-primas de baixo custo e alta acidez, assim contribuindo nas pesquisas em busca de processos ambientalmente benéficos e mais sustentáveis.

5 - Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES-PNPD, CNPQ pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

ADENUGA, A.A.; IDOWU, O.O.; OYEKUNLE, J.A.O. **Renewable Energy**. v. 145, p. 2530-2537, 2020.

COSTA, A.C.F.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. **Revista de Propriedade Industrial** – RPI, BR 10 2012 002181-3, 2012.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, In press, 2018.

NAGAVEKAR, N.; DUBEY, K.; SHARMA, A.; SINGHAL, R.S. **Reference Module in Food Science**, 2021.

TANG, S.; WANG, L.; ZHANG, Y.; LI, S.; TIAN, S.; WANG, B. **Fuel Process. Technol**., v.95, p.84-89, 2012.

XU, L.; ZHOU, Y.; WUA, Z.; ZHENGA, G.; HEA, J.; ZHOUA Y. Optical properties of cadmium sulfide and lead sulfide clusters encapsulated in zeolites. **J. Physics Chem. of Solids**, v. 106, 2017.

Biodiesel de óleo residual de cozinha catalisado com óxido misto de ZnO/CuO

Joelda Dantas (CEAR/UFPB, joelda.dantas@cear.ufpb.br), Elvia Leal ((UAEMa/UFCG, elvialeal@gmail.com) Arthur Marinho Cahino (CEAR/UFPB, arthur_jpa@hotmail.com), Delosmar da Silva Albuquerque (UFPB, delosmar2016@gmail.com), Marta Célia Dantas (CEAR/UFPB, marta.cds@cear.ufpb.br), Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes (CEAR/UFPB, pollyana@cear.ufpb.br).

Palavras-Chave: Esterificação, óleo residual, biocombustíveis.

1 - Introdução

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel e o bioquerosene são bem cotados devido substituírem parte da demanda por diesel e querosene fósseis, contribuindo desta forma para mitigação dos impactos associados ao setor de transporte. Os variados processos industriais que suprem o mercado nacional e internacional são agentes de grande geração de resíduos, como também as elevadas emissões de NOx e CO_2 decorrentes dos meios de transporte, levam a uma drástica poluição ambiental e atmosférica.

Por causa disso inúmeros esforços com viés tecnológico são concentrados em pesquisas sobre as energias renováveis provenientes da biomassa, a exemplo dos biocombustíveis, que, por sua vez, possuem medidas de incentivo por parte de governos, academias e indústrias, que preponderam em torno dos métodos de obtenção e de matérias-primas não apenas viáveis, mas de caráter sustentável.

Conforme Adenuga, Idowu e Oyekunle (2020) a conscientização mundial dos crescentes casos de aquecimento global, mudanças climáticas e efeitos adversos à saúde levou ao aumento da demanda por combustíveis ecologicamente corretos. As pesquisas sobre biodiesel levam em consideração o aprimoramento e o desenvolvimento de fatores como métodos de obtenção, fontes de matérias-primas, tecnologias para produção, viabilidade técnica, econômica e social, bem como a preocupação com a sua conservação para que se mantenha isento de oxidação durante o tempo de estocagem (Ghosh et al., 2021; Dantas et al., 2019, Dantas et al., 2018).

Concernente aos métodos de obtenção, a catálise heterogênea se destaca como alternativa a homogênea na produção industrial de biocombustível porque apresenta vantagens como a eficiente possibilidade de remoção, recuperação e reutilização dos catalisadores envolvidos. Dentre as reações químicas mais utilizadas que englobam a produção, tem-se a esterificação que permite a utilização de matérias-primas de baixa qualidade e com alto índice acidez, como os óleos e gorduras residuais, em presença de um catalisador e um álcool de curta cadeia.

Quanto aos óleos residuais de fritura, estes são amplamente disponíveis, têm um custo duas a três vezes menor que os típicos óleos vegetais refinados, não compete com a indústria alimentícia e sua reciclagem fornece uma solução para a eliminação de resíduos (Fonseca et al. 2019).

Em relação aos catalisadores, a atividade catalítica é favorecida quando se tem a associação de metais como Zn e Cu, isso porque eles geram radicais hidroxila que são bastante reativos. Segundo Mersian, Alizadeh e Hadi (2018) quando óxidos metálicos são sintetizados por Pechini tem-se vantagens como homogeneidade química e controle composicional e de temperatura. Neste sentido, um nanocompósito baseado na combinação de óxido de zinco e óxido de cobre foi sintetizado pelo método Pechini e testado como nanocatalisador na esterificação de óleo residual de cozinha e na transesterificação do óleo de soja para produzir biodiesel. Espera-se com esse trabalho contribuir na produção de biodiesel mais sustentável.

2 - Material e Métodos

Um nanocompósito baseado na combinação de óxido de zinco (ZnO) e óxido de cobre (CuO) foi sintetizado na proporção mássica 80-20 pelo método Pechini e analisado por TG para averiguar a temperatura mais adequada para o tratamento térmico do material. O nanocompósito ZnO/CuO obtido foi calcinado a 500 ºC, durante 1 hora, caracterizado por FRX, UV-Vis e MEV e submetido a testes catalíticos de bancada.

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de aço inoxidável, pressurizado e com agitação magnética, o qual encamisa um copo de teflon de volume útil de 100 mL, revestido por uma manta de aquecimento fechado para garantir a não dissipação de calor, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado num manômetro glicerinado, com sistema automático de controle de temperatura e tempo.

Os óleos utilizados foram o residual de fritura e o óleo de soja refinado. A razão molar dos ácidos graxos e álcool metílico foi de 1:15 e utilizado 3% em massa do nanocompósito em relação aos ácidos graxos. Os testes reacionais foram executados em 160 e 180°C com tempo reacional de 1 hora. A conversão foi medida pela diminuição do índice de acidez dos produtos em relação ao índice de acidez da mistura inicial de ácidos graxos de acordo com a especificação AOCS Cd3d63.

3 - Resultados e Discussão

A síntese química a partir do método Pechini foi utilizada para obter a mistura dos óxidos metálicos ZnO/CuO. A base de cálculo seguida buscou produzir o nanocompósito em proporção mássica de 80% de óxido de zinco para 20% de óxido de cobre. O ZnO/CuO pirolisado foi submetido a análise térmica (ilustrado na Figura 1), onde a variação da massa foi determinada em função da temperatura.

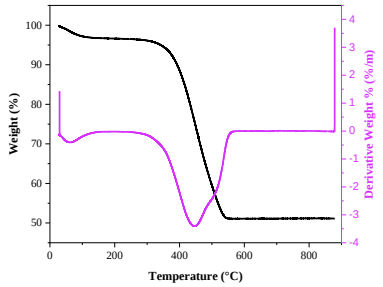


Figura 1. Termogravimetria do nanocompósito ZnO/CuO.

Isso indicou que a temperatura para decomposição completa dos óxidos foi abaixo de 550ºC. Observa-se a ocorrência de perda inicial de massa de 5% entre as temperaturas de 30 e 100 ºC devido a eliminação de H_2O ainda presente na estrutura do nanocompósito e outra perda de 45% entre 400 e 525 ºC, atribuída à decomposição das fases CuC_2O_4 e ZnC_2O_4 para formar ZnO e CuO, seguida de considerável estabilidade térmica.

O FRX mostrou-se eficaz na determinação dos elementos presentes no catalisador, que possui 75% de ZnO e 25% de CuO, o que demonstra o sucesso de síntese utilizado. Os valores obtidos estão coerentes e próximos ao calculado para a síntese por Pechini, indicando que não ocorreu mudanças significativas na composição química do material e que não há impurezas consideráveis presentes.

Os resultados da análise de espectrofotometria do UV-Visível para o nanocompósito ZnO/CuO calcinado a 500 ºC está ilustrado na Figura 2.

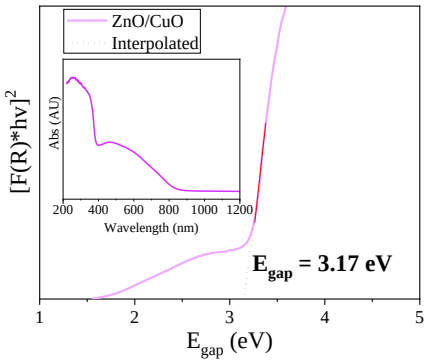


Figura 2. Espectrofotometria na região do UV-Vis do ZnO/CuO.

De acordo com essa análise é possível propor que o material sintetizado absorve na região do ultravioleta (até 400 nm) e na região do visível (400 – 700 nm), sendo que nesta última em menor intensidade. Segundo Xu *et al.* (2017), o fato do catalisador absorver nas duas regiões favorece a transferência de elétrons e, consequentemente, a geração de radicais hidroxila (OH•).

A morfologia do nanocompósito foi estudada por microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas são mostradas na Figura 3.

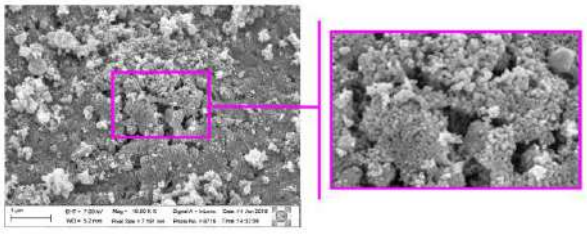


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredora do ZnO/CuO.

Verificou-se a formação de aglomerados agregados com estreita distribuição de tamanhos na superfície, de formato regular e floculado, arredondado e com a presença de poros, os quais foram provenientes dos gases liberados no processo de síntese por Pechini e calcinação a 500 ºC. Desta maneira, os resultados obtidos são atrativos para aplicação catalítica, porque a presença de pororosidade pode possivelmente favorecer a ocorrência de sítios ácidos ativos.

Os testes catalíticos para produção de biodiesel, os quais foram obtidos a partir do óleo residual de fritura esterificado, estão ilustrados na Figura 4.

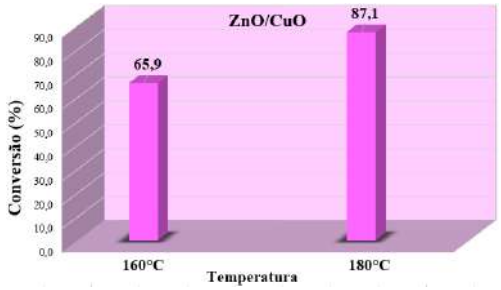


Figura 4. Resultados dos testes catalíticos na esterificação metílica.

Nas condições testadas, os resultados das conversões obtidos apontam boa proposta na utilização do ZnO/CuO na catálise heterogênea para produção de biodiesel, sendo que mais estudos devem ser realizados no sentido de aumentar as conversões por meio da otimização das variáveis reacionais. Espera-se com este trabalho contribuir no campo das aplicações energéticas com foco nas energias renováveis.

4 - Conclusões

O nanocompósito ZnO/CuO foi sintetizado com sucesso por Pechini e apresentou boa atividade catalítica para produção de biodiesel, pois estimula a destinação ambientalmente correta e um alto valor agregado a uma matéria-prima de baixo custo e potencial agente de poluição, como o óleo residual de fritura.

5 - Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES-PNPD, CNPQ pelo apoio financeiro.

6 - Bibliografia

ADENUGA, A.A.; IDOWU, O.O.; OYEKUNLE, J.A.O. **Renewable Energy**. v. 145, p. 2530-2537, 2020.

DANTAS, J.; LEAL, E.; ARAÚJO, N.O.; PEREIRA, K.R. O.; FERNANDES, P.C.R.; COSTA, A.C.F.M. Síntese de ferrita do tipo $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e utilização como catalisador em reação de esterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel. **Petróleo e Outros Combustíveis.** 1ª edição. Belo Horizonte-MG: Poisson, 2019. cap. 25, p. 202-218.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, In press, 2018.

FONSECA, J.M.; TELEKEN, J.G.; ALMEIDA, V.C.; SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205-218, 2019.

GHOSH, P.K.; GHOSH, P.K.; GHOSH, P.K.; GHOSH, N. Intervention of Supercritical Fluids as Reaction Media and Chromatography Tool. **Reference Module in Food Science**, 2021.

MERSIAN, H.; ALIZADEH, M.; HADI N. Synthesis of zirconium doped copper oxide (CuO) nanoparticles by the Pechini route and investigation of their structural and antibacterial Properties. **Ceramics International**. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.033.

XU, L.; ZHOU, Y.; WUA, Z.; ZHENGA, G.; HEA, J.; ZHOUA Y. Optical properties of cadmium sulfide and lead sulfide clusters encapsulated in zeolites. **J. Physics Chem. of Solids**, v. 106, 2017.

Optimization of the supercritical transesterification and esterification reactions of acid oils with ethanol

Kallynca Carvalho dos Santos (DEQ/UFPR, kallyncaeq@gmail.com), Diego Trevisan Melfi (DEQ/UFPR, diegotrevisan@ufpr.br), Estephanie Escobar (DEQ/UFPR, estephanie@ufpr.br), Julia Trancoso Fernandes dos Santos (DEQ/UFPR, jfstrancoso@gmail.com), Luiz Pereira Ramos (DQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (DEQ/UFPR, corazza@ufpr.br).

Key-words: *acid oil, supercritical ethanol, recycle.*

1 - Introduction

Biodiesel is considered one of the main substitute of partial or total non-renewable fossil fuels. In addition to the environmental benefits, the main advantage of biodiesel is the similarity of its properties compared to diesel, thus requiring few modifications to the current engine system. However, one of the reasons that restrains its wide use is the high cost compared to petroleum-based fuels (Alptekin et al. 2011).

The conventional industrial production method for biodiesel is through the chemical route of alkaline transesterification. For this, however, only raw materials containing low free fatty acid contents (less than 1% by weight) are suitable, such as refined oils (Alptekin et al. 2011). Such selectivity of the feedstock directly contributes to the final cost of biodiesel turning its production not economically attractive. Thus, an alternative to reducing biodiesel production costs is to review the use of low added value feedstocks such as waste oils, crude oils and animal fats (Konwar et al., 2016). When using acidic raw materials, it is no longer possible to apply alkaline transesterification directly. An acid esterification pretreatment (Boz et al. 2015), a heterogeneous catalyst transesterification (Konwar et al., 2016) or a supercritical technology that does not require catalyst (Santos et al., 2018).

Glisic et al. (2014) showed that supercritical methods are similar to the conventional method in economic terms, since it is possible to use low feedstock and with the high operating conditions of temperature and pressure it is possible enables energy integration and might reduce the overall cost of biodiesel production.

This main subject of this work is to evaluate the use of tubular reactor recycling in the acid oil transesterification and esterification reactions in supercritical ethanol, as an alternative to further optimize supercritical technology.

2 - Material and Methods

Transesterification and esterification reactions of soybean oil with oleic acid in supercritical ethanol was performed in a two-passes approach in the supercritical reactor, under the ideal conditions and in the same system described in our previous work, as presented by Santos et al. (2018). The design of the equipment used to conduct the experiments is outlined in Figure 1.

First, the reagents were prepared under initial conditions of 20 wt% oleic acid, following an ethanol to acid oil molar ratio of 4:1. The mixture was then pumped into the reactor operating at a temperature of 280 °C and a pressure of 100 bar. At the end of the equipment, the reaction product was collected. These samples were subjected to titration and chromatographic analysis to determine ester yield.

Subsequently, ethanol was added to the reaction sample collect at the end of the reaction (first pass) to maintain the previously molar ratio fixed. The rectifying reactant mixture was again transferred to the reactor to the second reaction pass (two recycling passes). The new reaction product was collected and analyzed. For the first and second passages in the reactor the mass flows were 0.65 $g.min^{-1}$ and 0.20 $g.min^{-1}$, respectively.

The reaction yield was calculated according to the equation:

$$yield(\%) = 100\frac{FAEE_t}{3TAG_I + FFA_I}$$

where $FAEE_t$ is the mol number of ester at the end of the reaction, TAG_i and FFA_i are the molar amount of triacylglycerols and free fatty acid in the reagent, respectively.

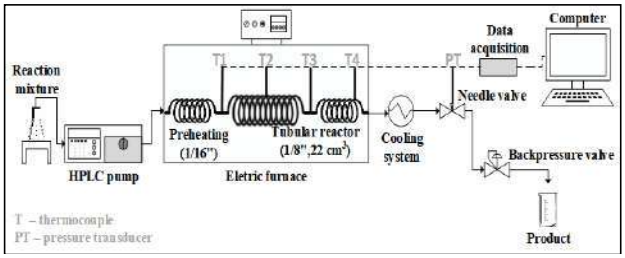


Figure 1. Schematic diagram of supercritical reactor bench unit used for acid oil transesterification and esterification reactions with ethanol (Santos et al., 2018).

3 – Results and Discussion

Ester yields obtained at both reactor passages are shown in Figure 2. A significant increase in reaction yield from one to two-pass reaction is observed, resulting in a total yield of 86.60% over 76 min reaction.

This result can also be studied by comparing the experimental data obtained with the one-pass reaction curve under similar conditions (Figure 3). For the last case, it is observed that about 70 min of reaction lead to an experimental yield of 80% and this value is close to 85% after 120 min.

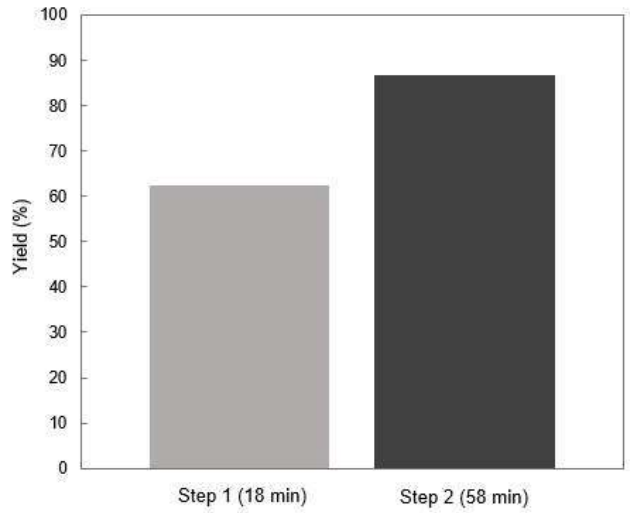


Figure 2. Ester yield in the transesterification and esterification reactions of acid soybean oil in ethanol conducted in two steps in the continuous tubular reactor.

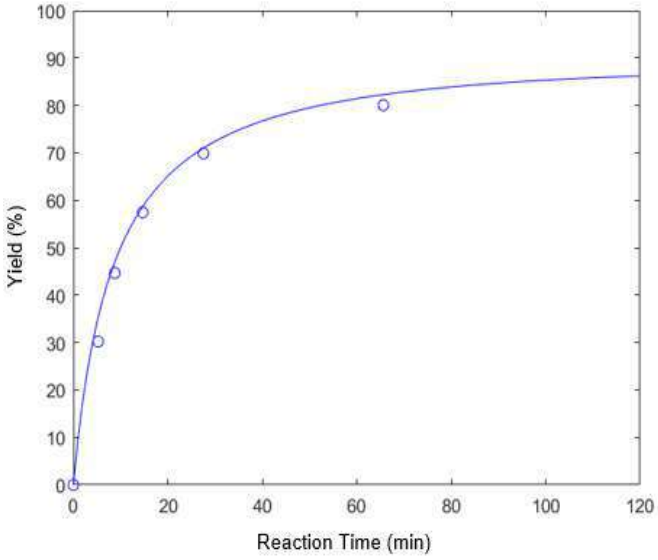


Figure 3. Ester yield in transesterification and esterification reactions of soybean oil with 20% wt of oleic acid and molar ratio ethanol and acid oil of 4:1 at 280 °C and 100 bar (Santos et al., 2018).

4 – Conclusions

The results showed a significant improvement in the biodiesel production process by applying recycling technique for acid oil transesterification and esterification reactions at supercritical ethanol conditions in a tubular reactor. The process time intensification resulted in a saving of 40 min of reaction. Thus, the application of this recycling approach is a promising process engineering for to optimize biodiesel production costs from acid oils, and might turn this process more competitive. It is noted, however, that new studies on recycling become interesting to improve the understanding of other reaction factors in product quality.

5 – Acknowledgements

The authors want to thank the Brazilian funding agencies (CNPq – grants numbers 406737/2013-4, 305393/2016-2 and 309506/2017-4, COPEL, and Fundação Araucária – Grant number Agreement 004/2019) for financial support and scholarships. This work was also financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

6 - References

ALPTEKIN, E.; Canakci, M. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. Fuel (2011).

KONWAR, L. J.; Wärnå, J.; Mäki-Arvela, P.; Kumar, N.; Mikkola, J. Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. Fuel (2016).

BOZ, N.; Degirmenbasi, N.; Kalyon, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental (2015).

SANTOS, K. C., Hamerski, F.; Voll, F. A. P.; Corazza, M. L. Experimental and kinetic modeling of acid oil (trans)esterification in supercritical ethanol. Fuel (2018).

GLISIC, S. B.; Orlović, A. M. Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2014).

Assessment of ethyl transesterification of soybean oil catalyzed by zinc monoglycerolate at 180 °C

Luís Ricardo S. Kanda (UFPR, kanda@ufpr.br), Julia Trancoso Fernandes dos Santos (DEQ/UFPR, jfstrancoso@gmail.com), Kallynca Carvalho dos Santos (UFPR, kallyncaeq@gmail.com), Fabiane Hamerski (fabianehamerski@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Marcos L. Corazza (UFPR, corazza@ufpr.br), Fernando Wypych (UFPR, wypych@ufpr.br)

Keywords: *ethyl transesterification, soybean oil, zinc monoglycerolate.*

1 - Introduction

Since the cost of biodiesel is greatly impacted by the cost of the raw materials, it is of great interest to develop technologies that are capable of processing residual fatty materials (Gebremariam; Marcheti, 2018). If by one hand those materials have a lower cost, by the other hand they also have low quality, in such a way that the traditional alkaline catalysts are no longer useful.

Metal glycerolates, such as glycerolates of calcium, strontiun, barium and zinc have recently been studied as catalysts of ethyl transesterification reactions of soybean oil. Each of them have unique characteristics and provide different results when tested under the same conditions. Despite zinc monoglycerolate have not the same catalytic activity as other glycerolates, thermal analysis have indicated this solid can retain its structure even at temperatures as high as 250 °C (Lisboa et al., 2014).

Besides that, solid catalysts can be easily recovered and reused in the reactions, while the conventional catalysts (metal hydroxides and alkoxides) cannot. Zinc monoglycerolate also keeps its catalytic activity, even after several reaction cycles (Reinoso et al., 2014, Lisboa et al., 2014).

In this sense, the objective of this work is to obtain a better understanding of such reactions and also enhance the reaction performance, mainly by increasing the reaction temperature (180 °C). At this step of the study, the fatty material was soybean oil, whose high-quality could help to better understand the reaction and set the parameters of reaction to be later applied to a low-quality oil. An approach comprising two-steps of reaction and a purification step in between them was also performed, as part of the efforts to improve the yield of fatty acid ethyl esters (FAEE).

2 - Material and Methods

The chemical reactants were refined soybean oil (Coamo), ethyl alcohol (Neon, ≥ 99.5 %) and zinc monoglycerolate synthesized using zinc acetate dehydrate (Sigma-Aldrich, ≥ 98 %) and glycerol (Synth, ≥ 99 %). The reactions were performed in a 300 mL batch reactor (Parr, series 4560) which allowed sampling at the desired times of reaction. The reactions were performed at 180 °C, with 2 % of catalyst (related to the amount of fatty materials), molar ratios ranging from 12:1 to 50:1 (ethanol:acylglycerols) and stirring speed of 500 rpm.

The samples that were withdrawn from the reactor were centrifuged at 3500 rpm for 10 min, so as to remove the solid catalyst, while ethanol was removed using an air circulation oven, inside which the samples were kept at 50 °C for 24 h. The preparation of the samples prior to the analysis included their derivatization using MSTFA (*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, Sigma-Aldrich, ≥ 98), addition of internal standards methyl palmitate (Sigma Aldrich, ≥ 99 %) and tricaprin (Supelco, solution 8 mg mL^{-1}) and the further dilution with heptane (Sigma Aldrich, ≥ 99 %).

The samples were analyzed using a gas phase chromatograph (Shimadzu GC 2010 Plus) with a flame ionization detector (FID) in the split injection mode (1:10), using a Select Biodiesel column (Agilent, 15 m x 0.32 mm x 0.10 μm) and helium as the carrier gas (29.2 cm^3 min^{-1}). Both injector and detector were kept at 380 °C and 400 °C, respectively. The initial temperature of the oven temperature was 50 °C. Heating rate was programmed to increase 15 °C min^{-1} until 180 °C, then 7 °C min^{-1} until 230 °C and 10 °C min^{-1} until 380 °C, for 6 min.

For the quantification of acylglycerols and FAEE, it was necessary to build calibration curves using ethyl linoleate (Sigma-Aldrich, ≥ 97 %, CAS number 544-35-4), monoolein (Supelco, solution 5 mg mL^{-1}, CAS number 111-03-5), diolein (Supelco, solution 5 mg mL^{-1}, CAS number 2465-32-9) and triolein (Supelco, solution 5 mg mL^{-1}, CAS number 122-32-7). This procedure was adapted from the standards methods (EN 14103 and EN 14105).

3 - Results and Discussion

In this study, the reaction conditions were used according to the values presented in Table 1. The results obtained after the reactions are presented in Figure 1, as the contents of both triacylglycerols (TAG) and fatty acid ethyl esters (FAEE) as a function of the time of reaction. The reactants were fed to the batch reactor at ambient temperature and the first sample was withdrawn as soon as the temperature of reaction media reached the desired value, in the case of this work, 180 °C.

Table 1. Reaction conditions.

Reaction	T (°C)	MR	Cat (%)	FAEE0 (%)
I	180	12.29	2.02	0
II	180	50.52	2.00	0
III	180	50.71	2.03	0
IV	180	34.34	2.30	45.2

T = temperature; MR = molar ratio; Cat = catalyst load, g of catalyst / 100 g of fatty material; FAEE0 = initial content of fatty acid ethyl ester.

Comparison between reactions I and II allow to reach the conclusion that molar ratio plays a major r A or the ethyl transesterification of soybean oil using zinc monoglycerolate. The content of FAEE was greatly improved, from 57.7 % (MR ~ 12:1) to 79.6 % (MR ~ 50:1), while the TAG content dropped from 18.8 % (MR ~ 12:1) to 5.5 % (MR ~ 50:1), after 6 h of reaction. For this type of reaction, an excess of alcohol represent more active species available for the reaction, since the alcohol adsorption on the surface of the catalyst and its activation seems to be the first step of the mechanism of reaction (León-Reina et al., 2013).

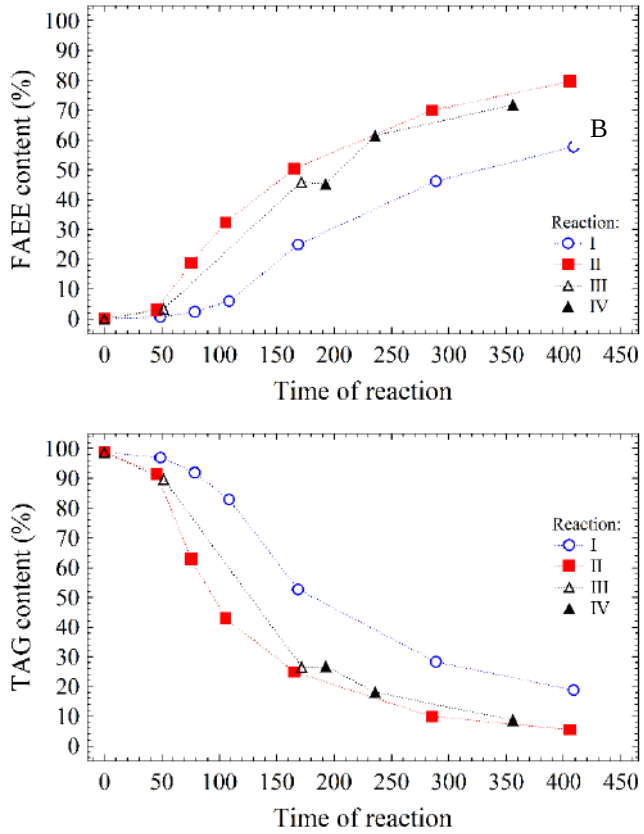


Figure 1. Results obtained for the contents of (A) FAEE and (B) TAG after the ethyl transesterification of soybean oil using zinc monoglycerolate as catalyst. Symbols represent experimental data and dotted lines are a guide-to-the-eyes.

Reactions III and IV were performed sequentially with times of reaction of 2 h, as considered after the reaction media reached 180 °C. After reaction III, glycerol (a co-product of transesterification reactions) was removed, so as the excess ethyl alcohol and the catalyst. For reaction IV, fresh ethyl alcohol and zinc monoglycerolate were added to the mixture of acylglycerols and FAEE. Therefore, the initial content of FAEE present in the start of reaction IV was due to the evolution of reaction III. Moreover, the initial contents of both monoacylglycerols (MAG) and diacylglycerols (DAG) were 8.9 % and 19.1 %, respectively.

From these reactions, the first conclusion that can be drew is about the repeatability of the reaction system. Even though there were slight differences between the reactions, as regarded to both the reaction conditions and the heating ramps, the results obtained were consistent. ter 165 min of total reaction time, which included the time of heating the reaction media, reaction II presented a FAEE content of 50.4 % and a TAG content of 24.9 %, while after 172 min these contents were 45.9 % and 26.6 % for reaction II, respectively.

It was also possible to perform the comparison between reaction II and the sequential reactions III and IV. Due to the configuration of the experimental set-up, the sequential reactions remained for over 1 h at lower temperatures than 180 °C. Furthermore, the molar ratio used for reaction IV was lower (~ 35:1) and, as a result, the behavior of the curve of FAEE content against the time of reaction was slightly lower than that of the reaction performed in a single step.

A further study related to the modeling of these data can help to better understand the reaction mechanism and, in this sense, the differences of reaction conditions and heating ramps can be surpassed. The modeling could also explain the effect of separation of different species over the chemical equilibrium. Reaction IV, for instance, was performed after the removal of glycerol, which could shift the equilibrium towards the formation of more FAEE.

4 – Conclusions

The use of solid catalysts can be a key for the development of more economically feasible processes, since they can be used for the processing of low-quality fatty materials and can be recovered and reused in the process. Furthermore, the use of ethyl alcohol instead of methyl alcohol could represent an environmental gain, since the former alcohol is renewable.

This work presented the assessment of zinc monoglycerolate under higher temperatures than those previously studied. The results obtained can help the development of a kinetic model to predict the reaction evolution and, thus, to perform optimization studies in order to improve the FAEE yield obtained.

5 – Acknowledgements

The authors are grateful the Brazilian funding agencies (CNPq - Proc. Num. 303846/2014-3 and 400117/2016-9, CAPES - Finance Code 001 and Fundação Araucária) for the financial support of this work.

6 - References

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. Energy Conversion and Management **2018**, 168, 74-84.

LEÓN-REINA, L.; CABEZA, A.; RIUS, J.; MAIRELES-TORRES, P.; ALBA-RUBIO, A. C.; GRANADOS, M. L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. Journal of Catalysis **2013**, 300, 30-36.

LISBOA, F. S.; SILVA, F. R.; CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Metal Glycerolates as Catalysts of Refined Soybean Oil with Methanol under Reflux Conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**, 25 (9), 1592-1600.

REINOSO, D. M.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M. Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 144, 308-316.

Tratamento de óleo residual com fibra de coco seca para a produção de biodiesel

Christiann Davis Tosta Filho (Engenharia de energias renováveis, christiann.filho@aluno.ifsp.edu.br), Giulia Queiroz (Engenharia de energias Renováveis, giulia.q@aluno.ifsp.edu.br), Ayla Fernanda (Engenharia de energias renováveis, ayla.fernanda@aluno.ifsp.edu.br), Antony Moraes (Engenharia de energias renováveis, Antony.moraes@aluno.ifsp.edu.br), Claudia RS Tininis (Coorientadora, sgorlonc@hotmail.com), Lidiane Gasparero Felippe (Coorientadora, lidiane.felippe@ifsp.edu.br), Aristeu Gomes Tininis (Professor orientador, Aristeu@ifsp.edu.br)

Palavras Chave: *Fibra de coco, óleo residual, biodiesel.*

1 - Introdução

A matriz energética mundial é pautada em sua maioria pelos recursos fósseis, entretanto a crescente preocupação com relação às questões ambientais e econômicas, que abrangem também a busca por menor dependência externa de recursos fósseis tem estimulado a busca por fontes renováveis de energia (HASAN, M.M, 2017). Neste cenário o biodiesel se destaca, apresentando vantagens entre elas estão as reduções dos níveis de poluição ambiental na sua produção por utilizar majoritariamente matérias primas que não concorrem com a agência alimentícia ou subproduto da mesma como caroços, cascas e bagaços. (LOURINHO, G.BRITO, 2015).

O biodiesel é majoritariamente produzido por transesterificação via catálise básica. Porém, para essa rota de produção seja viável, é necessária a utilização de óleo com baixa acidez e umidade, sendo que todos os reagentes empregados devem ser anidros, o que representa cerca de 80% do custo total da produção deste biocombustível (BASKAR G., AISWARYA, R. 2016). O aumento da acidez do óleo se dá pelas quebras das cadeias lipídicas, quando a matéria é aquecida acima de 180ºC (CHOE; MIN, 2007).

Neste sentido, abre-se espaço para a pesquisa de diferentes agentes filtrantes para a matéria prima do biodiesel produzido através de óleo residual. Fundamentando-se na busca por uma fonte totalmente renovável de combustível e sabendo que a produção de coco no Brasil cresce e se aproxima das 1.721.500 toneladas por ano (IBGE, 2017), a fibra do coco verde que ainda não possui uma forma de descarte ecologicamente apropriada, apresenta um gargalo a ser resolvido evitando poluição visual e contaminação.

O objetivo principal do presente trabalho foi estudar as propriedades filtrantes da fibra do coco verde para o pré-tratamento do óleo residual usado como matéria prima para a produção de biocombustível e a análise do óleo filtrado buscando não só reduzir o custo da produção, mas também encontrar uma finalidade científica para o descarte da fibra do coco verde, reduzindo a poluição e contaminação ambiental.

2 - Material e Métodos

O experimento foi realizado no laboratório do Instituto Federal de São Paulo situado na cidade de Matão-SP e formam utilizados, moinho mecânico e estufa para o preparo da fibra de coco que se resume em moenda e secagem além de instrumentos como KarlFischer para a análise de umidade do óleo, densímetro digital para observação de variação na densidade e vidrarias específicas para a titulação ácido-base da matéria prima (experimentos realizados em duplicata.

A fibra foi separada da castanha, moída, mantida em estuda por quatro dias à 60ºC até que a massa estabilizasse indicando a seca total do material. Foram separadas quatro amostras de 30ml de óleo residual sendo uma delas composta apenas pelo óleo filtrado em papel filtro(A1), e as outras filtradas na fibra (A2) em diferentes massas de fibra de coco seca (2g, 4g e 6g).

Foram realizados três tipos de análises para comprovar a eficácia da fibra de coco em relação ao tratamento do óleo residual, sendo elas teor de umidade, acidez e iodo.

A fibra seca foi usada como filtro para o óleo residual, filtrado inicialmente em papel filtro, usado como matéria prima do Biodiesel. O óleo filtrado na fibra passou por caracterizações como titulação ácido-base, análise do teor de umidade em KarlFischer, e análise de Densidade em densímetro portátil. (análises em duplicata).

3 - Resultados e Discussão

Houve efeito significativo nas características analisadas do óleo, o que possibilita um tratamento da matéria-prima economicamente viável.

No primeiro teste foi analisado em duplicata o teor de umidade do A1 em relação ao A2. Os resultados apresentaram uma baixa de umidade de aproximadamente 46% no A2 beneficiando diretamente a produção do biodiesel pelo baixo preço e fácil acesso à fibra do coco quando comparado com outros agentes filtrantes utilizados hodiernamente.

Tabela 1 - Teor de umidade do óleo tratado na fibra de coco.

Fibra de coco (g)	Teor de Umidade (ppm)		Média	Desvio
Controle	1728,6	1727,6	1728,1	0,7
2	1004,4	1005,9	1005,2	1,1
4	1118,5	1119,3	1118,9	0,6
6	781,7	778,8	780,3	2,1

Assim como na umidade, a densidade também apresentou resultados satisfatórios. Levando em consideração a densidade tabelada do óleo (0,9117 g/cm³) e da água (1 g/cm³). Quando há presença de água no óleo, sua relação massa/volume se altera, resultando em um número maior ao tabelado. Na medida anterior ao tratamento, a densidade encontrada da matéria prima foi de 0,9164 g/cm³ e após tratamento, os resultados se aproximaram do tabelado apresentando 0,91g/cm³, provando a desagregação de umidade do óleo.

Tabela 2 – Densidade do óleo tratado na fibra do coco

Fibra de coco (g)	Densidade (g/cm³)		Média	Desvio
Controle	0,9117	0,9191	0,9154	0,005
2	0,9164	0,91892	0,9177	0,002
4	0,9154	0,9141	0,9148	0,001
6	0,9154	0,9145	0,9150	0,001

O índice de acidez também apresentou resultado satisfatório. A porcentagem de ácidos graxos livres no óleo filtrado apenas no papel de filtro se aproximou de 2,10% e após tratamento em fibra de coco baixou para 0,23%.

Íncide de acidez do óleo em %	
Óleo filtrado no papel de filtro	2,12% ± 0,01
Óleo filtrado na fibra do coco	0,23% ± 0,02

Tabela 3 - Índice de acidez do óleo tratado na fibra de coco

4 – Conclusões

A fibra de coco verde, descartada após consumo da parte comestível, apresentou propriedades importantes no tratamento do óleo residual para a produção do biodiesel, diminuindo o teor de umidade comprovado por análise laboratorial da umidade e densidade da matéria além da baixa no índice de acidez do óleo residual, fator importante para a economia no produto levando em conta a diminuição de gastos na produção.

A partir deste projeto daremos início a novas alternativas para o tratamento do OGR de forma a obtenção de novos agentes filtrantes que sejam de baixo valor agregado e de fácil acesso quanto a fibra do coco e que traga benefícios ambientais, econômicos e científicos além de agir diretamente na acidez do óleo. No Instituto federal de São Paulo - Campi Matão, já foram iniciadas pesquisas baseadas nos resultados deste trabalho, com diferentes agentes filtrantes para diminuir o preço da produção do biodiesel de forma ecológica, podemos citar três agentes filtrantes que serão testados: fibra de carbono ativada (projeto já enviado `a FAPESP, borra de café exautrida de óleo – projeto em andamento e resíduo das sementes do gênero Citrus também exauridas de óleo.

Com base nestes novos estudos será possível comparar os resultados com os apresentados neste trabalho.

5 – Agradecimentos

IFSP-Matão, grupo de técnicos de laboratório do instituto, Professores orientadores, MEC, SETEC, MCTI.

6 - Bibliografia

BASKAR, G., AISWARYA, R., “Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 57, pp. 496-504, **2016**.

E.CHOE., D.B.MIN., “Chemistry of Deep-Fat Frying Oils”, **2007.**

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. “Levantamento Sistemático Da Produção Agrícola” **2017**. Rio de Janeiro,

HASAN, M. M., RAHMAN M. M., “Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, pp. 938-948, **2017**.

LOURINHO, G., BRITO, P., “Advanced biodiesel production technologies: novel developments”, *Reviews in Environmental Science and BioTechnology*, v. 14, pp. 287-316, **2015**.

Simulação do Processo de Purificação do Biodiesel: Um Estudo Comparativo entre a Glicerina e Água.

Joana Angélica Franco Oliveira (DEQ - UFPB, joanaangelica.12@hotmail.com), Lucas Ryhan Formiga Caminha (DEQ – UFPB, lucas.caminha@cear.ufpb.br), Jefferson Alex Veríssimo da Silva (DEQ – UFPB, jeferssonalex07@gmail.com), Vinicuis Gabriel Confessor Sousa (DEQ – UFPB, viniciuscs96@gmail.com), Andrea Lopes de Oliveira Ferreira(DEQ – UFPB, andrea@ct.ufpb.br), Giovanilton Ferreira da Silva (DEQ-UFPB, giovanilton@ct.ufpb.br)

Palavras Chave: *Extração solvente, Hysys 3.2, purificação.*

1 - Introdução

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais in natura ou gordura de origem animal. É obtido através da reação de transesterificação, A transesterificação pode ser descrita como uma reação em que o éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, sendo a mesma uma reação de equilíbrio. Um triglicerídeo reage comum álcool, em excesso, na presença de catalisador acido forte ou de uma base, produzido uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerina, (Schuchardt et al., 1998), (Jordan e Gutsche, 2001), (Fangrui e Hanna, 1998) e (Fangrui e Hanna, 1999).

Após a reação é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoglicerídeos de forma a atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução 42 (ANP, 2004).

A operação de lavagem de biodiesel é um processo de extração liquido-liquido. A extração líquido-líquido é a operação de transferência de massa na qual na qual a solução líquida (alimentação), entra em contato com um líquido imiscível ou pouco miscível (o solvente), o qual possui afinidade preferencial (ou seletividade) para um ou mais componentes da alimentação. O solvente diferem nas capacidades extração dependendo da sua estrutura química e da estrutura química dos solutos.

Duas correntes resultam deste contato, o estrato que é a solução rica em solvente contendo o soluto que se deseja extrair, e o refinado que é solução de alimentação residual contendo uma menor quantidade de soluto. Os extratores podem ser operados em contra corrente cruzada ou em contracorrente . O modo de corrente cruzada é principalmente usado em operações em batelada.

No presente trabalho foi estudado o processo de purificação do biodiesel através de sua lavagem com água e glicerol. Os dois solventes foram comparados quanto a eficiência global do processo, consumo de energia e quantidade necessária de solvente.

2 - Material e Métodos

O solfware Hysys 3.2 foi utilizado para simular o processo de lavagem do biodiesel. Para tal fim, uma planta de biodiesel operando com óleo de soja e água como solvente e outra glicerol. Modelo termodinâmico utilizado foi NRTL. As duas plantas tem os seguintes equipamentos: Um reator para produzir o catalisador, três reatores para transesterificação, dois decantadores, um reator de neuteralização, um centrifuga, uma coluna flash, duas torres destilação e coluna de extração. A coluna de lavagem com água tinha 5 pratos teóricos, o mesmo número de pratos da coluna de lavagem com glicerol. A Figura 1 apresenta a coluna de lavagem utilizada nas simulações.

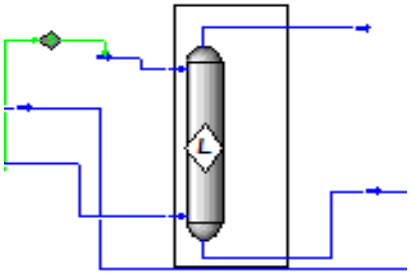


Figura 1. Coluna de lavagem.

3 - Resultados e Discussão

As simulações foram feitas para seis diferentes capacidades de produção biodiesel, 2500, 5000, 10000, 15000 e 20000 kg/h.

A Tabela 1 apresenta a corrente de biodiesel em fração mássica depois de decantação, e esta corrente entra na base da coluna de lavagem.

Tabela 1. Composição da corrente de biodiesel.

Componentes	Fração mássica
NaOH	0,01
Catisador	0.04
Biodiesel	0,9
Metanol	0,05
Sabão	0,014
glicerol	0,035
Ácidos graxos	0
Óleo de soja	0,001

A Figura 2 apresenta os resultados da vazão de solvente, água ou glicerol, em função da capacidade de produção da planta. Observa-se que vazão de água foi sempre maior que a de glicerol para uma pureza de 0,99 de biodiesel. As simulações indicam, para o modelo termodinâmico escolhido, que o glicerol tem maior afinidade com as impurezas (solutos) e que o glicerol tem maior seletividade do que a água. Esse resultado contaria o que diz a literatura, que somente 10% volume de água em relação ao volume de biodiesel são necessárias para cada estagio de lavagem. Essa porcentagem é utilizada em sistema em batelada, o que permite a saturação do solvente, no caso de lavagem em regime continuo, observa-se um volume maior em relação ao volume de biodiesel. Isso é devido a baixa eficiência que cada estágio teórico.

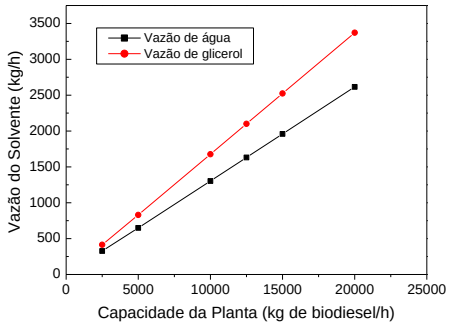


Figura 2. Vazão do glicerol e água versus capacidade de produção de biodiesel.

Foi avaliado também o consumo energético para recuperação do solvente. A Figura 3 apresenta o consumo energético da planta para recuperação do glicerol e da água. Observa-se que o glicerol apresentou a menor quantidade de energia para a sua recuperação. E água apresentou um consumo 1.5 maior do que a do glicerol. Esses valores indicam que vazões maiores de água produziram uma diluição do metanol, o que levou ao consumo elevado de energia na torre de destilação.

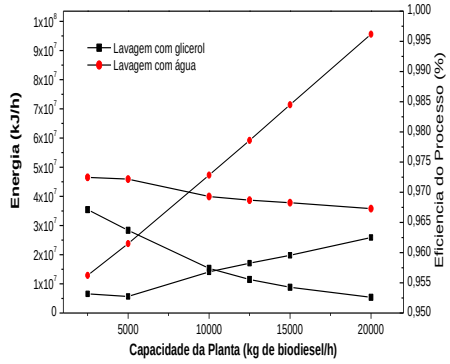


Figura 3. Consumo de energia na recuperação do solvente.

A Figura 3 apresenta a eficiência do processo para o glicerol e água. A eficiência foi definida como a massa de biodiesel na corrente de solvente dividido pela massa de biodiesel no refinado. concentração de tração de Observa-se que a água obteve a melhor eficiência. O glicerol tem uma pequena afinidade ao éster, na corrente de glicerol tem uma porcentagem de 4 % de biodiesel.

4 – Conclusões

O glicerol apresentou como um excelente solvente para lavagem de biodiesel. Apresentando vantagens como menor vazão do solvente e menor consumo de energia. A menor eficiência em relação a água pode resolvida com otimização do processo.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes e UFPB

6 - Bibliografia

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., MATHEUS, V. R., Transesterification of vegetable oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **1998**, 9, 199-210.

JORDAN C., V., GUTSCHE, B., Development of environmentalyy benign processes for the production of fatty acid methyl esters. *Chemosphere*, **2001**, 43, 99-105.

FANGRUI, M., HANNA, M.,A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Tecnology*, **1998**, 70, 1-15.

FANGRUI M., HANNA, M. A.. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, **1999**, 70, 1-15.

Modelagem e Simulação da Produção Enzimática de Biodiesel a partir de Óleo de Soja

Joana Angélica Franco Oliveira (DEQ - UFPB, joanaangelica.12@hotmail.com), Lucas Ryhan Formiga Caminha (DEQ – UFPB, lucas.caminha@cear.ufpb.br), Jefferson Alex Veríssimo da Silva (DEQ – UFPB, jeferssonalex07@gmail.com), Vinicuis Gabriel Confessor Sousa (DEQ – UFPB, viniciuscs96@gmail.com), Julia Falcão de Moura (DEQ _UFPB, juliafalcaodemoura@gmail.com, Andrea Lopes de Oliveira Ferreira (DEQ –UFPB, andrea@ct.ufpb.br), Giovanilton Ferreira da Silva (DEQ-UFPB, giovanilton@ct.ufpb.br)

Palavras Chave: *Jatropha curcas L., distância de Mahalanobis, variabilidade genética.*

1 - Introdução

Biodiesel é definido como ésteres metílicos de ácidos graxos e são usados como uma alternativa de combustível para os motores diesel. Tradicionalmente, biodiesel é produzido pela transesterificação de triglicerídeos e álcoois na presença de um catalisador ácido ou básico. Recentemente, o uso de lipases como catalisadores para produção de biodiesel vem apresentando grande interesse devido às suas condições operacionais ambientalmente amigáveis. Entretanto, alguns álcoois, tais como metanol, podem diminuir a estabilidade das lipases e/ou inativa-las.

Uma possível melhora da estabilidade da lipase ocorre quando se realiza reação enzimática em três etapas, entretanto, o glicerol produzido em uma das etapas é facilmente adsorvido na superfície da lipase, fator prejudicial à atividade enzimática. Uma tentativa de sobrepor esses problemas é a utilização de acetato de metila como acil receptor no lugar do metanol para produção do biodiesel. Esse substrato poderia melhorar a estabilidade da enzima e o subproduto final da reação seria o triacetilglicerol ao invés de glicerol.

O objetivo desse trabalho foi comparar o desempenho o modelo de dispersão axial e modelo de tanque agitado em série para produção de biodiesel via rota enzimática usando lipase de Candida antarctica. O desempenho dos dois modelos foi avaliado quanto à conversão de biodiesel. A produção de biodiesel foi realizada a partir de acetato de metila via interesterificação dos triglicerídeos. A utilização desse substrato não apresenta o efeito negativo da produção do glicerol. Um modelo baseado em mecanismo Ping Pong Bi Bi foi proposto para descrever a cinética de reação de interesterificação. A equação que relaciona o número de Peclet foi usada para correlacionar o parâmetro do modelo de dispersão com o do modelo de tanque-em-série

2 - Material e Métodos

O modelo enzimático utilizado para descrever a cinética de interesterificação foi baseado no modelo Ping Pong Bi Bi com inibição competitiva pelo substrato. A equação desse mecanismo é mostrada a seguir:

$$v = \frac{V_{\max}[TG][AM]}{K_{M_{TG}}[AM]\left(1+\frac{[MA]}{K_I}\right)+K_{M_{AM}}[TG]+[TG][AM]} \quad (1)$$

Modelo de dispersão axial

Assumindo que o reator enzimático de comprimento L e velocidade do fluido u, apresenta dispersão axial, seu balanço de massa fica na forma (Froment e Bischoff, 1990):

$$\frac{\partial C}{\partial t}+u\frac{\partial C}{\partial z}=\frac{\partial}{\partial z}D_z\frac{\partial C}{\partial z}+v(C) \quad (2)$$

Em que, Dz é o coeficiente de dispersão, C concentração de substrato, z direção longitudinal ao escoamento e u é a equação da velocidade como mostrada na equação (1). Também se assumiu que nenhum produto estava presente no início da reação e que o regime de escoamento estava estacionário, ou seja:

$$D_z\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}-u\frac{\partial C}{\partial z}-v=0 \quad (3)$$

Modelo de tanques em série

Considerando um conjunto de N reatores CSTR em série de mesmo tamanho, o balanço de massa nestes reatores em estado estacionário fica na forma:

$$\tau_i=\frac{C_{i-1}-C_i}{v} \qquad i=1,2,...,N \quad (4)$$

Assim, para cada reator i, o valor do tempo de residência pode ser determinado pelo valor anterior da concentração do substrato i-1. No modelo de tanques em série, o número de reatores N descreve as características de mistura do reator. Quando N = 1, a mistura é perfeita e quando N → ∞, a condição de escoamento é de reator tubular.

3 - Resultados e Discussão

A solução do modelo de dispersão foi realizada através de integração numérica não linear da equação diferencial de segunda ordem. Utilizou-se o software SCILAB versão 6.1, método de diferença finitas para obter a solução da equação 3, com as seguintes condições de contorno:

A Figura 1 mostra as conversões obtidas para o modelo de dispersão em função do tempo de residência adimensional, θ.

Pode-se observar que a medida que o tempo adimensional cresceu os valores das conversões aumentaram. O valor de Peclet igual a 0,001 foi usado para evitar divisão por zero durante as simulações do modelo de dispersão axial. Este valor de Peclet representa o limite em que há completa mistura dentro do reator, ou seja, Pe = 0.

A Figura 2 mostra que a medida que o número de Peclet aumenta, o valor da conversão de biodiesel também aumenta. Valores altos do número de Peclet produzem

baixos valores de dispersão axial tornando o reator menos disperso e, portanto, o mesmo tem um escoamento mais uniforme, levando ao aumento das conversões observadas na Figura 1.

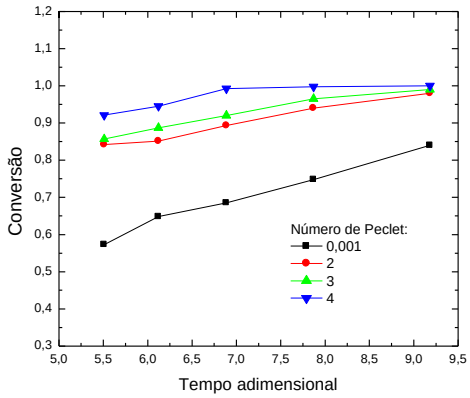


Figura 1. Conversão versus tempo de residência adimensional para modelo de dispersão axial.

A Figura 2 mostra as conversões obtidas para o modelo de tanques em série em função do tempo de residência adimensional, θ. Observa-se que a conversão aumenta com o crescimento do tempo adimensional para todos os valores de N. Ou seja, a reação enzimática de produção de biodiesel necessita de maiores tempos de residência para obter conversões elevadas. Isto indica que a velocidade máxima de reação V_{max} é baixa. Nota-se, assim, que o aumento do número de reatores em série produz um acréscimo significativo nos valores da conversão. Observa-se diferenças acentuadas nos valores das conversões quando compara-se um único reator com demais (2, 3 e 4 reatores simulados). Isto confirma o já mostrado pela literatura, o aumento do número de reatores em série aproxima este sistema a um comportamento de reator tubular, o que pode ser visto já nas simulações com três reatores em série.

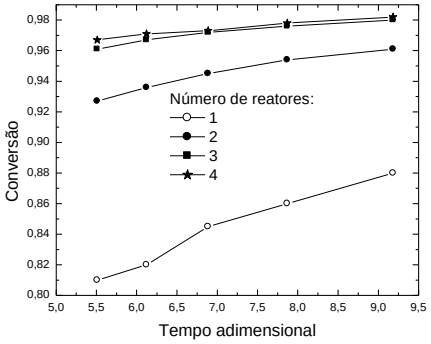


Figura 2: Conversão versus tempo de residência adimensional para modelo de tanque em série**.**

Comparando-se os modelos de tanques em série e o modelo de dispersão axial, como mostrado na Figura 3, para os valores limites das simulações (Pe = 0 e 4, e N = 1 e 3), pode-se observar que as conversões obtidas em função do tempo de residência adimensional, θ, aumentaram para valores maiores de θ. Pode-se observar também que os modelos se comportaram de modo equivalente quando o número de Peclet foi igual a zero e N foi igual a 1, ou seja, os modelos tenderam a comportamento de reator de mistura perfeita. Porém, quando o número de Peclet cresceu, os modelos não concordaram totalmente, especialmente em valores baixos de tempo de residência adimensional.

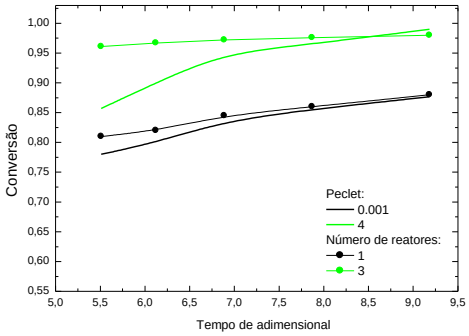


Figura 4: Comparação dos modelos de dispersão axial e de tanques em série.

4 – Conclusões

Dois modelos de reatores reais foram comparados: modelo de dispersão axial e modelo de tanque em série em estado estacionário. Os modelos de reatores reais concordaram quando os valores de tempo de residência adimensional utilizados foram altos, indicando que a velocidade de reação enzimática era baixa e que o fenômeno de transporte de massa influencia na conversão da reação. O modelo de tanque-em-série mostrou-se mais simples e apresentou vantagem computacional em relação ao modelo de dispersão axial, porém o modelo de dispersão axial foi capaz de prever os efeitos de transferência de massa no início da reação, fator importante na produção enzimática de biodiesel usando lipase imobilizada.

5 – Agradecimentos

CT, UFPB, DEQ, CNPq e Capes

6 - Bibliografia

ABU-REESH, I. M.; ABU-SHARKH, B. F. Comparison of axial dispersion and tanks-in-series models for simulating the performance of enzyme reactors. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2003, 42 (22), 5495-5505.

DOSSAT, V.; COMBES, D.; MARTY, A. Lipase-catalysed transesterification of high oleic sunflower oil, *Enz. Microb. Technol*., 2019, 30 (1), 90-94.

DU, W.; XU, Y. Y.; LIU, D. H.; ZENG, J. Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. *J. Mol. Catal. B: Enz.*,2018, 30 (3-4), 125-129.

FOGLER, H. S. (1999), Elementos de engenharia das reações químicas. 3a edição, ed. LTC, Rio de Janeiro.

FROMANT, G. F.; Bischoff, K. B. (1990), Chemical reactor analysis and design, 2a edição, ed. John Wiley.

Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja catalisada por etilenoglicóxido de sódio.

Adalgisa Araujo Orguin (Curso de Engenharia Química/ULBRA), Samuel José Santos (PPGQ/UFRGS), João Vitor Braun (PPG3M/UFRGS), Guilherme da Costa Espíndola (PPG3M/UFRGS), Luiz Antonio Mazzini Fontoura (PPGEMPS/ULBRA, lmazzini@uol.com.br)

Palavras Chave: *biodiesel, transesterificação, etilenoglicol*.

1 - Introdução

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres graxos obtidos por reação de transesterificação de triglicerídeos. A reação é lenta e exige o uso de catalisadores. Metóxido de sódio é o catalisador mais empregado industrialmente. É comercializado na forma de solução em metanol, tem alto custo e é pirofórico. Hidróxidos de sódio ou potássio são mais baratos e de manipulação mais segura, mas produzem água no meio reacional, o que provoca a formação de sabão, o que diminui o rendimento e dificulta o isolamento do produto. O etilenoglicol é uma matéria prima de baixo custo e produze sais estáveis de metais alcalinos que podem ser empregados na produção do biodiesel.

Álcoois como o metanol e o etanol são utilizados como agentes de transesterificação de triglicerídeos. O primeiro é mais empregado em razão do menor custo. O último, por outro lado, produz um biodiesel com melhores propriedades, além de ser obtido de fonte renovável.

Neste trabalho, etilenoglicóxido de sódio foi usado como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja. Os efeitos da razão molar álcool:triglicerídeo e a quantidade de catalisador (% em massa com relação ao TG) foram estudados por planejamento Dohlert a duas variáveis (Teófilo e Ferreira, 2006).

2 - Material e Métodos

O catalisador foi obtido por reação entre NaOH e etilenoglicol em álcool isopropílico e caraterizado por TGA e DRX. As reações de transesterificação foram conduzidas na temperatuta de ebulição do álcool por 1 h, empregando as quantidades de álcool e de catalisador como descrito na Tabela 1. As conversões foram determinadas por RMN de Hidrogênio (Guzzato *et al*., 2011).

Tabela 1: Condições experimentais: razão molar EtOH/TG (RM) e percentual em massa de etilenoglicóxido de sódio (%CAT),

Entrada	RM	% CAT
1	12	1,5
2	6	1,5
3	9	1,0
4	15	1,0
5	18	1,5
6	15	2,0
7	9	2,0

3 - Resultados e Discussão

As conversões são apresentadas na Figura 1.

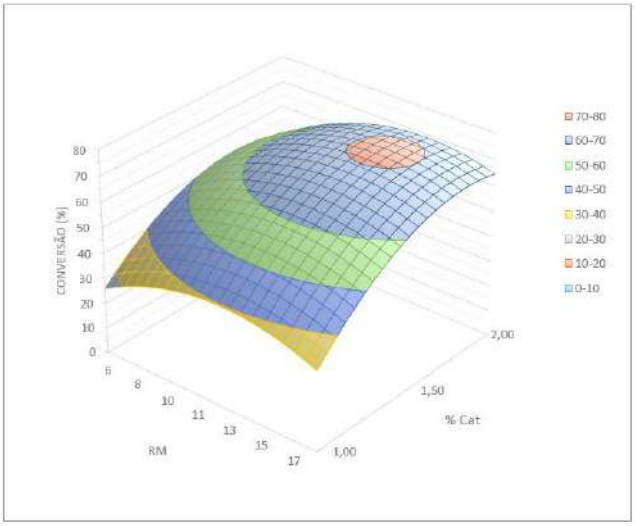


Figura 1 – Efeito da razão molar EtOH/TG (RM e da quantidade do catalisador (% Cat) na conversão da transesterificação etílica do óleo de soja na presença de etilenoglicóxido de sódio.

As conversões foram encontradas no intervalo de 26 a 71 % com o máximo para uma razão molar EtOH/TG de 14:1 e um percentual em massa de catalisador de 1,8 %. A superfície de resposta mostra que a conversão aumenta com a quantidade de catalisador, mas que a quantidade de álcool influencia o resultado em uma menor escala.

Para que seja comercializado, a pureza mínima do biodiesel deve ser de 96,5 %. Os resultados encontrados foram significativamente inferiores a este valor. O incremento no tempo pode contribuir para o aumento da conversão. Se mesmo assim, a especificação não for atendida, o produto obtido pode ser submetido a um segundo estágio de reação.

4 – Conclusões

Etilenoglicóxido de sódio foi empregado como catalisador alcalino homogêneo na transesterificação etílica de óleo de soja. Os efeitos da quantidade de catalisador e a razão molar EtOH/TG foram estudados. O aumento do primeiro foi acompanhado com um incremento da conversão até 1,8 %. O efeito da razão molar é menos acentuado.

5 – Agradecimentos

FAPERGS, CEPPED

6 - Bibliografia

Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M.; *Quim. Nova*, **2006**, *29*, 338

Guzatto, R.; de Martini, T. L.; Samios, D.; *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 2083.

Cinética de Transesterificação Metilica vs. Etílica de Óleo de Soja em condições de Isoumidade reacional

Germildo Juvenal Muchave (GreenTec-EQ/UFRJ, germildomuchave@gmail.com), João M. Almeida (expmonnerat@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (GreenTec-EQ/UFRJ, donato.aranda@gmail.com)

Palavras Chave: estudo cinético, Reagente enzimático, transesterificação de óleo de soja .

1 - Introdução

Os óleos vegetais, como matéria-prima renovável têm sido amplamente utilizados na Indústria Química para a obtenção de uma gama diversificada de produtos através de várias vias, uma dessas vias é através de reações de transesterificação. Essa reação de transesterificação já foi bem estudada, no entanto, esses estudos não tem tido o cuidado de igualar a quantidade de água entre os alcoóis (etanol e metanol). A literatura indica que formação de ésteres metílicos é mais rápida que os restantes alcoóis devido a diferença de reatividade na produção dos íons alcoxido (Meher et al., 2006). A maior solubilidade do catalisador no metanol é maior rápida em comparação dos outros alcoóis, o que leva as maiores taxas na conversão de óleos, (Sanli e Canakci, 2008).

O objetivo deste trabalho é comparar a taxa de conversão das reações de transesterificação de etanol e metanol, sabendo que os alcoóis tem a mesma concentração. Para determinação da conversão foi empregado um método enzimático.

2 - Material e Métodos

Para a realização dos experimentos foram usados como reagentes: álcool etílico (98,%, PA), álcool metílico (99,9%, PA), óleo de soja (comercial), Surfactante (Triton X-100), Hidróxido de Potássio (KOH, PA), ácido clorídrico (HCl, PA), reagente enzimático (Bioclin) e água destilada.

As reações de transesterificação foram realizados num balão volumétrico, temperatura reacional 25ºC, num sistema fechado, duração de uma hora (1h) por cada reação.

Durante a cinética da reação foram retirados alíquotas, em todas reações nos seguintes tempos: 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min e 60 min. As reações foram realisadas com teor do catalisador (KOH) de 1,5% usando os dois alcoóis. Foi necessário medir a quantidade de água que existia tanto no etanol, quanto no metanol através de Densímetro Anton Parr.

Para cada alíquota (volume definido) retirada para um tubo falcon através de uma pipeta automática, em seguida o mesmo volume da solução de ácido clorídrico foi adicionada no mesmo tubo falcon e misturado para neutralizar a reação.

O produto da reação é no final centrifugada para separação das fases e seco numa estufa à 120ºC durante 30 minutos. Por fim passe a seguir para o processo de análise enzimática das amostras, de acordo com Valdez, H. da Cal, et al., (2012).

Descrição metodológica para método enzimático

Primeiro foi necessário preparar uma solução de trabalho. Para tal, as quantidades (amostra, água destilada e surfactante). Neste caso a solução de trabalho foi preparada misturando 10µl da amostra de biodiesel; 990 µl de água e 200 µl do surfactante. Preparadas as soluções de trabalho, foi necessário preparar soluções para análise espectrofotômetro utilizando o reagente enzimático.

As amostras para análise através de espectrofotômetro foram preparadas fazendo reagir 10 microlitros da solução de trabalho (preparada anteriormente) com 2 mL do reagente enzimático. Depois da adição do reagente enzimático a amostra, foi deixado reagir entre 4 à 5 horas à temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram medida as absorbâncias no comprimento de onde de 505 nm.

Calculo da conversão: 1º Calcular a diluição da amostra

$$Diluiç = \frac{10}{(10 + 990 + 200)} = 0.008333$$

O resultado corresponde de 0,00833 corresponde 0,833% de amostra. Portanto, os resultados de medida de absorbâncias foram multiplicados por 120,00 (1/0.00833).

2º Calcular o teor de glicerina

$$Conversão\ de\ óleo\ = medida\ absorbância * 120{,}00$$

Modelagem homogênea

Os resultados da conversão de óleo em biodiesel foram modelados com finalidade de facilitar a comparação das taxas reacionais através da determinação das constantes cinéticas e coeficiente de determinação.

Na modelagem foram considerados os modelos da primeira e segunda ordem. Considerando a reação do tipo:

$$A \rightarrow B + C$$

Para todas as deduções na definição dos modelos cinéticos que melhor se adéquam com os resultados, o reagente A refere-se à matéria-prima (óleo de soja) e os produtos B e C refere-se aos ésteres e glicerina livre respectivamente. Considerando casos de ordem de reação (primeira ordem e segunda ordem) tem-se:

Para reação da ***primeira ordem*** tem-se a expressão da lei da velocidade: $-r = K[A]$. Quando derivado a expressão da lei da velocidade tem-se: $\frac{d[A]}{dt} = K[A]$. Rearranjando e integrando a derivada dá: $\ln[A] = -Kt + constante$. Considerando que a concentração inicial de éster estava presente no inicio da reação, então a lei da velocidade para essa reação da primeira ordem é: $\ln[A] = -Kt + ln[A]_0$

Modelo de ***segunda ordem***: Para reação da segunda ordem tem-se a expressão da lei da velocidade: $-r = K[A]^2$ Ou $-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^2$. Reajustando essa equação da lei da velocidade, fica: $-\frac{d[A]}{[A]^2} = Kdt$. A equação final integrado fica: $\frac{1}{[A]} = Kt + constante$

Considerando que o reagente não foi convertido no tempo igual à zero, o valor da constante da integração seria: $\frac{1}{[A]} = Kt + \frac{1}{[A]_0}$.

3 - Resultados e Discussão

Teor de água de água no etanol e metanol

Os resultados mostraram que o metanol (99,95%) estava mais concentrado que etanol (99,50%), apesar de a diferença ser pequena, foi necessário equilibrar. Por isso, foi necessário adicionar em nas reações com metanol cerca de 0,45% ou 4500 ppm de água a mais para equilibrar a quantidade de água no etanol e metanol.

Há estudos que até fazem essa comparação da taxa de conversão entre a esterificação metílica e etílica (Kanitkar, Akanksha, et al., 2011, Meneghetti, Simoni M. Plentz, et al. 2006). No entanto, não tem existido muita preocupação em usar alcoóis (metanol e etanol) com mesma concentração, pois, sabe se que essa diferença pode ter resultados significativos sobre o processo de transesterificação.

Modelagem dos dados

As Figuras 1 e 2 representam os perfis da modelagem cinética homogênea da primeira ordem das reações de transesterificação.

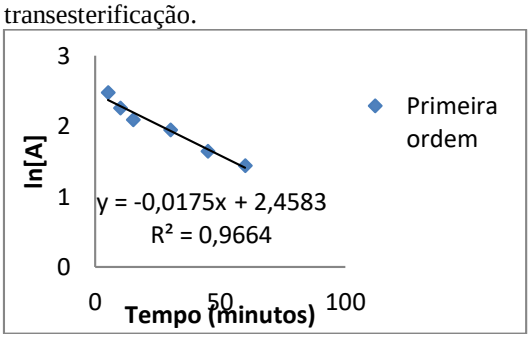


Figura 1. Perfil do modelo da primeira ordem da reação com etanol

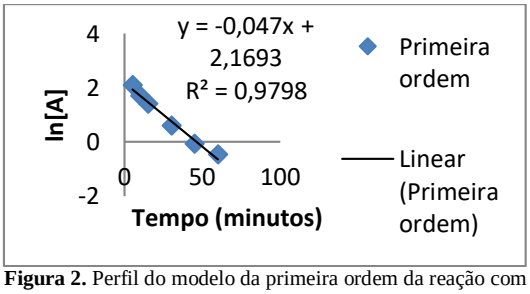


Figura 2. Perfil do modelo da primeira ordem da reação com metanol

De acordo com os resultados ilustrados nas figuras não apenas que há possibilidade de produção do biodiesel por transesterificação a temperatura ambiente (25ºC), mas também as curvas cinéticas indicam que o método enzimático proposto para determinação da conversão do óleo de soja é eficiente.

Independentemente da rota utilizada (metílica ou etílica), na transesterificação, o modelo cinético que mais representa as duas reações é da primeira ordem, como ilustra a Tabela 1:

Tabela 1: Constantes de Velocidade Transesterificação

	Constantes de Velocidade		R^2
	Metanol	Etanol	
1ª. Ordem	0,047	0,0199	0,9798/0,9604

Com base nas constantes de velocidade obtidos em cada um dos modelos cinéticos, fica evidente que a reação com metanol é sempre mais rápida do que com etanol, nas condições reacionais usadas.

De acordo com Kanitkar, Akanksha, et al., 2011, Meneghetti, Simoni M. Plentz, et al. 2006) resultados similares foram obtidos nos seus estudos. Nessas pesquisas foram aplicadas diferentes condições de temperatura, mas, a taxa de conversão usando metanol e etanol mostra que com metanol é mais rápida. Apesar de etanol ter benefícios ambientais e de segurança, no processo de transesterificação tem sido mais utilizado o metanol, devido ao baixo preço e as suas vantagens químicas, é mais polar e mais curta. (Zhang et al., 2003).

Por conta disso, pode se afirmar que a taxa de conversão com metanol é sempre mais rápida mesmo que o etanol e metanol tenham a mesma concentração.

4 – Conclusões

Com base nas constantes da velocidade cinética concluiu-se que a rota metílica teve um desempenho melhor que o etanol em termos de rendimento de éster consome de álcool, independente de igualar a quantidade de água nos alcoóis. No entanto, o etanol pode ter benefícios ambientais e de segurança.

5 – Agradecimentos

Os autores agradem Capes e ao INCT-Midas

6 - Bibliografia

Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., Silva, E. C., Lima, G. E., de Lira Silva, L., ... & de Oliveira, L. G. (2006). Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy & Fuels*, *20*(5), 2262-2265.

Meher, L. C., Sagar, D. V., & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, *10*(3), 248-268.

Sanli, H., & Canakci, M. (2008). Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy & Fuels*, *22*(4), 2713-2719.

Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D. L., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource technology*, *89*(1), 1-16.

Kanitkar, Akanksha, et al. "A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves." *Bioresource technology* 102.17 (2011): 7896-7902.

Valdez, H. D. C., Amado, R. S., Souza, F. C., D'ELIA, E., & Vieira, E. (2012). Determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por método enzimático com detecção colorimétrica. *Química Nova*, *35*(3), 601-607.

Cultivo da microalga *Chorella sorokiniana* com vinhaça visando a obtenção de lipídios para a produção de biodiesel

Leila Cristina Konradt-Moraes (UEMS, leilackm@uems.br), Flávia Maria Fogaça (UEMS, flaviamariafogaca@gmail.com), Aricely Aparecida Silva Leite (UEMS, aricellysilva79@gmail.com)

Palavras Chave: *vinhaça, microalgas, biodiesel.*

1 - Introdução

O biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente é definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de lipídios de ocorrência natural que pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT et al., 1998; ZAGONEL e RAMOS, 2001; RAMOS, 1999 e 2003).

Estudos demostram que é possível aumentar o teor de lipídios por estresses nutricionais e variações das condições de cultivo (COURCHESNE et al., 2009).

Muitas microalgas contêm altos níveis de lipídios que podem ser transesterificados em biodiesel. Além disso há a possibilidade da integração com a produção de outros biocombustíveis (BRENNAN e OWENDE, 2010; DASGUPTA et al., 2010; HARUN et al., 2010; CHEN et al., 2011; SINGH et al., 2011). A *Chlorella* apresenta uma das maiores relações biomassa-lipídio entre espécies de microalgas que produzem biocombustíveis (RODOLFI et al., 2009 *apud* VIEIRA, 2013).

Alguns resíduos industriais têm potencial para serem fontes baratas de nutrientes e de compostos orgânicos que podem ser utilizadas para formular meios de cultivo. Um resíduo com grande potencial para esse fim no Brasil é a vinhaça. A vinhaça é um efluente líquido de cor escura com uma elevada demanda química de oxigénio (DQO), oriundo da destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado, sendo gerado, em média, de 10 a 18 litros desse rejeito para cada litro de etanol produzido (SILVA et al., 2007), o que causa uma grande preocupação ambiental em função do potencial poluidor e do volume gerado (AHMAD et al., 2011).

O objetivo desse trabalho foi avaliar o teor lipídico da microalga *Chorella sorokiniana* cultivada em diferentes diluições de vinhaça, buscando a redução de custos, a partir de meios de cultivos alternativos

2 - Material e Métodos

O experimento foi instalado na Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS).

Efetuou-se o cultivo das microalgas em garrafas PET de 5 litros, utilizando como meio de cultivo vinhaça em diluição de 30% e 40% e adotou o adubo químico N:P:K (20:5:20 g L^{-1}) 3% como padrão de comparação. Os volumes de água, inóculo, NPK e vinhaça utilizados em cada experimento estão indicados na Tabela 1. Os cultivos foram implementados em triplicatas.

Tabela 1. Volumes utilizados nos cultivos realizados com diluição de 30% e 40% de vinhaça e N:P:K 3% (Controle).

cultivo	Água (mL)	Inóculo (mL)	N:P:K (mL)	Vinhaça (mL)	volume total (mL)
N:P:K 3 %	3085	875	40	-	4000
Vinhaça 30%	2725	875	-	400	4000
Vinhaça 40%	2592	875	-	533	4000

Todos os ensaios foram realizados em ambiente estático não axênico, com aeração constante, expostos a temperatura ambiente e fotoperíodo de 12 h luz e 12 h escuro. Os experimentos tiveram duração de 92 dias.

Ao término do experimento, o conteúdo de cada garrafa PET foi submetido ao processo de coagulação/floculação/decantação/filtração, a fim de separar a biomassa do meio de cultivo, após obter a biomassa efetuou o procedimento de secagem na estufa.

Por fim, determinou-se o teor lipídico de cada amostra de biomassa em triplicata, para isso, triturou-se a biomassa seca com auxílio de almofariz e pistilo, e posteriormente, realizou-se a extração pelo método de Bligh e Dyer (1959), modificado por D'Oca et al. (2011).

3 - Resultados e Discussão

Os cultivos realizados com N:P:K 3% (controle), Vinhaça 30% e Vinhaça 40% mostraram um crescimento contínuo da microalga durante os 92 dias de cultivo.

O processo para separação da biomassa do meio de cultivo, dado por coagulação/floculação/decantação/ filtração mostrou-se satisfatório e a massa de biomassa obtida após secagem está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado (média ± desvio padrão) (g) da biomassa seca.

Amostras	Biomassa (g)
N:P:K 3%	3,1104 ± 0,5187
Vinhaça 30%	4,8879 ± 0,2098
Vinhaça 40%	5,7948 ± 0,6146

Observou-se que o cultivo com 40% de vinhaça gerou maior massa, seguido do cultivo com 30% de vinhaça e, por último, o cultivo com 3% de adubo químico N:P:K.
O teor de lipídios obtido das microalgas, para os três cultivos estudados, está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da extração de lipídios (média ± desvio padrão) da biomassa seca.

Amostra	Lipídios Totais (%)
N:P:K 3 %	1,73 ± 0,32
Vinhaça 30%	1,83 ± 0,33
Vinhaça 40%	2,58 ± 0,23

Contata-se, pelos resultados apresentados na Tabela 3 que a biomassa cultivada com diluição de 40% foi a que apresentou maior teor lipídico, seguida da biomassa cultivada com 30% de vinhaça, e por último, a nutrida por adubo químico N:P:K na diluição de 3%.

4 – Conclusões

Os cultivos utilizando vinhaça apresentaram maior quantidade de biomassa e maior teor lipídico em relação aos cultivos realizados com o adubo químico N:P:K 3%. Os melhores resultados foram obtidos com a maior concentração de vinhaça (40%).

Portanto, a vinhaça apresentou os melhores resultados para o cultivo de microalgas, o que pode ser um ganho muito grande, pois um rejeito se demonstrou promissor como fonte nutricional para o cultivo de biomassa para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

UEMS e Fundect.

6 - Bibliografia

AHMAD, A. L. et al. Microalgae as sustainable energy source for biodiesel production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [s.l], jan. 2011a, v. 15, n. 1, p. 584-593.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lpid extraction and purification. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology,1959 v.37, n.8, p.911-917.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae. A review of technologies for production, processing, and extrations of biofuels and co-products. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14, 557-577.

CHEN, C. Y.; YEH, K. L.; AISYAH, R.; LEE, D. J.; CHANG, J. S. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. Bioresource Technology, 2011, 102, 71-81.

COURCH ESNE, N. M. D.; PARISIEN, A.; WANG, B.; LAN, C. Q. Enhancement of lipid production using biochemical, genetic and transcription factor engineering approaches. J. Biotechnol., 2009, v.141, n. 1-2, p. 31-41.

D'OCA M. G. M.; VIÊGAS C. V.; LEMÕES J. S.; MIYASAKI E. K.; MORÓNVILLARREYES J. A.; PRIMEL E. G.; ABREU P. C. Production of FAMEs from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the Chlorella pyrenoidosa. *Biomass Bioenergy*, **2011**, 35, 1533-1538.

DASGUPTA, C. N.; GILBERT, J. J.; LINDBLAD, P.; HEIDORN, T.; BORGVANG, S. A.; SKJANES, K.; DAS, D. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 10218-10238.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14, 1037-1047.

RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. Anais... Londrina: Embrapa- Soja, 1999, p. 233-236.

RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL. Anais eletrônicos. Londrina, (2003).

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc.,1998, v.9, p.199-210.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de Vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. Revista Brasileira de Eng. Agrícola Ambiental, 2007, v.11, n.1, p.108–114.

SINGH, A.; NIGAM, P. S.; MURPHY, J. D. 2011. Mechanism and challenges in commercialization of algal biofuels. Bioresource Technology, 2011, v.102, p.26-34.

VIEIRA, T. Q. Uso de Resíduos Líquidos no Cultivo da Microalga *Chlorella sp* com Potencial para Produção de Biocombustíveis. 2013.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. Revista de Química Industrial, 2001, v.717, p.17- 26.

Produção e caracterização de biodiesel a partir de microalgas do gênero *scenedesmus*

Thiago Luis Aguayo de Castro (UEMS, thiagoaguayo@gmail.com), Leila Cristina Konradt-Moraes (UEMS, leilackm@uems.br), João Paulo de Aquino Correia (UEMS, joaoaqicor@gmail.com), Aricely Aparecida Silva Leite (UEMS, aricellysilva79@gmail.com)

Palavras Chave: *transesterificação direta, rendimento, espectroscopia no infravermelho.*

1 - Introdução

Tem-se observado mudanças climáticas drásticas no planeta por consequência do aquecimento global, o que tem levado os países investirem no desenvolvimento de tecnologias que buscam amenizar o impacto humano no meio ambiente (FREITAS; BARATA; NETO, 2010), dentro deste contexto, as microalgas vêm sendo estudadas como biomassa para a produção de combustíveis renováveis (JUNIOR, 2010).

As microalgas possuem triglicerídeos que podem ser convertidos em ácidos graxos, o que tem levado a pesquisas sobre a viabilidade da transesterificação dos seus lipídios em biodiesel (MENEZES, 2012), sendo que as microalgas do gênero *scenedesmus* fazem parte do grupo das clorófitas, formadoras de colônias e que fazem fotossíntese (ANDRADE; FILHO, 2014), possuindo assim a vantagem de realizar sequestro de carbono que aumentam a sustentabilidade da produção em larga escala destes microrganismos.

As microalgas ainda possuem alta eficiência na conversão de luz em biomassa, tendo vantagens sobre as oleaginosas convencionais pelo rendimento relativo por área ocupada superior, podendo ser cultivadas em água de qualidade inferior, sem a necessidade de terrenos férteis, superando assim a questão ética da competição por terra arável com as plantas cultivadas com fins alimentícios (AZEREDO, 2012).

Para a caracterização do biodiesel, é possível utilizar a espectroscopia no infravermelho, já que esta técnica identifica os grupos funcionais dos compostos (CORREA, 2012).

O objetivo desse trabalho foi produzir biodiesel a partir de microalgas do gênero *scenedesmus* e realizar a caracterização do produto com espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR).

2 - Material e Métodos

As microalgas foram secas a 60 ºC até massa constante e posteriormente pulverizadas e peneiradas.

Para a transesterificação direta usou-se a técnica descrita por Hartman e Lago (1973), adaptada. Assim, fez-se sessões de extração que consistiram em, a cada seção, pesar 4,2 gramas de pó de biomassa seca, com 63 mL de hidróxido de sódio 0,5 M, levando ao aquecimento por 10 minutos a 90 ºC. Depois encaminhava-se as amostras para banho de gelo, adicionava-se 189 mL de uma solução esterificante, preparada com 63,4933 gramas de cloreto de amônio em 1,9 L de metanol e 95,2 mL de ácido sulfúrico, posteriormente a solução era submetida a aquecimento por 10 minutos a 90 ºC, seguido de banho de gelo. Por fim adicionava-se 105 mL de hexano e 42 mL de água destilada para provocar a formação de fases e separava-se o sobrenadante, que teve o solvente evaporado a temperatura ambiente.

Para a caracterização do biodiesel utilizou-se Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FT-IR), em um espectrofotômetro do modelo Nexus 670, da Thermo Nicolet, com espectros obtidos com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}. Para realizar a leitura, utilizou-se uma micropipeta automática para depositar uma alíquota de 30 µL na célula de Total Atenuada Refletância (ATR), em que a radiação refletida foi redirecionada para o detector refrigerado com nitrogênio líquido.

Para se obter o rendimento, pesou-se a massa do biodiesel e correlacionou-se com a massa utilizada de microalga.

3 - Resultados e Discussão

Utilizou-se no total 58,8 gramas de biomassa obtendo-se 4,3561 gramas de biodiesel que gerou um volume de 5,4 mL. O rendimento da reação foi de 7,4%.

O bicombustível produzido teve densidade de 0,8 g cm^{-3}, coloração amarelada escura, viscosidade e odor característicos do biodiesel. A EN ISO (1996) define a densidade do biodiesel deve estar entre 0,8 a 0,9, logo o biodiesel produzido está dentro dos padrões.

Na Figura 1 está apresentado o Espectro de Absorção no Infravermelho Médio por transformação de Fourier do biodiesel produzido.

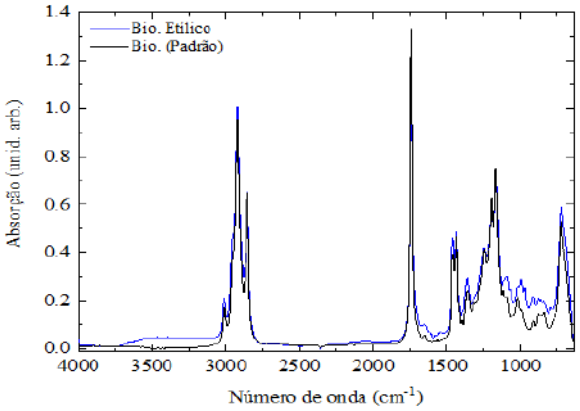


Figura 1. Espectro de Absorção no Infravermelho Médio por transformação de Fourier do biodiesel produzido.

De acordo com Aliske (2010), a região do espectro situada entre 1.700 e 1.800 cm^{-1}, é onde ocorre um pico de absorção do grupo carbonila (C=O), encontrado nos espectros de biodiesel. Na amostra padrão e no biodiesel de

microalga a carbonila se expressa no comprimento de 1.741,4 cm^{-1}.

Segundo Pinheiro et al. (2014), a banda em 3.008 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional C-H das bandas duplas cis (=CH), o que aponta para a presença de triacilgliceróis.

Rabelo et al. (2015), indica o alongamento de O-CH_3, presumido pela absorbância de 1.195,66 cm^{-1}, como característico do biodiesel.

O comprimento de 1.436,73 cm^{-1} pode ser observado como influência resultante da transesterificação, já que este valor corresponde a deformação vibracional do grupo éster metílico, composto derivado do metanol utilizado na preparação da mistura esterificante. Esta também pode ser constatada nas bandas de absorção características para as vibrações de CH, por volta de 2.923 e 2.850 cm^{-1}, correspondentes aos modos de vibração assimétricos e simétricos de grupos metil (ELUMALAI e SAKTHIVEL, 2013).

4 – Conclusões

A técnica empregada gerou biodiesel com características dentro do esperado, sendo que a espectroscopia de infravermelho FT-IR demonstrou que há evidências que o processo de transesterificação ocorreu.

Este resultado demonstra o potencial do gênero *scenedesmmus* como biomassa para a produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

À UEMS e a Fundect.

6 - Bibliografia

ANDRADE, D. S.; FILHO, A. C. Coleção IPR de microalgas. 1 ed, v. 3, Instituto agronômico do Paraná, p. 16-27, 2014.

ALISKE, M. A. Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel. 100p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR., 2010.

AZEREDO, V. B. S. Produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas: estimativa de custos e perspectivas para o Brasil. 2012.

CORREA, C. Avaliação do uso de espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade de blenda biodiesel/diesel usando cartas de controle multrivariadas. 46 p. Trabalho de conclusão de curso (Química Industrial), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ELUMALAI, S.; SAKTHIVEL, R. GC-MS and FT-IR spectroscopic determination of Fatty acid Methyl Ester of 16 fresh water Microalgae, Isolated from Cement Industries of Tamil Nadu, India. J. Algal Biomass Ut ln. 2013.

FREITAS, C. F.; BARATA, R. A. R.; NETO, L. S. M. Utilização do óleo de cozinha usado como fonte alternativa na produção de energia renovável, buscando reduzir os impactos ambientais. XX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, São Paulo, 12 a 15 de out. de 2010.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fattya cidmethyl esters from lipids. Laboratory Practive, London, v. 22, p. 475-476, 1973.

International Organization for Standardization. EN ISSO 12185: Crude petroleum and petroleum products - determination of denity - oscillating u-tube method. England, 1996.

JUNIOR, R. M. C. Avaliação das instaurações de azeites extras virgens pelo índice de iodo (método de wijs). MDIC. Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comercio. (Porto Alegre, RS).C11C 3/00, 18 Jul 2007, 10 fev. 2009.

MENEZES, R. S. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. Química Nova, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 10-15, 2012.

PINHEIRO, C. P.; INSOGNIA, A.; STRIEDER, M. M.; POHNDORF, R. S.; PINTO, L. A. A. Extração de Lipídios de Microalga: Avaliação da Qualidade Utilizando Espectroscopia de Infravermelho FT-IR. 2014.

RABELO, N. S.; FERRAZ, P. V.; OLIVEIRA, S. L.; FRANCA, S. A. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave Assisted Transesterification. 2015.

Produção de biodiesel a partir da macrófita *Salvinia molesta*

João Paulo de Aquino Correia (UEMS, joaoaqicor@gmail.com), Leila Cristina Konradt-Moraes (UEMS, leilackm@uems.br), Aricelly Aparecida Silva Leite (UEMS, aricellysilva79@gmail.com), Thiago Luis Aguayo de Castro (UEMS, thiagoaguayo@gmail.com)

Palavras Chave: *Composição bioquímica, lipídios intracelulares, ésteres alquílicos.*

1 - Introdução

A *Salvinia molesta* é uma macrófita que pertence à família Salviniaceae. A planta possui a classificação como livre e flutuante e em água doce pode ser encontrada com maior facilidade, quando se tem condições favoráveis esta espécie prolifera-se rapidamente e coloniza extensas áreas em curto espaço de tempo (HENRY-SILVA et al., 2008).

Esses vegetais podem acarretar problemas aos usos múltiplos de rios, lagos e represas, dificultando a navegação, captação de água e a geração de energia elétrica (CAMARGO et al., 2003). A retirada da biomassa dos corpos hídricos proporciona a melhora do aspecto, condições limnológicas e do ponto de vista econômico pode ser aproveitada para a produção de biodiesel, já que esta planta possui lipídios em sua composição bioquímica.

Para a extração de lipídios são destacados vários métodos mecânicos e não mecânicos, de modo geral, os mais utilizados são: prensagem mecânica, ultrassom, choque osmótico e extração por solventes (LOPES et al., 2014). Em alguns casos faz-se a combinação entre as operações mecânicas e com solventes, o que pode melhorar o processo de separação do óleo extraído da biomassa (SILVA, 2013).

De acordo com Trevisan e colaboradores (2018), a transesterificação direta da biomassa é uma das opções encontradas para produção de biodiesel, este método pode fornecer valores semelhantes aos processos convencionais para a recuperação de ácidos graxos. Além de proporcionar uma menor perda de material mássico, pois à medida que os lipídios são extraídos, consequentemente ocorre à reação transesterificante, isto no mesmo recipiente.

Os ésteres produzidos devem ser analisados de acordo com os parâmetros de qualidade estabelecidos pela a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), para a verificação das propriedades e adequação do biocombustível as necessidades energéticas.

O objetivo desse trabalho foi a extração de lipídios, produção e análise do biodiesel produzido a partir da macrófita *Salvinia molesta* (samambaia d´água), coletada em seu ambiente natural.

2 - Material e Métodos

As plantas foram coletadas no Parque Antenor Martins, localizado na área urbana de Dourados-MS. Em seguida a biomassa foi lavada para retirada de impurezas, triturada e seca em estufa a 60 °C até massa constante.

Após o período de secagem, seguiu-se com o processo de extração. Para isto, pesou-se cerca de 0,1 g de biomassa seca. Ao recipiente foi adicionado 3 mL de uma mistura de hexano:metanol (2:1 v/v) e a mistura foi enviada para banho ultrassônico por 20 minutos. Posteriormente houve o processo de centrifugação numa velocidade de 2000 rpm por 3 minutos. O sobrenadante foi recolhido e acondicionado em outro recipiente, e este encaminhado a estufa a 60 °C, para a evaporação do solvente e quantificação do teor de lipídios.

Na etapa de produção do biodiesel, utilizou-se a metodologia de Johnson e Wen (2009) e Galina (2018) adaptadas para a biomassa da macrófita, o que consistiu em pesar 5 g de biomassa seca num balão de fundo chato de 250 mL e adicionar 17 mL de metanol ou etanol, 20 mL de hexano e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado. Acoplou-se um condensador na abertura do balão e a mistura permaneceu sob agitação magnética, imersa em banho de água a 90±1°C por um tempo de 60 minutos.

Finalizado o tempo de reação, retirou-se o reator do banho, e o sobrenadante foi filtrado em filtro de algodão junto a um funil de separação. Na biomassa que permaneceu no interior do balão, foram adicionados 35 mL de hexano para recuperar os ésteres contidos no interior dela.

Em seguida agitou-se o balão e toda a biomassa com solvente foi despejada sobre o filtro. Por fim, no funil foram despejados 50 mL de água para formação de fases. Esperou-se 30 minutos e a fase superior coletada em frasco específico e encaminhado a estufa a 60 °C para evaporação do solvente e o teor de ésteres mensurado.

O processo de análise da qualidade do biodiesel se baseou nos seguintes parâmetros: aspecto, índice de iodo e densidade absoluta. No aspecto verificou-se a presença de impurezas na amostra, o índice de iodo foi determinado seguindo o método descrito em AOCS (1997) e a densidade foi obtida pela relação massa/volume em 1 mL de biodiesel.

3 - Resultados e Discussão

O teor lipídico médio da *Salvinia molesta* foi de 8,30 ± 0,05 %.

No método de transesterificação direta fez-se o uso dos dois principais álcoois comumente utilizados: metanol e o etanol. A Tabela 1 apresenta a percentagem de ésteres obtidas com os álcoois estudados.

Tabela 1 - Percentagem de ésteres produzidos pelos álcoois

	Teor de ésteres médio (%)	Desvio padrão (%)
Ésteres etílicos	3,07	± 0,12
Ésteres Metílicos	2,38	± 0,15

Pelos dados da Tabela 1 pode-se observar que o teor de ésteres obtidos utilizando o etanol foi superior em relação ao metanol. Isto evidencia uma possível troca ambientalmente vantajosa para produção do biodiesel de macrófita, pois o etanol é feito a partir de fontes renováveis.

Silva-Baumgärtner (2011) obteve como rendimento, para a microalga *Scenedesmus sp.*, 61,79 e 60,74 mg de éster/g de biomassa utilizando etanol e metanol,

respectivamente, ou seja, 6,18% e 6,07%, na temperatura de 60 °C. Provavelmente a percentagem de ésteres da Salvinia foi menor com relação a microalga, devido à pouca quantidade de lipídios que ela possui em sua condição natural e a resistência da parede celular, que mesmo exposta ao aquecimento e agitação, pode não ter sido totalmente rompida.

Os resultados obtidos para os parâmetros de qualidade do biodiesel estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de qualidade analisados no biodiesel

	Etanol	**Metanol**	**Unidade**
Aspecto	Límpido	Límpido	-
Iodo	73,09	67,38	g I_2 $(100\ g)^{-1}$
Densidade Absoluta (25°C)	0,831	0,843	g mL^{-1}

Quanto ao aspecto, não se observou mudança de coloração, sedimentos, sólidos em suspensão ou até mesmo pigmentos de clorofila. Neste caso o biodiesel é considerado límpido e isento de impurezas.

Mubarak et al. (2016), estimou o valor da densidade absoluta e iodo do biodiesel metílico da macrófita *Salvinia molesta* por meio de equação empírica e obteve um valor de 0,875 g mL^{-1} e 98,98 g I_2 $(100\ g)^{-1}$, respectivamente. Os baixos valores de iodo obtidos nesse trabalho sugerem uma boa qualidade do biodiesel produzido. Não existem limites iodo estabelecidos pela ANP, porém sugere-se que eles sejam os mais baixos possíveis.

No que se refere ao valor da massa especifica ou densidade absoluta, os valores encontrados neste estudo corroboram com a literatura. A Resolução nº 45/2014 da ANP determina que a massa específica do biocombustível, a 20 °C, varie entre 850 a 900 kg m^{-3}, assim podemos supor que, considerando a diferença de temperatura entre o estabelecido pela legislação e o utilizado nos experimentos, provavelmente, o valor atendas a norma.

4 – Conclusões

A partir dos dados obtidos, conclui-se que a macrófita *Salvinia molesta* apresenta-se como fonte em potencial para produção de biodiesel.

5 – Agradecimentos

UEMS, CNPq, Fundect, CPBio e CPMat.

6 - Bibliografia

ANP N° 45 de 2014. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEL. Resolução ANP No 45, de 26 de agosto de 2014. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacaoanp/resolanp/2012/maio&item =ranp-14--2012. Acesso em: 13 set. 2019.

AOCS, SOCIEDADE AMERICANA DE ÓLEO DE QUÍMICOS - AOCS. Métodos oficiais e práticas recomendadas. 5 ed. Champaign: AOCS, 1997.

CAMARGO, A. F. M.; HENRY-SILVA, G. G.; PEZZATO, M. M. Crescimento e produção primária de macrófitas aquáticas em zonas litorâneas. In: HENRY, R. (Ed.). Ecótonos nas interfaces dos ecossistemas aquáticos. São Carlos: Fundibio/Rima, 2003. p. 213-232.

CAVALCANTI, V. F., LEAL, B. E. S., PRADO, M. R., SAKUMA, A. C., PEGORARO, L. A., RAMOS, L. P. Cultivo da microalga *Chlorella vulgaris* em fotobiorreator de placas planas e produção de ésteres por transesterificação in situ. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 3, p. 224-254, 2014.

GALINA, D. Analise da influência da temperatura e do tempo na transesterificação direta da *Nannochloropsis oculata* para produção de biodiesel. 2018. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espirito Santo, Programa de pós-graduação em energia, Espirito Santo, ES.

HENRY-SILVA, G. G.; PEZZATO, M. M.; CAMARGO, A. F. M. 2008. Growth of freefloating aquatic macrophytes in different concentrations of nutrients. Hydrobiologia 610: 153-160.

JOHNSON, M. B.; WEN, Z.; Production of Fuel from the Microalga *Schizochytrium limacinum* by direct transesterification of algal biomass. Energy Fuels. v. 23, p. 5179, 2009.

LOPES, D. C.; MORAES, I; SILVA, L. P; CARVALHO, L.P; PACIELLO, M.O. Cultivo de microalgas para produção de biodiesel: potencial a ser explorado. Revista Eletrônica de Energia, Salvador, v. 4, n. 1, p. 65 -74 jan./dez. 2014.

MUBARACK, M. SHAIJA, A. SUCHITHRA, T.V. Ultrassonification: An effective pre-treatment method for extracting lipid from *Salvinia molesta* for biodiesel production. Bioresource Technology,v.2, ed.3, 126 -132, setembro 2016.

SILVA, G. S. S. Extração do óleo de microalgas para a produção do biodiesel. 101p. Dissertação de Mestrado. Curitiba. Universidade Federal do Pará, 2013.

SILVA-BAUMGÄRTNER, T. R. D. S. Cultivo e extração de óleo das microalgas *Scenedesmus sp.* e *Spirulina sp*. para a síntese de ésteres visando a produção de biodiesel. 2011, 124p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

TREVISAN, E.; BRANCO, K. B. Z. F.; ARROYO, A. Transesterificação direta da microalga *chlorella vulgaris* produzida em efluentes domésticos utilizando diferentes solventes e temperaturas. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 7, p.423 - 440, 2018.

Utilização de biossólido para o cultivo da microalga *Chlorella sorokiniana* e produção de biodiesel

Leila Cristina Konradt-Moraes (UEMS, leilackm@uems.br), Thauany Pisarro Basso (UEMS, thauanypisarro@gmail.com), Aricely Aparecida Silva Leite (UEMS, aricellysilva79@gmail.com),

Palavras Chave: *biocombustível, lodo de ETE, lipídios.*

1 - Introdução

Os biocombustíveis, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), são aqueles derivados de biomassa renovável que podem substituir, por completo ou parcialmente, combustíveis derivados de fontes fósseis para a combustão em motores ou para outros tipos de geração de energia. No Brasil os dois principais biocombustíveis são o etanol e o biodiesel, obtidos a partir da cana-de-açúcar e de óleos vegetais ou gorduras animais, respectivamente (ANP, 2016).

As microalgas, como fonte de matéria-prima para o biodiesel, apresentam alta taxa de crescimento, podendo acumular e sintetizar rapidamente grandes quantidades de lipídios, em comparação com outras plantas terrestres (BHOWMICKA et al., 2014). Ao contrário de plantas oleaginosas, as microalgas podem duplicar sua biomassa em apenas 24 horas, isso ocorre principalmente devido á elevada eficiência fotossintética (CHISTI, 2007).

Segundo Silva (2014), mediante todas as vantagens das microalgas, estas ainda podem ser cultivadas em diversos tipos de efluentes, como por exemplo, resíduos agroindustriais e esgoto sanitário, e a utilização dessas fontes alternativas visa a minimização dos impactos ambientais e diminuição da quantidade de lodo enviada aos aterros sanitários.

A microalga *Chlorella sorokiniana* apresenta um teor lipídico em torno de 19 a 22% em relação ao peso de biomassa seca, gerando uma produtividade lipídica de 44,7 mg L^{-1} dia^{-1}, com uma produtividade volumétrica de biomassa entre 0,23 a 1,47 g m^{-2} dia^{-1}. Sendo que a *Clorella* apresenta uma das maiores relações biomassa- lipídio das microalgas que podem ser utilizadas na produção de biodiesel (RODOLFI et al., 2009 *apud* VIEIRA, 2013).

Assim, o objetivo deste trabalho foi a utilização do biossólido para o cultivo da microalga *Chlorella sorokiniana* e produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A realização do cultivo ocorreu em garrafas do tipo PET, com volume útil de 5 litros e volume utilizado de 4 litros, com o biossólido nas concentrações de 10%, 13 % e 15%, diluído em água, de forma a nutrir o meio. Como padrão de comparação foi utilizado o adubo químico N:P:K (20:5:20 g L^{-1}) na concentração de 1%.

As amostras da microalga *Chlorella sorokiniana* permaneceram em um sistema de cultivo estático não axênico, com fotoperíodo de 12 horas luz e 12 horas escuro, com aeração constante e em temperatura ambiente.

A contagem de número de células ocorreu a cada 15 dias, e após o término do período de cultivo (60 dias) foi realizada a etapa de recuperação da biomassa. Em seguida, realizou-se a determinação da densidade celular e quantidade de biomassa seca em cada experimento conduzido com o biossólido e foi escolhida a melhor condição para ser preparada a produção do biodiesel.

O processo de recuperação da biomassa, constituiu-se pelas etapas de coagulação/floculação/ sedimentação/filtração e secagem, com o intuito de separar a biomassa do meio de cultivo. Para isso, foi utilizado o cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$).

Para a extração dos lipídios das microalgas foi utilizado o método de Bligh & Dyer (1959), adaptado por D'Oca et al. (2011).

A fim de aumentar o rendimento em ácidos graxos na produção do biodiesel foi escolhida a metodologia de transesterificação direta. A metodologia foi escolhida em função dos trabalhos de D'Oca et al. (2011) e Liu et al. (2017), que concluíram que o maior rendimento acontece porque a extração de lipídios e a transesterificação ocorrem simultaneamente em uma só etapa.

Por último, analisou os parâmetros de qualidade no biodiesel, sendo o aspecto, massa específica, o teor de ésteres e a estabilidade oxidativa.

3 - Resultados e Discussão

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 podemos observar que houve uma tendência de crescimento das microalgas durante o período de cultivo até o 45º dia, para todos os meios estudados. Após esse período alguns meios de cultivo passaram a ter um decaimento no número de células.

Tabela 1. Porcentagem (%) de aumento do número de células ao longo do tempo de cultivo

Intervalo de tempo (dias)	$C_{10\%}$	$C_{13\%}$	$C_{15\%}$	$1NPK_{1\%}$	$2NPK_{1\%}$
0-15	21,13	11,91	12,50	6,67	16,08
15-30	32,53	18,98	23,44	21,13	22,58
30-45	41,67	15,27	16,95	26,80	11,11
45-60	39,13	-3,74	-5,38	20,00	-18,81

$C_{10\%}$ = cultivo utilizando 10% de biossólido; $C_{13\%}$ = cultivo utilizando 13% de biossólido; $C_{15\%}$ = cultivo utilizando 15% de biossólido; $1NPK_{1\%}$ = cultivo utilizando NPK 1% que foi conduzido ao mesmo tempo que o ensaio com 10% de biossólido; $2NPK_{1\%}$ = cultivo utilizando NPK 1% que foi conduzido ao mesmo tempo que os ensaios com 13% e 15% de biossólido.

Considerando o número de células, o tempo de cultivo de até 45 dias parece ser o mais adequado, de forma geral. Segundo Silva (2014), não se pode afirmar que um aumento do número de células leva a um aumento da biomassa, mas sugere-se que isso seja verdade. Assim, utilizar um tempo de cultivo maior pode não refletir em aumento da biomassa.

Considerando os cultivos com o biossólido, a condição com maior quantidade de biomassa gerada foi a com 13% (5,53 ± 0,82 g) e a que gerou a menor massa foi a cultivada com 10% (4,27 ± 0,21 g).

A biomassa cultivada utilizando 13% de biossólido foi a que apresentou maior teor lipídico (9,10 ± 0,04 %) e a que apresentou menor teor foi a cultivada com 15% de biossólido (3,90 ± 0,27 %). As microalgas cultivadas com 10% de biossólido (8,45 ± 0,11 %) demostraram valores de lipídios próximos às cultivadas com 13% e a junção dos dois meios de cultivo utilizando o NPK, valor apenas superior ao $C_{15\%}$ (6,35 ± 0,28 %).

Assim, o cultivo com concentração de 13% de biossólido foi o que demonstrou melhor desempenho tanto na obtenção de biomassa seca, como na quantidade de lipídios produzida. Dessa maneira, a concentração de 13% de biossólido foi a condição escolhida para a produção de biodiesel.

Devido à pouca quantidade de massa obtida nos experimentos, foi utilizada a transesterificação direta, técnica descrita por Hartman e Lago (1973). A escolha foi devido ao relato de Johnson e Wen (2009), que indica menores perdas com esta metodologia e a necessidade de pequenas quantidades de massa.

Na Tabela 2 está apresentado o rendimento, em massa, do biodiesel produzido a partir da biomassa cultivada com 13% de biossólido e o porcentual de ésteres.

Tabela 2. Rendimento, em massa, do biodiesel produzido e o percentual de ésteres obtidos em cada amostra.

Amostra	Rendimento (g)	Percentual de ésteres (%)
$C_{13\%}$ - 1	0,0061	19,39
$C_{13\%}$ - 2	0,0099	19,01
$C_{13\%}$ - 3	0,0004	19,96
Média	0,0055	19,45
Desvio padrão	0,0048	0,48

Em relação aos parâmetros de qualidade do biodiesel, averiguou-se que o biocombustível não continha impurezas visualmente percebíveis, portanto ele foi considerado como límpido e isento de impurezas. A massa especifica média do combustível produzido a partir da reação de transesterificação foi (0,835 ± 0,002) g mL^{-1}.

4 – Conclusões

O biossólido mostrou-se viável como alternativa nutricional para o cultivo da microalga, pode-se perceber que a concentração de 13 % foi a que apresentou maior geração de biomassa, densidade celular e extração de lipídios.

O rendimento de ésteres totais obtidos após a transesterificação direta da biomassa microalgal foi coerente com os resultados das literaturas consultadas, por este motivo o processo de produção de biodiesel utilizando a *Chlorella sorokiniana* e o biossólido torna-se interessante.

A qualidade do biodiesel produzido, com relação aos parâmetros que foram possíveis de serem analisados, esteve dentro do regulamentado pelas normas.

5 – Agradecimentos

UEMS e Fundect.

6 - Bibliografia

ANP. Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br >. Acesso em: 01 ago. 2018.

BHOWMICKA, G.; SUBRAMANIAN, G.; MISHRA, S.; SEM, R. Raceway pond cultivation of a marine microalga of Indian origin for biomass and lipid production: A case study. Algal Research, 2014, v. 6, p. 201-209,

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology (1959).

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances, 2007, v. 25.

D'OCA, M. G. M.; VIÊGAS, C. V.; LEMÕES, J. S.; MIYASAKI, E. K.; MORÓNVILLARREYES J. A.; PRIMEL E. G.; ABREU P. C. Production of FAMEs from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the Chlorella pyrenoidosa. Biomass Bioenergy, 2011, 35, 1533-1538.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Lab Pac (1973).

JOHNSON,B, M.; WEN, Z.;, Production of Biodiesel Fuel from the Microalga *Schizochytrium limacinum* by Direct Transesterification of Algal Biomass. Energy Fuels (2009).

LIU, J.; SONG, Y.; QIU, W. Oleaginous microalgae Nannochloropsis as a new model for biofuel production: Review & analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017** v. 72, n. December 2016, p. 154–162.

SANTOS, C. Estatística Descritiva – Manual de auto aprendizagem, 2010, 2ª ed.

SILVA, D. A. da. Produção de biomassa de microalgas cultivadas em esgoto sanitário biodigerido visando a produção de biodiesel. Curitiba, PR: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Originalmente apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná-UFPR, 2014.

VIEIRA, T. Q. Uso de Resíduos Líquidos no Cultivo da Microalga *Chlorella sp* com Potencial para Produção de Biocombustíveis. 2013.

7° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel

Revisão da produção de biodiesel usando blend de óleo de abacate e de soja

Gustavo Rugila dos Santos (Universidade Estadual de Londrina, gustavo.rugila@uel.br), Renan Cantanti Marques (Universidade Estadual de Londrina, renan.cantanti@uel.br), Igor Aparecido dos Santos Correia (Universidade Estadual de Londrina, igor.aparecido@uel.br), Beatriz Fernanda Crotti (Universidade Estadual de Londrina, beatriz.crotti@uel.br)

Palavras Chave: *combustíveis, matéria prima, mistura, sustentabilidade*.

1 - Introdução

O aumento da utilização de combustíveis somado a escassez de combustíveis fósseis fez com que o mundo enxergasse a sua vulnerabilidade. Dessa maneira, considerável esforço vem sendo empregado no desenvolvimento de processos para produção de combustíveis alternativos, como o biodiesel derivado de óleos vegetais, que pode ser obtido de soja, milho, dendê, mamona, palma (Holanda, 2004; Quessada et al., 2010).

Porém, além da utilização destes óleos citados, outra metodologia tem sido utilizada com a finalidade de se obter um melhor desempenho destes óleos, através da mistura de diferentes óleos, provenientes de vegetais ou não. Considerando a importância da utilização de um combustível renovável e o uso de matérias-primas alternativas para a elaboração de biodiesel, o óleo de abacate tem sido testado como biodiesel, porém com resultados insatisfatórios (Buosi, 2013), sendo considerado impróprio para utilização como biodiesel. Neste contexto, outros autores testaram o óleo do abacate juntamente com o óleo de soja, sendo considerado um blend entre os dois óleos (Ferreira e Silva, 2018).

O abacate é um alimento muito utilizado devido ao seu teor de proteína, que varia de 1 a 2%, o de óleo varia de 5 a 35% e o teor de açúcar de 3 a 8%, e por possuir diversos sais minerais e vitaminas (Daiuto et al., 2014). Segundo Bilich e Da Silva (2006) a soja em grão possui 17% de óleo e um rendimento de 0,2 a 0,6 de tonelada de óleo por hectare de soja plantada. Tornando então o blend de óleo ainda mais interessante visando o aumento do rendimento da produção de óleo mantendo um produto de qualidade.

Diante disso, o objetivo desse trabalho foi realizar uma revisão de um artigo científico que relata a produção de biodiesel usando blend de óleo de abacate e de soja como sendo um produto alternativo, e validando a utilização de óleo de abacate antes considerado como impróprio para utilização como biodiesel.

2 - Material e Métodos

Diante do exposto por Buosi (2013) de que o óleo de abacate não poderia ser utilizado como combustível alternativo, foi realizado uma revisão de um artigo relatando que o óleo de abacate pode ser sim utilizado como biodiesel

A presente revisão, foi realizada na Universidade Estadual de Londrina, em julho de 2019, através da análise de um artigo científico que utilizou o óleo de abacate juntamente com o óleo de soja na produção de biodiesel. O artigo é intitulado: PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO BLEND DE ÓLEO DE ABACATE E DE SOJA, de autoria de Rondinele Alberto dos Reis Ferreira e Rosalina Helena Silva, publicado em 2018.

Foi realizada a análise descritiva dos resultados e listados, juntamente com as discussões.

3 - Resultados e Discussão

No artigo, as autoras relatam que foi elaborada duas formulações de biodiesel com misturas de óleos vegetais: 50% de óleo de soja refinado e 50% de óleo de abacate refinado (F1) e 80% de óleo de soja refinado e 20% de óleo de abacate refinado (F2).

Para comparação com o biodiesel derivado da mistura de óleos vegetais, foi efetuada a elaboração de biodiesel de óleo de soja (100%) (R1, R2 e R3).

Os resultados das análises físico-químicas apresentaram-se dentro dos padrões especificados, com pequenas diferenças nas viscosidades analisadas.

O biodiesel blend referente à formulação (F1) não apresentou separação de fases.

A formulação (F2) apresentou um rendimento de 49,65%, próximo do biodiesel de soja, que foi de 53,79%, além de serem compatíveis na densidade e viscosidade, o que justifica sua elaboração, desde que o álcool anidro em excesso seja recuperado e a glicerina obtida purificada, reduzindo as perdas e os custos, viabilizando o processo de obtenção do biodiesel blend de soja e abacate.

O óleo obtido na extração do abacate apresenta acidez elevada, necessitando a realização de uma esterificação ácida, garantindo a diminuição do índice de acidez. Após esse processo o óleo é então submetido a transesterificação (Buosi, 2013). Deve-se observar a acidez desse produto, considerando sua influência no rendimento e na qualidade do blend com o óleo de soja dependendo do processo de extração do biodiesel do óleo de abacate.

4 – Conclusão

Diante da metodologia utilizada, as autoras concluíram que o biodiesel blend mostrou-se como uma alternativa para a produção de misturas de biodiesel, sendo a proporção de 80% óleo de soja refinado e 20% de óleo de abacate refinado a mais eficiente. Constata-se que foi possível separar 92,3% do óleo de soja adicionado no blend, já o óleo de abacate forneceu apenas 62,6% do seu volume em biodiesel, portanto o blend otimizou o processo de separação do diesel para os óleos testados, sendo o óleo de soja o mais rentável nessa metodologia. A combinação de diferentes fontes de óleo para produção de biodiesel proporciona diversidade de culturas oleaginosas e viabiliza a ampliação de oferta para o mercado de biocombustíveis. Observa-se interessante a investigação de métodos de recuperação do álcool utilizado em excesso e o refino da glicerina obtida pelo processo para posterior refino e venda.

5 – Agradecimentos

À Universidade Estadual de Londrina pela oportunidade e por proporcionar acesso a material cientifico e apoio para contribuição com a ciência do país, ao CAPES pelo financiamento dos projetos de pesquisa.

6 - Bibliografia

BILICH, F.; DaSilva, R. *Análise multicritério da produção de biodiesel*. XIII SIMPEP, UNESP, Bauru, SP, 6 a 8 de novembro de 2009.

BUOSI, G. M. *Extração do óleo de abacate* (*Persea americana* Mill.) *visando à produção de biodiesel e sua caracterização*. **2013**. 48 f. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis). Universidade Federal do Paraná, Palotina.

DAIUTO, E. R.; TREMOCOLDI, M. A.; ALENCAR, S. M.; VIEITES, R. L.; MINARELLI, P. H. Composição química e atividade antioxidante da polpa e resíduos de abacate HASS. *Revista Brasileira de Fruticultura* **2014**, 36, 417-424.

FERREIRA, R. A. R.; SILVA, R. H. Produção de biodiesel usando blend de óleo de abacate e de soja. Higiene Alimentar **2018**, 32, 98-102.

HOLANDA, A. *Biodiesel e inclusão social*. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, **2004**. 32p.

QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. *Enciclopédia Biosfera* **2010**, 6, 1-25.

Effects of supercritical ethyl transesterification and esterification reactions parameters on the decomposition of acid oils

Julia Trancoso Fernandes dos Santos (DEQ/UFPR, jfstrancoso@gmail.com), Diego Trevisan Melfi (DEQ/UFPR, diegotrevisan@ufpr.br), Estephanie Escobar (DEQ/UFPR, estephanie@ufpr.br), Kallynca Carvalho dos Santos (DEQ/UFPR, kallyncaeq@gmail.com), Luiz Pereira Ramos (DQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (DEQ/UFPR, corazza@ufpr.br).

Key-words: *acid oil, supercritical ethanol, esterification, transesterification, degradation.*

1 - Introduction

Optimization of transesterification and esterification reactions at supercritical conditions by tuning the reaction control factors such as temperature, pressure and molar ratio is a widely investigated in the literature (Santos et al., 2018; Santos et al., 2017; Farobie et al., 2014). Among these, temperature is the parameter that shows direct influence on the reaction yield and as consequence on the biodiesel production process. It is known, however, that increasing the temperature indefinitely to achieve higher reaction yield cannot be operationally or economically feasible. In addition, this change may lead to generation of undesirable by-products, thus decreasing the yield of ester production of interest, as well as favoring the occurrence of parallel reactions such as: isomerization, polymerization, pyrolysis, glycerol dehydration and other less favorable ones. as decarboxylation, methoxylation and reformation (Manuale et al., 2015). Other drawbacks due to high temperature operation that can be highlighted are: the instability of ethyl esters between 275 and 325 ºC (Liu et al., 2016; Lin et al., 2013) and, the possibility of decomposition of polyunsaturated esters at 300 ºC (Ortiz-Martínez et al., 2016). Thus, understanding the side reactions in the supercritical transesterification/esterification of acid oils is an upmost point to optimized the ester yield in this type of process.

Thus, the objective of this work is to evaluate the effects of supercritical ethanol transesterification and esterification reactions parameters at high temperature conditions, as well as analyze methods to minimize the degradation of compounds present in the system.

2 - Material and Methods

Transesterification and esterification reactions of soybean oil with oleic acid in supercritical ethanol was performed in the same system described by Santos et al. (2018) and schematically showed in Figure 1. The temperature system was set at 320 ° C, as this was the starting point for the degradation of the compounds observed by the authors in our previous work (Santos et al., 2018). The following test were performed: 100, 150 and 200 bar, initial acidity content in oil were 20 e 40% wt, and ethanol to acid oil molar ratio of 4:1 and 40:1. Finally, the reaction yield was calculated by the following equation:

$$yield(\%) = 100\frac{FAEE_t}{3TAG_I + FFA_I}$$

where $FAEE_t$ is the mol number of ester at the end of the reaction and TAG_i and FFA_i are the molar amount of triacylglycerols and free fatty acid in the reagent, respectively.

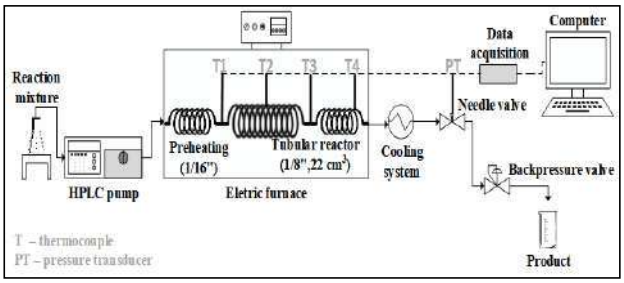


Figure 1. Experimental setup used for acid oil transesterification and esterification reactions at high temperature conditions (Santos et al., 2018).

3 – Results and Discussion

The effects of increasing pressure on the reaction yield at 320 °C is presented in Figure 2. It is noted that the reaction yield behavior is similar for all pressures evaluated, where the curve has an increasing behavior until approximately 10 min of reaction and then decay. It is also possible to observe that increasing the pressure did not provide better process yields. On the other hand, at the highest pressure (200 bar) an accentuated degradation of the system was observed in Figure 2.

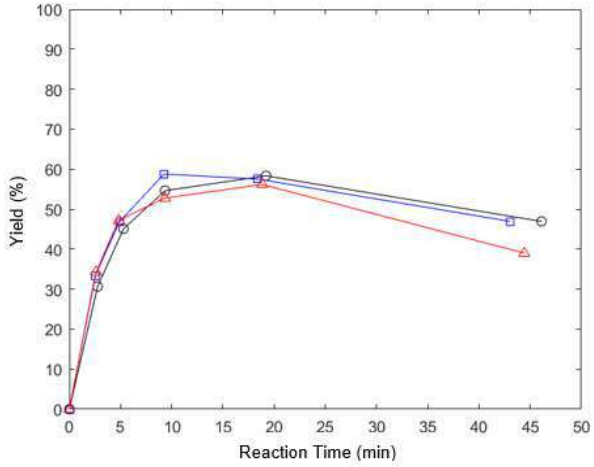


Figure 2. Effect of pressure on ester yield of acid soybean oil transesterification and esterification reactions in ethanol at 320 ºC, 20% wt e 4:1: 100 bar (○), 150 bar (□) e 200 bar (Δ).

The effect of initial acidity on oil, in turn, were evaluated by increasing the free fatty acid content in the soybean oil from 20 wt% to 40 wt% by adding oleic acid to it. With this change it was observed that the reaction yield increased. Furthermore, the addition of oleic acid minimized the degradation effect (Figure 3). However, the ester yield achieved is less than the yield of about 90% at equilibrium obtained by Santos et al. (2018) under close conditions (100 bar, 35 wt% and 4: 1 to 280 ° C). This shows that increasing the system acidity to 40% promotes undesirable reactions that prevent higher ester production.

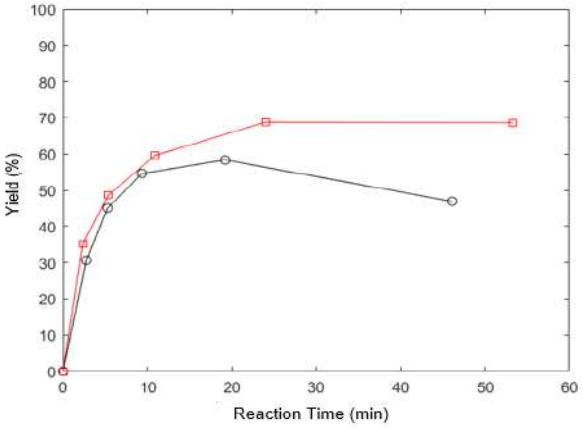


Figure 3. Effect of initial oil acidity on ester yield of transesterification and esterification reactions of acid soybean oil in ethanol at 320 ºC, 100 bar e 4:1: 20% wt (○) e 40% wt (□).

For the effects of the ethanol to oil molar ratio, an experiment was performed with a 10-fold increase in this ratio. As it can be seen from the results shown in Figure 4, this change resulted in a non-pronounced degradation of the soybean acid transesterification reaction at 320 °C. However, it is noteworthy that the reaction rates increased considerably in relation to the initial molar ratio of 4:1. So that only 40% ester yield was observed within 80 min after the reaction. Therefore, it is concluded that increasing the molar ratio of the reactants directly alters the reaction kinetics, so much alcohol requires longer reaction times.

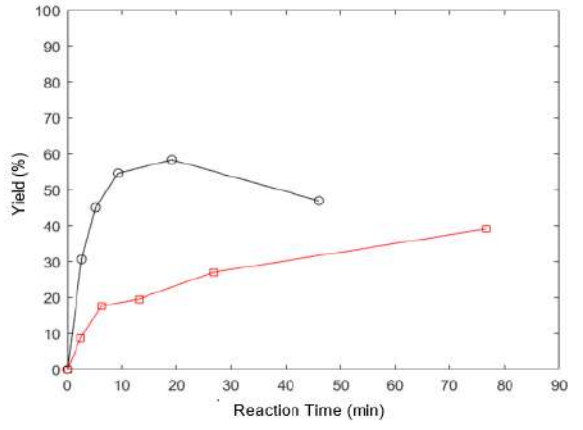


Figure 4. Effect of ethanol and acid oil molar ratio on ester yield of transesterification and esterification reactions of acid soybean oil in ethanol at 320 ºC, 200 bar e 20 %wt: 4:1 (○) e 40:1 (□).

4 – Conclusions

This work presented results of the influence of reaction parameters on degradation in high temperature biodiesel production. It is concluded that, although the changes in pressure, acidity and molar ratio evaluated, the oil degradation cannot be avoided. However, this effect can be minimized by increasing the alcohol to oil ratio and the free fatty acid content in the oil, while keeping the pressure lower. It is noteworthy that these variations result in a much slower reaction rates, requiring longer reaction time. Moreover, even doubling the initial acidity, the reaction equilibrium achieved is about 70%.

5 – Acknowledgements

The authors want to thank the Brazilian funding agencies (CNPq – grants numbers 406737/2013-4, 305393/2016-2 and 309506/2017-4, COPEL, and Fundação Araucária – Grant number Agreement 004/2019) for financial support and scholarships. This work was also financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

6 - References

SANTOS, K. C., Hamerski, F.; Voll, F. A. P.; Corazza, M. L. Experimental and kinetic modeling of acid oil (trans)esterification in supercritical ethanol. Fuel (2018).

SANTOS, P. R. S.; Voll, F. A. P.; Ramos, L. P.; Corazza, M. L. Esterification of fatty acids with supercritical ethanol in a continuous tubular reactor. The Journal of Supercritical Fluids (2017).

FAROBIE, O.; Sasanami, K.; Matsumura, Y. A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol. Applied Energy (2015).

LIU, J.; Shen, Y.; Nan, Y.; Tavlarides, L. L. Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property. Fuel (2016).

LIN, R.; Zhu, Y.; Tavlarides, L. L. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. Fuel (2013).

ORTIZ-MARTÍNEZ, V. M.; Salar-García, M. J.; Palacios-Nereo, F. J.; Olivares-Carrillo, P.; Quesada-Medina, J.; De Los Ríos, A. P.; Hernández-Fernández, F. J. In-depth study of the transesterification reaction of Pongamia pinnata oil for biodiesel production using catalyst-free supercritical methanol process. The Journal of Supercritical Fluids (2016).

MANUALE, D. L.; Torres, G. C.; Vera, C. R.; Yori, J. C. Study of an energy-integrated biodiesel production process using supercritical methanol and a low-cost feedstock. Fuel Processing Technology (2015).

Análise comparativa na produção de biodiesel a partir de óleo de amêndoa da macaúba usando etanol e metanol

Talita Grabner (UFGD, talitagrabner96@gmail.com), Rogerio da Silva Santos (UFGD, rogeriosantos@ufgd.edu.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, óleo da Macaúba, transesterificação.*

1 - Introdução

Segundo Cesar e Batalha (2010) foi em 1973 que o Brasil através da crise do petróleo, fez com que retomasse as pesquisas sobre combustíveis renováveis. Mas o decreto veio em 2003, a partir de um estudo sobre a viabilidade do biodiesel que a presidência da república implantou o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel), por meio desse decreto que começou com o B2, aonde seriam misturados 2% de biodiesel ao diesel.

No ano de 2018, com o aumento da mistura do biodiesel em 10% no diesel (B10) o Brasil passou a ter o maior volume de biodiesel vendido em um ano na história, trazendo assim uma grande demanda para as usinas que as produzem. (BIODIESEL BR, 2019). Portanto, temos o óleo da macaúba que é uma promissora aposta de matéria-prima para a produção de biodiesel no futuro.

A macaúba é um fruto encontrado em todo território brasileiro, e dentre suas vantagens, a que chama mais atenção é a sustentabilidade econômica. Sua característica rústica diminui o excesso de consumo de água no plantio, e em um hectare seu rendimento chega ser 5 vezes maior que o do óleo de soja (atualmente o óleo de soja é a matéria-prima mais usada para a produção de biodiesel). E o que caracteriza a pouca procura da macaúba é a falta de investimento, pesquisa e conhecimento sobre esse fruto (BIODIESEL BR, 2019).

2 - Material e Métodos

A etapa experimental foi realizada no laboratório LENER (Laboratório de energias renováveis), localizada na UFGD (Universidade Federal da Grande Dourados) em Dourados-MS.

Através dos cálculos da estequiometria Brady e Humiston (1981), foram separadas as quantidades necessárias. Com isso foi iniciado o processo da transesterificação básica com a proporção encontrada como observa se na Tabela 1.

Tabela 1. Dados do experimento.

1. Experimento com Metanol		2. Experimento com Etanol	
Massa de NaOH	6,09 g	Massa de NaOH	6,13g
Volume de metanol	140 mL	Volume de Etanol	140 mL
Volume de óleo da macaúba	400 mL	Volume de óleo da macaúba	400 mL

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Visando avaliar a viabilidade técnica da produção de biodiesel do óleo da macaúba, foi realizado em laboratório dois experimentos com o óleo de macaúba já extraído da polpa.Além dos itens citados na tabela 3.1 o experimento também utilizou 30 mL de água destilada para efetuar três lavagens ao biodiesel e uma lavagem com HCL 0,1N.

O hidróxido de sódio (NaOH), estava originalmente em forma de lentilha, com isso foi realizada a moagem para o condicionamento desse produto.

Através do agitador magnético, foi promovido a formação do etóxido de sódio com agitação do etanol com o NaOH PA por 15 minutos em temperatura ambiente.

A formação do éster ocorreu com a mistura do óleo de macaúba (figura 3.1) e o etóxido de sódio em agitador magnético por 30 minutos em uma temperatura de 40 ºC. Após esse tempo a mistura foi colocada num funil de decantação, aonde ocorrera a separação de fases ou decantação. Dividida em duas fases, na parte inferior fica localizada o glicerol (chamado de glicerina) e na parte superior fica localizada os ésteres etílicos/metílicos. A lavagem do biodiesel foi realizada com três porções de 30 mL água destilada na temperatura de 40 °C e uma com o ácido clorídrico para retirar o excesso de soda residual. Por fim, o biodiesel foi aquecido em banho maria por 30 minutos para remoção da umidade residual.

Para medir as massas específicas do óleo e do biodiesel foram usados picnômetros ajustados e calibrados na temperatura de 25 °C.

3 - Resultados e Discussão

Com o etanol a separação de fases aconteceu de um modo mais lenta, se notou a separação não havia sido completa com cerca de 30 minutos, e assim deixo se a decantação ocorrer por 24 horas. Realizaram-se três lavagens cada uma com duração de 24 horas. Na Figura 1 observa o resultado final do biodiesel obtido utilizando etanol.



Figura 1. Biodiesel produzido por transesterificação básica usando etanol.

Com a utilização do metanol a separação de fases aconteceu quase instantaneamente; com cerca de 10

minutos, já era possível notar a separação, porém deixa-se a decantação também acontecer por 24 horas para efeitos de comparação. Também, foram realizadas três lavagens com duração de um dia, e em seguida, a remoção da umidade residual com aquecimento do éster em banho Maria. Na Figura 2 observa o resultado final do biodiesel obtido utilizando metanol.



Figura 2. Biodiesel produzido por transesterificação básica usando metanol.

Na Tabela 2 são apresentados os valores encontrados nas análises realizadas e que foram utilizadas para determinar o rendimento de cada processo realizado. Pode se observar nos resultados apresentados as massas específicas obtidas estão no limite da massa específica dos padrões solicitados pela ANP. Assim, esses esteres formados, tanto a partir do etanol quanto do metanol, poderiam ainda ser novamente tratados para remoção de excesso de água das três lavagens efetuadas melhorando os seus resultados. Os padrões de cor e acidez estão dentro das especificações da ANP.

Tabela 2. Massas específicas do óleo de macaúba e seus respectivos ésteres formados na reação de transesterificação básica.

Massa específica do óleo de macaúba (g/mL)	Massa específica do éster formado (g/mL)	
0,9746	**Éster c/ etanol**	**Éster c/metanol**
0,973	0,9065	0,9055

Fonte: elabora pela autora (2019).

Foram analisados os volumes obtidos de biodiesel a partir das reações utilizando o etanol e metanol. Foram obtidos os seguintes volumes: 329 mL de éster a partir de 400 mL de óleo utilizando etanol e 345 ml de éster de 400 ml de óleo utilizando metanol.

Como observado, encontrou-se um rendimento final de 76,30% na formação de ésteres a partir do processo de obtenção usando do etanol e 79,99 % na formação de ésteres usando metanol.

Com base nestes resultados pode-se concluir que a produção usando metanol têm rendimento superior e como observado durante os experimentos, facilita o processo de separação durante a fase de decantação.

No entanto, a diferença não parece ser muito significativa e uma análise estatística poderia ser realizada no futuro já que não foi objeto de estudo para comprovar se houve erro experimental. Também, é importante ressaltar que o etanol é mais barato no Brasil e sua toxidade é quase nula comparado com o metanol que é extremamente perigoso quando manipulado.

4 – Conclusões

Após o estudo para obter o biodiesel, foi possível concluir que as massas específicas obtidas estão no limite da massa específica dos padrões solicitados pela ANP. Assim, esses ésteres formados, tanto a partir do etanol quanto do metanol, podem passar por melhor tratamento para remoção de excesso de água.

Por conta de condições sociais, econômicas e ambientais terem muita diversidade, faz com que possua motivações distintas por região tanto para produção ou consumo dos combustíveis da biomassa, quando se trata do biodiesel. Mesmo possuindo uma sustentabilidade econômica, a macaúba ainda necessita de muitos estudos para se tornar a maior matéria-prima de biodiesel do Brasil. Ela tem um grande potencial e o que falta é ser explorada.

5 – Agradecimentos

UFGD (Universidade Federal da Grande Dourados)

6 - Bibliografia

BIODIESEL BR. Os maiores produtores de biodiesel do Brasil em 2018.<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/os-maiores-produtores-de-biodiesel-do-brasil-em-2019>. Acesso em 26/06/19.

BIODIESEL BR. Veja o ranking dos maiores fabricantes de biodiesel de 2017.<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/veja-ranking-maiores-fabricantes-biodiesel-2017-310118.htm>. Acesso em 26/06/19.

BRADY, James E. & HUMISTON, Gerard E. (1986) *Química Geral*, 2-ed, vol.2. Traduzido por: Cristina Maria Pereira dos Santos; Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 662p.

CÉSAR S,BATALHA MO. Biodiesel in Brazil: history and relevant policies. Journal of Agricultural Research 2010;5:1147–53.

Otimização das condições do sistema de membranas para a produção e purificação do biodiesel

Jorge Álef Estevam Lau Bomfim (UESC, jorgealefbomfim@gmail.com), Rosenira Serpa da Cruz (UESC, roserpa@uesc.br), Miriam Sanae Tokumoto (UESC, miriam.tokumoto@gmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, ultrafiltração, reator de membrana* .

1 - Introdução

Com o aumento da demanda por fontes de energia sustentável, o biodiesel atraiu muita atenção devido ao fato de ser um combustível neutro de carbono, com maior número de cetano, sem enxofre, não tóxico, com menor emissão de aromáticos, e de boa biodegradabilidade (Liu *et. al*, 2019). E além de substituir os combustíveis fósseis, o uso de biodiesel, ou de qualquer outra fonte de energia verde limita o impacto ambiental e permite a sustentabilidade a longo prazo (Ekas, Deaner e Alper, 2019).

A tecnologia de membrana pode ser utilizada para garantir um caminho mais sustentável para purificar biodiesel feito com metanol. A mistura obtida após a reação de transesterificação pode ser filtrada com uma membrana adequada com o objetivo de evitar o grande gasto de água necessário para a fase de purificação do biodiesel cru. Existem estudos que analisaram o uso de membranas para a purificação de biodiesel. Nestes estudos, o uso de membranas cerâmicas é recorrente tanto para processos de microfiltração quanto de ultrafiltração. O principal motivo para a utilização de membranas para qualquer tipo de processo de separação é a possibilidade de separação seletiva dos componentes da corrente de alimentação com as máximas taxas de fluxo, propiciando um processo de alta eficiência.

O objetivo deste trabalho é estudar a capacidade de um reator auxiliado de uma membrana de Alumina Zircônia ($ZrO_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$) para produzir e fracionar biodiesel de uma mistura reacional, e encontrar as melhores condições operacionais levando em consideração pressão transmembrana, temperatura do sistema e velocidade tangencial por meio de softwares de design experimental.

2 - Material e Métodos

Neste trabalho, foi utilizado um reator de membrana de aspecto tubular, operando em regime transiente, e de forma semicontínua. Para a produção do biodiesel, optamos por realizar uma reação de transesterificação homogênea com o auxílio de NaOH como catalisador. Usamos também uma membrana tubular com diâmetro médio de poros de 0,2 µm, feita de Alumina Zircônia ($ZrO_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$).

Visto que o objetivo geral do trabalho é determinar as condições ótimas da planta piloto, adotou-se uma metodologia de otimização denominada Superfície de Resposta, que foi elaborada com base em um planejamento fatorial 2^3 (3 variáveis e 2 níveis). Com este planejamento, foi possível analisar 3 variáveis baseado na modelagem da superfície de resposta. As três variáveis escolhidas para o planejamento foram: Temperatura do sistema (inclui todo o sistema exceto o vaso de mistura), pressão transmembrana e velocidade tangencial. O valor médio de pressão transmembrana utlizado foi 186,9 kPa e os demais parâmetros, temperatura e velocidade tangencial, terão valores centrais de 32,5 ºC e 0,24 m/s respectivamente. Na Tabela 1 estão apresentados os experimentos e seus respectivos níveis.

Tabela 1. Experimentos e seus respectivos níveis.

Exp.	X_1	X_2	X_3	$T_{Sist.(ºC)}$	$PTM_{(kPa)}$	$v_{tg.(m/s)}$
1	-1	-1	-1	25	98	0,184
2	1	-1	-1	40	98	0,184
3	-1	1	-1	25	275,79	0,184
4	1	1	-1	40	275,79	0,184
5	-1	-1	1	25	98	0,304
6	1	-1	1	40	98	0,304
7	-1	1	1	25	275,79	0,304
8	1	1	1	40	275,79	0,304
9	0	0	0	32,5	186,89	0,244
10	0	0	0	32,5	186,89	0,244
11	0	0	0	32,5	186,89	0,244

A produção na planta piloto se deu de acordo com o fluxograma exibido na Figura 1:

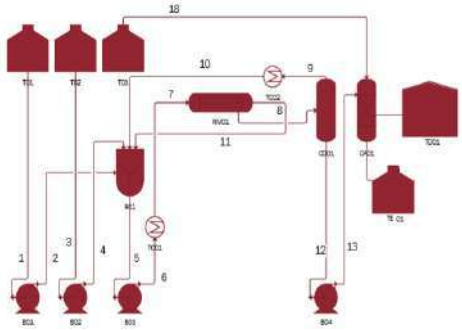


Figura 1. Fluxograma da produção de biodiesel na planta piloto. Onde: T01, T02, T03 = tanques pulmão; B01, B02, B03, B04 = bombas peristálticas; TC01, TC02 = trocadores de calor; R01 = reator de mistura; RM01 = reator de membrana; CD01 = recuperação do metanol; CA01 = etapa de lavagem; TE01 = tanque de efluentes; TD01 = tanque de armazenamento.

Vale ressaltar que após a obtenção de cada amostra de biodiesel, foram obtidos valores médios de fluxo de permeado como resposta do sistema às condições impostas no planejamento experimental.

3 - Resultados e Discussão

Na tabela 2, temos os valores de fluxo permeado (Corrente 8 mostrada na Figura 1) obtido para cada

experimento de transesterificação homogênea em reator de membrana, valendo lembrar que os experimentos 9, 10 e 11 são referentes ao ponto central, configurando a triplicata.

Tabela 2. Experimentos e seus respectivos valores de resposta (fluxo permeado).

Exp.	$T_{Sist.(°C)}$	$PTM_{(kPa)}$	$v_{tg.(m/s)}$	$Ø_{permeado(mL/s)}$
1	25	98	0,184	0,00213
2	40	98	0,184	0,01917
3	25	275,79	0,184	0,09094
4	40	275,79	0,184	0,11325
5	25	98	0,304	0,00419
6	40	98	0,304	0,02632
7	25	275,79	0,304	0,06251
8	40	275,79	0,304	0,07396
9	32,5	186,89	0,244	0,03141
10	32,5	186,89	0,244	0,03125
11	32,5	186,89	0,244	0,03133

Realizando uma análise de fatores a 95% de confiança ($p < 0,05$), é possível observar no gráfico de Pareto (Figura 2), que apenas os termos lineares de interação entre Temperatura e Velocidade Tangencial e de interação entre PTM e temperatura não são siginicativos.

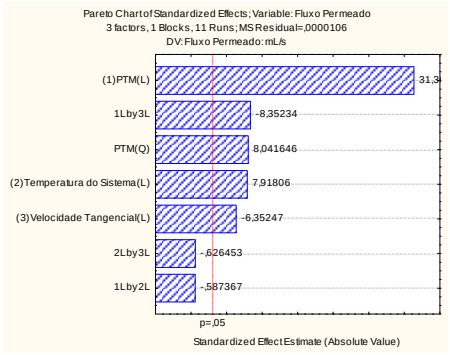


Figura 2. Gráfico de Pareto.

A análise de variância (Tabela 3) foi realizada para verificar a qualidade do modelo desenvolvido. Verificou-se que a regressão foi significativa, o que mostra que os dados experimentais apresentam coerência em sua variação. A falta de ajuste não foi significativa, e obtivemos um valor de R^2=0, 99755. O bom ajuste do modelo fica ainda mais perceptível observando a Figura 3, a qual nos mostra a sintonia entre os valores preditos e observados.

Tabela 3. ANOVA.

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)PTM (L)	0,010429	1	0,010429	1629577	0,000001
PTM (Q)	0,000686	1	0,000686	107151	0,000009
(2)Temperatura do Sistema(L)	0,000665	1	0,000665	103883	0,000010
(3)Velocidade Tangencial(L)	0,000428	1	0,000428	66864	0,000015
1L by 2L	0,000004	1	0,000004	572	0,001745
1L by 3L	0,000740	1	0,000740	115590	0,000009
2L by 3L	0,000004	1	0,000004	650	0,001534
Lack of Fit	0,000032	1	0,000032	4969	0,000201
Pure Error	0,000000	2	0,000000		
Total SS	0,012987	10			

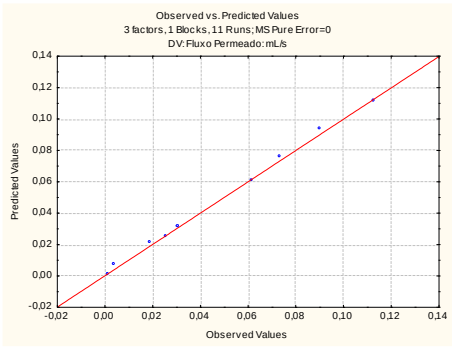


Figura 3. Gráfico: Valores Preditos x Valores Observados.

Como foi obtido um modelo matemático com ajuste muito próximo de 1, é totalmente aceitável apresentar a equação de regressão do modelo:

$$F_p = -0{,}0771 + 0{,}000041.PTM + 0{,}001796.T + 0{,}2673.V_{tg} + 0{,}000002.PTM^2 - 0{,}000001.PTM.T - 0{,}001804.PTM.V_{tg} - 0{,}00160.T.V_{tg}$$

Obtivemos os valores críticos de cada superfície, isto é, o ponto de cada superfície onde o valor de Fluxo de permeado é máximo. Desta forma, conseguimos chegar ao ponto ótimo, conforme é mostrado na Figura 5.

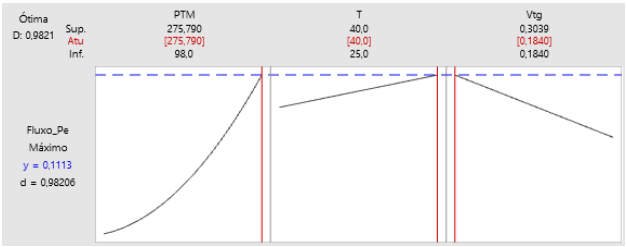


Figura 5. Ponto ótimo de operação (PTM = 275,790 kPa; T = 40ºC; Vtg = 0,1840 m/s).

4 – Conclusões

Mediante a análise realizada da superfície de resposta podemos concluir que a condição ótima de operação do reator de membrana (Quando temos o maior fluxo de permeado) é quando temos uma velocidade tangencial de 0,1840 m/s, temperatura de 40°C e Pressão transmembrana igual a 275,79 kPa.

5 – Agradecimentos

BIOMA, UESC, fapesb e Cnpq.

6 - Bibliografia

Ekas, H., Deaner, M., &Alper, H.S.(2019). Recent advancements in fungal-derived fuel and chemical production and comercialization.CurrentOpinion in Biotechnology, 57, 1-9.

Liu, J.-Z., Cui, Q., Kang, Y.-F., Meng, Y., Gao, M.-Z, Efferth, T., & Fu, Y.-J. (2019).Euonymus maackiiRupr. Seed oil as a new potential non-edible feedstock for biodiesel. Renewable Energy, 133, 261-267.

Multifuncionalidade do estearato de zinco em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação simultâneas

Claudiney Soares Cordeiro (DQ/UFPR, claudiney@quimica.ufpr.br), Alexis Miguel Escorsim (DQ/UFPR, alexis.ame@ufpr.br), Carolina Cassiana Maess (EQ/UFPR, maesscarolina@gmail.com), Fabiane Hamerski (EQ/UFPR, fabianehamerski@gmail.com), Luiz Pereira Ramos (DQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Marcos Lúcio Corazza (EQ/UFPR, corazza@ufpr.br)

Palavras Chave: *biodiesel, catalisador multifuncional, estearato de zinco.*

1 - Introdução

Os óleos vegetais refinados com baixo teor de água e ácidos graxos livres (AGL) são as matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel por transesterificação alcalina homogênea. Essa rota catalítica apresenta vantagens como baixo consumo de energia, baixa pressão e altas taxas de reação. No entanto, a matéria-prima é muito cara e compete direta ou indiretamente com a indústria alimentícia. Uma opção para reduzir os custos de produção de biodiesel é o uso de matérias-primas de baixo custo, como materiais processados, borras ácidas de refino e óleos e gorduras residuais. No entanto, tecnologias alternativas devem ser usadas para superar barreiras que estão geralmente associadas ao seu alto teor de AGL e de água livre. Nesse caso, processos híbridos como a hidroesterificação podem ser usados, realizando a hidrólise em água subcrítica (5 MPa e >250°C) sem adição de catalisador e depois a esterificação em meio ácido com o emprego de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, enzimas ou condições supercríticas sem adição de catalisador (Rocha et al., 2010; Micic et al, 2015).

A hidroesterificação ocorre em duas etapas distintas e, geralmente, catalisadores são empregados somente na segunda etapa de esterificação. Poucos trabalhos relatam o emprego de catalisadores nas duas etapas, com destaque ao uso do óxido de nióbio e enzimas como catalisadores na hidrólise e esterificação (Rocha et al., 2010; Zanevicz et al, 2016). Carboxilatos metálicos também já foram testados como catalisadores para diferentes processos, como esterificação de AGL e transesterificação de TAG ou triacilglicerídeos (Ramos et al, 2015), esterificação e transesterificação simultânea de óleos ácidos (Ramos et al, 2015) e glicerólise de TAG (Maciezanka e Szelang, 2004).

2 - Material e Métodos

Os reagentes usados nos experimentos foram óleo de palma com teor de AGL de 0,3% (Agropalma S.A.), água destilada, metanol (Neon) e estearato de zinco comercial (Sim Estearina). As reações foram realizadas em um reator de Parr de aço inoxidável de 50 mL, modelo 4597. A princípio, 2/3 do volume total do vaso do reator foram alimentados com óleo de palma, água e catalisador. O tempo de aquecimento foi de 15 min e todas as reações foram realizadas a 500 rpm.

Um planejamento experimental 2^3 com projeção estrela foi desenhado para os experimentos de hidrólise do óleo de palma. As variáveis analisadas foram: temperatura (T), razão molar óleo:água (RM) e percentual de catalisador (%CAT) (Tabela 1). O tempo de reação foi fixado em 240 min e o efeito das variáveis foi analisado empregando o software Statistica 7.0.

A esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de palma parcialmente hidrolisado foi então comparada a sua transesterificação direta usando o mesmo ZS como catalisador. As condições empregadas nessa reação foram as propostas por Ramos et al (2015), a saber: 160 °C por 2 h na razão molar hidrolisado de óleo de palma:metanol de 1:10. Reagentes e produtos foram analisados em cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 Plus, de acordo com as condições descritas por Escorsim et al (2019).

O estearato de zinco foi caracterizado antes e após as reações por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transforada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), difração de raios (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e composição química dos ácidos graxos empregando as condições descritas por Escorsim et al. (2019).

3 - Resultados e Discussão

Nos resultados da Tabela 1, os maiores teores de AGL foram observados nos experimentos 6 (45,9%), 10 (47,7%), 12 (59,2%) e 15-17 (47,7%), indicando a ocorrência de hidrólise de TAG. A conversão térmica também foi realizada nas mesmas condições sem a presença do catalisador e o maior teor obtido foi de 2,6% em AGL a 190°C e RM de 1:53. Os ganhos reais em relação à maior conversão térmica foram 43,2%, 45,1%, 56,6% e 45,1% pontos percentuais, respectivamente.

O conteúdo de AGL no ponto central do planejamento experimental apresentou um desvio padrão muito baixo de 1,12% e isso demonstrou a boa repetibilidade dos procedimentos experimentais (Tabela 1).

Os resultados da Tabela 1 foram então ajustados a um modelo quadrático, cuja análise estatística apresentou altas regressões lineares e pequena falta de ajuste em comparação com os valores padrão de Fisher F a um nível de confiança de 95%. As variações máximas explicadas de 91% foram obtidas para a hidrólise do óleo de palma e o conteúdo de AGL. Também foi observado que todas as variáveis do provesso (temperatura, razão molar e percentual de catalisador) influenciaram os rendimentos de hidrolise do óleo de palma refinado.

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental (Tabela 1), experimentos de hidrólise, esterificação e transesterificação simultâneas foram realizados. Inicialmente, a hidrólise do óleo de palma foi realizada nas condições descritas no experimento 12 (Tabela 1). Depois, o meio de reação foi resfriado à temperatura ambiente (em ±15 min), a água foi retirada e então substituída por metanol a uma razão molar de 10:1 em relação à massa de hidrolisado e a reação transcorreu

por mais 120 min a 160°C. A transesterificação direta também foi realizada nestas mesmas condições.

Tabela 1. Condições experimentais e resultados da hidrólise do óleo de palma catalisada por estearato de zinco.

Exp.	Condições			Teor de AGL (%)
	T (°C)	CAT (%)	RM (O:A)	
1	140	2	1:10	8,2
2	190	2	1:10	15,9
3	140	10	1:10	26,9
4	190	10	1:10	19,2
5	140	2	1:53	14,5
6	190	2	1:53	45,9
7	140	10	1:53	35,9
8	190	10	1:53	39,3
9	131,2	6	1:31,5	26,7
10	198,8	6	1:31,5	47,7
11	165	6	1:2,4	36,1
12	165	6	1:60,6	59,2
13	165	0,6	1:31,5	17,8
14	165	11,4	1:31,5	42,1
15	165	6	1:31,5	47,8
16	165	6	1:31,5	48,3
17	165	6	1:31,5	47,1

Os resultados obtidos em monoésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) após hidrólise, esterificação e transesterificação simultâneas foram de 88,9±0,7 %. Os resultados mostraram uma redução de 90,1% dos acilglicerídeos (TAG, DAG e MAG) e de 89,6% dos AGL. Já para a transesterificação direta, os resultados obtidos em FAME foram de 57,1±0,1 %.

O EZ era composto, inicialmente, por 51% de ácido esteárico e 40% de ácido palmítico e, após as reações de hidrólise, esta proporção foi alterada, passando o ácido palmítico a ser o componente principal (aproximadamente 82%). A modificação na composição está associada à reestruturação do catalisador, pois esses materiais fundem a temperaturas próximas de 135 °C, expondo assim o se sítio catalítico, e depois recristalizam durante o resfriamento do meio reacional. Assim, como o ácido palmítico é um componente majoritário do óleo ácido de palma, esse passou a predominar na composição do EZ recristalizado. Essas alterações na composição química também foram observadas por DRX, onde os espaçamentos basais determinados após o uso catalítico foram próximos aos do palmitato de zinco.

Testes de reuso do EZ foram realizados por cinco vezes consecutivas nas condições descritas no experimento 12 (Tabela 1). Os resultados obtidos em AGL foram de 57,7±0,7%, 57,5±0,3%, 56,7±0,3%, 57,2±0,4% e 58,1±0,4% para os 1º, 2º, 3º, 4º e 5º ciclos de reuso, respectivamente. Apesar da alteração na sua composição química, os EZ mantiveram a mesma eficiência catalítica ao longo de cinco ciclos de reação. Além disso, não foi observado por FTIR e MEV a segregação de qualquer impureza cristalina. Em geral, o estearato de zinco apresentou bons resultados de hidrólise do óleo de palma. Além disso, altos índices de FAME foram obtidos por hidrólise seguida por esterificação e transesterificação simultâneas. Estes resultados demonstram o potencial e a flexibilidade dos carboxilatos de zinco para a produção de biodiesel, pois, ao aplicar esse sistema catalítico multifuncional, as três etapas de reação seriam eventualmente viáveis (hidrólise, retirada de água e adição de metanol para a esterificação e transesterificação simultâneas). Além disso, o emprego de estearato de zinco permite o processamento de matérias-primas muito mais complexas, compostas por diferentes níveis de AGLs, MAGs, DAGs, TAGs e H_2O, combinando assim o uso de matérias-primas de baixo custo e um catalisador barato e comercialmente disponível. Além disso, as reações ocorrem à pressão de vapor dos solventes, permitindo o uso de sistemas de reação de hidroesterificação sem nenhuma alteração significativa no projeto do reator.

4 – Conclusões

Foi demonstrado o potencial do estearato de zinco como catalisador na produção de FFA e FAME a partir de óleo de palma. A hidrólise ocorreu sob água subcrítica, curtos tempos de reação e baixas temperaturas. A hidrólise seguida por esterificação e transesterificação simultâneas sem remoção do catalisador proporcionou um aumento de 48% no conteúdo de FAME em comparação com a transesterificação direta usando o mesmo sistema catalítico. Assim, os carboxilatos de zinco apresentaram um desempenho eficaz na hidrólise, bem como na esterificação e transesterificação do óleo de palma. Além das múltiplas aplicações aqui demonstradas, os carboxilatos de zinco são catalisadores sólidos inertes, relativamente baratos, seguros e disponíveis comercialmente.

5 – Agradecimentos

CNPq, FINEP, CAPES, CEPESQ/UFPR e LACTA/UFPR.

6 - Bibliografia

ROCHA, L.L.L.; RAMOS, A.L.D.; ANTONIOSI, N.R.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A.; ARANDA D.A.G. Production of biodiesel by a two-step niobium oxide catalyzed hydrolysis and esterification. *Lett Org Chem* **2010**, 7, 571–578.

MICIC, R.D.; TOMIĆ, M.D.; KISS, F.E.; NIKOLIĆ-DJORIĆ, E.B.; SIMIKIĆ, M.D. Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. *J Supercrit Fluids* **2015,** 103, 90–100.

ZENEVICZ, M.C.P.; JACQUES, A.; FURIGO, A.F.; OLIVEIRA, J.V.; DE OLIVEIRA, D. Enzymatic hydrolysis of soybean and waste cooking oils under ultrasound system. *Ind Crops Prod* **2016**, 80, 235-241.

RAMOS, L.P.; BRUGNAGO, R.J.; DA SILVA, F.R.; CORDEIRO, C.S.; WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. *Quim Nova* **2015,** 38, 46–54.

MACIERZANKA, A.; SZELAG, H. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers. *Ind Eng Chem Res* **2004**, 43, 7744–7753.

ESCORSIM, A.M.; HAMERSKI F.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L.; CORDEIRO, C.S. Multifunctionality of zinc carboxylate to produce acylglycerols, free fatty acids and fatty acids methyl esters. *Fuel* **2019**, 244, 569-579.

Processo híbrido de esterificação e transesterificação etílica de óleos ácidos catalisados por estearato de zinco

Alexis Miguel Escorsim (DQ/UFPR, alexis.ame@ufpr.br), Fabiane Hamerski (EQ/UFPR, fabianehamerski@gmail.com), Marcos Lúcio Corazza (EQ/UFPR, corazza@ufpr.br), Luiz Pereira Ramos (DQ/UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), Claudiney Soares Cordeiro (DQ/UFPR, claudiney@quimica.ufpr.br)

Palavras Chave: *ácidos graxos de palma, ésteres etílicos, estearato de zinco.*

1 - Introdução

A principal rota tecnológica para produção do biodiesel é a metanólise de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo. Esta rota exige o uso de fontes de triacilglicerídeos (TAG) com baixos teores de acidez e umidade (matérias-primas refinadas), o que onera o seu custo de produção (RAMOS et al, 2017). No entanto, esse tipo de matéria-prima pode ser responsável por até 85-90% do valor final do produto (NAYLOR e HIGGINS, 2017). Com a finalidade de reduzir os custos de produção, faz-se necessário o emprego de um método produtivo que adote matérias-primas de baixa qualidade e alta acidez que possuem valor agregado geralmente 40-50% menor do que o de óleos refinados. Óleos ácidos podem se apresentar de várias formas, como gordura animal, óleos vegetais brutos, óleos de fritura, borras ácidas de refino de óleos vegetais, óleos obtidos a partir da biomassa de microalgas, dentre outros (RAMOS et al, 2017).

Vários estudos têm sido centrados no uso de catalisadores não corrosivos que promovam a transesterificação de TAGs e a esterificação de ácidos graxos livres (AGL) em uma única etapa, simultaneamente, empregando matérias-primas não convencionais. Em vista disso, vários catalisadores com sítios ácidos de Lewis têm demostrado grande potencial para a síntese de biodiesel tanto por transesterificação quanto por esterificação. Por exemplo, os carboxilatos metálicos, em especial o estearato de zinco (EZ), foram capazes de catalisar reações simultâneas de transesterificação e esterificação com alta atividade catalítica e seletividade, sob condições moderadas de operação e baixo custo (RAMOS et al., 2015).

Por outro lado, a busca por um combustível de origem 100% renovável torna o uso do etanol mais atraente para a produção do biodiesel, ainda que o metanol também possa ser obtido da a partir da biomassa. O metanol (particularmente o petroquímico) é mais barato que o etanol e a metanólise é frequentemente mais exequível que a etanólise. Porém, os ésteres etílicos apresentam algumas vantagens sobre os ésteres metílicos, como melhores propriedades combustíveis (número de cetano, lubricidade, ponto de névoa e de fluidez), natureza renovável, facilidade no manuseio e a baixa toxidez (RAMOS et al, 2015).

O objetivo desse trabalho foi o de realizar as reações de esterificação e transesterificação simultâneas dos óleos ácidos de palma e da microalga dulcícola *Acutodesmus obliquus*, utilizando o EZ como catalisador.

2 - Material e Métodos

Os materiais usados nos experimentos foram óleo ácido de palma (Agropalma S.A.), biomassa de *A. obliquus* (NPDEAS/UFPR), etanol (Neon) e estearato de zinco comercial (EZ) (Sim Estearina). As reações foram realizadas em um reator de Parr de aço inoxidável de 50 mL, modelo 4597. A princípio, 2/3 do volume total do vaso do reator foram alimentados com óleo ácido de palma e microalga, etanol e catalisador. O tempo de aquecimento foi de 15 min e as reações foram realizadas a 500 rpm.

Os experimentos de esterificação/transesterificação do óleo ácido de palma foram baseados em um planejamento experimental 2^3 com projeção estrela. As variáveis analisadas foram: temperatura (T), razão molar óleo:etanol (RM) e percentual de catalisador (%CAT) (Tabela 1). O tempo de reação foi fixado em 120 min e o efeito das variáveis foi analisado via software Statistica 7.0.

O óleo de microalga *A. obliquus* foi extraído via aparato Soxhlet, de acordo com o descrito por Escorsim et al. (2018). Reagente e produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 Plus, de acordo com as condições descritas por Escorsim et al. (2019).

O EZ foi caracterizado antes e após as reações por difração de raios (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e composição dos ácidos graxos nas condições descritas por Escorsim et al. (2019).

3 - Resultados e Discussão

Inicialmente, o óleo ácido de palma apresentou um teor de AGL de 75,6% e teor de acilglicerídeos (MDT) de 23,9%. Após a reação, os maiores teores de ésteres etílicos foram observados nos experimentos 4 (90,1%) e 8 (90,4%) (Tabela 1), onde nota-se uma redução significativa nos teores de MDT e AGL de 94 e 93% para experimento 4 e de 91 e 95% para experimento 8, respectivamente. A conversão térmica também foi realizada nas mesmas condições sem a presença do catalisador e o maior teor obtido foi de 64,2% em ésteres etílicos a 180°C e RM óleo:etanol de 1:12. Portanto, os ganhos reais em relação à maior conversão térmica foram de aproximadamente 26% pontos percentuais, respectivamente.

O conteúdo de ésteres etílicos (EE) no ponto central do planejamento experimental apresentou um desvio padrão muito baixo de 0,2% e isso demonstrou a boa repetibilidade dos procedimentos experimentais realizados nesse estudo (Tabela 1). Então, o teor de EE obtido foi ajustado a um modelo quadrático, cuja análise estatística mostrou altas regressões lineares e pequena falta de ajuste em comparação com os valores padrão de Fisher F a um nível de confiança de 95%. A variância máxima explicada foi de 6,5% para a conversão do óleo ácido de palma em ésteres etílicos.

As variáveis de maior influência no processo foram: temperatura, como observado nos experimentos 1-2, 3-4, 5-

6 e 7-8, e a concentração de catalisador conforme os resultados dos experimentos 1-5, 2-6, 3-7 e 4-8 (Tabela 1). Nota-se, no entanto, que a razão molar pouco influenciou na obtenção de EE. Posteriormente, a melhor condição obtida para as reações de esterificação/transesterificação do óleo ácido de palma foi então aplicada ao óleo bruto obtido da microalga *A. obliquus*. Assim, as reações foram realizadas a 180°C com razão molar entre o óleo de microalga e o etanol de 1:12 e concentração de catalisador de 10% (Tabela 1, experimento 8).

Tabela 1. Condições experimentais e resultados da (trans)esterificação do óleo ácido de palma catalisado por estearato de zinco.

Exp.	Condições			AGL (%)	MD* (%)	EE (%)
	T (°C)	CAT (%)	RM			
1	140	2	1:6	46,3	7,5	43,7
2	180	2	1:6	8,3	2,1	86,2
3	140	2	1:12	53,9	5,9	37,1
4	180	2	1:12	4,9	1,4	90,1
5	140	10	1:6	26,4	7,7	63,6
6	180	10	1:6	4,9	4,2	87,9
7	140	10	1:12	32,0	7,2	58,1
8	180	10	1:12	3,9	2,2	90,4
9	132,9	6	1:9	42,9	10,9	43,9
10	187,1	6	1:9	1,8	7,2	88,4
11	160	6	1:4,9	7,6	7,2	82,6
12	160	6	1:13,1	10,5	7,1	79,8
13	160	0,6	1:9	25,9	10,4	61,4
14	160	11,4	1:9	2,4	5,8	88,9
15	160	6	1:9	6,5	2,6	87,7
16	160	6	1:9	6,6	2,7	87,3
17	160	6	1:9	6,3	2,8	87,6

*MDT, soma de mono-, di- e triacilglicerideos; EE, ésteres etílicos.

A princípio, o óleo bruto de microalga obtido via extração em Soxhlet apresentou um teor de MDT de 14,4% e teor de AGL de 74,4%, além de aproximadamente 12% de impurezas (proteínas, cinzas, água, entre outros). Após as reações de esterificação/transesterificação, o teor de MDT foi reduzido a 5,6% e o teor de AGL foi reduzido a 4,7%, com a produção concomitante de uma fração contendo aproximadamente 82% de EE.

O EZ era composto, inicialmente, por 51% de ácido esteárico e 40% de ácido palmítico e, após as reações de esterificação e transesterificação simultâneas, esta proporção foi alterada, com o ácido palmítico passando a ser o componente principal (aproximadamente 63%). A modificação na composição está associada à reestruturação do catalisador, pois esses materiais fundem a temperaturas próximas de 135 °C, expondo assim o se sítio catalítico, e depois recristalizam durante o resfriamento do meio reacional. Assim, como o ácido palmítico é o componente majoritário do óleo ácido de palma, este passou a ser o componente majoritário do EZ. Essas alterações na composição química também foram observadas por DRX, onde os espaçamentos basais determinados após o uso catalítico foram mais próximos aos do palmitato de zinco.

Testes de reuso do EZ foram realizados por cinco vezes consecutivas nas condições descritas no experimento 8 (Tabela 1). Os resultados obtidos em EE foram de 90,5±0,2%, 90,1±0,1%, 90,0±0,1%, 90,2±0,1% e 90,6±0,3% para os 1º, 2º, 3º, 4º e 5º ciclos de reuso, respectivamente. Apesar da alteração na sua composição química, os EZ mantiveram a mesma eficiência catalítica ao longo de cinco ciclos de reação. Além disso, não foi observado por FTIR e MEV a segregação de qualquer impureza cristalina.

Em geral, o estearato de zinco apresentou bons rendimentos de EE a partir dos óleos ácidos de palma e da microalga A. obliquus. Esses resultados demonstram o potencial e a flexibilidade dos carboxilatos de zinco para a produção de ésteres, pois, ao aplicar esse sistema catalítico multifuncional, a esterificação e a transesterificação seriam viáveis em uma única etapa de reação sob condições relativamente suaves. Além disso, o emprego de estearato de zinco permite o processamento de matérias-primas muito mais complexas, compostas por diferentes níveis de AGL, acilglicerídeos (mono, di e tri) e H2O, combinando o uso de matérias-primas de baixo valor agregado e um catalisador barato e comercialmente disponível. Além disso, as reações ocorrem à pressão de vapor dos solventes, permitindo o uso de sistemas de reação de transesterificação sem nenhuma alteração significativa no projeto do reator.

4 – Conclusões

O potencial do estearato de zinco como catalisador na produção de éteres etílicos (EE) foi comprovado a partir dos óleos ácidos de palma e da microalga A. obliquus. As reações ocorreram na pressão de vapor do solvente por curtos tempos de reação e baixas pressões e temperaturas. Os processos parcialmente simultâneos de esterificação e transesterificação proporcionaram bons rendimentos em EE independente da complexidade da matéria-prima. Assim, os carboxilatos de zinco tiveram um bom desempenho na esterificação, bem como na transesterificação dos óleos de palma e da microalga. Além dessas aplicações, o estearato de zinco é um sólido inerte, relativamente barato, seguro e disponível comercialmente.

5 – Agradecimentos

CNPq, FINEP, CAPES, CEPESQ/UFPR e LACTA/UFPR.

6 - Bibliografia

RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; CESAR-OLIVEIRA, M.A.F; MUNIZ-WYPYCH, A.S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C.S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustível. *Rev Virt Quimica* **2017**, 9, 317-369.

NAYLOR, R. L.; HIGGINS, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. *Ren Sust Energy Reviews* **2017**, 77, 695-705.

RAMOS, L.P.; BRUGNAGO, R.J.; DA SILVA, F.R.; CORDEIRO, C.S.; WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. *Quim Nova* **2015,** 38, 46–54.

ESCORSIM, A.M.; ROCHA, G.; VARGAS, J.V.C.; MARIANO, A.B.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L.; CORDEIRO, C.S. Extraction of *Acuotesmus obliquus* lipids using a mixture of ethanol and hexane as solvent. *Biomass and Bioenergy* **2018**, 108, 470-478.

ESCORSIM, A.M.; HAMERSKI F.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L.; CORDEIRO, C.S. Multifunctionality of zinc carboxylate to produce acylglycerols, free fatty acids and fatty acids methyl esters. *Fuel* **2019**, 244, 569-579.

Preparação de sólidos catalíticos baseados em tungstênio para reações de esterificação por processos heterogêneos

Tailor Machado Peruzzolo (UFPR, peruzzolo86@gmail.com), Shirley Nakagaki (UFPR, shirleyn@ufpr.com), Luiz Pereira Ramos (UFPR, luiz.ramos@ufpr.br), João Felipe Stival (UFPR, lipe_stival@hotmail.com)

Palavras Chave: *Catalise heterogênea, esterificação, tungstênio/sílica*

1 - Introdução

Investimentos na diversificação da matriz energética abrangem globalmente a busca por fontes preferencialmente renováveis e mais baratas, devido a aspectos econômicos e ambientais. Neste contexto, o biodiesel sendo um combustível alternativo e renovável, surge como alternativa viável para contribuir e atender a demanda da energia mundial (Ramos et al., 2011). Para tal, reações químicas catalíticas vêm sendo estudadas em distintas rotas de síntese, como forma de obtenção de bicombustíveis com altas taxas de conversão e minimização de custos (dos Santos et al., 2015).

Nesta área, os catalisadores de fase heterogênea além de possibilitarem a obtenção de produtos com maior grau de pureza, facilidade de regeneração e reutilização, oferecem a uma maior versatilidade para adaptações em diferentes equipamentos ou sistemas reativos e assim contribuindo ainda mais na otimização dos processos e consequentemente deixando-os mais eficientes (Jain; Sharma, 2011).

Este estudo apresenta a síntese e a investigação do composto inorgânico baseado em esferas de sílica mesoporosa comercial ativadas com compostos de tungstênio como uma possibilidade de catalisador de fase heterogênea para reações de esterificação. Este sólido além de não possuir solubilidade em álcoois e ácidos graxos, apresenta características de acidez (devido as espécies de tungstênio) que podem ser exploradas na catálise para levar a obtenção de ésteres de elevado grau de pureza em altas conversões. No entanto, o uso de sílica mesoporosa comercial e de formato esférico pode possibilitar sua total separação do meio de reação, permitindo o estudo e o desenvolvimento de processos mais enxutos, dispensando etapas adicionais como filtração e centrifugação e assim possibilitando uma real economia do processo pela possibilidade de múltiplos reusos (dos Santos et al., 2015).

O objetivo desse trabalho é utilizar compostos de tungstênio, preferencialmente de menor custo, para a preparação de catalisadores para processos catalíticos de fase heterogênea. Portanto, neste trabalho, utilizou-se como precursor de tungstênio o sólido de trióxido de tungstênio mono e di-hidratado para a obtenção de catalisadores de WO_x/SiO_2 para reações de esterificação. Além disso, visou-se também comparar o ganho catalítico do sólido preparado utilizando esse composto frente a reação de esterificação e outros sólidos preparados com outros precursores de tungstênio, tal como o paratungstato de amônio, um reagente de alto custo, mas amplamente utilizado pela comunidade científica quando se deseja preparar catalisadores baseados em tungstênio (Jeon et al., 2012; Kanan; Tripp, 2007; dos Santos et al., 2015).

2 - Material e Métodos

Compostos de tungstênio foram impregnados em suportes de sílica mesoporosa comercial (Cariact Q15, nesse trabalho denominada de Q15). Foi utilizado como precursor de tungstênio o para-tunsgstato de amônio di-hidratado (APT) por meio da impregnação aquosa. O material obtido foi calcinado a 600 °C por 8 h (sólido denominado Q15W-180). Na expectativa de se obter um sólido catalítico utilizando um precursor de tungstênio mais barato, fez-se a síntese dos ácidos tunguísticos mono e di-hidratado ($WO_3 \bullet nH_2O$, onde n=2 e 3 respectivamente) e com estes precursores de tungstênio, foram preparados os sólidos denominados Q15W-183 e Q15W-245. Estes sólidos foram caracterizados por meio das técnicas de TEM, MEV, DRX, ICP-OES e BET.

As reações utilizando estes sólidos como catalisadores em fase heterogênea foram realizadas em reator autoclave (Parr®) de 50 mL, utilizando como reagentes o ácido palmítico e o metanol (RM 01:12), 10% de catalisador em reação a massa de ácido graxo, 120 °C por 6 horas com agitação mecânica constante.

O grau de conversão do ácido palmítico no respectivo éster foi avaliado pelo método Ca-5a-40 AOCS (1997) para o índice de acidez e também por cromatografia em fase gasosa por meio da padronização interna.

3 - Resultados e Discussão

As reações utilizando o sólido Q15W-180 mostraram resultados de conversão do ácido ao respectivo éster de aproximadamente 82%. Os sólidos Q15W-183 e Q15W-245 apresentaram resultados catalíticos promissores na reação de esterificação investigada (em média 81% de conversão) e, principalmente grande estabilidade, possibilitando estudos de recuperação e reuso. Nesses estudos observou-se reprodutibilidade razoável dos resultados de conversão até pelo menos no quarto ciclo de uso, após a ativação do sólido catalítico via calcinação a 600 °C por 1 h. As reações controle, ou seja, contendo somente a sílica esférica Q15 pura, não apresentaram ganho catalítico, sendo o resultado de 38% correspondente a conversão térmica, ou seja, da reação na ausência de catalisador. Esses resultados abriram a possibilidade de idealização de um sistema catalítico em fluxo (Figura 1).

Os valores obtidos tanto pela técnica da titulação quanto pela cromatografia apresentaram-se muito próximos. Foi ainda realizado um estudo cinético utilizando o catalisador Q15W-245 o qual apresentou uma excelente atividade catalítica tanto no primeiro uso quanto nos diversos reusos sequenciais e também por proceder da síntese utilizando um precursor de tungstênio mais barato (Figura 2). No gráfico é possível perceber que mesmo após 12 h de reação utilizando como catalisador somente a esfera

de sílica pura Q15 (reação controle) o resultado de conversão não atingiu o valor obtido em apenas 2 h de ração utilizando o catalisador Q15W-245.

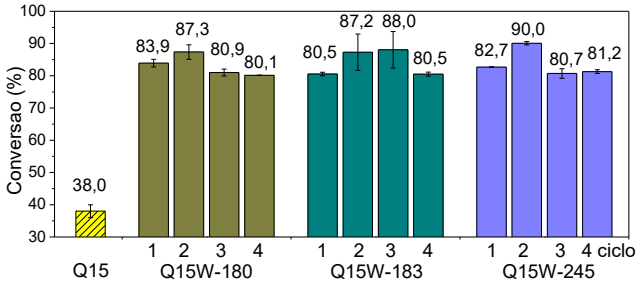


Figura 1. Resultado catalíticos de reuso dos sólidos Q15W-180, Q15W-183 e Q15W- 245. Condições de reação: Reator autoclave (Parr®) 50 mL a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação sob agitação mecânica vigorosa.

Tabela 1. Valores de conversão das reações de esterificação (%) pelas técnicas de titulação ácido base e por cromatografia em fase gasosa.

Catalisador	Conversão (%)	
	Titulação	Cromatografia
Sem catalisador	37,75 ± 0,35	36,32 ±2,11
Q15W-183	80,55 ± 0,55	- -
Q15W-180	83,90 ± 1,18	86,70 ± 1,50
Q15W-245	82,71 ± 5,56	79,60 ± 0,27

(-) = amostra não analisada

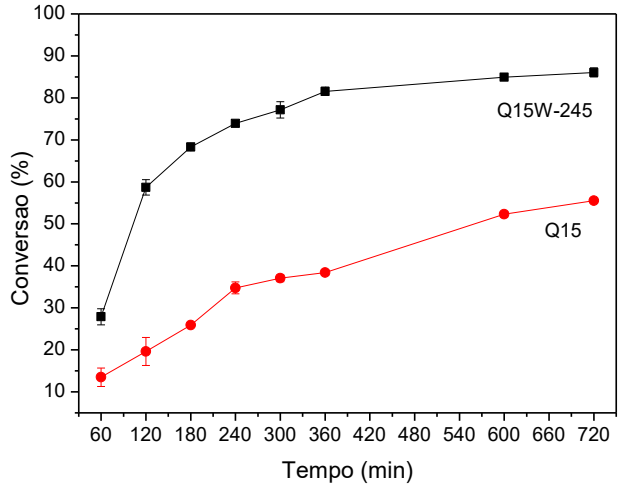


Figura 2. Resultados da cinética de reação de esterificação do ácido palmítico utilizando como catalisador o sólido Q15W-245. Condições de reação: razão molar metanol/ácido palmítico 12:01, 10% de catalisador em relação a massa do ácido, 120 °C em reator autoclave (Parr®). A linha e os pontos em preto representam os resultados de conversão do ácido palmítico em ésteres nas reações contendo o catalisador Q15W-245 e a linha e os pontos em vermelho são correspondentes aos resultados de conversão do ácido palmítico em ésteres nas reações tendo como catalisador somente a sílica mesoporosa Q15 pura (reação controle).

Esses resultados indicam que as espécies de tungstênio no sólido de sílica esférica mesoporosa estão atuando como catalisadores para as reações de esterificação do ácido palmítico nas condições investigadas,

4 – Conclusões

Os excelentes resultados de conversão do ácido palmítico em ésteres metílicos utilizando os catalisadores de sílica mesoporosa comercial de formato esférico impregnada com espécies tungstênio evidencia a capacidade catalítica destes sólidos e os tornam muito promissores ao processo de produção de biodiesel compatíveis a processos que utilizam equipamentos de fluxo contínuo como por exemplo em colunas de destilação reativa, possibilitando assim utilização de sistemas que dispensam processos de separação como de filtragem e centrifugação, ou seja, possibilitam a produção de biodiesel via processos mais enxutos e econômicos.

5 – Agradecimentos

UFPR, CNPQ, FINEP, CAPES.

6 - Bibliografia

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2011**, 15, 438-448.

JEON, K.-M.; YOUN, H.-S.; KIM, S.-B.; SHIN, S.-B.; YANG, M.-Y. Fabrication and characterization of WO3/Ag/WO3 multilayer transparent anode with solution-processed WO3 for polymer light-emitting diodes. *Nanoscale Research Letters*, **2012**, 7, 253.

KANAN, S. M.; TRIPP, C. P. Synthesis, FTIR studies and sensor properties of WO_3 powders. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2007**, 11, 19-27.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel Production Technologies. *Revista Virtual de Quimica*, **2011,** 3, 385-405.

DOS SANTOS, V. C.; WILSON, K.; LEE, A. F.; NAKAGAKI, S. Physicochemical properties of WOx/ZrO2 catalysts for palmitic acid esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015,** 162, 75-84.

SOCIETY, A. O. C. *Official Methods and Recommended of the American Oil Chemistry Society*. 1997.

Estudo de processos conjugados para produção de Biodiesel a partir do Óleo da Amêndoa do Tucumã

Marcelo Henrique Albuquerque Portela (IFAM - CMC, marcelo02.henrique1998@gmail.com), Helvia Nancy Fuzer Lira (IFAM - CMC, helvianancy@gmail.com), Sérgio Duvoisin Junior (UEA – EST, duvoisin66@hotmail.com) Rafael Lopes e Oliveira (UEA – EST loprafa@gmail.com)

Palavras Chave: *Amêndoa do Tucumã, Biodiesel, Transesterificação, Esterificação, Craqueamento térmico.*

1 - Introdução

O tucumã (*Astrocaryumaculeatum*) é uma palmeira de crescimento agressivo, possui um caroço lenhoso de cor quase preta, que é recoberto, de maneira externa, pela polpa amarelo-alaranjada de pouca consistência e oleaginosa, que é protegida por uma casca áspera. Esta parte da polpa é muito apreciada na região Norte e na cidade de Manaus, sendo consumida como alimento rico em "gordura boa" e fibras. Este caroço rígido, após a retirada da polpa é descartado, o que gera um volume considerável de resíduo, normalmente encontrado em feiras, esquinas movimentadas e pontos de alimentação da cidade de Manaus e dentro deste caroço rígido encontra – se uma amêndoa com alto teor de triacilglicerídeos, e é esta amêndoa a matéria prima deste estudo.

A viabilidade do biodiesel como fonte alternativa de energia depende de vários fatores, dentre eles a composição da matéria prima de origem, pois a partir dela é que serão definidos os processos de obtenção do produto. Além disto, é importante analisar a cadeia produtiva de forma que, a produção do combustível não interfira em outros ramos de desenvolvimento de produtos que utilizem o mesmo precursor.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é aproveitar o resíduo do tucumã, no caso, a amêndoa do caroço para a obtenção de biodiesel, neste trabalho estudou - se a viabilidade de processos conjugados, como a reação de craqueamento térmico seguida da reação de esterificação por catálise heterogênea, com o intuito de produzir dados para a produção de biodiesel no Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM) em parceria com Universidade Estadual do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia (EST –UEA).

2 - Material e Métodos

Para obter o óleo da amêndoa do tucumã, triturou – se as amêndoas e a extração do óleo deu – se por decocção, por 1 h, o óleo foi rotaevaporado. Para analisar o óleo fez – se a reação de transesterificação em temperatura ambiente com um tempo de 2 horas, foram reagidos 150 g da amostra do óleo bruto, 600 g de metanol e 15 g da KOH. Para a reação de craqueamento térmico pesou – se 250 g de óleo da amêndoa do tucumã em um balão de três bocas acoplado a um condensador e a um frasco coletor, aqueceu – se em até a temperatura de 380 ºC, e a reação durou 1 h. Para a reação de esterificação pesou – se 100 g do produto da reação de craqueamento, adiciou – se 85 g de metanol PA e 0,3 g de óxido de alumínio como catalisador, tudo foi misturado em um balão de uma boca acoplado a um condensador sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética. Os resultados foram analisados por técnicas como cromatografia gasosa (CG-MS) realizada no equipamento Agilent Technologies – Modelo CG-7890B acoplado a Espectrômetro de Massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5ms (30m x 0,25mm x 0,25um). O tratamento dos dados foi realizado no software Data Analysis e a partir da interpretação dos cromatogramas e a identificação do composto de acordo com a biblioteca de espectros de massas da National Institute of Standards and Technology (NIST). E a espectroscopia em Infravermelho (IV) em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo IRAffinity-1S com acessório ATR8000 acoplado com faixa de varredura foi de 400 a 4500 cm^{-1}. E para um estudo do rendimento das reações fez – se a análise do índice de acidez pelo método AOCS 3d-63.

3 - Resultados e Discussão

Inicialmente fez – se a caracterização do óleo base, por CG-MS e FTIR e analisada a Acidez que apresentou um valor de 23,83 mgKOH/g amostra, após a realização da reação de transesterificação, o óleo apresentou – se em uma consistência pastosa. A Figura 1 apresenta o cromatograma do óleo da Amêndoa do tucumã transesterificado, onde sugere – se que sua composição seja, segundo compatibilidade de análise (NIST), as descritas nos picos 1 – $C_9H_{18}O_2$ Metil éster de ácido octanóico; 2 - $C_{11}H_{22}O_2$ Metil éster de ácido decanóico; 3 - $C_{13}H_{26}O_2$ Metil éster de ácido dodecanóico; 4 - $C_{15}H_{30}O_2$ Metil tetradecanoato. Nota – se que o óleo é composto mais por carbonos de cadeia saturada variando entre C13 a C15 (compostos com picos mais intensos) o que justifica a consistência pastosa citada no início. Realizado também a Análise de FTIR do óleo da amêndoa do tucumã, onde identificou – se a composição da banda referente a ligação da carbonila (C=O) presente em ésteres identificada em 1740 cm^{-1} e identificada no espectro da Figura 2.

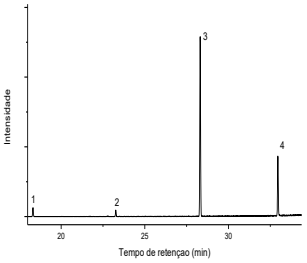


Figura 1 Cromatograma do óleo da amêndoa do tucumã.

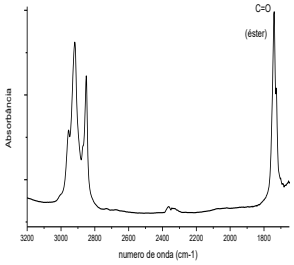


Figura 2 Espectro de FTIR óleo da amêndoa do tucumã.

Por apresentar certo grau de acidez e compostos de cadeia saturada, desenvolveu – se o estudo da aplicação de processos conjugados, iniciando pela reação de craqueamento térmico. O produto da reação apresentou uma acidez de 166 mgKOH/g amostra, que pela análise de identificação dos compostos por CGMS sugere – se que seja em virtude da presença do ácido dodecanóico, identificado no pico 4 do cromatograma da Figura 3.

Os picos estão identificados de 1 a 9 com cadeias formadas de C9 a C19. O pico 1 – $C_9H_{18}O_2$ Metil éster de ácido octanóico; 2 - $C_{11}H_{22}O_2$ Metil éster de ácido decanóico; 3 - $C_{13}H_{26}O_2$ Metil éster de ácido dodecanóico; 4 - $C_{12}H_{24}O_2$ ácido dodecanóico; 5 - $C_{15}H_{30}O_2$ Metil tetradecanoato 6 – $C_{17}H_{34}O_2$ metil éster de ácido hexadecanoico 7 - $C_{19}H_{34}O_2$metil éster de ácido 9,12- octadienoico 8 -$C_{19}H_{36}O_2$metil éster de ácido 9 - octadienoico e 9 - $C_{19}H_{38}O_2$ metil estearato. Além disto fez- se a análise de FTIR bem como no índice de acidez, nota – se que surge uma banda intensa referente a ligação C=O presente nos ácidos graxos em 1710 cm^{-1} conforme espectro apresentado na Figura 4. O produto desta reação já não apresenta mais aspecto viscoso em temperatura ambiente, assemelhando - se mais as características do biodiesel.

Com o objetivo de reduzir o teor de acidez do material e viabilizar a proposta de sua aplicação como biocombustível, foi realizada a reação de esterificação que apresentou um valor de acidez de 13,85 mgKOH/g amostra, gerando um rendimento de 91,66 % na conversão da acidez a ésteres.

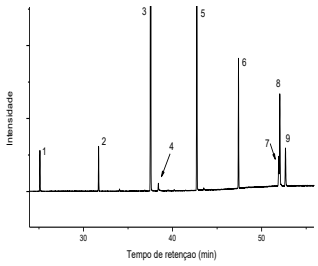


Figura 3 Cromatograma da reação de craqueamento

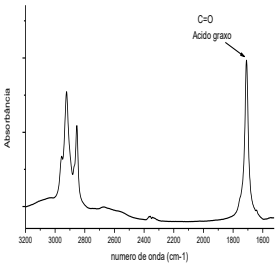


Figura 4 Espectro de FTIR da da reação de craqueamento

A Figura 5 apresenta o cromatograma do produto da reação de esterificação, a composição sugerida, segue o padrão da reação de esterificação com metanol, metil ésteres que variam de C11 a C19 porém sem a presença de picos de ácidos graxos. 1 - $C_{11}H_{22}O_2$ Metil éster de ácido decanóico; 2- $C_{13}H_{26}O_2$ Metil éster de ácido dodecanóico; 3 - $C_{15}H_{30}O_2$ Metil tetradecanoato 4– $C_{17}H_{34}O_2$ metil éster de ácido hexadecanoico 5 - $C_{19}H_{34}O_2$metil éster de ácido 9,12- octadienoico 6 - $C_{19}H_{36}O_2$ metil éster de ácido 9 - octadienoico e 7- $C_{19}H_{38}O_2$ metil estearato. E por fim para ratificar que houve remoção ou a redução significativa de compostos ácidos para obtenção do biodiesel do óleo de tucumã, fez – se a análise por FTIR em que apresenta – se o espectro referente ao produto da reação de esterificação. Na Figura 6, nota – se que surge a presença da banda presente em 1740 cm^{-1}, e a saída da banda referente a presença de ácidos graxos em 1710 cm^{-1}.

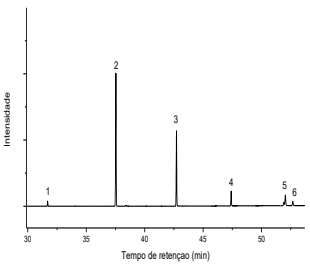


Figura 5 Cromatograma da reação de esterificação.

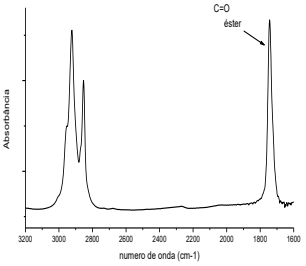


Figura 6 Espectro de FTIR da reação de esterificação.

4 –Conclusões

O estudo da reação de processos conjugados para a produção do biodiesel da amêndoa do tucumã mostrou – se promissor por apresentar um rendimento de 91,6 % e por apresentar composição de metil ésteres de ácidos graxos. Além disto, a proposta de aproveitamento do resíduo do tucumã, fruto consumido em larga escala na região norte, se mostrou eficaz e neste trabalho disponibilizamos uma destinação de aproveitamento ao invés do descarte. Como perspectiva de continuidade pretende – se realizar os estudos dos parâmetros físico químicos e a aplicação deste biocombustível em blendas para testes em viaturas do IFAM que utilizem o óleo diesel como combustível.

5 – Agradecimentos

IFAM (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas, UEA (Universidade Estadual do Amazonas) e ETERNAL S.A.

6 - Bibliografia

LIRA, H. N. F.; RANGEL, E. T.; SUAREZ, P. A. Z. . **Diesel-Like Fuels and Lubricating Grease Preparation from an Industrial Oily Waste**. Waste and Biomass Valorization, v. online, p. 1-12, 2018.

MARTINS, G.B., Mello, V.M., Suarez, P.A.Z.: **Processos térmicos em óleos e gorduras**. Revista Virtual de Química. 5, p.16 – 25. 2013.

MYLLER, S.C; et al.**Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC and gas chromatography.**J. Braz. Crem. Soc., Vol. 23, No. 4, 763-769, 2012.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia**. Revista Oleaginosas da Amazônia, 2º ed. Belém: PA, 2009.

STACHIW, R. et al. **Potencial de Produção de biodiesel com espécies oleaginosas nativas de Rondônia, Brasil.** Revista Acta Amazônica. Vol. 46, Manaus: AM, 2016.

POUSA, G.A., MELLO,V.M., PEREIRA. M. S.C., DIAS, I.M., SUAREZ, P.A.Z.; **Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil**. Fuel Processing Technology, vol.92 p. 56-57, 2011.

LIRA, H.N.F., SUAREZ, P.A.Z., RODRIGUES,.C.G.V., OLIVEIRA,R.S., **Parâmetros Físico Químicos para os processos de produção do Biodiesel.** Brasília, p.31-48 (2015). CNPq.

Avaliação química de duas espécies de microalgas para produção de biocombustíveis

Luiza Paula da C. Lopes (ISI Biomassa, llopes@ms.senai.br), Edna Misae Mase (ISI Biomassa, emase@ms.senai.br), Beatriz Kraiesk Gomes (*estagioisi2@ms.senai.br*); Gisele Marta Martins (ISI Biomassa, gisele.martins@ms.senai.br), Helio Merá de Assis (ISI Biomassa, hassis@ms.senai.br), Carolina Andrade (ISI Biomassa, candrade@ms.senai.br)

Palavras Chave: *Biocombustível de terceira geração, bioeconomia, Microalgas.*

1 - Introdução

O termo alga foi proposto por Lineau em 1763 e, desde então vem sendo aplicado a uma grande diversidade de organismos sem qualquer prioridade taxonômica. Este grupo é constituído por organismos aquáticos fotossintetizantes com função ecológica muito semelhante à das plantas. São dotadas de pigmentos, responsáveis por coloração variada, são produtores primários que utilizam energia luminosa para produzir seu próprio alimento. A maioria são unicelulares não existindo tecidos diferenciados, logo, não possuem raízes caules ou folhas verdadeiras. Habitam diversos tipos de ambiente como rios, mares e ambientes salobros além de, suportarem uma ampla faixa de temperatura e Ph (Raven, 1997)

A composição química de cada espécie varia dependendo do ambiente em que ela se encontra. Se for um ambiente com elevado grau de estresse (alteração de temperatura, Ph ou nutrientes) algumas espécies podem alterar a síntese de algum químico específico. De uma forma geral, as espécies possuem como principais componentes químicos: carboidratos, proteínas e lipídeos. A maior concentração de um ou outro componente também pode variar entre as espécies.

Nos últimos anos as microalgas vêm sendo apontada como uma alternativa para a geração de biocombustíveis incluindo metano, biodiesel, bio-hidrogênio, bio-óleo e o bioetanol, por meio de diversos processos (Franco et al., 2013). Embora ainda seja um processo caro e pouco competitivo, as microalgas possuem a vantagem de não concorrer com a cultura de alimentos, visto que as mesmas podem ser cultivadas em ambientes fechados, com iluminação artificial. Este trabalho teve por objetivo verificar se duas espécies de microalgas *Dunaliella salina e Haematococcus pluvialis* comumente utilizadas para produção de antioxidante podem ser utilizadas para a produção de biocombustível, baseada na produção de lipídeos.

2 - Material e Métodos

Para a determinação do conteúdo total de lipídeos as duas espécies de algas foram centrifugadas retirado o sobrenadante, e as células que restaram foram liofilizadas. Os lipídeos foram extraídos física e quimicamente, conforme descrito por Folch *et. al*, (1957) com adaptações para extração física em homogeneizador de amostras.

3 - Resultados e Discussão

A quantidade total de lipídeos para *Haematococcus pluvialis* e *Dunaliella* salina estão descritos na tabela 01.

Tabela 01- Quantidade de lipídeos totais encontrado em amostras de *Haematococcus pluvialis* e *Dunaliella salina*

H pluvialis		*D salina*	
Replicata	Lipídeos Totais (base seca), %	Replicata	Lipídeos Totais (base seca), %
1	18,96	1	19,23
2	19,32	2	23,51
3	20,03	3	22,70
Média	19,77	Média	21,81

Comumente estas duas espécies de microalgas são utilizadas para produção de terpenóides. Porém neste trabalho objetivou-se verificar se estas duas espécies também poderiam ser usadas para a produção de biocombustíveis baseada na sua produção de lipídeos. A realização de análises químicas com a biomassa algácea cultivada é cada vez mais frequente, pois informações sobre a composição química podem fornecer elementos importantes para a avaliação das caracteristicas das espécies produzidas e suas respostas a condições de cultivo empregadas.

Segundo Shah *et. al* (2016), devido ao ciclo de vida singular de *H. pluvialis*, a composição celular desta microalga varia enormemente entre os estágios "verde" e "vermelho", ou seja em ambiente com condições ideais e em ambientes com situações de estresse. Segundo este mesmo autor, a composição de lipídeos no estágio verde varia de 20 a 25% e no estágio vermelho varia de 32 a 37%. A quantificação do lipídeo neste trabalho ocorreu no seu período verde, ou seja, este valor pode vir a aumentar caso a célula seja submetida a condições de estresse. Para a outra espécie estudada *Dunaliella salina*, Shenbaga *et. al* (2012), encontrou valores em torno de 21,2%, sendo este valor muito semelhante ao encontrado neste estudo (19,77).

Embora as duas espécies estudadas apresentem valores considerados de lipídeos para a produção de biocombustíveis, é preciso investir no barateamento das tecnologias para que esta realidade se torne viável ao longo dos anos.

4 - Bibliografia

FRANCO, A. L. C.; LÔBO, I. P.; CRUZ, R. S. *Biodiesel de microalgas: avanços e desafios*. Química Nova, 2013. v. 36, n. 3, p. 437-448; 2013.

FOLCH, J., LEES, M. & SLOANNE-STANLEY, G.H. A simple method for the isolation and purification od total lipid from animal tissue. *Journal Biological Chemistry*.1957. 226: 497-509.

RAVEN, P.H. EVERT, R.F., EICHHORN, S.E. *Biologia vegetal*.1997. 7 ed. Rio de Janeiro: Guanabara.

SHAH, MD. M. R.; LIANG, Y.; DAROCH, M.; Astaxanthin-Producing Green microalga *Haematococcus pluvialis*: From Single Cell to High Value Commercial Products. *Frontiers in Plant Science*. 2016. 7 -531.

SHENBAGA, D. A.; SANTHANAM, P.; REKHA, V.; ANANTH, S.; BALAJI PRASATH, B.; NANDAKUMAR, R.; JEYANTHI, S.; S. DINESH KUMAR, S.; Culture and biofuel producing efficacy of marine microalgae Dunaliella salina and Nannochloropsis sp. Journal Algal Biomass Utln. 2012, 3 (4): 38–4.

Produção de biodiesel a partir de óleos residuais por esterificação e transesterificação em uma única coluna de destilação reativa

Lisa Oki Expósito[a*], Matheus Rossetto Januzzi[a], Fábio Eiji Nishiyama[a], Vanessa Cabral Resende Neiva[a], Donato Alexandre Gomes Aranda[b], Patricia Hissae Yassue Cordeiro[a], Guilherme Duenhas Machado[a].

[a]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [b]Universidade Federal do Rio de Janeiro, [*] *lisaexposito@hotmail.com*

Palavras Chave: *Biodiesel, Coluna de Destilação Reativa, Simulação Computacional, Aspen Plus.*

1 - Introdução

Biodiesel é um combustível renovável e não toxico de origem biológica (óleos vegetais ou gorduras) que serve de alternativa ao diesel de origem fóssil. (MACEIRAS et al., 2011). Usualmente, a transesterificação de óleos vegetais é a rota mais simples para a produção desse biocombustível, todavia alguns fatores são limitantes como o alto custo da matéria prima (KNOTHE; RAZON, 2017; YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011). Por conseguinte, o uso de óleos de origem não alimentícia e óleos residuais, como o proveniente da cadeia de produção do etanol de milho, são matérias primas de interesse, pois podem reduzir os custos da produção de biodiesel em 60-90% (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2008; NURFITRI et al., 2013).

Contudo, o conteúdo de água e ácidos graxos livres (FFA) nesse tipo de mateira prima, influenciam negativamente as taxas de reação. Como alternativa, é necessário eliminar ou reduzir as quantidades de FFA antes da transesterificação (DEMIRBAS, 2009), que pode ser realizada por destilação reativa.

A destilação reativa (RD) é um processo que envolve uma reação química seguida de destilação, ocorrendo simultaneamente em um único equipamento. Uma gama de reações incluindo catalisadores heterogêneos podem ser realizadas por RD, com os benefícios da redução dos custos do processo devido a utilização de uma única unidade de reação/separação, e a possibilidade de integração energética e utilização adequada das utilidades (PETCHSOONGSAKUL et al., 2017). Recentemente, Petchsoongsakul et al. (2017) propuseram uma hibridização dos processos de esterificação e transesterificação em uma coluna de RD, consistindo de uma seção superior para eliminação de FFA's e uma seção inferior para a conversão de triacilglicerideos em biodiesel, resultando em uma melhoria no rendimento do processo e redução da quantidade de metanol requerida.

O objetivo desse trabalho é propor um processo hibrido de esterificação/transesterificação em uma única coluna de RD, utilizando dois catalisadores heterogêneos e etanol para a produção de ésteres de biodiesel, a partir de matéria prima com altos conteúdos de FFA's.

2 - Material e Métodos

Para este trabalho, foi utilizado o modelo UNIFAC modificado por Dortmund para predizer o equilíbrio liquido-líquido (LLE) e o equilíbrio liquido-vapor (VLE). As simulações foram realizadas em Aspen Plus® versão 9, utilizando o modelo RADFRAC.

O modelo de cinética heterogênea empregado para a reação de esterificação de FFA usando zeólitas foi descrito por Alismaeel et al. (2018). O catalisador CaO/Al_2O_3 foi o escolhido para a transesterificação de trioleínas, e os modelos de cinética para essa reação foram reportados por Pasupulety et al. (2013).

3 - Resultados e Discussão

O sistema considerado neste estudo, contando com a coluna de destilação reativa (RADFRAC) e os processos de separação são mostrados na Figura 1.

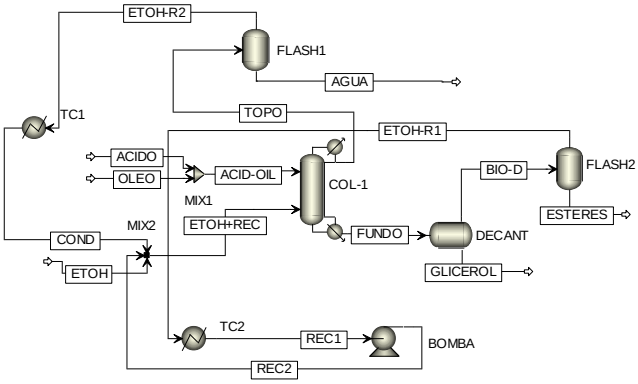


Figura 1 – Fluxograma do processo global de produção de biodiesel aplicado neste estudo (Aspen Plus).

As reações de esterificação e transesterificação ocorrem no interior de uma coluna de destilação reativa (RADFRAC) de 13 estágios, estando os estágios 2-5 comprometidos com a reação de esterificação e os estágios 6-10 dedicados para a reação de transesterificação. Neste equipamento, define-se o condensador como o primeiro estágio e o refervedor o último estágio, 13.

Nota-se que etapas posteriores às reações químicas são consideradas. No topo da coluna RADFRAC há corrente com etanol e água. Um tanque de destilação do tipo Flash (FLASH) é empregado para este caso. Na corrente de fundo da coluna (FUNDO) um decantador (DECANT) é utilizado para separar o glicerol do éster formado. Posteriormente, a corrente de éster é separada do etanol remanescente via destilação flash (FLASH2). As duas correntes de etanol são reaproveitadas na alimentação de etanol na coluna RADFRAC.

A Tabela 1 apresenta as especificações do processo após análise de sensibilidade, visando obter uma coluna com condições ótimas de operação, a Tabela 2 apresenta a composição das correntes do processo. A Figura 2 exibe o perfil de composição na fase líquida função do número do estágio na coluna e a Figura 3 apresenta o perfil de temperatura na coluna RADFRAC.

Quanto às reações químicas que ocorrem no interior da coluna de destilação reativa, a reação de transesterificação obteve conversão de 99,96% em trioleína. Para a reação de esterificação a conversão em ácido oléico foi de 99,32%.

Tabela 1- Especificações da coluna RADFRAC otimizada.

Número de estagios	13
Condensador	Total
Refervedor	Tipo Kettle
Razão de refluxo molar	9
Calor do refervedor	80000 cal/seg
Pressão	1 bar
Alimentação de óleo ácido	2
Alimentação de etanol	5
Condições de alimentação	25 °C e 1 bar
Estágios de esterifiacção	3 a 6
Estágios de transesterificação	7 a 11
Tempo de residencia	40 min. para os estágios 3-11
Calor do condensador	-54019,7 cal/seg

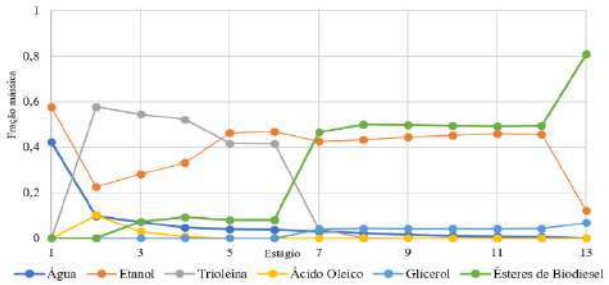


Figura 2 – Composição da fase líquida ao longo da coluna.

Tabela 2 – Composição das correntes do processo.

Compone-nte	Composição das correntes kg/hr				
	ACID-OIL	ETOH-F	BIODIESE	GLYCEROL	WATER
Água	0,00	1,83	0,02	0,88	15,68
Etanol	0,00	363,88	16,64	92,76	9,43
Trioleína	1328,17	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido Oleico	231,83	0,00	0,47	0,00	0,00
Ésteres de Biodiesel	0,00	0,00	1651,20	0,49	0,00
Glicerol	0,00	0,00	1,54	136,60	0,00
Total (kg/hr)	1560,01	365,70	1669,87	230,73	25,11

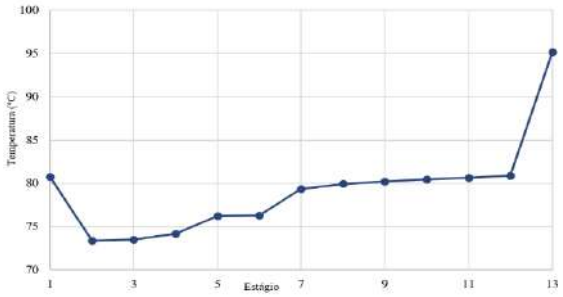


Figura 3 – Perfil de temperatura na coluna.

A utilização da coluna de destilação reativa em conjunto com os processos de separação e reaproveitamento aplicados neste trabalho proporcionam produtos de pureza considerável. A corrente ESTERES possui 98,9% de ésteres de biodiesel e apenas 0,001% de glicerol em base mássica. Tais valores atendem às normas de comercialização de biodiesel. Por outro lado, o glicerol gerado apresenta apenas 0,38% de água, podendo ser comercializado em melhores condições.

4 – Conclusões

Neste estudo um processo de produção de biodiesel em uma coluna de destilação altamente integrada foi simulado computacionalmente. No interior desta coluna, as reações de esterificação e transesterificação obtiveram ótimos resultados e nas correntes de saída, processos de separação foram eficientes na purificação dos produtos.

A utilização de um óleo com elevada quantidade de ácidos graxos livres não foi um empecilho ao processo, o que torna este apto a processar matérias primas de menor refinamento, o que pode reduzir substancialmente os custos de produção. Por outro lado, o emprego de uma coluna de destilação reativa altamente integrada pode otimizar os gastos energéticos e operacionais numa planta de produção de biodiesel.

Os resultados das simulações mostram que a metodologia empregada é tecnicamente consistente, podendo contribuir no desenvolvimento de processos industriais atrativos no aspecto técnico e promissores economicamente.

5 – Agradecimentos

Sinochem Petróleo Brasil Ltda. e UTFPR

6 - Bibliografia

ALISMAEEL, Z. T.; ABBAS, A. S.; ALBAYATI, T. M.; DOYLE, A. M. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, v. 234, p. 170-176, 2018.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 923–927, 2009.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

MACEIRAS, R. et al. Macroalgae: Raw material for biodiesel production. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3318–3323, 2011.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 8, p. 740–748, 2008.

NURFITRI, I. et al. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 395–402, 2013.

PASUPULETY, N.; GUNDA, K.; LIU, Y.; REMPEL, G. L.; NG, F. T.T. Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al2O3 solid base catalysts. **Applied Catalyses A: General**, v. 452, p. 189-202, 2007.

PETCHSOONGSAKUL, N. et al. Process design of biodiesel production: Hybridization of ester-and transesterification in a single reactive distillation. **Energy Conversion and Management**, v. 153, n. September, p. 493–503, 2017.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, 2011.

Projeto de uma miniusina piloto de baixo custo para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha usado

Erick Bernabé Zanelato (IFES – Cachoeiro de Itapemirim, erick.zanelato@ifes.edu.br), Marcelo Chagas (IFES – Cachoeiro de Itapemirim, marcelo.chagas@ifes.edu.br), Patrick Marques Ravaglia (IFES – Cachoeiro de Itapemirim, patrickravaglia@hotmail.com), Thayane Silva Corrente (IFES – Cachoeiro de Itapemirim, thayanecorrente@gmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, óleo de cozinha usado, mini usina, transesterificação.*

1 - Introdução

A energia é um dos fatores socioeconômicos mais importantes no desenvolvimento humano e grande parte de toda matriz energética consumida pelas indústrias, meios de transportes provém de fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural. Essas fontes não renováveis apresentam problemas tanto por serem poluentes quanto por serem considerados de disponibilidade finita, o que provoca deterioração ambiental e crises, tornando importante a procura e o incentivo de uso de fontes alternativas de energias como os biocombustíveis (Janez, 2017).

Um dos biocombustíveis existentes é o biodiesel. Para sua produção utilizam-se gorduras animais e óleos vegetais. No Brasil, a principal fonte é o óleo de soja, já que o país é um dos principais produtores mundiais da oleaginosa tornando propícia sua utilização. Apesar dessa vantagem, seu custo de produção como matéria prima é elevado, apresentando uma enorme desvantagem que o faz não competir com o óleo diesel atualmente (Pereira & Ferreira, 2011).

Uma vez que o óleo de cozinha geralmente é extraído da soja, após sua utilização (em frituras, por exemplo), grande parte do seu descarte não é feito de maneira correta. O reaproveitamento adequado torna-se uma alternativa viável para a produção do biodiesel, permitindo a redução de custos com a matéria-prima para a produção, além de ser mais agradável ao meio ambiente. (Liquigás BR Petrobrás: Responsabilidade Social e Ambiental, 2008).

O óleo de cozinha é um dos piores poluidores de água das regiões mais populosas do Brasil, sendo mais de 200 milhões de litros por mês de óleos usados descartados de forma irregular. Apenas um litro de óleo é capaz de esgotar o oxigênio de 20 mil litros de água, prejudicando a vida marinha e a qualidade da água (Liquigás BR Petrobrás: Responsabilidade Social e Ambiental, 2008).

Atualmente, no Brasil é possível encontrar diversas empresas que comercializam usinas para a produção de biodiesel as quais utilizam diferentes tecnologias. Algumas possuem equipamentos com produção em torno de 1000 mil litros/dia e com faixa de preço em torno de R$ 500.000,00 (quinhentos mil reais), sendo pouco acessível para pequenos produtores rurais e uso doméstico para fins pessoais ou em pequena escala (Nascimento, et al., 2006).

Diante essas circunstancias, o presente trabalho tem como objetivo apresentar o projeto de uma miniusina de biodiesel, fazendo uso do processo de transesterificação por catálise básica. Este projeto visou a redução de custos a fim de se obter um equipamento para aplicações de menor escala, visando também sua produtividade, facilidade de manuseio do equipamento e o uso do óleo de cozinha usado como matéria-prima.

2 - Material e Métodos

A usina piloto em questão foi projetada tendo como parâmetros iniciais a disponibilidade de óleo a ser coletado em empresas locais e a facilidade de locomoção e armazenagem do equipamento. Pesquisas acerca dos materiais foram feitas para uso de tubulações, conexões, tanques, registros e mecanismos de aquecimento e agitação, considerando a interação com os reagentes, seu custo e facilidade de acesso.

Definiu-se uma disposição vertical para eliminar a necessidade de bombas para transporte dos reagentes e produtos para tanques posteriores, aproveitando-se assim da ação da gravidade.

A Figura 1 apresenta um esquema, em escala reduzida, permitindo a observação dos componentes necessários para realizar a reação da transesterificação, que nada mais é que uma reação de um óleo vegetal ou animal com um álcool em meio catalisado, aquecido e agitado.

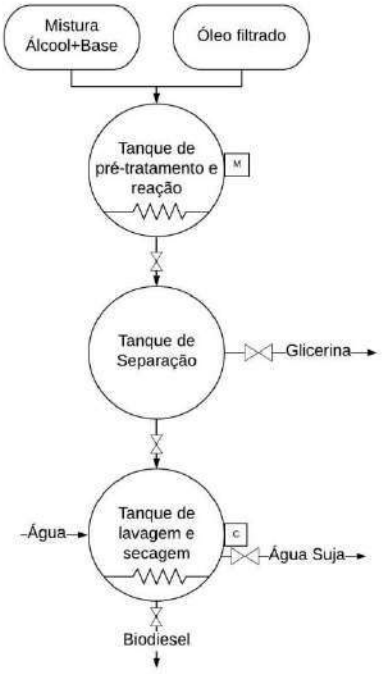


Figura 1: Desenho esquemático da miniusina de biodiesel.

Durante estudos foram também analisados os reagentes comumente utilizados e definidos: o uso do

etanol anidro devido sua facilidade de compra e manuseio; hidróxido de potássio como catalisador, pois elimina a necessidade de tratamento da glicerina, pois segundo Robra (2006), este subproduto gerado da catálise básica com KOH poderá ser usado para compostagem.

Devido aos produtos da reação terem efeitos corrosivos, é importante que os tanques, as tubulações e as válvulas sejam de aço inoxidável. Assim foi determinado que todos esses elementos, bem como resistências elétricas e a pá do agitador também fossem fabricadas do mesmo material.

3 - Resultados e Discussão

Após a definição dos materiais a usina foi desenhada, como mostra a Figura 2, e detalhados os elementos necessários para cada etapa conforme a Figura 1.

Para os reservatórios foi definido tubo de aço inox 304 de diâmetro de 8'' e 4 milímetros de espessura, com altura de 156 milímetros, suficiente para um volume de entrada de 5 litros. As tubulações e válvulas também são em aço inox e a estrutura (para suportar os tanques) confeccionada com cantoneiras de aço 1020 devido ao seu fácil acesso e manuseio.



Figura 2: Projeto esquemático da miniusina.

Vê-se a necessidade de três reservatórios: tanque de pré-tratamento e reação, tanque de separação e tanque de lavagem e secagem.

Tanque de pré-tratamento e reação: é onde ocorre primeiramente o aquecimento do óleo previamente filtrado para retirada de umidade e a reação de transesterificação. Seu controle de temperatura é feito por uma resistência de 1500 watts fixada ao fundo do reservatório e acoplada a um termostato. Para a agitação adicionou-se um motor acoplado a uma pá inserida no interior do tanque, juntamente com um dimmer para controle de rotação.

Tanque de separação: local onde se dará a separação do biodiesel e da glicerina, por decantação. Tal glicerina é coletada em um recipiente separado.

Tanque de lavagem e secagem: nesse tanque ocorrerá a lavagem utilizando água e para retirada dessa água sobressalente adapta-se ao fundo uma resistência encapsulada de 1500 watts de potência. Adicionou-se também um sistema de borbulhamento, por meio de um compressor de ar, para que ocorra a mistura do biodiesel para retirada de impurezas como restos de reagentes e glicerina.

Na saída de cada tanque têm-se válvulas, também de inox, para controle de saída dos fluidos.

4 – Conclusões

Todos os tanques estão sendo construídos utilizando recursos de oficina e mecânica do Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Cachoeiro de Itapemirim. Calculou-se um custo médio com os materiais, de R$2.500,00, com volume médio de produção de biodiesel 5 litros/batelada.

O biocombustível produzido será testado em motores didáticos a fim de analisar rotação e emissão de gases, assim como serão replicados testes em laboratório para assegurar que os parâmetros físicos e químicos estão de acordo com as normas definidas pela ANP, o que garante a qualidade do biodiesel produzido pela miniusina.

É importante ressaltar que até o presente momento de envio deste trabalho, a usina piloto está em fase de construção, perto de sua finalização.

5 – Agradecimentos

Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Cachoeiro de Itapemirim, Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES.

6 - Bibliografia

Janez, G. M. (2017). Fontes Alternativas de Energia: Inovação e Sustentabilidade na Produção Energética. Centro Universitário Anhanguera, Pirassununga.

Liquigás BR Petrobrás: Responsabilidade Social e Ambiental. (2008). Fonte: Liquigás Distribuidora S.A: https://www.liquigas.com.br/wps/portal

Nascimento, U. M., C, S. F., Brandão, S. K., Louzeiro, H. C., Souza, A. G., Conceição, M. M., & Moura, K. R. (2006). Montagem e implantação de usina piloto de baixo custo para produção de biodiesel.

Pereira, M. d., & Ferreira, S. C. (Junho de 2011). Produção de biodiesel: desafios e limitações no campo jurídico. Revista de Extensão e Estudos Rurais, I(1), pp. 157-182.

Robra, S. (2006). Usos alternativos para a glicerina resultante da produção de biodiesel: Parte 1 - Compostagem. IN: Congresso da Associação Brasileira das Instituições de Pesquisa Tecnológica (ABIPTI), p. 53.

Estudo do efeito do etanol na síntese do biodiesel com óleo residual de Castanha do Brasil via catálise ácida e indução por micro-ondas

Jonas Miguel Priebe (IFMT, UFMT, jonasmiguelp@hotmail.com), Evandro Luiz Dall'Oglio (UFMT, dalloglio.evandro@gmail.com).

Palavras Chave: *Castanha do Brasil, catálise ácida, micro-ondas.*

1 - Introdução

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos obtidos a partir de biomassas renováveis, como óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, que visa substituir parcialmente ou integralmente os combustíveis fósseis, fornecendo melhores soluções ambientais para a crescente demanda energética do mundo industrializado (Ebenezer, et al., 2015).

Dentre as metodologias utilizadas para a obtenção deste biocombustível, as reações de transesterificação, são amplamente aplicadas. No Brasil e no mundo, essas reações são promovidas em metanol via catálise básica. Nestas condições as reações de alcoólise não devem conter teores elevados de água, pois em alta temperatura ela poderá hidrolisar o TAG, formando diglicerídeo e ácido graxo livre, ocorrendo a formação de sabão. Mesmo na presença de uma pequena quantidade de água (<1 % v/v), ocorre a formação de produtos saponificados, afetando consideravelmente o rendimento na formação do éster alquílico (Karmakar, et al., 2010).

Os estudos de produção de biocombustíveis, têm como finalidade a otimização do processo e a redução dos custos de produção com m. Nesta perspectiva, as micro-ondas foram recentemente introduzidas como um método estável, econômico e eficiente para a produção de recursos energéticos renováveis, como o biodiesel. O meio reacional é propício para o rápido aquecimento, o que fornece menor gasto energético comparado com os métodos convencionais (Mazo, et al., 2012). Devido a estas vantagens, o aquecimento dielétrico proporciona enorme oportunidade para melhorar os processos de conversão em diferentes biomassas para biodiesel (Gude, et al., 2013).

A aplicação das micro-ondas na síntese de compostos orgânicos, têm se destacado pela celeridade promovida nas reações químicas, ocorrida pela absorção seletiva da energia incidida em substâncias com propriedades dielétricas apropriadas. A mistura de óleo vegetal, álcool e catalisadores ácidos, já contêm os componentes polares e iônicos necessários para um rápido aquecimento quando aplicada esta radiação, promovido por influência de movimentos moleculares, tais como, migração de íons e rotação dipolar sem alterar a estrutura molecular (El Sherbiny, et al., 2010).

Em se tratando de razão molar álcool/óleo, as relações desses componentes têm se demonstrado um dos fatores relevantes para o rendimento das reações de transesterificação. A razão estequiométrica necessária para essa reação, são três moles de álcool para cada molécula de triglicerídeo. Entretanto, a transesterificação é um equilíbrio reacional em que um excesso de álcool é necessário para conduzir a reação para maior obtenção do produto (Reis, et al., 2005). Mendow et al. reportaram em seus experimentos que a proporção etanol/óleo de girassol (6:1) obteve os melhores rendimentos na formação de glicerina, indicando a maior produtividade de biodiesel. Mas, a adição excessiva de etanol, minimiza o rendimento da reação devido ao efeito diluente do catalisador que se sobrepõe o aumento do álcool. Além do excesso de álcool dificultar a separação do biodiesel e causar perdas no processo de separação (Mendow, et al., 2011).

Assim, objetivo desse trabalho foi avaliar a interferência do álcool etílico na reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel, utilizando aquecimento por micro-ondas.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados em um sistema isobárico, envolvendo misturas entre os seguintes componentes: ácido sulfúrico 3%, óleo residual de castanha do Brasil proveniente de Guariba. Colniza – MT (ácido graxo livre: 23% e água: 0,44%); e etanol marca Vetec, pureza 95%. As reações foram feitas nas proporções molares de óleo:etanol de 1:6, 1:12 e 1:30, nas relações potência/massa de 1.5, 1.75 e 2.0 ($W.g^{-1}$), com coletas realizadas a cada 10 minutos. A proporcionalidade molar foi estabelecida a partir da capacidade máxima de reator.

As análises para a determinação do etanol presente na fase líquida do sistema, foram realizadas através de um cromatógrafo gasoso (CG-FID) via headspace. A quantificação foi realizada a partir de curva de calibração externa. O procedimento de análise dessas amostras seguiu a normatização internacional de padronização britânica: *European Standard* BS EN 14110:2003 de 15 de maio de 2003, publicado no *BSI Eletrônic Catalogue* ou *British Standards*.

As análises de conversão da reação de biodiesel foram realizadas através de um cromatógrafo gasoso CG-FID. O procedimento de análise dessas amostras seguiu a normatização internacional de padronização britânica: *European Standard* BS EN 14103:2003 de 13 de maio de 2003, publicado no *BSI Eletrônic Catalogue* ou *British Standards*. Esse método é adequado para determinação de metil ou etil éster que contém cadeia entre 14 e 24 carbonos.

3 - Resultados e Discussão

Nos dados apresentados nas figuras 1 a 3, mostra-se o comportamento do etanol na fase líquida do meio reacional de transesterificação, em comparação a conversão à biodiesel. Ao analisar as relações estequiométricas com menor teor de etanol, observa-se que houve uma variação de álcool na fase líquida continuamente até aproximadamente 50 minutos. Enquanto na razão 1:30, ocorreu rapidamente nos primeiros 20 minutos, e em

seguida permaneceu constante. Isso pode ser justificado, que o consumo de etanol durante o processo reacional tenha sido sentido de forma mais significativa nas misturas com menor teor de etanol, do que naquelas que apresentam um excesso.

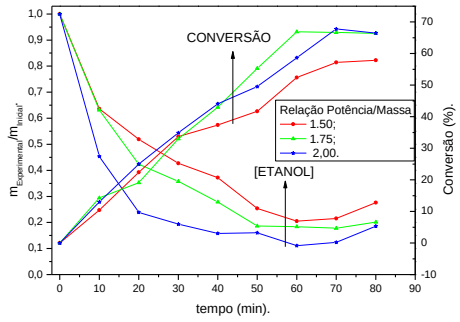


Figura 1. Razão mássica de etanol da fase líquida, na razão óleo/etanol 1:6, potência/massa 1.50, 1.75 e 2,00 (W/g).

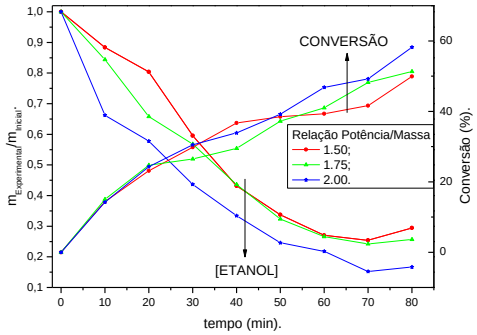


Figura 2. Razão mássica de etanol, na razão óleo/etanol de 1:12, potência/massa 1.50, 1.75 e 2,00 (W/g).

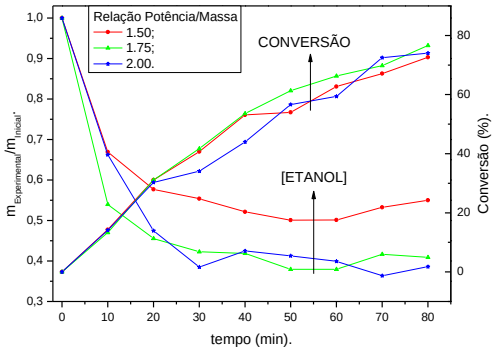


Figura 3. Razão mássica de etanol, na razão óleo/etanol de 1:30, potência/massa 1.50, 1.75 e 2,00 (W/g).

Também podemos observar que a quantidade de etanol na fase líquida é diretamente proporcional a relação estequiométrica óleo:etanol. Isso é, com a diminuição da razão molar, menor será a quantidade deste na fase reacional. Onde nas proporções 1:6 e 1:12, as concentrações do álcool nesta são inferiores a 30%, enquanto em 1:30 é de aproximadamente 40%.

Assim como, o aumento da potência implica numa maior evaporação de etanol, reduzindo a quantidade deste reagente na fase líquida. Sugerindo que o aumento da potência incidida sobre o meio reacional, promove uma maior elevação da temperatura e promove um crescimento na transferência para o vapor (Priebe, J. M; et al, 2016).

No entanto, quando avaliamos os dados de conversão, observa-se que a diminuição do etanol na fase líquida não é o único fator preponderante. Uma vez que, nesta condição se tem uma elevação da temperatura do meio reacional, o que poderá apresentar maior efeito cinético e termodinâmico no processo sintético. Isso é mais evidente nas proporções 1:6 e 1:12. Mas na proporção 1:30, o efeito térmico pode estar somado ao deslocamento do equilíbrio promovido pelo excesso de etanol no meio reacional.

4 – Conclusões

Existe uma variação significativa na proporção de etanol da fase líquida durante o processo reacional, mas fica claro que não é o único parâmetro que define o grau de conversão em biodiesel das reações de transesterificação/esterificação catalisadas por ácido e induzidas por micro-ondas.

5 – Agradecimentos

UFMT, IFMT, CNPq, CAPES e FINEP

.

6 - Bibliografia

EBENEZER, A. V.; ARULAZHAGAN, P.; KUMAR, S. A.; YEOM, I. T.; BANU, J. R. Effect of deflocculation on the efficiency of low-energy microwave pretreatment and anaerobic biodegradation of waste activated sludge. Appl. Energy **2015**, 145, 104−110

EL SHERBINY S.A., REFAAT A.A. e EL SHELTAWY S.T. Production of biodiesel using the microwave technique. Journal of advanced research. Elsevier, **2010**. 1. 309-314.

GUDE, V. G.; PATIL, P.; MARTINEZ-GUERRA, E.; DENG, S.; NIRMALAKHANDAN, N. Microwave energy potential for biodiesel production. Sustainable Chem. Processes **2013,** 1, 5.

KARMAKAR A., KARMAKAR S. e MUKHERJEE S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. Bioresource technology. **2010**. 7201-7210.

MAZO P. et al. Kinetics of the transesterification of castor oil with maleic anhydride using conventional and microwave heating. Journal of the American Oil Chemists' Society. **2012**. 89. 1355-1361.

MENDOW G., VEIZAGA N.S. e SANCHEZ QUERINI, C.A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol. Bioresource technology. **2011**. 10407-10413.

MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. Renewable Sustainable Energy Rev. **2012**, 16, 4719 −4733.

PRIEBE, J.M. et al. Measurement of Physicochemical Properties during MicrowaveAssisted Acid-Catalyzed Transesterification Reactions. Energy Fuels. **2016**, 30, 3066−3077.

REIS S. C. M. et al. Transesterification of Brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins. Journal of the American Oil Chemists' Society-JAOCS. **2005**. 9. 82. 661-665.

Síntesis de biodiesel por esterificación y transesterificación simultánea de aceite de pulpa de coco *Acrocomia aculeata* de elevada acidez con La-ZnO como catalizador

Gianina Laviano (Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Asunción, gianilaviano@gmail.com), Jorge Llanes (Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Asunción, jorgellanes10@gmail.com), , Juan Daniel Rivaldi (Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Asunción, danielrivaldi@qui.una.py), Livia Melo Carneiro (Escola de Engenharia de Lorena - USP, liviacarneiro@usp.br), Mario Smidt (Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Asunción, msmidt@qui.una.py)

Palabras Clave: *Acrocomia aculeata, catálisis ácida heterogénea, aceite de pulpa de coco.*

1 - Introducción

La creciente preocupación por la conservación de los recursos no renovables y la protección del medio ambiente ha derivado en el desarrollo de combustibles procedentes de fuentes alternativas (Vafakish & Barari, 2017). El biodiesel, biocombustible con múltiples ventajas ambientales y de características similares al diésel de petróleo, puede ser obtenido de fuentes renovables, como los aceites vegetales o grasas animales (Yan et. al., 2008).

En la producción de biodiesel se emplea un alcohol de cadena corta (metanol o etanol) y un aceite refinado, generalmente de grado alimenticio, lo cual genera que el proceso sea poco competitivo en comparación a su análogo fósil (Canakci, M. & Van Gerpen, J., 2001). Por otro lado, el método de producción usualmente empleado, catálisis homogénea, utiliza normalmente un álcali, que en presencia de concentraciones altas de ácidos grasos libres (AGL), producen indeseables reacciones de saponificación (Zhang et. al, 2015). Así mismo, este método presenta otro problema intrínseco, que es la recuperación del catalizador. Todo esto alienta a la búsqueda de nuevos procesos y materias primas.

En los últimos años, el estudio de catalizadores ácidos heterogéneos se ha vuelto relevante; específicamente, el desarrollo de catalizadores con tolerancia a elevadas concentraciones de AGL y con capacidad para catalizar reacciones de esterificación y transesterificación de forma simultánea (Policano et al, 2016).

El aceite de pulpa de coco *Acrocomia aculeata* se destaca como una posible materia prima, ya que, debido sistema de procesamiento durante la poscosecha del fruto y el método de extracción empleado presenta una elevada acidez (Nunes et al, 2015), motivo por el cual ha sido relegado en la obtención de productos derivados. En este sentido, el presente trabajo tuvo por obetivo sintetizar un nuevo catalizador ácido heterogéneo (La-ZnO) y evaluar el efecto de las variables temperatura y carga del catalizador en la producción discontinua de ésteres metílicos partir de aceite de pulpa de coco *Acrocomia aculeata* de elevada acidez.

2 – Material y métodos

Aceite de pulpa de coco sin purificar fue adquirido de una industria local. La determinación de la acidez fue realizada según el método estándar AOAC Ca 5a-40. Metanol (Cicarelli, 99.9%) fue empleado como reactivo para las reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación. Para la preparación del catalizador se empleó Acetato de Zinc dihiratado (Cicarelli, 98 %), Óxido de Lantano (Acros organics, 99.9%) y Alcohol etílico (Cicarelli, 99.5%).

La síntesis del La-ZnO fue realizada por dopaje, mezclando en partes iguales soluciones alcohólicas de Acetato de Zinc dihidratado (0.6 M) y Óxido de Lantano (0.2 M) (Prabhavathy & Jothilakshmi, 2014).

Las reacciones de esterificación y transesterificación del aceite de *A. acueata* fueron conducidas en un reactor Parr 4563 de 600 mL, bajo condiciones variables de temperatura (140-200 ºC) y carga de catalizador (3-5 % del peso de aceite, p/p) mediante la aplicación de un diseño factorial completo 2^2, empleando 120 g de aceite y 171 g de metanol para cada reacción, con agitación continua (500 rpm) y tiempo de reacción de 90 min.

Finalizada la reacción, el catalizador fue recuperado por centrifugación a 2146 x *g* por 15 min. El sobrenadante, que contenía los productos de reacción y metanol, fue transferido a un embudo de decantación y lavado con el mismo volumen de agua caliente, seguido por una fase de decantación para permitir la separación de las fases.

La determinación de los rendimientos de conversión de ésteres metílicos fue realizada según la norma EN-14103 empleando un cromatógrafo gaseoso PerkinElmer modelo Clarus 580 equipado con un detector por ionización de llama. La estimación de los efectos principales y de interacción de las variables fue realizada con el software Desing Expert 11.

La caracterización fisicoquímica de la mejor condición obtenida fue realizada según los siguientes métodos estándar: índice de acidez (IRAM 6558), densidad (ASTM D 1298) y viscosidad (ASTM D 455).

3 – Resultados y discusión

El aceite de pulpa de coco presentó un elevado contenido de AGL (54.3 mg KOH/g) y viscosidad de 51,6 cSt. La conversión del aceite en ésteres metílicos estuvo comprendida entre 84.24 % y 97.57% (Tabla 1), siendo el valor más alto el obtenido a 200 ºC y carga de catalizador 5 % en peso del aceite.

Los valores p menores a 0.05 indican que todos los términos del modelo fueron significativos. Así mismo, el modelo sin curvatura resultó significativo y la falta de ajuste no significativa (Tabla 2).

Se remarca un elevado efecto de la temperatura en la conversión de ésteres metílicos, por encima del efecto de la carga de catalizador.

Tabla 1. Matriz de planeamiento factorial completo 2^2 y conversión del aceite de pulpa de coco *Acrocomia aculeata* en ésteres metílicos.

Variables codificadas		Variables reales		Conversión
		X_1	X_2	(% p/p)
0	0	170	4	89.19
-1	-1	140	3	84.24
0	0	170	4	88.01
+1	+1	200	5	97.57
0	0	170	4	88.81
+1	-1	200	3	87.09
-1	+1	140	5	85.24

X_1=temperatura (ºC). X_2=carga de catalizador (% peso del aceite, p/p).

Tabla 2. Análisis de varianza de los efectos principales y las interacciones de las variables.

Factores	SQ	GL	MS	F	P
Modelo	113.02	3	37.67	149.34	0.0009
X_1	57.61	1	57.61	228.35	0.0006
X_2	32.95	1	32.95	130.60	0.0014
X_1X_2	22.47	1	22.47	89.06	0.0025
Residual	0.7568	3	0.2523		
Falta de ajuste	0.0312	1	0.0312	0.0861	0.7968
Error puro	0.7256	2	0.3628		
Cor Total	113.78	6			

SQ: suma cuadrática. GL: grados de libertad. MS: cuadrado medio. p<0.05: significativo a nivel de confianza de 95%

Por otro lado, el mínimo valor de la desviación estándar subraya un bajo grado de dispersión de los resultados y los valores experimentales; así mismo, la diferencia observada entre el valor de R^2 ajustado y R^2 predicho es menor a 0.2, lo cual indica que existe asociación razonable entre los datos experimentales (Tabla 3).

Tabla 3. Estadísticos de ajuste del planeamiento factorial 2^2.

Estadístico	Valor
Desviación estándar	0.5023
R^2	0.9933
R^2 ajustado	0.9867
R^2 predicho	0.9809

Fue conformada la superficie de respuesta tridimensional, donde se evidencia que las máximas conversiones se obtienen en el nivel máximo de temperatura y carga de catalizador (Figura 1).

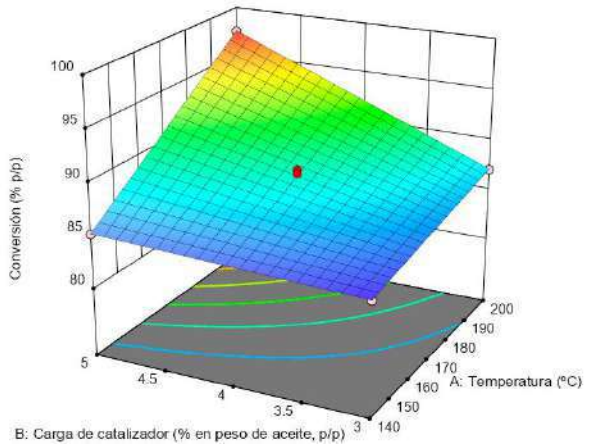


Figura 1. Superficie de respuesta de la conversión del aceite de pulpa de coco *Acrocomia aculeata* en ésteres metílicos.

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas del biodiesel obtenido en las mejores condiciones (Tabla 4), la viscosidad disminuyó notablemente en comparación con la de la materia prima. Fue demostrado que bajas viscosidades se relacionan con altas conversiones de ésteres, lo cual revalida el alto contenido de ésteres metílicos obtenidos. La densidad se encuentra dentro de los valores deseados, pero el índice de acidez resultó elevado, lo cual es indicativo de la presencia de ácidos grasos libres que no reaccionaron y no fueron separados en la operación de lavado.

Tabla 4. Caracterización fisicoquímica del biodiesel.

Ensayo	Unidad	Resultado
Viscosidad a 40 ºC	cSt	6.70
Densidad a 15 ºC	g/cm^3	0.8899
Índice de acidez	mg KOH/g	9.45

4 – Conclusiones

La síntesis de biodiesel con el catalizador La-ZnO reveló rendimientos de conversión elevados, siendo la mayor conversión (97.57 %, p/p) la alcanzada en las máximas condiciones del estudio. Esto demuestra el potencial del catalizador La-ZnO para la síntesis de biodiesel a partir de materias primas con alto contenido de AGL, como el aceite de pulpa de coco *Acrocomia aculeata*.

5 – Agradecimientos

Al Prof. Dr. João Paulo Alves Silva de la EEL-USP por su colaboración en la realización de análisis fisicoquímicos.

6 - Bibliografia

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *American Society of Agriculturan Engineers,* **2001**, 44(6), 1429-1436.

NUNES, A. A.; FAVARO, S.P.; GALVANI, F.; MIRANDA, C. H. B. Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. *Eur J Lipid Sci Tech*, **2015**,117, 2036-43.

POLICANO, M.D.; RIVALDI, J.D.; DE CASTRO, H.F.; CARNEIRO, L.M. Simultaneous esterification and transesterification of andiroba oil using niobium oxide-sulfate as catalyst. *International Journal of Engineering Research & Science.* **2016**, 2,175-184.

PRABHAVATHY, S.; JOTHILAKSHMI, R. Preparation and characterization of pure and Lanthanum doped ZnO nanoparticles by solution route. *Materials Science Forum,* **2015**, 807, 123-133.

VAFAKISH, B.; BARARI, M. Biodiesel production by transesterification of tallow fat using heterogeneous catalysis. *Chemistry in Industry.* **2017**, 66, 47-52.

YAN, S.; SALLEY, S.O.; SIMON, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La_2O_3 catalyst. *Applied Catalyst A: General* **2009**, 353, 203-212.

ZHANG, F.; FANG, Z.; WANG, Y. Biodiesel production direct from high acid value oil with a novel magnetic carbonaceous acid. *Applied Energy,* **2015**, 155, 637-647.

Cenários de produção e uso de biodiesel no Brasil

Juliana Rangel do Nascimento (Empresa de Pesquisa Energética, juliana.nascimento@epe.gov.br), Euler João Geraldo da Silva ((Empresa de Pesquisa Energética, euler.silva@epe.gov.br), Angela Oliveira da Costa ((Empresa de Pesquisa Energética, angela.costa@epe.gov.br), Rafael Barros Araujo (Empresa de Pesquisa Energética, rafael.araujo@epe.gov.br), Dan Abensur Gandelman (Empresa de Pesquisa Energética, dan.gandelman@epe.gov.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, RenovaBio, Biocombustíveis.*

1 - Introdução

Desde da implantação do Programa de Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), já foram produzidos 38 bilhões de litros de biodiesel, até meados de 2019. Isto permitiu que o Brasil se destacasse no mercado mundial de biocombustíveis, como o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel. Pioneiramente aqui, a soja figura como a principal matéria-prima usada em na produção deste biocombustível, seguida do sebo bovino, porém há boas perspectiva para a entrada de uma série outras matérias-primas, muitas de cultivares nativos da flora brasileira (MME, 2017). Graças à produção deste biocombustível, de 2008 até 2018, evitou-se cerca de 30% das importações de diesel no período.

Nas projeções realizadas, assumiu-se como premissa de que a adição de biodiesel ao diesel ocorrerá segundo as possibilidades previstas em lei e, em alinhamento às definições presentes na Resolução CNPE nº 16, de outubro de 2018, que autoriza a elevação do percentual de biodiesel na mistura, de 1% ao ano a partir de 1° de junho de 2019, até o patamar de 15% em 2023. A partir das alterações nas especificações do biodiesel, divulgadas através da Resolução nº 798 de agosto de 2019 foi possível liberar a comercialização de biodiesel referente ao B11, já no leilão para entrega em setembro e outubro de 2019. As datas futuras de mudança para B12 até B15 permanecem inalteradas.

Observa-se que, de acordo com a atual legislação, a adição de biodiesel em qualquer proporção, até o B15, pode ser utilizado por qualquer distribuidora que queira revender essa mistura. E, tal como previsto em lei, existe também a possibilidade do uso voluntário, em percentual superior ao obrigatório, para casos específicos, tais como (CNPE, 2015)

- Até 20% em frotas cativas ou consumidores rodoviários atendidos por ponto de abastecimento;
- Até 30% no transporte ferroviário;
- Até 30% no uso agrícola e industrial;
- Até 100% no uso experimental, específico ou em demais aplicações.

Com base nesta possibilidade, foram traçados cenários de adição de biodiesel ao diesel.

2 – O Renovabio

A Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) foi promulgada através Lei nº 13.576, de dezembro de 2017 (BRASIL, 2017). Esta é uma política de Estado que visa o incremento da participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, com o reconhecimento do papel estratégico de todos os tipos de biocombustíveis na matriz energética brasileira, tanto para a segurança energética quanto para mitigação de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa.

Dentre os principais objetivos desta política estão fornecer uma importante contribuição para o cumprimento da Contribuição Nacionalmente Determinada pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris, em que foi assumido o compromisso de reduzir, em 2025, as emissões de GEE em 37% e, em 2030, em 43%, a partir dos valores de 2005. (BRASIL, 2016). Os demais objetivos do RenovaBio incluem assegurar previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis e ainda promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz energética, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis. É exatamente neste sentido que o incremento dos percentuais de biodiesel é visto como uma das formas de atendimento a esta nova política.

Acredita-se que a adoção desta política também possa impulsionar a geração de emprego, de renda e de desenvolvimento tecnológico e a inovação neste mercado, consolidando a estrutura tecnológica e acelerando o desenvolvimento e a inserção comercial de biocombustíveis novos e avançados no País.

3 – Cenários de Produção de Biodiesel

Diante das medidas previstas em Lei e da melhoria da economia brasileira, vislumbra-se um incremento na demanda de diesel e, consequentemente, de biodiesel, somado às previsões de incremento da mistura estabelecidas em Lei. Três diferentes cenários de incremento de percentuais do biocombustível foram analisados. No primeiro caso, o percentual de 11% no primeiro ano com progressivo aumento até 15% em 2023 foi analisado. No segundo e terceiro casos, analisou-se diferentes incrementos até o final do período. Para os três cenários, foi feita uma análise da oferta de biocombustível necessária ao atendimento, da capacidade de produção e do *gap* existente diante da capacidade produtiva hoje autorizada pela agência reguladora, além as matérias primas disponíveis no mercado capazes de suprir esta necessidade. O investimento adicional necessário ao atendimento da demanda e a possibilidade de geração de novos empregos diretos e indiretos também foram analisados.

Diante dos diferentes cenários de produção de biodiesel, foi realizada uma sumária análise dos insumos necessários e coprodutos resultantes da produção de biodiesel. O glicerol, produzido a partir da glicerina bruta (coproduto da cadeia do biodiesel) e o metanol (insumo fundamental para a obtenção do biodiesel brasileiro) foram os dois produtos investigados. Para o primeiro, dado seus melhores no mercado internacional, quando comparado ao seu precursor, observa-se a ação de várias usinas para a instalação de equipamentos para sua purificação da glicerina. Em relação ao metanol, embora tenha se observado uma queda nas suas importações, vislumbra-se que maiores volumes terão de ser importados em função dos aumentos de percentuais de biodiesel estabelecidos em Lei.

4 – Conclusões

Observa-se diante dos cenários projetados que a participação do biodiesel na matriz brasileira será progressivamente maior nos próximos anos. Credita-se este fenômeno ao aumento da demanda de diesel e do aumento do percentual obrigatório. As oportunidades de investimentos em novas unidades e expansões de capacidade para a produção deste biocombustível, bem como a entrada de outras matérias-primas para atendimento a esta demanda, parecer trazer uma excelente perspectiva ao mercado de biocombustíveis.

5 - Bibliografia

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 27 de dezembro. 2017. Disponível em: www.planalto.gov.br . Acesso em: 17 ago. 2019.

BRASIL. **Contribuição Nacionalmente Determinada para Consecução do Objetivo da Convenção - Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima**, 21 setembro 2016. Disponível em: http://www.itamaraty.gov.br/images/ed_desenvsust/BRASIL-iNDC-portugues.pdf . Acesso em: 29 mar. 2019.

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética. Resolução CNPE nº 3, de 21 de setembro de 2015. Autoriza e define diretrizes para comercialização e uso voluntário de biodiesel**. Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 outubro. 2015. Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/conselhos-e-comites/cnpe/cnpe-2015 . Acesso em: 03 jul. 2019.

_____. Resolução CNPE nº 11, de 14 de dezembro de 2016. Dispõe sobre adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 01 março. 2017. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/10584/3201726/Resolu%C3%A7%C3%A3o_CNPE_11_Biodiesel.pdf/db551997-10a9-4ce6-9695-7479b41ead2f . Acesso em: 14 set. 2019.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis: ano 2017.** Rio de Janeiro: EPE, 2018. Disponível em: www.epe.gov.br . Acesso em: 07 ago. 2018.

_____. **Balanço Energético Nacional 2018: ano base 2017.** Rio de Janeiro: EPE, 2018. Disponível em: www.epe.gov.br . Acesso em: 07 mai. 2019.

MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio. **Dados estatísticos das exportações e importações brasileiras**. AliceWeb, 2017. Disponível em: http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br . Acesso em: 20 ago. 2019.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Boletim dos biocombustíveis.** Edição nº 107, janeiro/fevereiro de 2017. Disponível em: www.mme.gov.br . Acesso em: 14 ago. 2019.

MME – Ministério de Minas e Energia. Portaria MME nº270, de 25 de junho de 2018. Itera Portaria MME nº516, de 11 de novembro de 2015. Disponível em: www.mme.gov.br . Acesso em: 14 ago. 2019.

Estudo do pH para o tratamento da água de lavagem de reatores de biodiesel com o uso de fibra de carbono ativado

Jossano Saldanha Marcuzzo (IFSP Matão, josssano@gmail.com), Daniel Thomaz (UNIARA – d.thomazbioexx@gmail.com), Alex Valerio dos Santos (UNIARA – alexvalerio@globomail.com), Heide Heloise Bernardi (FATEC SJC, hhbernardi@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (IFSF Matão, aristeu.sp@gmail.com)

Palavras Chave: biodisel via úmida, purificação, rejeito, agia de lavagem.

1 - Introdução

Fibras de carbono ativado (FCA) não pode ser confundida com carvões ativado (CA). A FCA, fabricada a partir de Poliacrilonitrila (PAN) têxtil, possuem micrósporos menores de 3,2nm (*Marcuzzo J.S.*, 2014) e valor menor que as tradicionais produzidas a partir de PAN precursora. A FCA tem uma característica em especial quando comparado com carbono ativado convencional, um dos materiais mais utilizados como adsorvente para purificação de água, pois pode ser transformada nas formas de pó, tecido ou fio, dessa maneira ganha uma maior capacidade operacional, com rápida adsorção e fácil manuseio (*Marcuzzo J.S., 2014*). Apesar disto é um material pouco investigado para sistemas de adsorção na produção de biodiesel.

A escolha da fibra de carbono ativada para o tratamento desse efluente foi devida as suas características de excelente material adsorvente, com rápida adsorção e fácil manuseio.

As indústrias apresentam-se como grandes usuários de água, por isso faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o reuso desse recurso e consequentemente a diminuição ao máximo do lançamento do mesmo (Carvalho C.E., *2012*). A grande limitação de crescimento de algumas indústrias está justamente ligada à geração e descarte de resíduos/efluentes, muitas vezes tratados, porém agregando altos custos, aumentando assim os valores dos seus produtos que se tornarão menos competitivos no mercado.

Dentre tantos usos industriais está a purificação via úmida do Biodiesel. A utilização desse biocombustível vem apresentando um grande potencial no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela contribuição ao meio ambiente com a redução dos níveis de poluição, menores níveis de gases causadores do efeito estufa e em segundo lugar pela sua alta desenvoltura como combustível renovável, além de poder ser produzido com vários tipos de matérias primas renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e outros. Esse é o grande ponto da expansão do biodiesel, pois quando exposto à combustão libera CO2 em sua queima o qual será absorvido no processo de fotossíntese pelas plantas que o produzirão no futuro (*Costa Neto, 2000*).

A cadeia produtiva do biodiesel requer um elevado consumo de água que se tornará imprópria para uso após deixar o processo de produção. Os métodos de produção do biodiesel vêm sendo estudados para proporcionar um maior rendimento e diminuição dos custos.

2 - Material e Métodos

A FCA, utilizada neste trabalho, foi produzida a partir de PAN têxtil em processo ultrarrápido (*Marcuzzo J.S., 2014*). O processo de produção da FCA é caracterizado basicamente por processos térmicos de oxidação, pirólise e ativação termoxidativa. A matéria prima de partida é a PAN têxtil, um material abundante e barato.

O método de purificação via úmida do biodiesel consistiu na mistura do mesmo a uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01 mol.L-1 e água. O processo, realizado a temperatura ambiente, consistiu na mistura de 15 L do biodiesel a solução de lavagem na proporção de 50% em relação ao volume de biodiesel.

Após a separação da solução de lavagem do biodiesel, realizada por decantação, a mesma foi submetida ao tratamento com a FCA. O método empregado foi o leito agitado, o mesmo consistiu em adicionar a FCA em forma de pó ao efluente, manter a mistura sob agitação e em seguida realizar uma filtração com auxílio de um funil e papel de filtro para remoção da FCA (*Amâncio, 2015*).

O efluente foi caracterizado após o processo de purificação com FCA. Os parâmetros avaliados foram suas propriedades físico química, tais como: pH, cor e turbidez.

3 - Resultados e Discussão

Inicialmente amostras de água de lavagem (pH 4,13) foram separadas e seus pHs ajustados de 1 a 10. A água de lavagem com pH baixo teve uma clarificação em função das reações do HCl na formação de ácidos graxos. Logo após foi adicionado 0,3% de FCA em forma de pó a cada amostra, a mistura foi mantida sob agitação por 5 min a 30°C e na sequência a FCA foi separada por filtração. Na Figura 1 é mostrado o efluente inicial e o final. Observa-se que para efluentes mais ácidos o tratamento é mais efetivo, o que indica o uso da FCA em efluentes como recebido, já que o pH do efluente em questão é 4,13.

A figura 2 mostra a avaliação da turbidez em função das amostras de com pH de 1 a 6. A turbidez das amostras de 6 a 10 mantive-se com variação irrelevante. . Os resultados obtidos mostram que a FCA proporcionou reduções significativas na turbidez das amostras com pH 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0, as mesmas apresentaram reduções da ordem de 88,71%, 94,50%, 98,53% e 92,93%, respectivamente. As amostras contendo pH 5,0 e 6,0 apresentaram redução na turbidez, no entanto, em menores proporções (71,79% e 51,53%, respectivamente). Os dados mostram que houve uma redução decrescente com o aumento do pH de 5,0 para 6,0. A amostra contendo pH 7,0

extrapolou o limite de detecção do turbidimetro, 1.000,00 NTU, no entanto, após o tratamento com a FCA verificou-se uma turbidez da ordem de 868,00 NTU.

Teste mais completos e sua correlação com os carvões ativados comerciais estão em curso, juntamente com ensaios de reciclagem.

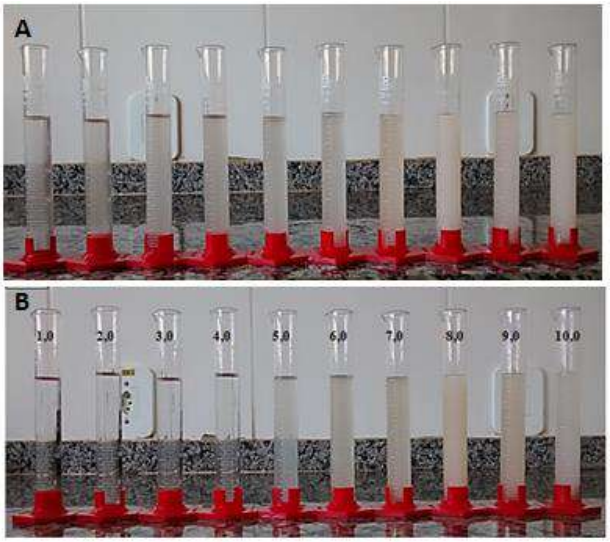


Figura 1- Efeito da variação do pH da água de lavagem do biodiesel no tratamento com FCA: 5.A - Antes do tratamento; 5.B - Após o tratamento.

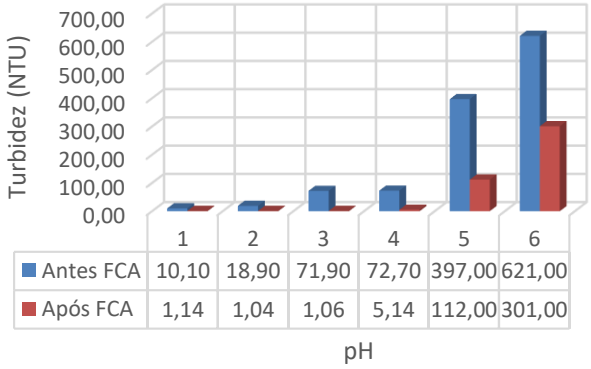


Figura 2 - Avaliação da turbidez da água de lavagem do biodiesel antes e após tratamento com a FCA.

4 – Conclusões

A FCA apresenta ser um excelente adsorvente para o tratamento de águas residuais provenientes do processo de fabricação de Biodiesel. O estudo do pH mostra que a faixa ótima de adsorção da FCA está entre o pH 1,0 e 4,0, no entanto, mesmo havendo a opção de escolha de um pH dentro dessa faixa, conclui-se, nesse caso, que o pH 4,0 é o mais indicado, pois dentre os ensaiados foi que apresentou maior proximidade ao pH original do efluente (pH 4,13), sendo dessa maneira, necessária uma pequena quantidade de ácido para o ajuste.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC pelo apoio financeiro ao projeto.

6 - Bibliografia

CAVALLARI, P.I. Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP (2012).

COSTA NETO, P.R; ROSSI, L.F.S. Produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova. Curitiba-PR*, **1999**, 23, 531-537.

MARCUZZO, J.S. Fibra de carbono ativada – *produção ultrarrápida a partir da PAN-textil*. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos-SP, (2012).

MARCUZZO, J.S; CUNA, A; TANCREDI, N; POLIDORO H.A. Microporus actived carbon fiber felt produced from brasilian textile pan fiber. In: *Encontro Brasileiro de Adsorção, 10º edição*, Guarujá-SP, **2014**.

Influencia da temperatura no processo de adsorção , empregando fibra de carbono ativada, para o tratamento da água de lavagem de reatores de biodiesel

Jossano Saldanha Marcuzzo (IFSP Matão, josssano@gmail.com), Daniel Thomaz (UNIARA – d.thomazbioexx@gmail.com), Alex Valerio dos Santos (UNIARA – alexvalerio@globomail.com), Heide Heloise Bernardi (FATEC SJC, hhbernardi@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (IFSF Matão, aristeu.sp@gmail.com)

Palavras Chave: biodiesel via úmida, purificação, rejeito, agia de lavagem.

1 - Introdução

As indústrias apresentam-se como grandes usuários de água, por isso faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o reuso desse recurso e consequentemente a diminuição ao máximo do lançamento do mesmo (Carvalho C.E., *2012*). A grande limitação de crescimento de algumas indústrias está justamente ligada à geração e descarte de resíduos/efluentes, muitas vezes tratados, porém agregando altos custos, aumentando assim os valores dos seus produtos que se tornarão menos competitivos no mercado.

Dentre tantos usos industriais está a purificação via úmida do Biodiesel. A utilização desse biocombustível vem apresentando um grande potencial no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela contribuição ao meio ambiente com a redução dos níveis de poluição, menores níveis de gases causadores do efeito estufa e em segundo lugar pela sua alta desenvoltura como combustível renovável, além de poder ser produzido com vários tipos de matérias primas renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e outros. Esse é o grande ponto da expansão do biodiesel, pois quando exposto à combustão libera CO2 em sua queima o qual será absorvido no processo de fotossíntese pelas plantas que o produzirão no futuro (*Costa Neto, 2000*).

A cadeia produtiva do biodiesel requer um elevado consumo de água que se tornará imprópria para uso após deixar o processo de produção. Os métodos de produção do biodiesel vêm sendo estudados para proporcionar um maior rendimento e diminuição dos custos.

A escolha da fibra de carbono ativada (FCA) para o tratamento desse efluente foi escolhida por ser um excelente material adsorvente, com rápida adsorção e fácil manuseio. A FCA, fabricada a partir de Poliacrilonitrila (PAN) têxtil, pode ter micrósporos menores de 3,2nm (*Marcuzzo J.S.*, 2014). A FCA tem uma característica em especial quando comparado com carbono ativado convencional, um dos materiais mais utilizados como adsorvente para purificação de água, pois pode ser transformada nas formas de pó, tecido ou fio, dessa maneira ganha uma maior capacidade operacional, com rápida adsorção e fácil manuseio (*Marcuzzo J.S., 2014*).

2 - Material e Métodos

A FCA, utilizada neste trabalho, foi produzida a partir de PAN têxtil em processo ultrarrápido (*Marcuzzo J.S., 2014*). O processo de produção da FCA é caracterizado basicamente por processos térmicos de oxidação, pirólise e ativação termoxidativa. A matéria prima de partida é a PAN têxtil, um material abundante e barato.

O método de purificação via úmida do biodiesel consistiu na mistura do mesmo a uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01 mol.L-1 e água. O processo, realizado a temperatura ambiente, consistiu na mistura de 15 L do biodiesel a solução de lavagem na proporção de 50% em relação ao volume de biodiesel.

Após a separação da solução de lavagem do biodiesel, realizada por decantação, o pH foi ajustado para 4 (como redecido 4,13). Na sequência, as amostras foram aquecidas a 30, 50 e 70°C, respectivamente. Após a obtenção da temperatura desejada adicionou-se 0,3% de FCA em forma de pó a cada amostra, a mistura foi mantida sob agitação por 5 min e por fim a FCA foi separada por filtração. O método empregado foi o leito agitado, o mesmo consistiu em adicionar a FCA em forma de pó ao efluente, manter a mistura sob agitação e em seguida realizar uma filtração com auxílio de um funil e papel de filtro para remoção da FCA (*Amâncio, 2015*).

O efluente foi caracterizado após o processo de purificação com FCA. Os parâmetros avaliados foram suas propriedades físico química, tais como: pH, cor e turbidez.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 possibilita a analise visual do efeito da temperatura da água de lavagem do biodiesel no tratamento com a FCA. A figura mostra as imagens da amostra antes do tratamento com a FCA e as amostras após o tratamento nas diferentes temperaturas. É possível visualizar a diferença de coloração da amostra do efluente antes do tratamento e as amostras após o tratamento. Após o tratamento, independente da temperatura ensaiada, as amostras encontram-se visualmente incolores, possibilitando afirmar que a FCA se mostrou ativa frente a redução da coloração.

Na Figura 2 é mostrado o efeito da temperatura no tratamento da água de lavagem do biodiesel com a FCA sobre a turbidez. A amostra antes do tratamento com a FCA apresentou turbidez de 72,70 NTU, enquanto as amostras após o tratamento a 30, 50 e 70 ºC apresentaram turbidez da ordem de 5,14, 5,90 e 1,70 NTU, respectivamente, o percentual de redução foi da ordem de 92,93%, 91,88% e 97,66%. A redução mais significativa foi observada após o tratamento a 70 ºC, esse resultado pode estar relacionado ao aumento da temperatura ter proporcionado uma maior conversão dos sabões em ácidos graxos e consequentemente com menores teores de sabões maior a eficiência da FCA frente a redução da turbidez.

A Figura 3 apresenta a concentração dos compostos responsáveis pela coloração esbranquiçada da

solução de lavagem, os sabões, antes e após o tratamento com a FCA. O gráfico mostra que a FCA apresentou elevado potencial de adsorção independente da temperatura empregada no tratamento. Inicialmente a amostra apresentava uma concentração da ordem de 25,10% e após os ensaios realizados, independente da temperatura, obteve-se a redução dos teores de sabões a zero. Portanto, conclui-se que o efeito adsortivo da FCA, nesse caso, independe da temperatura, no entanto, como as três temperaturas ensaiadas apresentaram mesmo efeito frente a adsorção dos sabões, optou-se em utilizar como temperatura de tratamento, para dar sequência aos ensaios de tempo e concentração, a temperatura de 30 oC.



Figura 1- Efeito da variação da temperatura da água de lavagem do biodiesel antes e após o tratamento com a FCA.

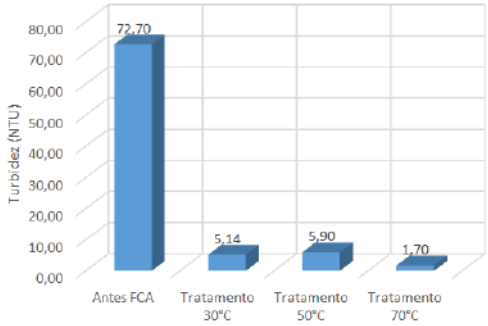


Figura 2 - Avaliação da turbidez da água de lavagem do biodiesel antes e após tratamento com a FCA.

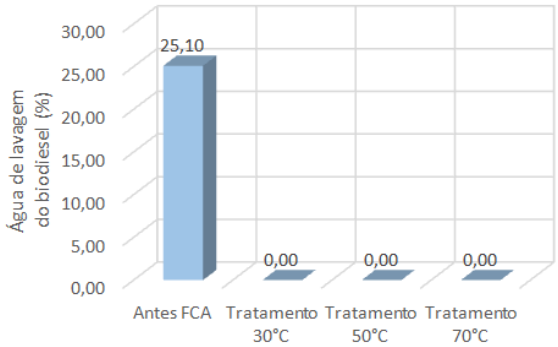


Figura 3 - Efeito da temperatura da água de lavagem do biodiesel no tratamento com a FCAna remoção de sabões.

4 – Conclusões

A FCA apresenta ser um excelente adsorvente para o tratamento de águas residuais provenientes do processo de fabricação de Biodiesel. O estudo da variação de temperatura mostras que para a faixa estudada (30 a 70°C) a remoção da turbidez é relevante, sendo a máxima eficiência a 70°C. Entretanto é viável trabalhar a 30°C por questões de energia.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC pelo apoio financeiro ao projeto.

6 - Bibliografia

AMÂNCIO, L.H. *Tratamento da água de lavagem do biodiesel pelo uso de fibra de carbono ativada*. Trabalho de conclusão de curso bacharelado em Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente, Centro Universitário de Araraquara, Uniara, Araraquara-SP, **2015**.

CAVALLARI, P.I. *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, **2012**

COSTA NETO, P.R; ROSSI, L.F.S. *Produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Química Nova. Curitiba-PR, v.23, n.4, p.1, **1999**.

MARCUZZO, J.S. Fibra de carbono ativada – *produção ultrarrápida a partir da PAN-textil*. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos-SP, **2012**.

MARCUZZO, J.S; CUNA, A; TANCREDI, N; POLIDORO H.A. *Microporus actived carbon fiber felt produced from brasilian textile pan fiber*. In: EBA, 10º edição, **2014**, Guarujá-SP.

Avaliação da cinética de adsorção da fbra de carbono ativada, para o tratamento da água de lavagem de reatores de biodiesel

Jossano Saldanha Marcuzzo (IFSP Matão, josssano@gmail.com), Daniel Thomaz (UNIARA – d.thomazbioexx@gmail.com), Alex Valerio dos Santos (UNIARA – alexvalerio@globomail.com), Heide Heloise Bernardi (FATEC SJC, hhbernardi@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (IFSF Matão, aristeu.sp@gmail.com)

Palavras Chave: biodiesel via úmida, purificação, rejeito, agia de lavagem.

1 - Introdução

As indústrias apresentam-se como grandes usuários de água, por isso faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o reuso desse recurso e consequentemente a diminuição ao máximo do lançamento do mesmo (Carvalho C.E., *2012*). A grande limitação de crescimento de algumas indústrias está justamente ligada à geração e descarte de resíduos/efluentes, muitas vezes tratados, porém agregando altos custos, aumentando assim os valores dos seus produtos que se tornarão menos competitivos no mercado.

Dentre tantos usos industriais está a purificação via úmida do Biodiesel. A utilização desse biocombustível vem apresentando um grande potencial no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela contribuição ao meio ambiente com a redução dos níveis de poluição, menores níveis de gases causadores do efeito estufa e em segundo lugar pela sua alta desenvoltura como combustível renovável, além de poder ser produzido com vários tipos de matérias primas renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e outros. Esse é o grande ponto da expansão do biodiesel, pois quando exposto à combustão libera CO2 em sua queima o qual será absorvido no processo de fotossíntese pelas plantas que o produzirão no futuro (*Costa Neto, 2000*).

A cadeia produtiva do biodiesel requer um elevado consumo de água que se tornará imprópria para uso após deixar o processo de produção. Os métodos de produção do biodiesel vêm sendo estudados para proporcionar um maior rendimento e diminuição dos custos.

A escolha da fibra de carbono ativada (FCA) para o tratamento desse efluente foi escolhida por ser um excelente material adsorvente, com rápida adsorção e fácil manuseio. A FCA, fabricada a partir de Poliacrilonitrila (PAN) têxtil, pode ter micrósporos menores de 3,2nm (*Marcuzzo J.S.*, 2014). A FCA tem uma característica em especial quando comparado com carbono ativado convencional, um dos materiais mais utilizados como adsorvente para purificação de água, pois pode ser transformada nas formas de pó, tecido ou fio, dessa maneira ganha uma maior capacidade operacional, com rápida adsorção e fácil manuseio (*Marcuzzo J.S., 2014*).

2 - Material e Métodos

A FCA, utilizada neste trabalho, foi produzida a partir de PAN têxtil em processo ultrarrápido (*Marcuzzo J.S., 2014*). O processo de produção da FCA é caracterizado basicamente por processos térmicos de oxidação, pirólise e ativação termoxidativa. A matéria prima de partida é a PAN têxtil, um material abundante e barato.

O método de purificação via úmida do biodiesel consistiu na mistura do mesmo a uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01 mol.L-1 e água. O processo, realizado a temperatura ambiente, consistiu na mistura de 15 L do biodiesel a solução de lavagem na proporção de 50% em relação ao volume de biodiesel.

Após a separação da solução de lavagem do biodiesel, realizada por decantação, o pH foi ajustado para 4 (como redecido 4,13). Após a correção de pH a temperatura foi mantida ema 30°C, adicionou-se 0,3% da FCA em forma de pó, a cada amostra, a mistura foi mantida sob agitação por 1, 5, 30, 60 e 120 min e por fim a FCA foi separada por filtração. O método empregado foi o leito agitado, o mesmo consistiu em adicionar a FCA em forma de pó ao efluente, manter a mistura sob agitação e em seguida realizar uma filtração com auxílio de um funil e papel de filtro para remoção da FCA (*Amâncio, 2015*).

O efluente foi caracterizado após o processo de purificação com FCA. Os parâmetros avaliados foram suas propriedades físico química, tais como: pH, cor e turbidez.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 possibilita a analise visual do efeito do tempo do tratamento da água de lavagem do biodiesel com a FCA. A figura mostra as imagens da amostra antes do tratamento com a FCA e as amostras após o tratamento nos diferentes tempos. É possível visualizar a diferença de coloração da amostra do efluente antes do tratamento e as amostras após o tratamento. Após o tratamento, independente do tempo ensaiado, as amostras encontram-se visualmente incolores, possibilitando afirmar que a FCA se mostrou ativa frente a redução da coloração.

Na Figura 2 é apresentado o efeito do tempo no tratamento da água de lavagem do biodiesel com a FCA sobre a turbidez. A amostra antes do tratamento com a FCA apresentou turbidez de 72,70 NTU, enquanto as amostras após o tratamento por 1, 5, 30, 60 e 120 min apresentaram turbidez da ordem de 5,13, 5,14, 9,95, 5,78 e 4,87 NTU, respectivamente. As reduções em percentual foram da ordem de 92,94%, 92,93%, 86,31%, 92,05% e 93,30%. A redução mais significativa foi observada após o tratamento por 120 min e a menos significativa após 30 min. O resultado obtido após 120 min é compreensivo visto que o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato foi maior, no entanto, o resultado obtido após 30 min foi inesperado, visto que os ensaios realizados por 1 e 5 min apresentaram reduções consideravelmente menores. Portanto, devido aos fatos, tem-se que o tratamento com FCA por 30 min deverá

ser realizado novamente a fim de comprovar o resultado obtido.

A Figura 3 é mostrado o efeito do tempo do tratamento da água de lavagem do biodiesel com a FCA sobre o pH. As amostras foram tratadas com a FCA em tempos variados (1, 5, 30, 60 e 120 min) e logo após tiveram o pH verificado novamente. Os resultados obtidos mostram que a FCA não alterou o pH do efluente independente do tempo de contato. A manutenção no pH após o tratamento, somada ao fato da solução de lavagem apresentar-se visualmente límpida e incolor possibilita propor a reutilização da mesma no processo de purificação via úmida do biodiesel, no entanto, tal proposição deverá ser avaliada por meio de ensaios futuros.

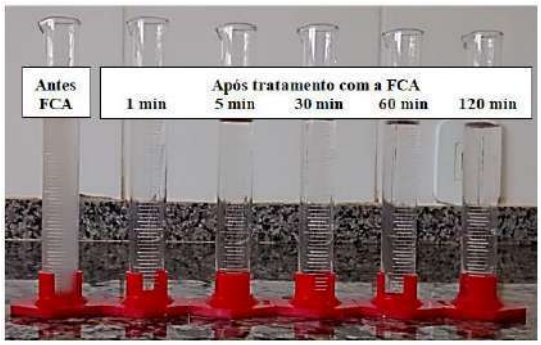


Figura 1- Efeito da variação do tempo do tratamento da água de lavagem do biodiesel com a FCA.

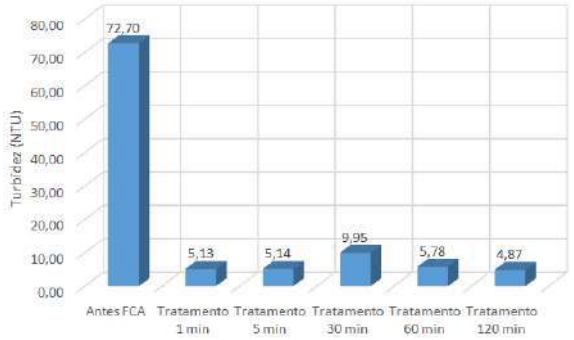


Figura 2 - Avaliação da turbidez da água de lavagem do biodiesel antes e após tratamento com a FCA.

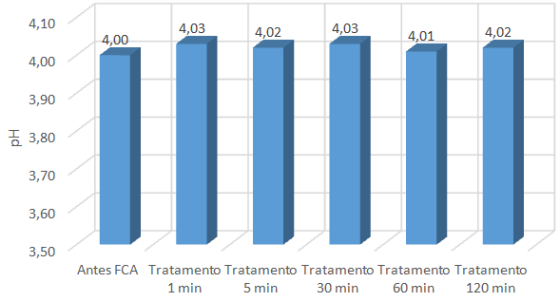


Figura 3 - Efeito do tempo sobre o pH no tratamento da água de lavagem do biodiesel com a FCA.

Na Figura 4 é apresentada aconcentração dos compostos responsáveis pela coloração esbranquiçada da solução de lavagem, os sabões, antes e após o tratamento com a FCA. O gráfico mostra que a FCA apresentou elevado potencial de adsorção independente do tempo empregada no tratamento. Inicialmente a amostra apresentava uma concentração da ordem de 25,10% e após os ensaios realizados, independente do tempo, obteve-se a redução dos teores de sabões a zero. Portanto, conclui-se que o efeito adsortivo da FCA, nesse caso, independe do tempo de contato, no entanto, como os tempos ensaiados apresentaram mesmo efeito frente a adsorção dos sabões, optou-se em utilizar como tempo de tratamento, para dar sequência aos ensaios de concentração, o tempo de 5 min.

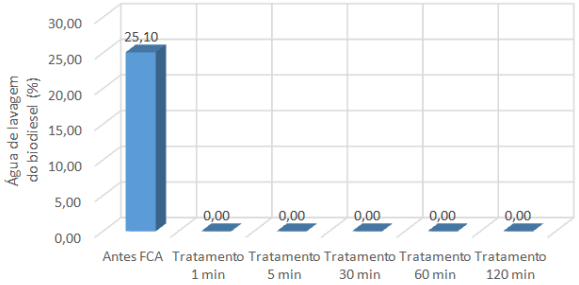


Figura 4 - Efeito do tempo sobre a quantidade de sabões no tratamento da água de lavagem do biodiesel com a FCA.

4 – Conclusões

O estudo cinético mostra que em apenas 5 minutos a FCA é capaz de realizar o tratamento do efluente com eficácia, baixado expressivamente a turbidez e eliminando os sabões presentes.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC pelo apoio financeiro ao projeto.

6 - Bibliografia

AMÂNCIO, L.H. *Tratamento da água de lavagem do biodiesel pelo uso de fibra de carbono ativada*. Trabalho de conclusão de curso bacharelado em Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente, Centro Universitário de Araraquara, Uniara, Araraquara-SP, **2015**.

CAVALLARI, P.I. *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, **2012**

COSTA NETO, P.R; ROSSI, L.F.S. *Produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Química Nova. Curitiba-PR, v.23, n.4, p.1, **1999**.

MARCUZZO, J.S. Fibra de carbono ativada – *produção ultrarrápida a partir da PAN-textil*. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos-SP, **2012**.

MARCUZZO, J.S; CUNA, A; TANCREDI, N; POLIDORO H.A. *Microporus actived carbon fiber felt produced from brasilian textile pan fiber*. In: EBA, 10º edição, **2014**, Guarujá-SP.

Avaliação da massa da fibra de carbono ativada na adsorção da glicerina livre e total do biodiesel produzido via transesterificação

Jossano Saldanha Marcuzzo (IFSP Matão, josssano@gmail.com), Daniel Thomaz (UNIARA – d.thomazbioexx@gmail.com), Alex Valerio dos Santos (UNIARA – alexvalerio@globomail.com), Heide Heloise Bernardi (FATEC SJC, hhbernardi@gmail.com), Heitor Aguiar Polidoro (JMHP Ltda – hapolidoro@hotmail.com) Aristeu Gomes Tininis (IFSF Matão, aristeu.sp@gmail.com)

Palavras Chave: biodiesel, purificação via seca, fibra de carbono ativada, adsorção.

1 - Introdução

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, e esse crescimento no desenvolvimento da indústria na produção de biodiesel no país, favorece o crescimento da pesquisa para obter um biodiesel com a qualidade (ANP).

Existem várias formas para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais para uso em motores de combustão interna de ciclo diesel sem que cause problemas operacionais tais como a formação de incrustações e depósitos: diluição, pirólise ou craqueamento catalítico, microemulsificação e transesterificação.

Entre essas a transesterificação é o método mais utilizado. Neste processo a reação ocorre entre óleo vegetal e/ou gordura animal, com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador básico. Durante esse processo são formados di- e monoglicerídeos como intermediários (*Knothe, G, Gerpen, J.V, 2006*).

Após a transesterificação obtém-se ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos e glicerina que são separados pelo processo de decantação e/ou centrifugação (*Knothe, G, Gerpen, J.V, 2006*).

Após essa separação o biodiesel precisa passar por uma etapa de purificação para a retirada de impurezas (glicerina livre e ligada, álcoois, catalisadores, componentes saponificados, dentre outros coprodutos da reação).

A purificação pode ser feita por via úmida ou via seca. A via úmida consiste em lavagens consecutivas do biodiesel com água. A mesma apresenta-se muito eficiente, no entanto apresenta a desvantagem de gerar grandes volumes de efluente (*Manique, 2011*).

Já a purificação via seca é uma alternativa interessante, pois utiliza-se de adsorventes sólidos. Esse método exclui a utilização de água eliminando a geração de efluentes. Porém a substituição da purificação via úmida pela via seca está diretamente relacionada ao alto custo dos adsorventes comerciais (*Cavallari, 2012*).

Baseado na necessidade de obtenção de um adsorvente em potencial para purificação do biodiesel escolheu-se a fibra de carbono ativada (FCA). A FCA foi selecionada por se tratar de um excelente material adsorvente, com rápida adsorção e fácil manuseio. A fibra é fabricada a partir de Poliacrilonitrila (PAN) têxtil, pode ter micrósporos menores de 3,2nm (*Marcuzzo J.S.*, 2014).

A FCA tem uma característica em especial quando comparada com carbono ativado convencional, um dos materiais mais utilizados como adsorvente, pois pode ser transformada nas formas de pó, tecido ou fio, dessa maneira ganha uma maior capacidade operacional, com rápida adsorção e fácil manuseio (*Marcuzzo J.S., 2014*).

O estudo consistiu na verificação da viabilidade técnica da utilização da FCA como alternativa aos processos convencionais de purificação do biodiesel produzido via transesterificação de óleo residual de fritura por via seca em leito agitado, em diferentes concentrações para verificar seu efeito frente a remoção dos contaminantes.

2 - Material e Métodos

A FCA, utilizada neste trabalho, foi produzida a partir de PAN têxtil em processo ultrarrápido (*Marcuzzo J.S., 2012*). O processo de produção da FCA é caracterizado basicamente por processos térmicos de oxidação, pirólise e ativação termoxidativa. A matéria prima de partida é a PAN têxtil, um material abundante e barato.

O método de purificação via seca do biodiesel consistiu na utilização da FCA em leito agitado. Foram coletadas três amostras de 500mL de biodiesel não purificado, em seguida adicionou-se 0,1, 0,5 e 1,0% (m/m) de FCA em forma de pó as três amostras, respectivamente.

A amostras contendo FCA permaneceram a temperatura ambiente sob agitação por 25 min. Por fim o biodiesel foi filtrado em um funil simples com papel filtro para retirada da FCA e coleta das amostras para realização das análises (*Amâncio, 2015*).

O biodiesel foi caracterizado após o processo de purificação com FCA. Os parâmetros avaliados foram suas propriedades físico química, tais como: glicerina livre (ABNT NBR 15771) e glicerina total (ABNT NBR 15344).

3 - Resultados e Discussão

O gráfico 1 apresenta os teores de glicerina livre do biodiesel antes e após a purificação em leito agitado com concentrações variadas de FCA.

Os resultados se mostraram muito satisfatórios, visto que a purificação com FCA reduziu o teor de glicerina livre muito abaixo do valor máximo especificado pela ANP (0,02%) independente da concentração utilizada.

Como esperado o teor de glicerina livre da amostra purificada com 0,1% de FCA apresentou-se maior do que os teores obtidos quando utilizou-se 0,5% e 1,0% de FCA, praticamente o dobro. No entanto, a redução do teor de glicerina livre observado com o aumento da concentração

de FCA de 0,1% para 0,5% não foi reproduzido quando se aumentou a concentração de FCA de 0,5% para 1,0%.

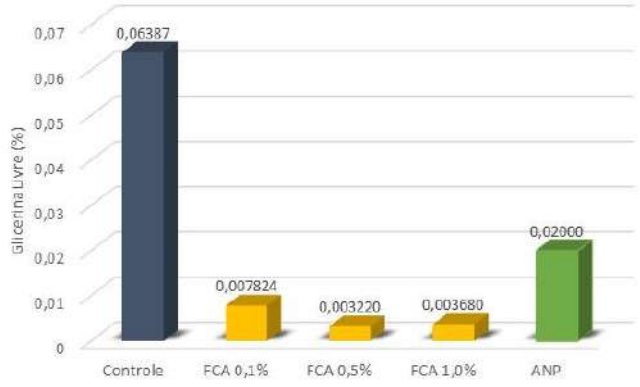


Gráfico 1 - Teor de glicerina livre no biodiesel após purificação com FCA.

O gráfico 2 apresenta os teores de glicerina total (glicerina livre, mono, di e triglicerídeos) do biodiesel antes e após a purificação em leito agitado com concentrações variadas de FCA.

Os resultados mostraram que o tratamento com 0,1% possibilitou um teor menor que o limite máximo especificado pela ANP (0,25%), enquanto o tratamento com 0,5% de FCA apresentou resultado acima do especificado.

Já a purificação do biodiesel com 1,0% de FCA mostrou-se a mais eficiente dentre as ensaiadas, pois apresentou um resultado 27,4% menor do que o especificado pela ANP.

Acredita-se que o bom resultado obtido após o tratamento com 1,0% de FCA pode ser atribuído ao fato do mesmo possuir maior massa e consequentemente maior superfície de contato proporcionando com isso uma maior interação, não somente com a glicerina livre, mas também com os monos e os diglicerídeos.

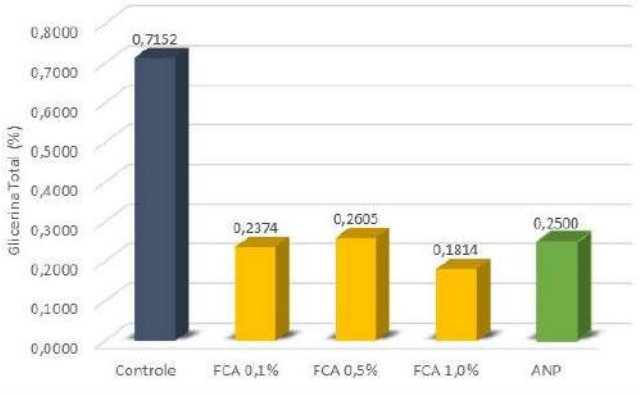


Gráfico 2 - Avaliação do teor de glicerina total no biodiesel após purificação com FCA.

4 – Conclusões

A purificação do biodiesel com FCA em leito agitado mostrou-se muito eficiente frente a redução do teor de glicerina livre independente da concentração de FCA ensaiada. Todos os resultados obtidos foram menores que o especificado pela ANP, no entanto o melhor resultado foi obtido após tratamento com 1,0% de FCA.

Quanto a glicerina total, tem-se que a purificação com 0,1% e 0,5% de FCA apresentaram resultados aproximados. No entanto, o resultado obtido no tratamento com 0,1% de FCA ficou abaixo do valor máximo especificado pela ANP e o resultado obtido com 0,5% de FCA foi superior. Dentre as concentrações de FCA ensaiadas obteve-se o resultado mais expressivo quando utilizou-se 1,0%, nesse caso o teor de glicerina total foi 27,4% menor que o especificado pela ANP.

Portanto, é possível concluir que a FCA apresentou-se como um excelente adsorvente frente a adsorção de glicerina livre e total na purificação do biodiesel. O estudo aponta que 1,0% foi a concentração de FCA que apresentou os resultados mais satisfatórios, com essa concentração foi possível reduzir os teores de glicerina livre e total abaixo dos valores especificados pela ANP.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC pelo apoio financeiro ao projeto.

6 - Bibliografia

AMÂNCIO, L.H. Tratamento da água de lavagem do biodiesel pelo uso de fibra de carbono ativada. Trabalho de conclusão de curso bacharelado em **Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente, Centro Universitário de Araraquara, Uniara**, Araraquara-SP, 2015.

CAVALLARI, P.I. *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*. **Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo**, Lorena-SP, 2012**.**

COSTA NETO, P.R; ROSSI, L.F.S. *Produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. **Química Nova**. Curitiba-PR, v.23, n.4, p.1, 1999.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P**. Manual do Biodiesel**, 1 ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

MANIQUE, Márcia Cardoso. Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado, porto alegre, 2011.

MARCUZZO, J.S. Fibra de carbono ativada – *produção ultrarrápida a partir da PAN-textil*. Tese de Doutorado, **Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)**, São José dos Campos-SP, 2012.

MARCUZZO, J.S; CUNA, A; TANCREDI, N; POLIDORO H.A. *Microporus actived carbon fiber felt produced from brasilian textile pan fiber*. In: **EBA, 10º edição**, 2014, Guarujá-SP.

Estudo do efeito da massa da fibra de carbono ativada na adsorção dos compostos saponificados gerados na produção de biodiesel

Jossano Saldanha Marcuzzo (IFSP Matão, josssano@gmail.com), Daniel Thomaz (UNIARA – d.thomazbioexx@gmail.com), Alex Valerio dos Santos (UNIARA – alexvalerio@globomail.com), Heitor Aguiar Polidoro (JMHP Ltda – hapolidoro@hotmail.com), Heide Heloise Bernardi (FATEC SJC, hhbernardi@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (IFSF Matão, aristeu.sp@gmail.com)

Palavras Chave: biodiesel, purificação via seca, fibra de carbono ativada, adsorção.

1 - Introdução

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, e esse crescimento no desenvolvimento da indústria na produção de biodiesel no país, favorece o crescimento da pesquisa para obter um biodiesel com a qualidade (ANP).

Existem várias formas para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais para uso em motores de combustão interna de ciclo diesel sem que cause problemas operacionais tais como a formação de incrustações e depósitos: diluição, pirólise ou craqueamento catalítico, microemulsificação e transesterificação.

Entre essas a transesterificação é o método mais utilizado. Neste processo a reação ocorre entre óleo vegetal e/ou gordura animal, com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador básico. Durante esse processo são formados di- e monoglicerídeos como intermediários (*Knothe, G, Gerpen, J.V, 2006*).

Após a transesterificação obtém-se ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos e glicerina que são separados pelo processo de decantação e/ou centrifugação (*Knothe, G, Gerpen, J.V, 2006*).

Após essa separação o biodiesel precisa passar por uma etapa de purificação para a retirada de impurezas (componentes saponificados, glicerina livre e ligada, álcoois, catalisadores, dentre outros coprodutos da reação).

A purificação pode ser feita por via úmida ou via seca. A via úmida consiste em lavagens consecutivas do biodiesel com água. A mesma apresenta-se muito eficiente, no entanto apresenta a desvantagem de gerar grandes volumes de efluente (*Manique, 2011*).

Já a purificação via seca é uma alternativa interessante, pois utiliza-se de adsorventes sólidos. Esse método exclui a utilização de água eliminando a geração de efluentes. Porém a substituição da purificação via úmida pela via seca está diretamente relacionada ao alto custo dos adsorventes comerciais (*Cavallari, 2012*).

Baseado na necessidade de obtenção de um adsorvente em potencial para purificação do biodiesel escolheu-se a fibra de carbono ativada (FCA). A FCA foi selecionada por se tratar de um excelente material adsorvente, com rápida adsorção e fácil manuseio. A fibra é fabricada a partir de Poliacrilonitrila (PAN) têxtil, pode ter micrósporos menores de 3,2nm (*Marcuzzo J.S., 2014*).

A FCA tem uma característica em especial quando comparada com carbono ativado convencional, um dos materiais mais utilizados como adsorvente, pois pode ser transformada nas formas de pó, tecido ou fio, dessa maneira ganha uma maior capacidade operacional, com rápida adsorção e fácil manuseio (*Marcuzzo J.S., 2014*).

O estudo consistiu na verificação da viabilidade técnica da utilização da FCA como alternativa aos processos convencionais de purificação do biodiesel produzido via transesterificação de óleo residual de fritura por via seca em leito agitado, em diferentes concentrações para verificar seu efeito frente a remoção dos contaminantes.

2 - Material e Métodos

A FCA, utilizada neste trabalho, foi produzida a partir de PAN têxtil em processo ultrarrápido (*Marcuzzo J.S., 2014*). O processo de produção da FCA é caracterizado basicamente por processos térmicos de oxidação, pirólise e ativação termoxidativa. A matéria prima de partida é a PAN têxtil, um material abundante e barato.

O método de purificação via seca do biodiesel consistiu na utilização da FCA em leito agitado. Foram coletadas três amostras de 500mL de biodiesel não purificado, em seguida adicionou-se 0,1, 0,5 e 1,0% (m/m) de FCA em forma de pó as três amostras, respectivamente.

A amostras contendo FCA permaneceram a temperatura ambiente sob agitação por 25 min. Por fim o biodiesel foi filtrado em um funil simples com papel filtro para retirada da FCA e coleta das amostras para realização das análises (*Amâncio, 2015*).

O biodiesel foi caracterizado após o processo de purificação com FCA. O parâmetro avaliado foi o teor de componentes saponificados (Cc 17-19 da AOCS modificado).

3 - Resultados e Discussão

O gráfico 1 apresenta o teor dos componentes saponificados do biodiesel antes e após a purificação em leito agitado com concentrações variadas de FCA.

O gráfico indica também o teor da amostra controle, biodiesel antes da purificação, bem como as amostras de biodiesel após purificação com 0,1%, 0,5% e 1,0% de FCA.

A purificação mostrou-se muito eficiente frente a remoção do teor de sabão com todas as concentrações de FCA ensaiadas, sendo observado que quanto maior a concentração da fibra maior a eficiência da remoção de sabão.

Acredita-se que esse fato pode ser atribuído ao aumento da concentração proporcionar maior superfície de contato e com isso uma maior interação entre a FCA e o contaminante.

Cabe ressaltar que a ANP não especifica teor mínimo de componentes saponificados no biodiesel, no entanto, sabe-se que esses compostos podem trazer danos aos motores.

Para a escolha da concentração de FCA a ser utilizada deve-se avaliar primeiramente qual o efeito da presença dos componentes saponificados no biodiesel frente ao motor.

Após essa análise técnica deve-se verificar também a viabilidade econômica da utilização da FCA, pois tem-se que os resultados foram relativamente próximos utilizando 0,5% e 1,0% de fibra.

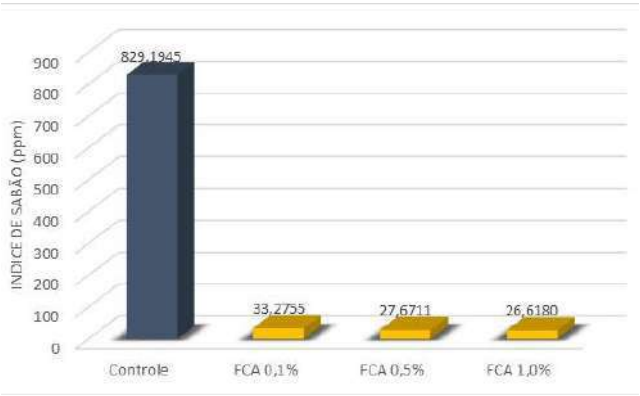


Gráfico 1 – Teor de componentes saponificados (sabão) do biodiesel após purificação FCA.

4 – Conclusões

A purificação do biodiesel com FCA em leito agitado mostrou-se muito eficiente frente a redução do teor de componentes saponificados independente da concentração ensaiada.

Observou-se que o aumento da eficiência ocorreu com o aumento da concentração de FCA, quanto maior a concentração maior sua eficiência.

O resultado mais expressivo foi obtido quando utilizou-se 1,0% de FCA.

Portanto, conclui-se que faz-se necessário avaliar quais os problemas ocasionados pelos componentes saponificados no motor. Este estudo, juntamente com um estudo da viabilidade econômica da utilização da FCA permitirão indicar a melhor concentração a ser utilizada, 0,5% ou 1,0%.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC pelo apoio financeiro ao projeto.

6 - Bibliografia

AMÂNCIO, L.H. Tratamento da água de lavagem do biodiesel pelo uso de fibra de carbono ativada. Trabalho de conclusão de curso bacharelado em **Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente, Centro Universitário de Araraquara, Uniara**, Araraquara-SP, 2015.

CAVALLARI, P.I. *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*. **Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo**, Lorena-SP, 2012**.**

COSTA NETO, P.R; ROSSI, L.F.S. *Produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. **Química Nova**. Curitiba-PR, v.23, n.4, p.1, 1999.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P**. Manual do Biodiesel**, 1 ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

MANIQUE, Márcia Cardoso. Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado, porto alegre, 2011.

MARCUZZO, J.S. Fibra de carbono ativada – *produção ultrarrápida a partir da PAN-textil*. Tese de Doutorado, **Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)**, São José dos Campos-SP, 2012.

MARCUZZO, J.S; CUNA, A; TANCREDI, N; POLIDORO H.A. *Microporus actived carbon fiber felt produced from brasilian textile pan fiber*. In: **EBA, 10º edição**, 2014, Guarujá-SP.

Avaliação do índice de acidez do biodiesel após purificação com fibra de carbono ativada

Jossano Saldanha Marcuzzo (IFSP Matão, josssano@gmail.com), Daniel Thomaz (UNIARA – d.thomazbioexx@gmail.com), Alex Valerio dos Santos (UNIARA – alexvalerio@globomail.com), Heitor Aguiar Polidoro (JMHP Ltda – hapolidoro@hotmail.com), Heide Heloise Bernardi (FATEC SJC, hhbernardi@gmail.com), Aristeu Gomes Tininis (IFSF Matão, aristeu.sp@gmail.com)

Palavras Chave: biodiesel, purificação via seca, fibra de carbono ativada, adsorção.

1 - Introdução

Existem várias formas para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais para uso em motores de combustão interna de ciclo diesel sem que cause problemas operacionais tais como a formação de incrustações e depósitos: diluição, pirólise ou craqueamento catalítico, microemulsificação e transesterificação (*Knothe, G, Gerpen, J.V, 2006*).

Entre essas a transesterificação é o método mais utilizado. Neste processo a reação ocorre entre óleo vegetal e/ou gordura animal, com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador básico (*Knothe, G, Gerpen, J.V, 2006*).

A produção pode ser realizada com óleos residuais de fritura, no entanto, nesse caso faz-se necessária a realização de alguns procedimentos para tratamento antes da sua utilização (*Dib, F. H., 2010*).

Esse tipo de material possui quantidades elevadas de ácidos graxos livres (AGL) e elevados teores de umidade. A acidez e a umidade excessivas tornam a aplicação desse tipo de óleo como matéria prima da transesterificação alcalina inapropriada, devido à formação de sabões durante a reação de transesterificação (*Dib, F. H., 2010*).

A existência de água proporciona a hidrólise dos triacilgliceróis. Essa reação contribui com o aumento do teor de AGL, prejudicando a transesterificação. A presença de água no produto final também é extremamente prejudicial, pois durante o armazenamento os ésteres reagem com a água, formando AGL (*Dib, F. H., 2010*).

Após a transesterificação obtém-se ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos e glicerina que são separados pelo por decantação e/ou centrifugação (*Knothe, G, Gerpen, J.V, 2006*).

Após a etapa de separação o biodiesel precisa passar por pela etapa de purificação para a retirada de impurezas (componentes saponificados, glicerina livre e ligada, álcoois, catalisadores, dentre outros coprodutos da reação).

A purificação pode ser feita por via úmida ou via seca. A via úmida consiste em lavagens consecutivas do biodiesel com água. A mesma apresenta-se muito eficiente, no entanto apresenta a desvantagem de gerar grandes volumes de efluente (*Manique, 2011*).

Já na purificação via seca utiliza-se adsorventes sólidos. Esse método exclui a utilização de água eliminando a geração de efluentes. Porém a substituição da purificação via úmida pela via seca está diretamente relacionada ao alto custo dos adsorventes comerciais (*Cavallari, 2012*).

Baseado na necessidade de obtenção de um adsorvente em potencial para purificação do biodiesel escolheu-se a fibra de carbono ativada (FCA). A FCA foi selecionada por se tratar de um excelente material adsorvente, com rápida adsorção e fácil manuseio. A fibra é fabricada a partir de Poliacrilonitrila (PAN) têxtil, pode ter micrósporos menores de 3,2nm (*Marcuzzo J.S., 2014*).

A FCA tem uma característica em especial quando comparada com carbono ativado convencional, um dos materiais mais utilizados como adsorvente, pois pode ser transformada nas formas de pó, tecido ou fio, dessa maneira ganha uma maior capacidade operacional, com rápida adsorção e fácil manuseio (*Marcuzzo J.S., 2014*).

O estudo consistiu na verificação da viabilidade técnica da utilização da FCA como alternativa aos processos convencionais de purificação do biodiesel produzido via transesterificação de óleo residual de fritura por via seca em leito agitado, em diferentes concentrações para verificar seu efeito frente ao índice de acidez do biodiesel.

2 - Material e Métodos

A FCA, utilizada neste trabalho, foi produzida a partir de PAN têxtil em processo ultrarrápido (*Marcuzzo J.S., 2014*). O processo de produção da FCA é caracterizado basicamente por processos térmicos de oxidação, pirólise e ativação termoxidativa. A matéria prima de partida é a PAN têxtil, um material abundante e barato.

O método de purificação via seca do biodiesel consistiu na utilização da FCA em leito agitado. Foram coletadas três amostras de 500mL de biodiesel não purificado, em seguida adicionou-se 0,1, 0,5 e 1,0% (m/m) de FCA em forma de pó as três amostras, respectivamente.

A amostras contendo FCA permaneceram a temperatura ambiente sob agitação por 25 min. Por fim o biodiesel foi filtrado em um funil simples com papel filtro para retirada da FCA e coleta das amostras para realização das análises (*Amâncio, 2015*).

O biodiesel foi caracterizado após o processo de purificação com FCA. O parâmetro avaliado foi o índice de acidez (ASTM D664).

3 - Resultados e Discussão

O gráfico 1 apresenta o índice de acidez do biodiesel antes e após a purificação em leito agitado com concentrações variadas de FCA.

O gráfico indica o índice de acidez da amostra controle, biodiesel antes da purificação, o índice das amostras de biodiesel após purificação com 0,1%, 0,5% e 1,0% de FCA e o valor especificado pela ANP (0,5mgKOH/g).

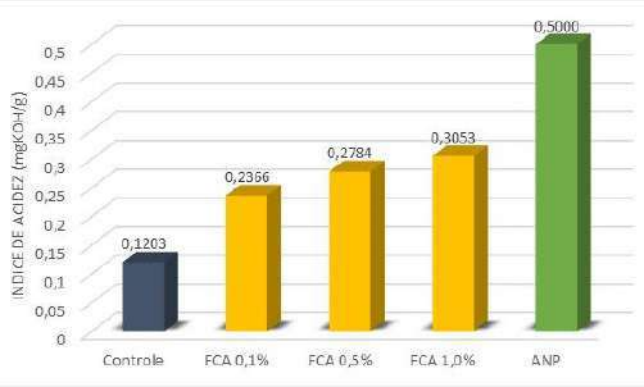


Gráfico 1 – Índice de acidez do biodiesel após purificação FCA.

A purificação com 0,1% de FCA apresentou uma elevação no índice de acidez, aproximadamente 2,0 vezes maior que o índice da amostra controle.

Já os resultados obtidos com as concentrações de 0,5% e 1,0% de FCA apresentaram elevações ainda maiores que a obtida com 0,1% de FCA.

A variação observada quando utilizou-se 0,5% e 1,0% de FCA foi de 2,3 e 2,5 vezes maiores que o controle, respectivamente. Este é um indício de que a FCA não adsorve os AGL e consequentemente não reduz o índice de acidez, pelo contrário observou-se um aumento do índice.

Considerando que a adsorção consiste em interações eletrostáticas entre os contaminantes e o adsorvente (FCA), tem-se que para o contaminante ficar adsorvido o mesmo deve possuir cargas positiva ou negativa e/ou polaridade.

Os AGL (R–COOH) são moléculas bipolares, ou seja, possuem uma região polar e outra apolar. A região polar composta pelo grupo carboxílico (cabeça–COOH) e apolar composto pela cadeia carbônica (calda R). No entanto, mesmo possuindo uma região polar os AGL não ficam adsorvidos na FCA. Isso ocorre porque a região polar é relativamente pequena quando comparada com a região apolar, restringindo assim o contato da região polar da molécula com os sítios ativos da FCA.

O aumento do índice de acidez pode ser atribuído ao fato da FCA estar removendo outros contaminantes, como por exemplo componentes saponificados e glicerina e dessa maneira concentrando o índice de ácido graxo livre no meio.

4 – Conclusões

Todas as concentrações de FCA ensaiadas resultaram no aumento do índice de acidez quando comparados com a amostra controle.

Observou-se também que quanto maior a concentração de FCA utilizado na purificação maior foi o índice de acidez.

A FCA não adsorve os AGL e consequentemente não reduz o índice de acidez.

O aumento do índice de acidez está relacionado ao fato da FCA remover outros contaminantes e concentrar os AGL na amostra.

Cabe ressaltar que apesar do aumento observado no índice de acidez das amostras, todos os valores obtidos encontraram-se abaixo do mínimo especificado pela ANP.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCTIC pelo apoio financeiro ao projeto.

6 - Bibliografia

AMÂNCIO, L.H. Tratamento da água de lavagem do biodiesel pelo uso de fibra de carbono ativada. Trabalho de conclusão de curso bacharelado em **Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente, Centro Universitário de Araraquara, Uniara**, Araraquara-SP, 2015.

CAVALLARI, P.I. *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*. **Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo**, Lorena-SP, 2012**.**

COSTA NETO, P.R; ROSSI, L.F.S. *Produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. **Química Nova**. Curitiba-PR, v.23, n.4, p.1, 1999.

DIB, F. H. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da **Universidade Estadual Paulista – UNESP**. Ilha Solteira-SP. 26 de fevereiro de 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P**. Manual do Biodiesel**, 1 ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

MANIQUE, Márcia Cardoso. Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado, porto alegre, 2011.

MARCUZZO, J.S. Fibra de carbono ativada – *produção ultrarrápida a partir da PAN-textil*. Tese de Doutorado, **Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)**, São José dos Campos-SP, 2012.

MARCUZZO, J.S; CUNA, A; TANCREDI, N; POLIDORO H.A. *Microporus actived carbon fiber felt produced from brasilian textile pan fiber*. In: **EBA, 10º edição**, 2014, Guarujá-SP.

Biocatalisador com Suporte Impresso em 3D para a Síntese de Produção de Biodiesel por Hidroesterificação

Letícia Karen dos Santos (UNESP – Araraquara, leticiaksantos@yahoo.com), Renata Fuss Botti (University of Padova, renata.fussbotti@phd.unipd.it), Murilo Daniel de Mello Innocentini (UNAERP, muriloinnocentini@yahoo.com.br), Paolo Colombo (University of Padova, paolo.colombo@unipd.it), Ariela Veloso de Paula (UNESP – Araraquara, ariela.veloso@unesp.br), Danilo Luiz Flumignan (IFMT, dflumig@yahoo.com.br)

Palavras Chave: *Geopolimero, hidrólise, óleo residual.*

1 - Introdução

O processo hidroesterificação, é a mais recente alternativa para produção de biodiesel, pois permite o uso de qualquer matéria-prima graxa, independentemente do teor de ácidos graxos livres e de água (AGUIEIRAS et al., 2014). Trata-se de um processo integrado que envolve duas etapas consecutivas: a hidrólise seguida da esterificação (POURZOLFAGHAR et al., 2016). Estas reações podem ocorrer com o uso de catalisadores enzimáticos, sendo desejável que essas enzimas estejam imobilizadas em suportes (MENG et al., 2011). Um dos materiais disponíveis para imobilização de enzimas são os geopolímeros, aluminossilicatos nanoestruturados sintetizado a partir de SiO_2 e Al_2O_3 em meio reacional altamente alcalino levando a formação de uma rede tridimensional contínua. Sua composição química é semelhante da zeólita, uma microestrutura variável (amorfa a semi-cristalina) que é muito utilizada para a imobilização de lipases (Strozi et. al, 2014).

Atualmente, a manufatura aditiva, conhecida como Impressão 3D, foi empregada por Franchin et al (2015) para a produção de geopolímeros impressos com base Na e K apresentando porosidade complexa, com controle de dimensão, sem rachaduras ou defeitos superficiais para diversas aplicações. Desta forma, esse trabalho imobilizou a lipase de *Candida rugosa* em suportes de geopolimeros impressos em 3D para a aplicação na síntese de biodiesel por hidroesterificação enzimática.

2 - Material e Métodos

O óleo residual oriundo de atividades industriais, urbanas ou domésticas do ponto de coleta do IFSP – Campus Matão, foi caracterizado pelo teor de ácidos graxos livres AOCS Ca 5a-40 e teor de água ASTM D6304.

O suporte de geopolímero em 3D foram sintetizados na Universidade de Padova (Itália), impressos na impressora 3D Delta Wasp 2040 Turbo, Wasproject (Massa Lombarda, Italy), utilizando uma razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 4.0$. Após impresso as estruturas foram secas a 110 °C durante a noite, ativadas com APTS 5,0% (v/v) em hexano e funcionalizadas com solução de 2,5% de glutaraldeido em pH 7,5.

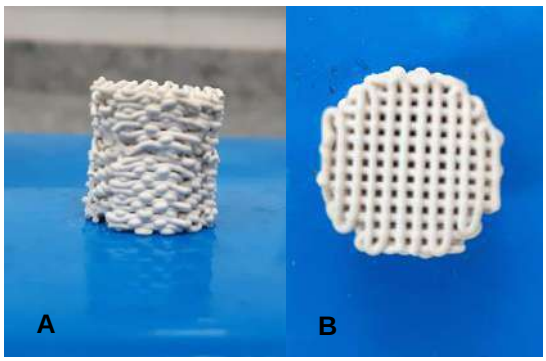
O suporte funcionalizado seguiu para a etapa de imobilização por ligação covalente com a lipase de *Candida rugosa* (Tipo VII Sigma Aldrich). O procedimento constituiu do contato da solução enzimática de 25 mg de lipase/g de suporte solubilizado em pH 5 (T = 4 °C) em um reator de coluna encamisado (5 cm de altura e 2 cm de diâmetro interno), mantendo-se uma vazão de 5 mL/min por 24 horas. Ao final da reação obteve-se um Biocatalisador com Suporte Impresso em 3D que foi caracterizado através da atividade hidrolítica e teor de proteína (Paula, 2007).

O Biocatalisador 3D foi aplicado em uma reação de hidrólise com óleo residual utilizando uma razão molar água (solução tampão pH 5):óleo 25:1, 100 U de biocatalisador/g de óleo, 50 °C por 24 horas e em um reator de coluna encamisado. O rendimento obtido foi comparado com o rendimento da lipase livre através da avaliação da produção de ácidos graxos livres, conforme a AOCS Ca 5a-40.

3 - Resultados e Discussão

Na Figura 1 está apresentado o geopolimero impresso em 3D com altura (5 cm) e diâmetro interno (2 cm), o qual foi utilizado para imobilização da lipase de *Candida rugosa*.

Figura 1. Geopolímero Impresso em 3D: **(A)** Vista Lateral e **(B)** Vista Superior.



Após os procedimentos de ativação e funcionalização, o geopolímero foi avaliado obtendo-se uma atividade hidrolítica de 847,72 ± 9,73 U/g e 68,13% de rendimento de imobilização. Uma unidade de atividade (U) foi definida como sendo a quantidade de enzima que libera 1 µmol de ácido graxo por minuto, nas condições do experimento.

A matéria-prima inicial (OGR) apresentou um teor de ácidos graxos livres inicial de 3,37 ± 0,02% (m/m), um índice de acidez de 6,70 ± 0,07 mg KOH/g e um teor de água de 2,01 ± 0,01 % (m/m). Esses valores caracterizam esta matéria-prima como de baixa qualidade e a desqualifica na produção de biodiesel pela rota convencional de

transesterificação, sendo ideal na produção por hidroesterificação.

A primeira etapa da hidroesterificação, ou seja a hidrólise, foi realizado com o suporte de geopolimero impresso em 3D e com a lipase de *Candida rugosa* livre, utilizando a mesma proporção de atividade hidrolitica 100 U/g de óleo. Na Tabela 1 são apresentados os resultados de conversão de triacilglicerídeos em ácidos graxos livres.

Tabela 1. Porcentagem obtida na conversão de triacilglicerídeos em ácidos graxos livres na reação de hidrólise.

Catalisador	% Ácidos graxos livres
Candida rugosa livre	79,2 ± 0,1
Biocatalisador 3D	72,7 ± 0,2
1° Reciclo Biocatalisador 3D	68,9 ± 0,1

Podemos observar que o biocatalisador 3D converteu os triacilglicerídeos em ácidos graxos livres com potencial equivalente ao uso da enzima livre e que no seu reuso, o biocatalisador manteve sua capacidade hidrolítica inicial. Como o objetivo da primeira etapa visa a produção de ácidos graxos livres para posterior processo de esterificação, inferimos que o biocatalisador impresso em 3D cumpriu satisfatoriamente o seu papel durante a etapa de hidrólise. Paralelamente destacamos que a matéria-prima nesta etapa não sofreu nenhum tratamento prévio e que o biocatalisador apresentou fácil separação no sistema reacional.

4 – Conclusões

Uma maneira plausível para viabilizar a produção do biodiesel com competitividade econômica é desenvolver um método produtivo que aceite matérias-primas variadas e com baixa qualidade (baixo custo). A tecnologia de impressão 3D do suporte de geopolímero proporcionou a fácil imobilização da lipase na superfície e a utilização desses suportes diretamente no bioreator de leito fixo em bancada, podendo proporcionar uma redução no custo e tempo de operação em síntese de biodiesel via enzimática.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao grupo CEMPEQC e Enzitag pelo apoio e colaboração e ao CNPq e FAPESP (Processo: 2017/11482-7) pelo apoio financeiro desta pesquisa.

6 - Bibliografia

AGUIEIRAS, E. C. G. et al. Biodiesel production from Acrocomia aculeata acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. Fuel 2014, 135, 315–321.

POURZOLFAGHAR, H. et al. A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 61, p. 245–257, 2016.

MENG, Y. et al. Two-step synthesis of fatty acid ethyl ester from soybean oil catalyzed by Yarrowia lipolytica lipase. Biotechnol Biofuels, 2011, 1–9.

PAULA, A. V. de. Reestruturação da gordura de leite por interesterificação enzimática empregando lipase imobilizada: otimização das condições reacionais e operacionais. 202 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial na área de Microbiologia Aplicada). Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2012.

Franchin G.; Colombo P. Porous Geopolymer Components through Inverse Replica of 3D Printed Sacrificial Templates. Journal of Ceramic Science and Technology, 2015, 105-112

Strozi Cilla, M., Morelli, M.R., Colombo, P.: Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gel-casting combined route. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2014, 34, 3133 – 3137.

Efeito da temperatura sobre a esterificação de ácido oleico com acetato de metila catalisada por zeólita ZSM-5 comercial para produção de biodiesel

Victor de Moraes Ribeiro (UFSM, victordmribeiro@gmail.com), Heveline Enzweiler (UDESC, heveline.enzweiler@udesc.br), Fernanda de Castilhos (UFSM, fernanda.castilhos@ufsm.br)

Palavras Chave: *ácido oleico, acetato de metila, ZSM-5.*

1 - Introdução

A rota tradicional de produção de biodiesel por transesterificação via catálise alcalina homogênea, apesar de estabelecida e bastante aplicada, apresenta uma série de desvantagens que a tornam menos atrativa economicamente. A excessiva coprodução de glicerol como subproduto, os sucessivos e onerosos processos de separação e purificação dos produtos, além de um elevado custo das matérias-primas, contribuem fortemente para menor atratividade econômica e falta de competitividade frente ao petrodiesel.

Frente a essas desvantagens, processos sem a formação de glicerol têm sido propostos, baseados especialmente na substituição dos álcoois empregados na transesterificação (metanol e etanol) por outros reagentes, como o acetato de metila, cujas características físico-químicas são similares ao metanol. Além de não promover a formação indesejada de glicerol e ser menos tóxico que o metanol, o emprego do éster favorece a formação de triacetina em reações de interesterificação (triglicerídeos + acetato de metila), composto que aprimora as propriedades do biodiesel. Consideráveis valores de conversão com o acetato de metila foram alcançados tanto via catálise homogênea e heterogênea, quanto em condições supercríticas (Casas et al., 2011; Ribeiro et al., 2017; Doná et al., 2013).

Principalmente pela facilidade de separação do meio reacional e a possibilidade de recuperação e reutilização em novos ciclos de reação, a utilização de catalisadores heterogêneos também tem sido proposta e explorada na produção de biodiesel, mesmo apresentando taxas de conversão menores em comparação aos homogêneos tradicionalmente utilizados. Ademais, oferecem baixíssimos riscos e danos associados à corrosão de equipamentos. As zeólitas são os catalisadores heterogêneos mais importantes da indústria e, devido às propriedades únicas, são largamente aplicadas em diferentes processos, além de já terem os seus próprios processos de síntese plenamente estabelecidos, o que favorece sua disponibilidade e acessibilidade.

Dado o contexto, esse trabalho propôs a reação de esterificação de ácido oleico com acetato de metila, utilizando-se zeólita ZSM-5 comercial como catalisador. A avaliação do efeito da temperatura sobre a conversão foi o principal objetivo, propondo-se uma nova rota sem formação de glicerol (ácido acético é o subproduto formado na reação do acetato de metila com ácido graxo) ainda não explorada e com a utilização de um catalisador comercial, o que o torna acessível. O emprego do ácido oleico como "reagente modelo" se justifica pelo fato de este ser o ácido graxo predominante em óleos vegetais de alta acidez (Celante et al., 2018). Esses óleos, por sua vez, ganham interesse particular por serem matérias-primas baratas e não tão exploradas industrialmente.

2 - Material e Métodos

Na realização das reações de esterificação, foram utilizados ácido oleico P.A. (Dinâmica®) e acetato de metila (Reagent Plus®, 99%, Sigma Aldrich). A zeólita ZSM-5 (Zeoflair 100; SiO_2/Al_2O_3 > 400) em sua forma sódica (NaZSM-5) foi doada pela ZEOCHEM® (Control nº 6011810.00).

O ácido oleico foi caracterizado, determinando-se sua pureza através da esterificação completa (Hartman; Lago, 1973). A quantificação dos produtos dessa esterificação foi realizada via cromatografia a gás, seguindo o método descrito por Ribeiro et al. (2017).

Antes de ser utilizada nas reações, a zeólita foi calcinada em mufla sob fluxo de ar a 550 °C por 8 h (3 °C min^{-1}). As reações de esterificação foram realizadas em quatro temperaturas: 180, 200, 220 e 240 °C, em reator batelada de aço inoxidável (PARR, modelo 4575), com capacidade de 500 mL. O reator é equipado com indicador de pressão, controladores de temperatura e agitação, além de uma manta de aquecimento. Uma pequena vazão de água foi empregada para circular e arrefecer o sistema, a fim de se evitar o superaquecimento das válvulas e acessórios do reator. Para avaliação do efeito da temperatura apenas, as demais condições reacionais (razão molar e concentração de catalisador) foram fixadas. Estabeleceu-se uma razão molar de 1:10 (ácido oleico: acetato de metila) e 10% (m/m) como concentração de catalisador, em relação à massa de ácido oleico.

O reator foi alimentado com as devidas quantidades de catalisador e reagentes, até metade de sua capacidade e mantido fechado sob aquecimento por 6 h (tempo total de reação). Sete amostras foram coletadas do meio reacional (t = 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h). Após a coleta, cada amostra passou por etapas de purificação (centrifugação, filtração e evaporação de voláteis em rotaevaporador).

As amostras foram analisadas via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em cromatógrafo Shimadzu (com coluna de fase reversa C-18 Shim-pack CLC-ODS (M)® – 250 mm x 4,6 m). Uma solução de acetonitrila e água (92% e 8%, respectivamente) foi empregada como fase móvel. O cromatógrafo teve sua temperatura fixada em 40 °C e o detector UV-VIS ajustado para λ = 205 nm. Foram determinadas as frações mássicas de metil oleato e metil elaidato (isômeros do éster metílico do ácido oleico) em cada amostra. A partir dessa quantificação e da determinação do grau de pureza do ácido oleico, pôde-se calcular os rendimentos das reações.

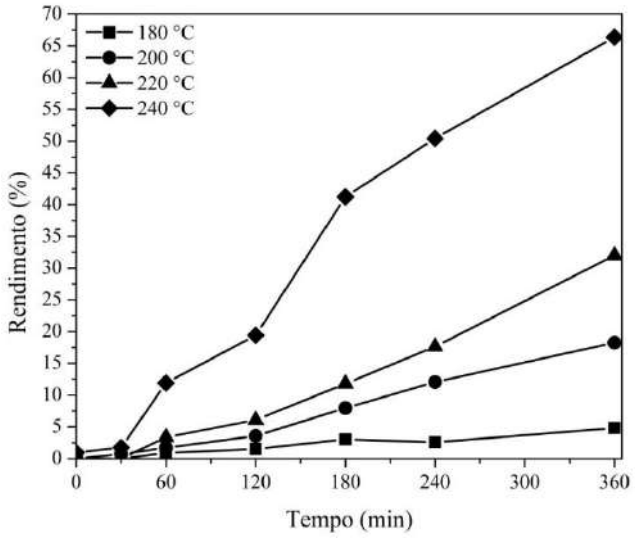
A zeólita ZSM-5 teve suas propriedades estruturais, de cristalinidade e texturais caracterizadas, através da difração de raios-X e da fisissorção de N_2. Na difração de raios-X, utilizou-se o difratômetro Rigaku (Miniflex 300) com radiação CuKα (k = 1,54051 Å), operando a 30 kV e 10 mA, na faixa 5 – 100°, com passo de 0,03°/s. Para a fisissorção de N_2 a 77 K, foi utilizado o equipamento Micrometrics (Modelo ASAP 2020).

3 - Resultados e Discussão

A caracterização do ácido oleico indicou um grau de pureza igual a 81,38% (m/m). Ou seja, essa fração mássica corresponde à quantidade apenas de ácido oleico presente no reagente; o restante corresponde a frações menores de outros ácidos graxos contidos como impurezas. No difratograma da zeólita, pôde-se identificar picos de difração intensos e bem definidos em 2θ = 7,85°, 8,75°, 22,97°, 23,18° e 23,96°, comprovando a estrutura MFI típica da ZSM-5 (Treacy; Higgins, 2001). A partir da fisissorção de N_2, determinou-se área específica (S_{BET} = 313,83 m^2/g) e volume de poros (V_{poros} = 0,188 cm^3/g). Os resultados das duas caracterizações estão de acordo com a literatura, onde a mesma zeólita comercial foi utilizada (Bal'zhinimaev et al., 2019).

As reações realizadas nas quatro temperaturas têm seus resultados ilustrados com as curvas de rendimento presentes na Figura 1. É possível observar que a temperatura influencia diretamente a conversão do ácido oleico e velocidade da reação: aumentando-se a temperatura do meio reacional, rendimentos superiores são alcançados. Após 6 h de reação, um rendimento significativamente maior foi alcançado na reação realizada a 240 °C: 66,36%. Comparativamente, nas temperaturas 180 °C, 200 °C e 220 °C, rendimentos iguais a 5,82%, 18,24% e 32,02% foram obtidos após o tempo total de reação, respectivamente.

Figura 1. Curvas de rendimento obtidas para as quatro temperaturas - razão molar 1:10 (ácido oleico:acetato de metila) e 10% m/m de catalisador.



A influência direta da temperatura sobre a conversão do ácido oleico está de acordo com o esperado para a reação entre um ácido graxo e um éster, uma vez que reações de esterificação são endotérmicas (Sturt; Vieira; Moura, 2019). Sendo assim, o aumento da temperatura será responsável direto pelo aumento da velocidade da reação e por conversões maiores em um menor tempo. Ainda, na condição reacional de maior temperatura estudada (240 °C; P = 36 MPa), o acetato de metila já se encontra em condições subcríticas (T_C = 234 °C; P_C = 4,7 MPa), o que favorece a obtenção de maiores rendimentos, já que a aplicação de condições supercríticas pode até mesmo dispensar o uso de catalisadores (Visioli et al., 2018).

4 – Conclusões

Observou-se que a temperatura tem influência direta sobre os rendimentos da reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila: o aumento deste parâmetro foi responsável pela obtenção de rendimentos maiores. A condição experimental de maior temperatura (240 °C) apresentou rendimentos significativamente superiores e os resultados mais promissores. Trabalhos futuros podem ser feitos no sentido de explorar a rota proposta e a modificação do catalisador.

5 - Bibliografia

BAL'ZHINIMAEV, B. S.; PAUKSHTIS, E. A.; TOKTAREV, A. V.; KOVALYOV, E. V.; YARANOVA, M. A.; SMIRNOV, A. E.; STOMPEL, S. Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 70-77, 2019.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1324-1332, 2011.

CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; CASTILHOS, F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Fuel**, v. 212, p. 101-107, 2018.

DONÁ, G.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605-610, 2013.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A.. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475-476, 1973.

RIBEIRO, J. S.; CELANTE, D.; SIMÕES, S. S.; BASSACO, M. M.; DA SILVA, C.; CASTILHOS, F. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (Acrocomia aculeata) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499-505, 2017.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 7, 2019.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. **Elsevier Science**, Amsterdam, p. 236-237, 2001.

VISIOLI, L. J.; TRENTINI, C. P.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, p. 238-247, 2018.

Produção de ésteres em reator contínuo a partir do óleo de polpa de macaúba e acetato de metila em condições pressurizadas

Luiz Jardel Visioli (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-UFSM, luizjvisioli@gmail.com), Heveline Enzweiler (Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química-UDESC, heveline.enzweiler@udesc.br), Camila da Silva (Departamento de Tecnologia-UEM, camiladasilva.eq@gmail.com), Fernanda de Castilhos (Departamento de Engenharia Química-UFSM, fer.castilhos@gmail.com).

Palavras Chave: Biodiesel, ácidos graxos livres, variáveis operacionais.

1 - Introdução

O uso de energias alternativas em substituição as de origem fóssil vem ganhando espaço nos últimos anos, entre estas destaca-se o biodiesel. A seleção da matéria prima utilizada para a produção de biodiesel é fundamental à redução do custo do produto e para evitar a competição com a indústria alimentícia. Neste cenário o óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) se torna promissor para ser utilizado na produção do biodiesel. O óleo extraído da polpa da macaúba apresenta, geralmente, um elevado teor de ácidos graxos livres na sua composição, podendo conter de 37 a 65% de ácidos graxos livres (Souza et al. 2016).

Com o aumento na produção do biodiesel, que vem ocorrendo nos últimos anos, elevou-se a produção de glicerol e com isso, o valor de mercado deste co-produto foi reduzido. Uma alternativa é a utilização do acetato de metila (MA) em substituição ao álcool (Xu et al, 2003). A reação de síntese do biodiesel envolvendo MA, também conhecida como interesterificação, produz, além dos ésteres dos ácidos graxos, a triacetina como produto da reação (Casas, 2010). A principal vantagem da produção de triacetina em substituição ao glicerol, é sua possibilidade de atuar como aditivo em combustíveis e, portanto, aditivo ao próprio biodiesel produzido, dispensando o processo de separação e melhorando algumas de suas propriedades (Goembira e Saka, 2015).

Esta reação pode ser realizada sem utilização de qualquer tipo de catalisador em condições pressurizadas. Para temperatura e pressão superiores a 233,7 ºC e 4,7 MPa, respectivamente, o MA encontra-se em estado supercrítico, apresentando comportamento similar ao de gás. A reação em condições supercríticas com MA pode ser utilizada tanto para a conversão a partir dos ácidos graxos livres (AGLs) quanto para os triacilglicerídeos (TAGs) elevando o rendimento da reação e possibilitando o uso de óleos ou gorduras como elevado teor de acidez e portanto impróprios para o consumo alimentar e de menor valor de mercado (Visioli et al. 2018).

O objetivo deste trabalho é avaliar a produção de EMAG a partir da reação do óleo da polpa da macaúba e MA em meio pressurizado. O processo foi estudado através do planejamento experimental considerando pressão, temperatura e razão mássica MA:óleo como variáveis independentes.

2 - Material e Métodos

A determinação do teor de AGLs do óleo da polpa da macaúba foi realizada de acordo com o método AOCS método Ca 5a-40. A convertibilidade do óleo foi mensurada através de método adaptado de Gonzalez et al. (2013).

Na Figura 1 é apresentado o diagrama esquemático do reator contínuo com leito de pérolas de vidro no qual foram realizadas as reações de interesterificação do óleo da polpa da macaúba com MA.

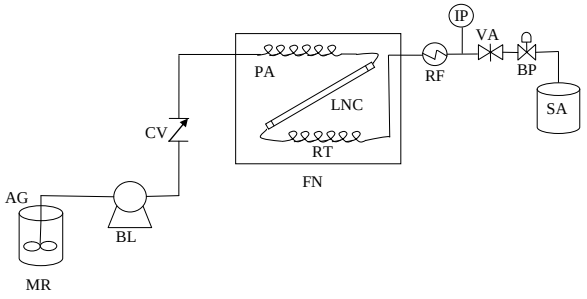


Figura 1. Diagrama esquemático do reator contínuo com leito fixo de pérolas de vidro.

Para avaliação do comportamento da reação entre o óleo de polpa de macaúba e o MA foram realizados experimentos considerando as variáveis pressão (10-20 MPa), temperatura (275-325 ºC), razão mássica MA/ácido graxo (1:1-4:1). A reação foi avaliada através de planejamento de experimentos do tipo Box-Behnken com tempo de residência de 30 min. Os ésteres metílicos e triacetina produzidos durante a reação foram determinados através da análise por cromatografia gasosa com detector de espectro de massas utilizando heptadecanoato de metila como padrão interno (Visioli et al. 2018).

3 - Resultados e Discussão

Através da técnica AOCS foi determinado que o óleo da polpa da macaúba utilizado possui 65,2±0,3% de ácidos graxos livres na sua composição e através do método de Karl-Fischer foi verificado que a umidade no óleo foi igual a 0,56% (m/m). A convertibilidade de 84,60%, obtida através da saponificação para determinação dos esterificáveis, indica que cerca de 15% (m/m) do óleo é formado por compostos não esterificáveis.

Na Figura 2 é apresentado o diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis do planejamento de experimentos considerando efeitos lineares, cruzados e quadráticos sobre a produção de ésteres na reação. Através deste diagrama fica evidenciado que o efeito linear da temperatura é aquele que tem maior influência sobre a

produção de ésteres no processo. Os efeitos lineares das variáveis pressão e razão mássica óleo:MA também se demonstraram significativos para a representação dos valores experimentais. Por outro lado, o único efeito não linear que foi significativo para o modelo, de acordo com os experimentos realizados, foi o efeito quadrático da pressão.

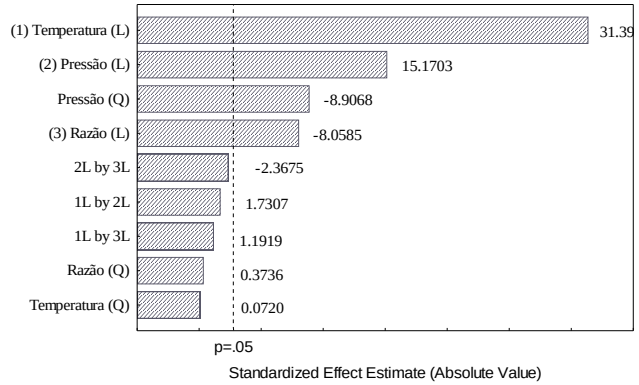


Figura 2. Diagrama de Pareto dos fatores para a produção de ésteres.

A elevação da temperatura resultou em aumento do teor de ésteres significativo. A intensidade deste aumento também foi similar entre os pares de experimentos, no caso com pressão máxima (20 MPa) e razão mássica no ponto central (2,5:1), foi observada a maior variação na variável resposta (15,47%), enquanto que no conjunto com pressão central (15 MPa) e razão mássica mínima (1:1), ocorreu a menor variação observada no teor de ésteres (12,05%). A similaridade na magnitude da resposta do sistema nos pares de experimentos citados indica que a temperatura apresenta efeito linear sobre a produção de ésteres neste processo.

A pressão apresentou efeitos linear e quadrático significativos no processo. A significância do efeito quadrático poderia indicar que existe uma pressão ótima para o sistema. No entanto, como o parâmetro estimado para este efeito apresenta menor valor e portanto, menor influência sobre a produção de ésteres (Figura 2), é possível que o efeito quadrático esteja relacionado apenas a não linearidade do efeito global da pressão sobre a variável resposta.

A razão mássica óleo:MA apresentou efeito linear significativo, indicando redução do teor de ésteres obtidos com o aumento dos níveis da variável. Isto sugere que a diluição do óleo no meio reacional afeta bastante a taxa de reação observada.

O teor máximo de triacetina encontrado foi de 1,18% (m/m) na condição de maior temperatura (325 ºC), menor pressão (10 MPa) e razão no ponto central (2,5:1). Em todas as condições experimentais triacetina foi produzida.

A equação 1 representa o comportamento do teor de ésteres obtidos na faixa experimental testada.

$$Ésteres(\%)=54,21+6,80T+3,29P+2,65P^2-1,75R \quad (1)$$

Na Figura 3
Verifica-se que o teor de ésteres obtido é fortemente influenciado pela temperatura e este efeito apresenta perfil linear no intervalo avaliado. Na Figura 4.5 (b) pode-se observar o efeito quadrático da pressão no teor de ésteres. Este efeito gera um aumento mais expressivo nos produtos obtidos para os valores maiores da pressão. Além disso o modelo demonstrou ter capacidade de predizer a produção de ésteres em toda a faixa avaliada das variáveis.

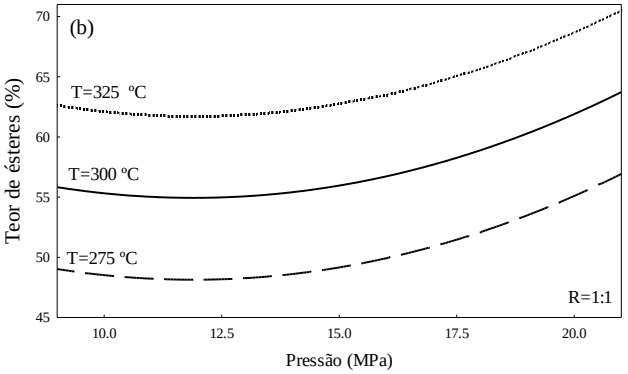


Figura 3. Perfil de ésteres obtidos a partir do modelo. Efeito da temperatura.

4– Conclusões

A produção de ésteres a partir do óleo da polpa da macaúba, mesmo com elevado teor de AGLs e com presença de compostos não esterificáveis em sua composição, é possível com a utilização de MA em condições pressurizadas. A utilização do planejamento de experimentos do tipo Box-Behnken permitiu a avaliação da influência das variáveis operacionais, pressão, temperatura e razão mássica óleo:MA, em uma faixa ampla e a determinação das condições onde é possível obter maiores teores de ésteres.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq e a Capes pelo auxílio financeiro.

6 - Bibliografia

CASAS, A. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. *Energy Fuels* 2010, 4481-4489.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from Pongamia pinnata oil. *Renewable Energy* 2015, 1245–1249.

GONZALEZ, S.; SYCHOKI, M. M.; NAVARRO-DIAZ, H. J.; CALLEJAS, N.; SAIBENE, M.; VIEITEZ, I.; JACHMANIAN, I.; SILVA, C.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesteri fi cation of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol. *Energy Fuels* 2013, 5253-5259.

SOUZA, G. K.; SCHEUFELE, F. B.; PASA, T. L. B.; ARROYO, P. A..; PEREIRA, N. C. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (Acrocomia aculeata) for biodiesel production. *Fuel* 2016, 360-366.

VISIOLI, L. J.; TRENTINI, C. P.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. *The Journal of Supercritical Fluids* 2018, 238-247.

XU, Y.; DU, W.; ZENG, J. A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. *Biotechnology Letters* 2003, 1239-1241.

Uso de catalisador heterogêneo com atividade ácida e de condições pressurizadas para produção de ésteres a partir do óleo de polpa de macaúba e acetato de metila

Luiz Jardel Visioli (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-UFSM, luizjvisioli@gmail.com), Heveline Enzweiler (Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química-UDESC, heveline.enzweiler@udesc.br), Camila da Silva (Departamento de Tecnologia-UEM, camiladasilva.eq@gmail.com), Fernanda de Castilhos (Departamento de Engenharia Química-UFSM, fer.castilhos@gmail.com).

Palavras Chave: γ-alumina, reator contínuo de leito fixo, ácidos graxos livres.

1 - Introdução

A rota mais utilizada para a produção de biodiesel, a transesterificação, consiste na reação entre triacilglicerídeos e álcool de cadeia curta, produzindo glicerol como coproduto. Uma rota alternativa utiliza o acetato de metila (AM) como substituto do álcool. A síntese do biodiesel envolvendo AM, também conhecida como interesterificação, produz, além dos ésteres dos ácidos graxos, a triacetina (TA) como produto da reação. A principal vantagem da produção de triacetina em substituição ao glicerol, é sua possibilidade de atuar como aditivo em combustíveis.

O uso de catalisadores heterogêneos é um importante alternativa para a produção do biodiesel. A principal vantagem deste tipo de catalisador é a sua separação do meio reacional. Os catalisadores heterogêneos com atividade ácida, assim como os catalisadores homogêneos ácidos, podem catalisar a reação envolvendo triacilglicerídeos e ácidos graxos livres, permitindo aplicação de óleos e gorduras com elevada acidez (Visioli et al. 2019). Nestas condições o óleo de macaúba torna-se promissor para ser utilizado na produção do biodiesel. O óleo extraído da polpa da macaúba apresenta, elevado teor de ácidos graxos livres (AGLs), geralmente entre 37 a 65% (Carvalho et al. 2013).

Visioli et al. (2018) reportam a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir do óleo de polpa de macaúba utilizando AM em reator contínuo sem uso de catalisador. No entanto, foram necessários elevadas temperaturas e tempos de reação para se obter elevados teores de ésteres.

Neste sentido a possibilidade de interação entre processos catalíticos, utilizando catalisadores heterogêneos com atividade ácida, e o uso de condições pressurizadas no meio reacional, a fim de melhorar as condições de transferência no meio e ao mesmo tempo evitar a degradação dos produtos, apresenta-se como uma alternativa promissora. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o processo contínuo de produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) a partir do óleo da polpa da macaúba utilizando AM como reagente em condições pressurizadas e empregando o catalisador inorgânico heterogêneo γ-alumina. Foram avaliadas a estabilidade do catalisador ao longo de diversos tempos de residência no reator contínuo, além do efeito da temperatura e do tamanho das partículas do catalisador sobre a produção de EMAG e TA.

2 - Material e Métodos

Na Figura 1 é apresentado o diagrama esquemático do reator contínuo com leito de pérolas de vidro no qual foram realizadas as reações de interesterificação do óleo da polpa da macaúba com MA.

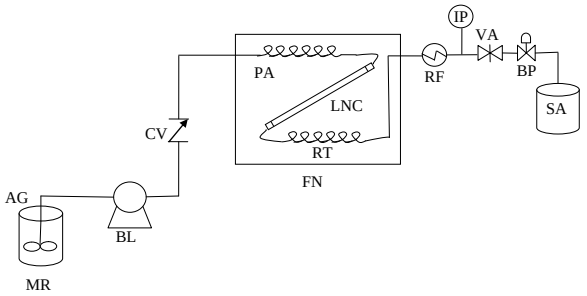


Figura 1. Diagrama esquemático do reator contínuo com leito fixo (LNC) composto por uma mistura de pérolas de vidro e partículas de catalisador γ-alumina.

A síntese da alumina foi realizada a partir da hidrólise do nitrato de alumínio nonahidratado, seguido da precipitação com hidróxido de sódio.

Foram utilizados três diferentes faixas de tamanhos de partículas de catalisador durante os experimentos denominadas C1 de 0,85 a 1,00 mm, C2 de 1,41 a 1,68 mm e C3 de 2,00 a 2,36 mm. A pressão foi mantida em 20 MPa e a razão mássica AM:óleo em 2,5:1 e temperatura de 225 ºC para todos os experimentos com catalisador, com base nos resultados prévios obtidos sem catalisador por Visioli et al. (2018). Os ésteres metílicos e triacetina produzidos durante a reação foram determinados através da análise por cromatografia gasosa com detector de espectro de massas utilizando heptadecanoato de metila como padrão interno. As análises foram realizadas em duplicada de todas as amostras experimentais, usadas para o cálculo do desvio padrão de cada ponto experimental e comparados utilizando teste de Tukey com 95% de confiança.

3 - Resultados e Discussão

O estudo do efeito do tamanho da partícula de catalisador é de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos de transferência de massa envolvidos no processo. Além disso, a redução do tamanho das partículas pode provocar perda de carga no sistema de modo que o mesmo possa se tornar inviável de operar.

Na Figura 2 são apresentados os teores de ésteres e na Figura 3 os resultados para triacetina obtidos com diferentes tamanhos de partículas na reação a 225 ºC em tempos de residência diferentes.

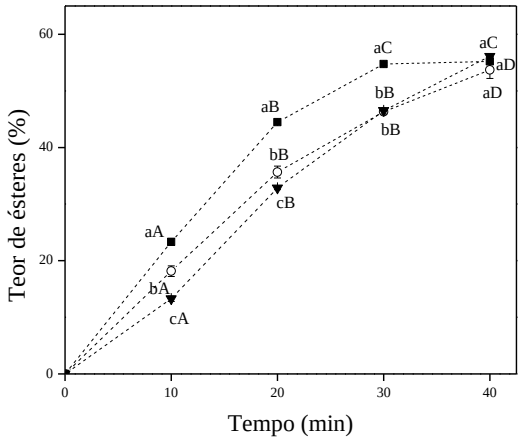


Figura 2. Efeito da granulometria na produção de ésteres com catalisador γ-alumina a 225ºC, 20 MPa e razão mássica AM:óleo 2,5:1 (■ –C1; ○ –C2; ▼ –C3) e comparação estatística pelo teste de Tukey com 95% de confiança.

O efeito da granulometria fica bastante evidente principalmente quando se analisam os tempos de residências menores. Nestes casos o impedimento associado à transferência de massa é mais pronunciado devido ao menor tempo de contato entre os reagentes e o catalisador. Para o tempo de residência de 10 min foi possível observar um aumento de 13,28% para 23,30% do teor de ésteres apenas reduzindo-se a granulometria das partículas de catalisador utilizadas de C3 para C1. Esta diferença equivale a aumento de 75% no teor de ésteres associado apenas a redução do tamanho das partículas. O fenômeno de transferência de massa limita mais o andamento da reação quando se utilizam tempos de residência curtos. Isto faz sentido físico uma vez que quando se aumentam os tempos de residência se fornece mais tempo para que todos os fenômenos ocorram (transferências e cinéticos) e as limitações do processo se tornam menos evidentes.

No caso das partículas menores, os maiores teores de ésteres podem ser obtidos mesmo sem que se mantenha longos tempos de residência no reator. Outro resultado importante quando se considera o tamanho de partículas a ser utilizado em sistema tubular contínuo é que não foram observadas perdas de carga quantificáveis em nenhuma das condições avaliadas nesta etapa do trabalho.

De forma bastante similar ao que foi observado no teor de ésteres, o teor de TA mensurado foi superior quando foram utilizadas partículas de catalisador de tamanhos menores. Este comportamento também fica mais evidente nos menores tempos de residência e portanto, tempos de contato mais curtos entre os reagentes e o catalisador. No caso do tempo de residência de 10 min ocorre aumento de 0,26% com partículas C3 para 0,58% de TA com partículas pequenas. Este incremento equivale a 123%. Este valor de aumento demonstra o quão importante a transferência de massa pode ser e o quanto pode afetar os resultados obtidos em processos catalíticos.

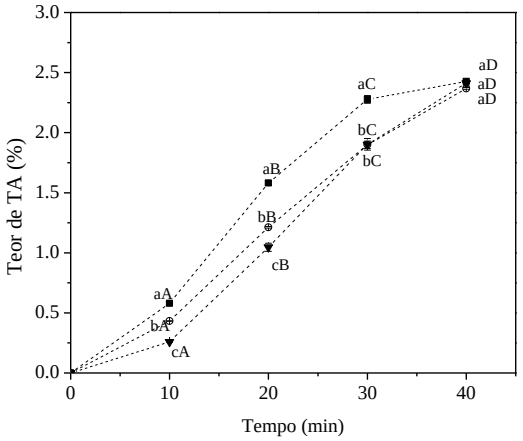


Figura 3. Efeito da granulometria na produção de triacetina com catalisador γ-alumina a 225ºC, 20 MPa e razão mássica AM:óleo 2,5:1 (■ –C1; ○ –C2; ▼ –C3) e comparação estatística, pelo teste de Tukey com 95% de confiança.

4– Conclusões

O tamanho das partículas de catalisador utilizadas no sistema reacional apresentou grande influência no comportamento global da reação. O uso de partículas de menor granulometria foi o mais eficiente para a produção de ésteres e TA e não provocou perda de carga significativa no sistema.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq e a Capes pelo auxílio financeiro.

6 - Bibliografia

CARVALHO, A. K. F.; ROS, P. C. M.; TEIXEIRA, L. F.; ANDRADE, G. S. S.; ZANIN, G. M.; CASTRO, H. F. Assessing the potential of non-edible oils and residual fat to be used as a feedstock source in the enzymatic ethanolysis reaction. *Industrial Crops and Products* 2013, 485-493.

VISIOLI, L. J.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Use of heterogeneous acid catalyst combined with pressurized conditions for esters production from macauba pulp oil and methyl acetate. *The Journal of Supercritical Fluids* 2019, 65-74.

VISIOLI, L. J.; TRENTINI, C. P.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. *The Journal of Supercritical Fluids* 2018, 238-247.

Produção do biodiesel por transesterificação do óleo de soja em reator batelada utilizando MoO_3 impregnado em argilas

Erivaldo Genuíno Lima (INSA, erigenuino@hotmail.com), Tellys Lins de Almeida Barbosa (UFCG, tellyslins@hotmail.com), Rondinele Nunes de Araújo (UFCG, rondinele_nunes@hotmail.com), Rodrigo Santana Macedo (INSA, rodrigo.macedo@insa.gov.br), Alexandre Pereira Bakker (bakker1000@yahoo.com.br), Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UFCG, meirygfr@hotmail.com).

Palavras Chave: *Biodiesel, óleo de soja, argilas.*

1 - Introdução

As necessidades de tecnologias limpas e uma alternativa para os combustíveis fósseis impulsionou a tecnologia do biodiesel. Os desafios e as consequências ambientais do petróleo conduziu a alternativa de uso de óleos vegetais (Aransiola et al., 2014).

A rota convencional de transesterificação de triglicéridos é em fase homogênea, porém a rota heterogênea surgiu como uma alternativa em função da sua eleveda seletividade, separação mais fácil para recuperação do catalisador e consequentemente acarretando menos problemas. o desenvolvimento de catalisadores pela comunidade científica foi impulsionado pelas crescentes preocupações ambientais e legislações cada vez mais rigorosas. Estes catalisadores podem ser usados em aplicações industriais de grande escala e impactar menos o meio ambiente causando menos poluição (Anwar et al., 2016).

Os catalisadores amplamente investigados para a transesterificação são ácidos ou bases, homogêneos e heterogêneos (Serio et al., 2008). Alguns materiais naturais apresentam características essenciais para a aplicação em reações químicas orgânicas, baixo custo, abundância na natureza e composição química adequada. Materiais naturais, tais como, as argilas apresentam porosidade e são consolidadas na produção de catalisadores e aplicadas em diversas reações (desidratação de óleos vegetais, esterificação, transesterificação) (Bergaya et al., 2006).

Dentro deste contexto, o grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado alguns trabalhos (Lima et al., 2015; Lima et al., 2015; Silva et al., 2019; Silva et al., 2019) sobre produção de catalisadores para serem avaliados na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol).

O principal objetivo do presente estudo é desenvolver catalisadores heterogêneos MoO_3 impregnado em argilas para serem utilizados na reação de transesterificação do óleo de soja.

2 - Material e Métodos

Argila: A argila adotada para aplicação como catalisador neste trabalho possui a nomenclatura comercial denominada Argila Verde Dura natural (AVD) e Argila Bofe (ABF), extraída no município de Boa Vista – PB, cedida ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais pela empresa BENTONISA.

Preparação dos catalisadores: Os catalisadores a base de Molibidênio foram preparados a partir do processo de dispersão do molibidênio nas argilas AVD e ABF por impregnação úmida utilizando solução de 0,1 M de heptamolibdato de amônio $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$. Para tal finalidade, 5,0 g do suporte foi posto em contato com um volume necessário da solução com teor de metal empregado (8,0 %), sob agitação contínua a temperatura ambiente (25 °C), por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi seca a 100 °C durante 12 horas. Os materiais obtidos foram submetidos ao processo de calcinação a 550 °C durante o período de 4 horas.

Caracterização dos catalisadores: Para caracterização química dos catalisadores foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

Reação de transesterificação do óleo de soja: Os catalisadores foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um reator batelada. As condições reacionais estudadas foram as seguintes: Temperatura = 200 °C, com tempo reacional = 4 horas, uma razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada (Silva et al., 2019). Ao término do tempo reacional de 4 h, o reator foi resfriado, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a 26,5 °C ± 5 ºC e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada durante a reação. As amostras foram colocadas em beckers e levadas à estufa a temperatura de 110 °C por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água.

Caracterização do biodiesel: Viscosidade Cinemática (μ) - A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40 °C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento, conforme a Equação 1:

$$V = K.\ t \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Em que, K=0,2407 mm^2/s^2, é a constante; t (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

Massa Especifica (ρ) - Para determinação da densidade do óleo e dos produtos das reações foi utilizado um densímetro digital da ANTON PAAR modelo DMA 35 N.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados de composição química na forma de óxido dos catalisadores estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores.

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MoO_3
AVD	52,7	30,2	11,4	3,8	-
Mo/AVD	51,9	20,7	8,5	2,8	8,0
ABF	72,8	14,7	7,2	2,1	-
Mo/ABF	70,6	9,8	5,2	1,9	8,8

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados da análise química e constata-se que as argilas Verde Dura natural (AVD) e Bofe apresentam uma grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de silício (SiO_2). Encontra-se também um teor elevado de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). Estes resultados se assemelham com os valores encontrados na literatura para argilas brasileiras (Rodrigues, 2003).

Após o processo de impregnação do molibdênio sobre os suportes (AVD e ABF) é possível verificar a presença de óxido de molibidênio (MoO_3) presente nas amostras Mo/AVD e Mo/ABF conforme apresentado na Tabela 1.

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados de viscosidades cinemáticas, percentuais de redução das viscosidades e os valores massa específica dos produtos obtidos.

Tabela 2. Resultados de viscosidades cinemáticas, redução e os valores de massas específicas dos produtos da reação de tarnsesterificação do óleo de soja.

Amostra	Viscosidade (mm^2/s)	Redução (%)	Massa Especifica (g/cm^3)
Branco	29,8	13,0	0,915
AVD	20,9	39,0	0,914
Mo/AVD	12,0	65,0	0,907
ABF	20,1	41,3	0,908
Mo/ABF	10,3	69,9	0,897
ANP*	3,0 – 6,0	-	0,850 - 0,900

A viscosidade cinemática para o óleo de soja utilizado nesse trabalho foi de 34,28 mm^2/s (40°C), este valor está de acordo com dados reportados na literatura (Machado, 2003).

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, conclui-se que os valores de viscosidades obtidas com os catalisadores AVD e ABF estão superiores aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012 e ASTM D6751. Constata-se que ao incorporar o óxido de molibdênio nas argilas AVD e ABF ocorre a redução dos valores das viscosidades cinemáticas e estes valores se aproximaram aos padrões estabelecidos pela ANP. Isto é uma evidência de que a impregnação do óxido de molibdênio (Mo) a argila Verde Dura Natural (AVD) e argila Bofe (ABF) proporcionou um efeito positivo. Observa-se redução nos valores das densidades dos catalisadores Mo/AVD e Mo/ABF e essas reduções são ocasionadas pela diminuição das insaturações ocorridas pela quebra das cadeias dos triglicerídeos, beneficiando a formação de moléculas de menor tamanho com quantidades inferiores de insaturações. E esses catalisadores estão dentro da faixa estabelecida pela ANP e Porém, segundo as normas estabelecidas pela ANP e ASTM D6751.

4 – Conclusões

De acordo com as análises realizadas neste estudo para todos os catalisadores, é possível concluir que as viscosidades estão acima dos valores permitidos pela ASTM D6751 e pela ANP. Entretanto, para os catalisadores Mo/ABF e Mo/AVD os valores de massas específicas estão de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP, sendo necessário um estudo com algumas variações de parâmetros para melhor avaliar o desempenho desse catalisador.

5 – Agradecimentos

Capes e Petrobras.

6 - Bibliografia

ANP – Biocombustivel. Disponivel em: http://www.anp.gov.br/ (2012).

ANWAR, A.; GARFORTH, A. Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis Fuel, 2016, 173, 189-208.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU,T. V.; OYEOKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: state of the art, Biomass and bioenergy 2014, 61, 276 – 297.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., "Handbook of Clay Science," Elsevier, Amsterdam, 2006.

LIMA, E. G., EDUARDO, R. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., Preparation and Characterization of Mo Catalysts Supported on Clay for the Transesterification of Soybean Oil. In: 12th European Congress on Catalysis, 2015, Kazan, Rússia.

LIMA, E. G.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F.; Desenvolvimento de catalisadores do tipo (Mo/Mordenita e Mo/VD) destinados a aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja. In: XIX Congreso Argentino de Catálisis E VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, 2015, Bahia Blanca.

MACHADO, P. R. M. Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

RODRIGUES, M. G. F., Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica, 2003, 49, 146–150, 2003.

SERIO, D. M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, Energy Fuels, 2008, 22, 207-217.SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F., Characterization and Application of Catalysts Hard Green clay and MoO3/Hard Green Clay in Transesterification Reaction of Soybean Oil, Materials Science Forum, 2019, 958, 29-34.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F., Evaluation of Catalysts Mordenite and MoO3/Mordenite in the Production of Biodiesel, Materials Science Forum, 2019, 958, 11-16.

Esterificação metílica do ácido oleico utilizando compósito de RGO-WO_3 como catalisador

Alan Santos Oliveira (Universidade Estadual de Santa Cruz, *chemistry.aso@gmail.com*), Bruno Lopes Andrade (Universidade Estadual de Santa Cruz, brunol.andrade@hotmail.com), Fernando Cesário Rangel (Universidade Estadual de Santa Cruz, fcrangel@uesc.br), Rosenira Serpa da Cruz (Universidade Estadual de Santa Cruz, roserpa@uesc.br)

Palavras Chave: *Óxido de grafeno, biodiesel, catálise.*

1 - Introdução

Constituído apenas de átomos de carbono, o grafeno é o primeiro cristal sintético em duas dimensões (2D). Apresenta propriedades físicas e químicas, tais como elevada área superficial, condutibilidade térmica e elétrica e estabilidade eletroquímica, as quais podem também ser encontradas em seus materiais derivados, como o óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) (Ghany, Elsherif e Handal, 2017). Materiais compósitos à base de grafeno têm sido desenvolvidos e aplicados em diversas áreas, incluindo o desenvolvimento de novos materiais com potenciais propriedades catalíticas (Musch e Serre, 2019). Dentro desse contexto, a combinação de materiais à base de grafeno e óxido de tungstênio (WO_3) tem mostrado bons resultados em diversas aplicações, uma vez que o WO_3 detém propriedades ácidas de Brønsted-Lowry, além de ser um semicondutor do tipo "n", possuir estabilidade eletroquímica e térmica (Xing, Huang e Fang, 2016; Park *et al*., 2010). Uma vez que a reação de esterificação via catálise ácida é amplamente utilizada em diversos processos industriais (Alismaeel et al., 2010), esse trabalho teve como objetivo sintetizar um compósito à base de RGO e WO_3, vistas a utilizá-lo como um potencial catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico, reação de interesse na indústria do biodiesel.

2 - Material e Métodos

O GO foi sintetizado através do método de Hummers modificado (Shahriary e Athawale, 2014). O RGO foi obtido com o auxílio de radiação de micro-ondas, utilizando N,N-Dimetilacetamida como agente redutor (Chen, Yan e Bangal, 2010). O RGO-WO_3 foi sintetizado através do método de impregnação por via úmida. Pesou-se 0,100 g do RGO e 0,015 g de metatugstato de amônio hidratado [$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ • X H_20], os quais foram adicionados a um béquer com 80 mL de H_2O. O sistema foi mantido a 60 °C e agitação de 500 rpm durante 4 h. O material resultante foi calcinado numa mufla a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, por 4 h. A mesma condição de calcinação utilizada para obtenção do WO_3 a partir do [$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ • X H_20]. Para a caracterização por análise térmica, as amostras foram aquecidas em um porta-amostras de alumina, da temperatura ambiente até 900°C, com rampa de aquecimento de 20°C min^{-1}, sob fluxo de gás nitrogênio (N_2). A difração de raios-X foi realizada utilizando o método do pó, com radiação Cu-Kα, operando a 40 kV/40 mA, com filtro de níquel, e 2θ variando de 5º até 80º. A espectrometria na região do infravermelho foi conduzida no modo reflectância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, e uma resolução de 4 cm^{-1}. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando detector ETD. No mesmo equipamento foram obtidos mapas composicionais por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia. A espectroscopia Raman foi realizada com energia de excitação do laser de Ar^+ de 2,41 eV e comprimento de onda de 514,5 nm. Para a avaliação catalítica dos materiais, foi conduzida a reação de esterificação do ácido oleico com álcool metílico nas seguintes condições reacionais: razão molar de álcool metílico:ácido oleico igual a 12:1; $3\%_{m/m}$ de catalisador em relação à massa de ácido oleico; tempo de 3 h e temperatura de 120 °C. O método ABNT NBR 14448 foi utilizado para monitorar a reação química através da determinação da acidez total. Todas as análises foram feitas em triplicata.

3 - Resultados e Discussão

Através da análise térmica foi possível observar as faixas de perda de massa, atribuídas à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas (40 °C a 120 °C), pirólise dos grupos funcionais oxigenados remanescentes do processo de redução incompleto (205 °C a 285 °C) e pirólise da estrutura hexagonal (285 °C a 900 °C) no RGO. Na temperatura máxima de trabalho, tanto o RGO-WO_3 quanto o WO_3 apresentaram uma degradação inferior a 0,2%, demonstrando grande estabilidade térmica.

Nos difratogramas de raios X, foram observados picos na região de 2θ = 12,1° e 2θ = 26,2°, associados aos planos (002) e (002), característicos do RGO. Para ambos os materiais (RGO-WO_3 e WO_3) os picos na região de 2θ = 23,0°, 23,5° e 24,2°, associados respectivamente, ao conjunto de planos (002), (020) e (200), são característicos da fase monoclínica do WO_3.

Na análise por espectrometria na região do infravermelho, foi possível identificar bandas características para o RGO e RGO-WO_3, tais como uma banda larga de vibração na região de 3440 cm^{-1}, associada aos estiramentos dos grupos hidroxila (-OH), bem como a presença de água adsorvida e vibrações na região de 2923-2557 cm^{-1} relacionadas ao estiramento C-H. Os picos na região de 1626 cm^{-1} são referentes aos estiramentos de ligações do tipo sp^2, enquanto que, o pico em 1731 cm^{-1} estaria relacionado com o estiramento C = O. Para o RGO-WO_3, observa-se o surgimento das bandas de absorção nas regiões de ~666 cm^{-1} e ~820 cm^{-1}, as quais estariam associadas aos estiramentos W-O e W-O-W, respectivamente. A banda em 432 cm^{-1} estaria associada às deformações W-O-W, o que confirma a presença de grupos WO_3 inseridos na matriz de RGO.

As eletromicrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram a sobreposição de camadas para o RGO, resultante das interações π-π de monocamadas. No RGO-WO_3 é possível observar as partículas de WO_3 sobre a matriz de RGO, dispostas de forma desordenada, com a formação de "clusters" de WO_3 (Figura 1).

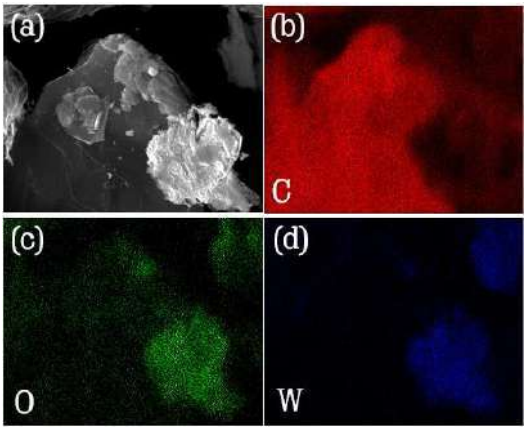


Figura 1. Mapa composicional qualitativo do RGO-WO_3 obtido por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.

Por espectroscopia Raman, foram identificadas as bandas D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) no RGO e RGO-WO_3. A banda D está diretamente associada aos defeitos estruturais. A banda G está associada à vibração do plano de carbonos com hibridizações sp^2, que é parte integrante das nanofolhas de materiais grafênicos. As assinaturas dos modos vibracionais de estiramento (W-O-W) estão localizadas em 710 cm^{-1} e 805 cm^{-1} na amostra de WO_3, sendo a banda em 805 cm^{-1} também identificada no RGO-WO_3. Os modos de torção (W-O-W) são identificados no WO_3 em 265 cm^{-1} e 324 cm^{-1}. A estrutura hexavalente do W^{6+} ligado ao oxigênio (W^{6+}=O) é identificada em 1121 cm^{-1} no RGO-WO_3.

A Figura 2 mostra a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos. O aumento da atividade catalítica para o RGO-WO_3 pode ser associado à inserção do WO_3, uma vez que o mesmo possui propriedades ácidas de Brønsted. Experimentos adicionais estão sendo conduzidos para a verificação da estabilidade e vida útil do catalisador.

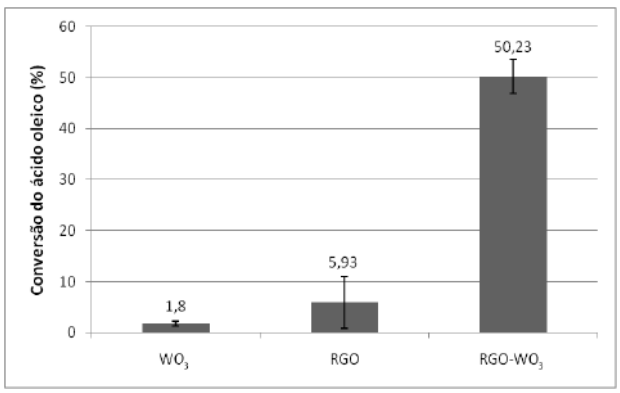


Figura 2. Conversão do ácido oleico em ésteres metílicos. Condições reacionais: razão molar de álcool metílico:ácido oleico igual a 12:1; 3%$_{m/m}$ de catalisador em relação à massa de ácido oleico; tempo de 3 h e temperatura de 120 °C. Para a reação com WO_3, foi utilizada uma quantidade de óxido equivalente à presente no compósito RGO-WO_3.

4 – Conclusões

As caracterizações físico-químicas mostram que o compósito RGO-WO_3 foi obtido com êxito. Os resultados da utilização do compósito RGO-WO_3 como catalisador, na reação de esterificação do ácido oleico, sugerem que esse material tem potencial para aplicação em catálise heterogênea, entretanto, são necessários experimentos adicionais para avaliação de sua estabilidade e vida útil, nas condições reacionais desejadas.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES.

6 - Bibliografia

ALISMAEEL, Z. T. et al. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. Fuel **2018**, 234, 170-176.

CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* **2010**, 48(4), 1146-1152.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces* **2017**, 9, 93-106.

MUSCHI, M.; SERRE, C.. Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 387, 262-272.

PARK, J-W et al. Study of Ir/WO3/Al2O3 ring opening catalysts. *Applied Catalysis* **2010** A: General, 388(1-2) 37-44.

SHAHRIARY, Leila; ATHAWALE, Anjali A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* **2014**, 2(01) 58-63.

XING, L-L; HUANG, K-J; FANG, L-X. Preparation of layered graphene and tungsten oxide hybrids for enhanced performance supercapacitors. *Dalton Transactions* **2016** , 45(43), 17439-17446.

Síntese, caracterização e avaliação catalítica da sílica mesoporosa WO_3/Al-SBA-15

Ana Luíza Freitas Ferreira (Universidade Estadual de Santa Cruz, analuizafreitasf@gmail.com), Gabriel Santos Viana (Universidade Estadual de Santa Cruz, gabrielviana.engquim@gmail.com), Venceslau Passos Almeida (Universidade Estadual de Santa Cruz, venceslau16@gmail.com), Miriam Sanae Tokumoto (Universidade Estadual de Santa Cruz, miriam.tokumoto@gmail.com), Fernando Cesário Rangel (Universidade Estadual de Santa Cruz, fcrangel@uesc.br). Rosenira Serpa da Cruz (Universidade Estadual de Santa Cruz, roserpa@uesc.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, esterificação, catálise heterogênea.*

1 - Introdução

Diversos catalisadores ácidos têm sido usados em reações de esterificação, tais como os óxidos metálicos sulfatados, as resinas de troca iônica, a alumina e os heteropoliácidos. Entretanto, muitos possuem como principal limitação sua rápida desativação devido à diminuição da força ácida, impossibilitando sua reutilização em outros ciclos reacionais (JAWAID; PARIDAH; SABA, 2017).

Dentre os materiais investigados nas reações de conversão de biomassa, a SBA-15 tem se destacado. A SBA-15 vem sendo utilizada em variadas aplicações na área da catálise e adsorção devido às suas propriedades químicas e estruturais, possuindo grande área superficial específica, canais hexagonais altamente ordenados, paredes de poros espessos e alta estabilidade hidrotérmica (CAO et al., 2019; COSTA; RANGEL; CRUZ, 2019). No entanto, a SBA-15 possui poucos sítios ácidos, sendo necessária a funcionalização de sua estrutura com espécies químicas que proporcionem um aumento de sua acidez.

A inserção do alumínio na rede da SBA-15, de forma isomórfica (Al-SBA-15), ocasiona um desbalanceamento de carga, com a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+}, formando o AlO_4^-. Além da acidez de Bronsted, a incorporação do Al ao material agrega uma moderada acidez de Lewis, visto que o alumínio dispõe de orbitais p capazes de acomodar elétrons (COSTA; RANGEL; CRUZ, 2019).

Outro material bastante utilizado em reações de catálise ácida são os óxidos de tungstênio. Entretanto, esses sofrem grande lixiviação e carbonatação no meio reacional, sendo interessante seu uso na forma suportada, aliando força ácida e estabilidade (CAO et al, 2019).

O objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar o WO_3/Al-SBA-15, para utilização na produção de biodiesel através das reações de esterificação.

2 - Material e Métodos

Para a síntese da SBA-15 foi usado o método verificado por (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009) onde foram utilizadas as seguintes razões molares dos reagentes: 1 TEOS: 0,017 P123: 5,87 HCl: 194 H_2O, sendo o TEOS a fonte da sílica e o P123 o surfactante. Primeiro foram misturados H_2O, HCl e o P123 em um béquer a 45 °C, sob agitação até a dissolução completa do P123. Em seguida, foi adicionado o TEOS, sob agitação, por 7,5 h a 45 °C. Cessada a agitação, a mistura foi aquecida a 80 ºC por 15,5 h. O material foi filtrado, lavado com água destilada e secado a 100 °C por 2 h em uma estufa. Posteriormente, o material foi lavado com etanol no extrator Soxhlet por 6 h, para a remoção de parte do surfactante. Por fim, o material foi calcinado a 550° C por 6 h, com uma rampa de aquecimento de 1°C/min. A síntese do Al-SBA-15 foi realizada com procedimento experimental semelhante. No entanto, junto ao TEOS, foi acrescentado o isopropóxido de alumínio (iPrAl) como fonte de alumínio na razão molar Si/Al = 10. Para esta síntese, foram utilizados os reagentes nas proporções molares de 0,1 iPrAl: 1 TEOS: 0,017 P123: 5,87 HCl: 194 H_2O. Para a inserção do WO_3 foi realizada a mistura física com o auxílio do grau de Ágata entre o metatungstato de amônio, com peso correspondente a 10% de WO_3, e a Al-SBA-15. A mistura foi, então, calcinada a 550 °C durante 6 h (1 °C/min), obtendo-se a WO_3/Al-SBA-15. Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX e FTIR. O teste de acidez foi realizado por titulação volumétrica e a acidez foi determinada em mmol de H^+ por grama de material.

O catalisador sintetizado foi avaliado frente a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, empregando as seguintes condições reacionais: razão metanol/ácido oleico igual a 12:1, com 3% m/m de catalisador em relação ao ácido oleico, em 6 h de reação à temperatura de 150 °C.

3 - Resultados e Discussão

Nos resultados obtidos na difração de raios-X foi possível identificar a presença de três picos característicos da estrutura hexagonal da SBA-15, localizados em 100, 170 e 200 conforme mostra a Figura 1. Comparando-se a difração de raios-X dos materiais sintetizados, observa-se que a inserção do alumínio e do tungstênio no material não alterou sua estrutura característica, havendo apenas redução da intensidade dos picos, visto uma pequena perturbação da estrutura pela presença dos óxidos metálicos (COSTA; RANGEL; CRUZ, 2019).

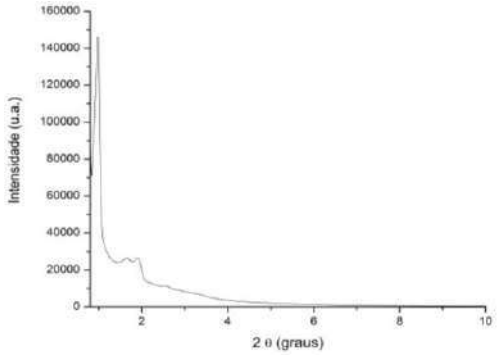


Figura 1. Padrão de Raios-X a baixo ângulo da SBA-15.

A Figura 2 mostra os espectros na região do infravermelho dos materiais sintetizados, onde se observa um espectro típico de sílica (SiO_2). As bandas 1084,5 e 797,7 cm^{-1} são atribuídas às vibrações simétricas e anti-simétricas da ligação Si-O-Si. A banda 968,5 cm^{-1} foi atribuída à vibração de torção da ligação Si-O-Si. Assim, as bandas próximas a 1084,5; 968,5; 797,7 cm^{-1} são atribuídas à estrutura SBA-15. A banda larga em torno de 3463,4 cm^{-1} é referente a hidroxila dos grupos silanóis na superfície e de moléculas de água adsorvidas, que interagem com estes grupos hidroxila por ligações de hidrogênio. Na região próxima a 1641,0 cm^{-1} há uma banda de vibração que é atribuída à água de hidratação. O pico entre 465,5~500 cm^{-1} são atribuídos às vibrações da estrutura. A banda em 1084,5 cm^{-1} com um ombro em 1200 cm^{-1} são atribuídas aos modos de alongamento assimétrico dos grupos T–O–T (T=Si, Al) e a banda em 797,7 cm^{-1} deve-se aos estiramentos simétricos das ligações T-O-T (T=Si, Al). A banda em 968,5 cm^{-1} é atribuída à presença de sítios defeituosos de Si-OH (COSTA; RANGEL; CRUZ, 2019).

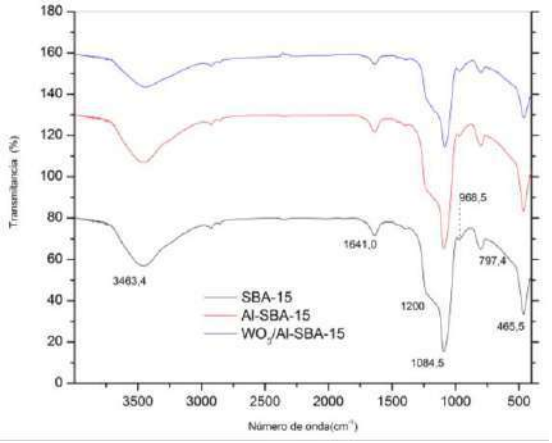


Figura 2. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A incorporação do alumínio e do trióxido de tungstênio nas paredes da sílica amorfa é necessária para a formação de sítios ativos catalíticos nos mesoporos das peneiras moleculares. Os resultados referentes à acidez dos materiais sintetizados foram obtidos através da interação ácido-base e estão apresentados na Tabela 1. A inserção do alumínio provocou aumento da acidez de Brønsted-Lowry.

Tabela 1. Sítios ácidos de Bronsted

Amostra	Sítios ácidos (mmol/g)
SBA-15	1,00 ± 0,04
Al-SBA-15	1,14 ± 0,02
WO_3/Al-SBA-15	1,14 ± 0,02

Com essa carga gerada sobre o alumínio tetraédrico (AlO_4^-), o hidrogênio da hidroxila ligado a ele torna-se mais ácido elevando a acidez de Brønsted do suporte. A adição do trióxido de tungstênio eleva a acidez do material como ácido de Lewis devido aos orbitais d disponíveis para locação de elétrons, não provocando um aumento na acidez de Brønsted. Contudo, com o método de titulação usado apenas essa acidez pôde ser determinada.

Os valores obtidos para a conversão de ácido oleico em ésteres metílicos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Conversões em ésteres

Amostra	Conversão (%)
SBA-15	22,0 ± 0,74
Al-SBA-15	34,0 ± 0,93
WO_3/Al-SBA-15	24,7 ± 0,48
Branco	2,60 ± 0,40

Foi possível comprovar a partir desses dados que houve um aumento na força ácida dos materiais devido à inserção do alumínio, visto que a reação de esterificação é catalisada em superfície e diretamente proporcional a acidez do material (COSTA; RANGEL; CRUZ, 2019). A menor conversão da WO_3/Al-SBA-15 em relação a Al-SBA-15 pode ser atribuída ao método de impregnação do WO_3(mistura física), que pode ter causado o bloqueio dos poros, com consequente prejuízo à impregnação do óxido na estrutura de mesoporos do material.

4 – Conclusões

A síntese dos materiais SBA-15 e WO_3-SBA-15 foi realizada. As análises por espectrometria na região infravermelho confirmaram formação da estrutura da sílica e as ligações características do material. A difração de raios-X mostrou o ordenamento hexagonal da estrutura. Os testes de acidez comprovaram o aumento dos sítios ácidos na estrutura mesoporosa, contribuindo para melhoria da atividade catalítica da SBA-15. O catalisador Al-SBA-15 apresentou a maior conversão de ésteres em comparação ao material impregnado com óxido de tungstênio, provavelmente devido ao entupimento dos poros e consequente menor acessibilidade aos sítios ativos do catalisador.

5 – Agradecimentos

UESC, CNPq, FAPESB, FINEP.

6 - Bibliografia

CAO, X. et al. Catalytic conversion of waste cooking oils for the production of liquid hydrocarbon biofuels using in-situ coating metal oxide on SBA-15 as heterogeneous catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2019.** 138, 137-144.

COSTA, B. B. E.; RANGEL, F. C.; da CRUZ, R.S.. Esterificação do ácido oleico utilizando aluminossilicato mesoporoso modificado com óxido de zircônio. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **2019**, 24, e-12310.

JAWAID, M.; PARIDAH, M. T.; SABA, N. Introduction to biomass and its composites. In: Lignocellulosic *Fibre and Biomass-Based Composite Materials*. **2017**. 1-11.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous And Mesoporous Materials*, **2009**, 125,170-223.

MUTLU, V. N.; YILMAZ, S.. Esterification of cetyl alcohol with palmitic acid over WO 3 /Zr-SBA-15 and Zr-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **2016**, 522, 194-200.

Efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade catalítica do óxido de cálcio para a produção de biodiesel

Roberto Ananias Ribeiro (IFNMG, Campus Salinas, anan380@hotmail.com), Fernanda Barbosa Damaceno (IFNMG, Campus Salinas, damacenofeeh@gmail.com)

Palavras Chave: *pó cerâmico, catálise heterogênea, alquil éster.*

1 - Introdução

O biodiesel é um combustível renovável obtido da reação de transesterificação de óleos vegetais e gordura animal (Knothe et al., 2004). O processo para a obtenção de biodiesel mais comum é aquele baseado na reação de transesterificação que pode ser executada com catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos (Demirbas, 2008). O processo mais utilizado para produzir o biodiesel, industrialmente, é aquele que consiste na reação de transesterificação catalisada por base (Knothe et al., 2004). Os triglicerídios presentes nos óleos e gorduras reagem com um álcool (metanol ou etanol) em presença de um catalisador homogêneo, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Os produtos da reação são alquil éster (biodiesel) e glicerina. Processos de purificação posteriores como separação, neutralização, remoção de metanol ou etanol, lavagem com água e secagem são usados para a obtenção do combustível purificado.

Nesse processo, a glicerina e o alquil éster obtidos são lavados com água quente para retirar o catalisador alcalino e com isso, muita água e energia devem ser consumidos (Sharma et al., 2008). Além disso, o resíduo da lavagem é corrosivo e danoso ao meio ambiente. A desvantagem do uso de bases na síntese de biodiesel é a contaminação da glicerina e do próprio biodiesel com resíduos alcalinos. A glicerina contaminada dessa forma torna-se inviável para aplicação em cosméticos, por exemplo.

A catálise heterogênea também é um dos processos usados para a produção de biodiesel (Chouhan et al., 2011). Um catalisador heterogêneo de pó cerâmico deve apresentar determinadas propriedades para uma atividade catalítica adequada para sua aplicação industrial na reação de transesterificação. Tais propriedades compreendem a área superficial específica, a porosidade e a pureza de fase cristalina (Kingery et al., 1976). Além disso, a espécie catalítica no pó cerâmico não pode sofrer processo de lixiviação durante as etapas da reação de obtenção do biodiesel. Isso garantirá a utilização do material em processo contínuo na indústria. Os catalisadores heterogêneos têm a vantagem de produzirem um biodiesel e uma glicerina mais puros, não necessitarem do uso de matéria-prima de alta pureza, são separados facilmente do meio reacional, demandam uma menor quantidade de água para purificação do biodiesel e ainda, podem ser reutilizados na reação (Sharma et al., 2008).

Muitos trabalhos sobre a utilização do óxido de cálcio como catalisador na reação de transesterificação vêm sendo publicados (Marinkovic, 2016). Muitas informações sobre as propriedades do óxido puro ou dopado com sais ou misturado com outros óxidos e seus comportamentos durante a reação (sítios ativos, cinética etc) já são conhecidas. Apesar da menor atividade catalítica em relação aos outros óxidos dos metais alcalinos terrosos, o óxido de cálcio apresenta vantagens como baixo preço, baixa solubilidade em metanol, pouco tóxico, disponibilidade em fontes naturais (casca de ovo), facilmente preparado, requer condições reacionais brandas e apresenta rendimento alto em ésteres alquílicos.

O processo de síntese e a temperatura de calcinação podem alterar as propriedades estruturais do óxido de cálcio causando algum efeito sobre sua atividade catalítica. Por isso, os objetivos desse trabalho são sintetizar esse material por precipitação alcalina, fazer sua calcinação em diferentes temperaturas e testar sua atividade catalítica usando óleo de soja comercial e metanol para a síntese de biodiesel.

2 - Material e Métodos

Na síntese do óxido de cálcio, uma solução aquosa de hidróxido de sódio foi adicionada, sob agitação e a 80ºC, a uma solução aquosa de cloreto de cálcio (Ribeiro, 2000). O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água destilada e álcool e seco em estufa a 80ºC. A calcinação foi realizada em forno mufla a 750, 850 e 950ºC, por 4 h. O material foi então moído em gral de porcelana e armazenado em saco plástico. A caracterização foi feita por difração de raios x para determinação da fase cristalina presente, usando radiação CuKα (λ = 0,5418 Angstrom), 2θ de 10 a 70º, precisão de 0,05º.

O biodiesel foi sintetizado usando-se óleo de soja comercial e metanol, na proporção molar óleo:álcool igual a 1:6, e o catalisador de óxido de cálcio na quantidade de 1,0 % m/m em relação ao óleo. O reator usado foi aquele descrito por Lemes et al. (2014). A mistura reacional foi mantida sob agitação durante 4h, à temperatura de 65ºC. Após o resfriamento, foi feita a centrifugação e a decantação. A fase superior contendo o biodiesel foi lavada com água destilada. Ao material obtido foi adicionado sulfato de magnésio anidro e, em seguida, filtrado e armazenado. A caracterização foi realizada determinando-se o teor de ésteres alquílicos usando-se a norma EN 1410. As medidas de viscosidade foram efetuadas a 40ºC em um viscosímetro do tipo Canon-Fenske da marca Quimis.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados de difração de raios x dos pós cerâmicos obtidos. Em todas as amostras, foram verificadas a presença da fase cristalina do óxido de cálcio, CaO, assim como sua pureza. Os picos identificados na amostra a 750ºC são os mesmos nas outras temperaturas e referem-se ao CaO (JCPDS 01-082-1690) (Soares, 2007).

Os resultados da síntese de biodiesel estão mostrados na Tabela 1.

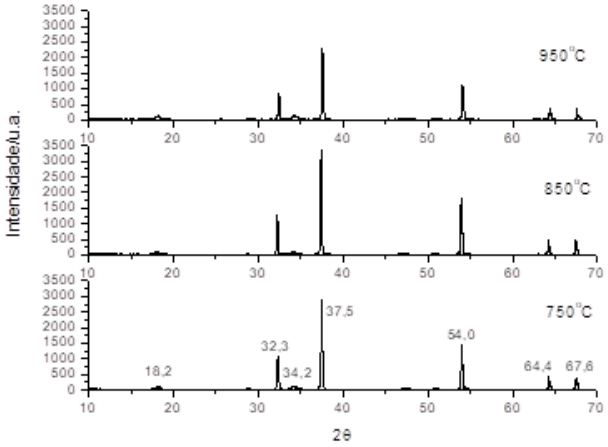


Figura 1. Difratogramas das amostras de pó cerâmico calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 1. Características do biodiesel e rendimento no processo de síntese usando CaO calcinado em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação CaO / ºC	Pureza alquil éster / % m/m	Rendimento processo / % m/m	γ* / mm^2/s
750	79,7	51,2	5,1
850	83,7	47,2	5,0
950	88,9	55,0	5,0

*Viscosidade cinemática

A Tabela 1 mostra que os melhores resultados de atividade catalítica foram obtidos ao usar o óxido de cálcio calcinado a 950ºC. Possivelmente, uma maior cristalinidade do material em temperatura mais elevada (Kingery et al., 1976) tenha contribuído para a conversão dos triglicerídeos em alquil ésteres. O rendimento do processo é calculado a partir da massa de óleo usada para a síntese e leva em consideração a pureza e todas as perdas durante a purificação do biodiesel (Yee et al., 2011). Assim, a 950ºC, houve uma maior pureza e menores perdas ao separar o alquil éster da mistura reacional (glicerina, di e monoglicerídeos, metanol e catalisador). Os resultados de pureza do biodiesel estão baixos de acordo com a norma ANP 07/2008 que estabelece um valor de 96,5 %m/m (Lôbo et al., 2009). As condições de síntese utilizadas ainda podem ser modificadas para aumentar a pureza do biodiesel. A proporção metanol:óleo usada foi de 6:1 e é relativamente baixa e o aumento dessa proporção favorecerá o deslocamento da reação para a formação de produto (Knothe et al., 2004). A quantidade de catalisador também poderá ser aumentada uma vez que o valor usado foi de 1 %m/m. Os valores de viscosidade estão dentro dos valores estabelecidos pela norma ANP 07/2008, 3,0-6,0 mm^2/s a 40ºC.

4 – Conclusões

Biodiesel foi sintetizado a partir de óleo de soja comercial, metanol e óxido de cálcio como catalisador. O biodiesel mais puro (88,9 %m/m) foi obtido com o pó cerâmico de CaO calcinado a 950ºC e que também conduziu ao maior rendimento no processo, 55,0 %m/m. As viscosidades cinemáticas de todas as amostras estão de acordo com a norma brasileira.

5 – Agradecimentos

CNPq, IFNMG, Dra Vanny (UFMG), Dr. Leonardo e Dr. Joaquim Telles (UFVJM).

6 - Bibliografia

CHOUHAN, A. P.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable. Energy Reviews* **2011**, 15, 4378-4399.

DEMIRBAS, A. Comparison of esterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management* **2008**, 49, 125-130.

KINGERY, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. Introduction to ceramics. 2nd. Ed. New York: John Wiley&Sons (1976).

KNOTHE, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.T. (Ed.) The Biodiesel Handbook. Urbana: AOCS Press (2004).

LEMES, Ana Paula Brandão, RIBEIRO, Roberto Ananias. Montagem de um reator para produzir biodiesel. In: 8º Fórum de Pesquisa, Ensino, Extensão e Gestão, 2014, Montes Claros. Anais... Universidade: Saberes e Práticas Inovadoras. Montes Claros: UNIMONTES, 2014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova* **2009**, 32, 1596-1608.

MARINKOVIC, D. M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 56, 1387-1408.

RIBEIRO, Roberto Ananias. Preparação e propriedades de pós cerâmicos e seus compósitos com eletrólitos poliméricos. 2001. 126 f. Tese (Doutorado Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization in biodiesel: a review. *Fuel* **2008**, 87, 2355-2362.

SOARES, Bruno Daniel. Estudo da decomposição térmica do calcário e das condições ótimas de operação do calcinador na produção de óxido de cálcio industrial. 2007. 210 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

YEE, K. F.; LEE, K. T.; CECCATO, R.; ABDULLAH, A. Z. Production of biodiesel from *Jatropha curcas L*. oil catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2 catalyst: Effect of interaction between process variables. *Bioresource Technology* **2011**, 102, 4285-4289.

Avaliação do efeito do mecanismo de agitação reacional e da presença de fase secundária do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ quando aplicado como catalisador na produção de biodiesel

Deisy Teles de Araújo (UFCG, deisytelesa@hotmail.com), Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa ((UFCG, ana.costa@ufcg.edu.br), Ana Flavia Felix Farias (UFCG, anafffr@hotmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, Catálise heterogênea, Combustão.*

1 - Introdução

Em busca por maneiras eficientes de produzir biodiesel em condições ambientalmente corretas, as reações catalíticas vêm sendo exploradas, com ênfase na substituição da catálise homogênea pela heterogênea com o emprego de novos tipos de catalisadores, a exemplo das ferritas do tipo espinélio, que são descritas como opção viável, pois são estáveis, altamente ativas, baratas, reutilizáveis, além de possibilitar a fácil recuperação do meio reacional através da aplicação de campos magnéticos (ZULIANE et al., 2018).

Considerando que os estudos da atividade catalíticas do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obtido por reação de combustão abordam sua aplicação na forma polifásica (com presença de fases secundárias: Fe_2O_3 e ZnO) (DANTAS et al., 2018; SILVA et al., 2019) o presente trabalho propõe contribuir para a consolidação da viabilidade catalítica do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obtido por reação de combustão, e para isso, busca avaliar o efeito catalítico que a presença de fase secundária formada concomitantemente na síntese da ferrita Ni-Zn, além do efeito do mecanismo de agitação reacional usado na produção de biodiesel pela reação de transesterificação etílica do óleo de soja.

2 - Material e Métodos

Catalisadores $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (polifásico e difásico), além da fase de ZnO e Ferrita Ni-Zn mássica, foram obtidos em larga escala por reação de combustão utilizando uma planta piloto e foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e análise textural por adsorção de nitrogênio (BET), e em seguida foram avaliados na produção de biodiesel pela rota etílica, utilizando dois diferentes reatores de aço inox, pressurizado: o reator Parr com agitação mecânica e outro com agitação magnética.

As reações de transesterificação foram realizadas em triplicata utilizando condições reacionais: 30 g de óleo de soja comercial, 180 ºC, 1 h de reação, razão molar óleo: álcool de 1:15 e 3% de catalisador. Os produtos dos testes catalíticos, após purificação foram caracterizados por meio da cromatografia gasosa (CG).

3 - Resultados e Discussão

O difratograma (Figura 1a) possibilitou observar que a reação de combustão foi eficiente na formação da fase de interesse, o espinélio inverso $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, além da presença de fases secundárias de ZnO e hematita, caracterizando a obtenção das ferritas Ni-Zn polifásica (MS). Após a alteração do reator-2 de aquecimento da reação (Figura 1b) foi possível obter maior temperatura de combustão, promovendo a formação do sistema difásico (SR2) havendo ainda a presença fases de óxido de zinco.

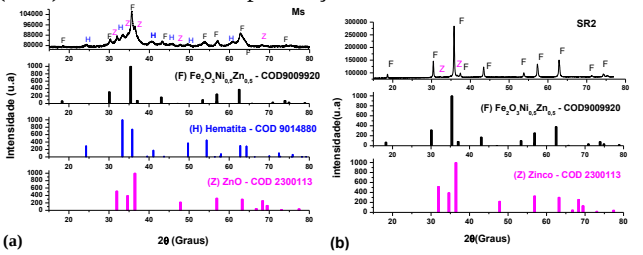


Figura 1. Difratogramas obtidos das ferritas Ni-Zn (a) polifásica (Ms) e (b) Difásica (SR2) com as respectivas cartas padrões das fases: $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, hematita e óxido de zinco.

A formação da fase de interesse $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ - monofásica (Ms_Cal), foi formada após tratamento térmico a 800 ºC aplico a ferrita MS e foi possível observar no difratograma (Figura 2a) que a queima contribuiu para o desaparecimento das fases secundárias. Já para o ZnO obtido por reação de combustão utilizando também o mesmo reator-2 havendo a formação do óxido puro (monofásico) (Figura 2b).

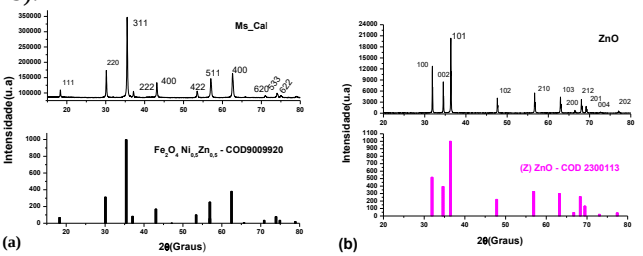


Figura 2. Difratogramas obtidos (a) da ferritas Ni-Zn monofásica e do (b) ZnO obtido por reação de combustão.

As características estruturais e superficiais dos catalisadores, tais como tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial específica - S_{BET}) estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Tamanho de cristalito, cristalinidade e área superficial das amostras de ferrita Ni-Zn: polifásica (MS), difásica (SR2), monofásica (MS_Cal) e do óxido de Zinco.

Catalisadores	2θ (Graus)	D (nm)	Cristalinidade (%)	S_{BET} (m^2/g)
MS (311)	35,5	22,8	62,9	56,8
SR2 (311)	35,7	40,2	74,4	14,2
MS_Cal (311)	35,4	43,0	92,2	7,0
ZnO (101)	36,5	63,6	90,3	5,2

Os dados da tabela 1, possibilitaram verificar que todas as amostras dos catalisadores apresentaram aumento

significativo da cristalinidade e o tamanho de cristalito com relação a amostra Ms e os parâmetros superficiais da amostra Ms comparado aos das amostras Ms_Cal e SR2, indicam que tanto o tratamento térmico (amostra Ms_Cal) quanto a modificação no reator da planta piloto (amostra SR2) promoveram a redução da área superficial, atestando que o aumento da temperatura influência de forma direta nas características dos catalisadores. Já a obtenção do ZnO por combustão promoveu a formação de uma menor área superficial dentre os catalisadores sintetizados, estando de acordo com o grau de cristalinidade observado e tamanho de cristalito.

Os testes catalíticos dos catalisadores Ms e Ms_cal realizados em reator de agitação magnética, observou-se que o catalisador Ms promoveu uma conversão em ésteres significativa 78,2±0,3%, enquanto que para o catalisador Ms_cal a atividade catalítica foi menor havendo uma conversão de apenas 23,9%. Acredita-se que essa redução pode ter ocorrido devido a maior magnetização do catalisador Ms_Cal em relação ao catalisador Ms, como ficou evidenciado na na Figura 3, que após as reações catalíticas os catalisadores ficam presos a barra magnéticas em especial o catalizador Ms_Cal, um indicativo que o catalisador sofrer interferência da magnetização, impossibilitando assim, a participação completa do mesmo na reação.

a) b)

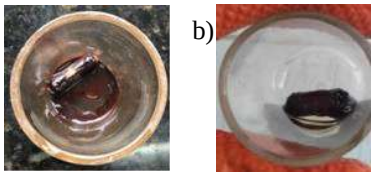


Figura 3. Efeitos da magnetização sobre o catalisador a) Ms e b) Ms_cal

Afim de melhor estudar o comportamento catalítico dos catalisadores obtidos, buscou-se eliminar a interferência magnética e propôs-se realizar os testes catalíticos dos catalisadores polifásico (MS), difásico (SR2), monofásico (Ms_cal) além do (ZnO), utilizando o reator com agitação mecânica (reator tipo Parr) com as mesmas condições de síntese no reator de agitação magnética e assim avaliar também a influência da presença de fases secundárias na atividade catalítica da ferrita Ni-Zn. Como ilustrado na Figura 4, os catalisadores promoveram ótimas conversões em ésteres com valores próximos, não havendo variação significativa da atividade catalítica para os diferentes catalisadores avaliados.

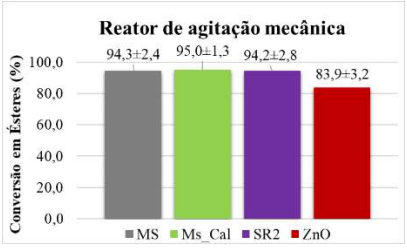


Figura 4. Conversão catalíticas para reações de transesterificação para o catalisador MS, SR2, Ms_Cal e ZnO, testadas no reator com agitação mecânica

Os valores de conversões confirmam portanto, que embora o ZnO tenha promovido também uma boa conversão em ésteres, é possível observar que a efetividade catalítica da Ferrita Ni-Zn é independente das fases secundárias, pois havendo ou não a completa eliminação das fases secundárias, todos os sistemas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ testados foram efetivos na produção de biodiesel indicando que a ferrita Ni-Zn apresenta sítios ativos na catálise da reação de transesterificação independentemente da existência óxidos presentes no sistema como fases secundárias. É importante destacar também que a área superficial dos catalisadores não foi o fator determinante na conversão como esperado, pois mesmo o catalisador SR2 e Ms_cal com área de superfície muito inferior ao Ms, apresentaram mesma conversões reacionais quando testados em reator de agitação mecânica, percebe-se portanto que a magnetização dos catalisadores foi o fator de maior interferência na efetividade catalítica.

Comparados os resultados dos testes catalíticos realizados nos diferentes reatores: de agitação mecânica e agitação magnética, percebe-se uma diferença significativa na atividade catalítica dos catalisadores devido ao aumento dos valores de conversões quando os testes foram realizados em reator com agitação mecânica. Esses resultados confirmam a ótima capacidade catalítica da ferrita Ni-Zn, sendo possível utilizá-la com ou sem a presença de fases secundárias, sendo, no entanto, essencial que a reação seja realizada sem a interferência da agitação magnética para que o catalisador fique livre para participar da reação.

4 – Conclusões

A síntese por reação de combustão foi eficiente na síntese em larga escala do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (polifásico) e do ZnO puro. A alteração na potência de aquecimento do reator da planta piloto possibilitou a obtenção de uma ferrita Ni-Zn difásica e o tratamento térmico permitiu alcançar uma ferrita Ni-Zn monofásica. Os testes catalíticos possibilitaram observar que as ferritas Ni-Zn promoveram ótimas conversões em ésteres com valores ± 94 %, confirmando, que embora o ZnO tenha promovido também uma boa conversão em ésteres (83,9 %) a efetividade catalítica da Ferrita Ni-Zn é independente das fases secundárias. Além disso os testes catalíticos realizados no reator de agitação magnética possibilitaram perceber que a propriedade magnética pode ser um fator determinante na efetividade catalítica.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, UFCG e ao Laboratório de Sintese de Materiais Ceramicos – LabSMaC da UAEMa/CCT/UFCG

6 - Bibliografia

DANTAS J., LEAL E., CORNEJO D.R., KIMINAMI R.H.G.A., COSTA A.C.F.M., **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F. COSTA, A. C. F. M. **Cerâmica**, 65, 13-27, 2019.

ZULIANI, A.; IVARS, F., LUQUE R., **Chemcatchem**, 10, 1968 –1981, 2018.

Síntese e avaliação catalítica da hidroxiapatita modificada com ferro

Reijane dos Santos Costa (Universidade Estadual de Santa Cruz, reijanemc@gmail.com), Gabriel Santos Viana (Universidade Estadual de Santa Cruz, gabrielviana.engquim@gmail.com), Bruno Lopes Andrade (Universidade Estadual de Santa Cruz, bruno.andrade@hotmail.com), Fernando Cesário Rangel (Universidade Estadual de Santa Cruz, fcrangel@uesc.br), Rosenira Serpa da Cruz (Universidade Estadual de Santa Cruz, roserpa@uesc.br)

Palavras Chave: *Hidroxiapatita, catálise heterogênea, biodiesel.*

1 - Introdução

A hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) é um mineral que faz parte da família dos fosfatos de cálcio, apresentando uma razão molar de Ca/P de 1,67. A hidroxiapatita (HAp) pode ser encontrada, em sua maior parte, na fase inorgânica dos ossos e dentes. Devido a alta similaridade química com os tecidos ósseos, a HAp é extensivamente aplicada na área médica (SZCZEś; HOŁYSZ; CHIBOWSKI, 2017).

Nas últimas décadas, a estrutura da hidroxiapatita vem sendo modificada com o intuito de melhorar suas propriedades e expandir o seu campo de aplicação. As variadas tecnologias de síntese permitem a variabilidade nas propriedades da HAp como morfologia, estrutura, textura e acidez ou basicidade. Desta forma, a HAp apresenta-se como um material promissor para uso como suporte e\ou catalisador em diferentes reações (FIHRI *et al.*, 2017).

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, pelo método sol-gel, a hidroxiapatita e modificá-la com diferentes teores de óxido de ferro (Fe/HAp). Os materiais foram avaliados na reação de esterificação do ácido oleico com metanol para a produção de ésteres metílicos.

2 - Material e Métodos

A hidroxiapatita foi sintetizada pelo método sol gel de acordo com a metodologia proposta por Santos *et al.* (2005) utilizando como precursores o $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ e o H_3PO_4 em metanol, obedecendo uma razão molar Ca/P de 1,67. Uma solução de metanol com o nitrato de cálcio foi preparada, e a esta, foi adicionado lentamente o ácido fosfórico sob agitação vigorosa até a obtenção de uma solução transparente. Em seguida, a solução foi envelhecida a temperatura ambiente por 24 h. Posteriormente, os solventes foram eliminados a 80°C até a obtenção de um líquido branco e viscoso o qual foi seco a 100 °C. Após a secagem, obteve-se um gel rígido que foi moído e calcinado a 600 °C por 1 h.

A hidroxiapatita foi modificada com diferentes teores de óxido de ferro (0,05Fe/HAp, 0,10Fe/HAp e 0,15Fe/HAp) por impregnação física. A HAp foi misturada com o $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e macerada até a homogeneização da mistura. Em seguida, a mistura foi levada a estufa e seca a 120°C por 24 h. Posteriormente as amostras foram calcinadas a 600 °C por 1 h.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X usando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, utilizando o método do pó e por espectroscopia na região do infravermelho em um espectrofotômetro da Thermo Scientific Nicolet, modelo iS10 por FTIR.

Foi realizado o teste de acidez dos catalisadores por titulação para a determinação do número de sítios ácidos de Bronsted. Pesou-se 0,1 g de cada amostra e adicionou-se 20 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1}. A mistura foi deixada sobre leve agitação por 3h. Em seguida, foram retiradas três alíquotas de cada amostra e titulada com HCl 0,1 mol L^{-1}.

Os catalisadores sintetizados foram avaliados frente à reação de esterificação do ácido oleico com metanol. As condições reacionais foram: razão molar ácido oleico/metanol de 1:20, 10%m/m do catalisador em relação a massa do ácido oleico, temperatura de 150 °C e tempo de 7 h. Após a reação o catalisador foi separado da solução por centrifugação e em seguida a solução foi lavada com água quente (>80 °C) para separar o metanol. A conversão em ésteres metílicos foi determinada por titulação com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L^{-1}. Testes de lixiviação com filtração a quente foram realizados para avaliar a estabilidade dos catalisadores.

3 - Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR das amostras da HAp pura e modificada com diferentes teores de ferro, Figura 1, apresentaram bandas características dos grupos funcionais da hidroxiapatita.

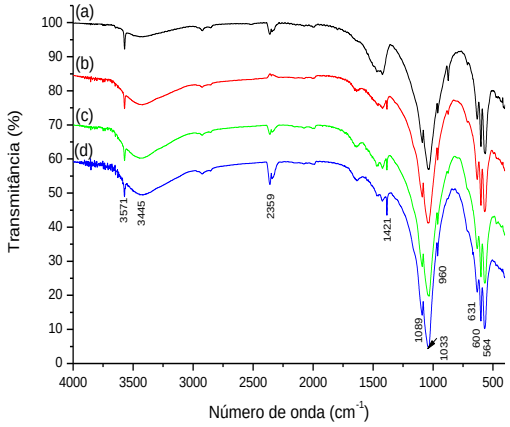


Figura 1. Espectros FTIR da (a) HAp (b) 0,05Fe/HAp (c) 0,10Fe/HAp e (d) 0,15Fe/HAp

As bandas de absorção característica do grupo fosfato (PO_4^{3-}) podem ser observadas na região que vai de 1089-1033 cm^- que correspondem ao modo de estiramento assimétrico do grupo P-O e ao modo de estiramento simétrico em 960 cm^-. A região de absorção de 564 a 600 cm^- também é característico do grupo fosfato ao modo de deformação angular assimétrica do grupo O-P-O. O estiramento do grupo OH é caracterizado pela presença do pico de baixa intensidade em 3571 cm^- que pode está

associado à absorção de água e ao estiramento em 631 e 3445 cm^{-1} da rede cristalina. As amostras sintetizadas mostraram contaminação à presença do grupo carbonato (CO_3^{2-}) que pode ser observado na região de absorção de 1421 cm^{-1} que corresponde ao estiramento assimétrico do grupo carbonato.

A estrutura cristalina da HAp foi analisada por DRX antes e após a impregnação com o ferro. A Figura 2 mostra que tanto a HAp pura quanto a HAp modificada com diferentes teores de ferro apresentam os picos característico da hidroxiapatita.

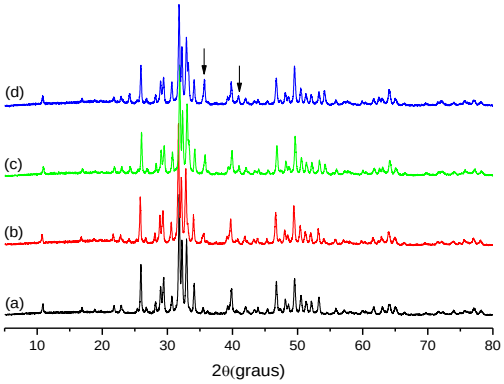


Figura 2. Padrão de raios-X da (a) HAp (b) 0,05Fe/HAp (c)0,10Fe/HAp e (d) 0,15Fe/HAp

Os picos de alta intensidade com os seguintes índices de Miller (002), (210), (211), (112), (300), (202), (310), (222), (312), (213), (321), (004), e (304) foram associados a estrutura hexagonal da HAp, segundo o arquivo JCPDS padrão (09-0432). É possível verificar a presença de picos adicionais, na HAp modificada, em 2θ = 35,64 ° e 40,85 °, devido à formação de uma segunda fase cristalina correspondente ao óxido de ferro (ICDD 65-0390). O aumento da intensidade das novas fases cristalinas é devido ao aumento do teor de ferro.

De acordo com a Tabela 1, é possível observar que houve um aumento dos sítios ácidos de Bronsted com o aumento dos teores de ferro na estrutura da HAp até 10 % com posterior redução. A substituição dos íons de cálcio por ferro aumenta o efeito indutivo por retirada de elétrons da ligação O-H na rede cristalina, aumentando a carga parcial positiva sobre o átomo de hidrogênio, tornando-o mais ácido e consequentemente aumentando a acidez de Bronsted.

Tabela 1. Teste de acidez dos catalisadores

Catalisador	$[H^+](mmol.g^{-1})$
HAp	$0{,}520 \pm 0{,}052$
0,05Fe/HAp	$0{,}721 \pm 0{,}005$
0,10Fe/HAp	$0{,}820 \pm 0{,}005$
0,15Fe/HAp	$0{,}804 \pm 0{,}005$

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos na reação de esterificação do ácido oleico com metanol.
Como pode ser observado, a HAp apresenta atividade catalítica muito baixa na esterificação do ácido oleico, devido ao seu caráter anfotérico.

Tabela 2. Conversão em éster metílico da HAp e da HAp modificada com ferro.

Catalisador	Conversão (%)
HAp	$5{,}29 \pm 0{,}53$
0,05Fe/HAp	$5{,}24 \pm 0{,}18$
0,10Fe/HAp	$26{,}79 \pm 0{,}44$
0,15Fe/HAp	$10{,}82 \pm 1{,}47$

Condições: Razão molar ácido oleico/metanol de 1:20, 10%m/m do catalisador em relação a massa do ácido oleico, temperatura de 150 °C e tempo de 7 h

A modificação da HAp com 5% de Fe praticamente não apresentou resultado satisfatório, apesar do aumento da acidez de Bronsted como mostrado na Tabela 1. Por outro lado, a inserção de 10% de Fe na matriz favoreceu a reação, tendo em vista que o íon Fe^{3+} é um ácido de Lewis mais forte que o íon Ca^{2+}. Com a inserção de 15% de Fe verificou-se o aumento da conversão em comparação com a HAp, porém uma diminuição em comparação com a substituição de 10% de Fe.

Com o intuito de buscar alternativas para melhoria da atividade catalítica dos materiais, foram preparados novos sólidos usando a impregnação úmida ao invés da mistura física para a modificação com 10% de Fe. Esta modificação resultou em uma acidez de Bronsted de (0,995± 0,018) $mm.g^{-1}$ e conversão em ésteres de (35,57 ± 0,56)%, mantendo todas as condições anteriores exceto a razão molar álcool:acido que foi de 8:1. Este resultado pode ser atribuído à maior dispersão do ferro na matriz HAp proporcionada pela impregnação úmida que possibilitou uma maior extensão da substituição dos íons cálcio na estrutura da HAp. Ambos materiais foram estáveis frente a lixiviação das espécies ativas.

Novos experimentos estão sendo conduzidos alterando a porosidade da HAp de forma a melhorar os resultados obtidos até o momento.

4 – Conclusões

Os resultados de conversão em ésteres apresentados pelos catalisadores a base de HAp modificados com Fe, apesar baixos mostram que o material é estável e portanto, tem potencial para ser melhorado usando estratégias de síntese alternativas.

5 – Agradecimentos

UESC,CNPq, FAPESB, FINEP.

6 - Bibliografia

FIHRI, A. *et al*. Hydroxyapatite: A review of synthesis, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**, 347, 48-76.

SANTOS, M. L *et al*. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. *Eclética Química*, **2005**,30, n. 3, 29-35.

SZCZEś, A.; HOŁYSZ, L.; CHIBOWSKI, E.. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications.*Advances in Colloid and Interface Science*, **2017,** 249, 321-330.

Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como catalisadores na esterificação do ácido oleico

Alan Santos Oliveira (Universidade Estadual de Santa Cruz, chemistry.aso@gmail.com), Reijane dos Santos Costa (Universidade Estadual de Santa Cruz , reijanemc@gmail.com), Fernando Cesário Rangel (Universidade Estadual de Santa Cruz, fcrangel@uesc.br), Rosenira Serpa da Cruz (Universidade Estadual de Santa Cruz, roserpa@uesc.br)

Palavras Chave: *Óxido de grafeno reduzido, biodiesel, catálise.*

1 - Introdução

Obtido pela primeira vez em laboratório apenas em 2004, o grafeno é um alótropo de carbono disposto em apenas duas dimensões (2D).

Materiais derivados do grafeno, tais como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) apresentam semelhantes propriedades químicas e físicas, tais como condutibilidade térmica e elétrica, elevada área superficiale estabilidade eletroquímica (Ghany, Elsherif e Handal, 2017).

Diante da ampla aplicação da reação de esterificação em muitos processos industriais, dentre estes a indústria do biodiesel (Alismaeel et al., 2010), este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar o potencial do GO e o RGO como catalisadores heterogêneos na reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

2 - Material e Métodos

O GO foi sintetizado através do método de Hummers modificado (Shahriary e Athawale, 2014). O RGO foi obtido com o auxílio de radiação de micro-ondas, utilizando N,N-Dimetilacetamida como agente redutor (Chen, Yan e Bangal, 2010). Para a caracterização por análise térmica, as amostras foram aquecidas em um porta-amostras de alumina, da temperatura ambiente até 900°C, com rampa de aquecimento de 20 °C min^{-1}, sob fluxo de gás nitrogênio (N_2). A difração de raios X foi realizada utilizando o método do pó, com radiação Cu-Kα, operando a 40 kV/40 mA, com filtro de níquel, e 2θ variando de 5º até 80º. A espectrometria na região do infravermelho foi conduzida no modo reflectância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, e uma resolução de 4 cm^{-1}. A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada através da dispersão direta dos materiais, em forma de pó, sob uma grade de cobre de 300 meshes e em seguida coladas no porta-amostra para obtenção das eletromicrografias. A espectroscopia Raman foi realizada com energia de excitação do laser de Ar^+ de 2,41 eV e comprimento de onda de 514,5 nm. Para a avaliação catalítica dos materiais, foi conduzida a reação de esterificação do ácido oleico com álcool metílico nas seguintes condições reacionais: razão molar de álcool metílico:ácido oleico igual a 12:1; 3%$_{m/m}$ de catalisador em relação à massa de ácido oleico; tempo de 3 h e temperatura de 120 °C. O método ABNT NBR 14448 foi utilizado para monitorar a reação química através da determinação da acidez total. Todas as análises foram feitas em triplicata.

3 - Resultados e Discussão

Através da análise térmica foi possível observar as faixas de perda de massa, atribuídas à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas (40 °C a 120 °C), pirólise dos grupos funcionais oxigenados remanescentes do processo de redução incompleto (205 °C a 285 °C) e pirólise da estrutura hexagonal (285 °C a 900 °C) no RGO. Nos difratogramas de raios X (Figura 1), foram observados os picos na região de 2θ = 12,1° e 2θ = 26,2°, associados aos planos (002) e (002), característicos do GO e RGO.

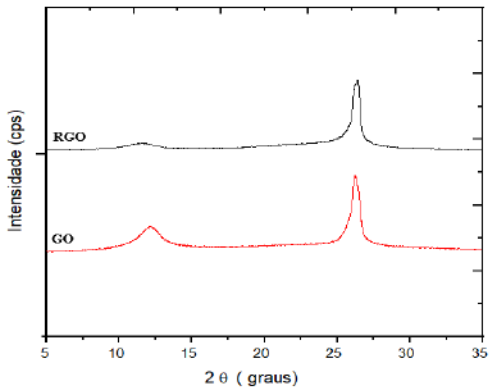


Figura 1. Padrões de raios X das amostras de GO e RGO.

A diferença de intensidade entre os picos na região de 2θ = 12° e 2θ = 26° é atribuída ao grau de oxidação de cada amostra, dessa forma, a diminuição da intensidade no pico de 2θ = 12,1° no RGO é uma evidência do processo de redução, se comparado com o GO. Na análise por espectrometria na região do infravermelho, foi possível identificar bandas características para o GO e RGO, tais como uma banda larga de vibração na região de 3440 cm^{-1}, associada aos estiramentos dos grupos hidroxila (-OH), bem como a presença de água adsorvida e vibrações na região de 2923-2557 cm^{-1} relacionadas ao estiramento C-H. Os picos na região de 1626 cm^{-1} são referentes aos estiramentos de ligações do tipo sp^2, enquanto que, o pico em 1731 cm^{-1} estaria relacionado com o estiramento C = O.

Obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, as eletromicrografias mostram uma maior sobreposição de camadas para o GO, se comparado com o RGO. Esta sobreposição é resultante das interações π-π de monocamadas (Figura 2).

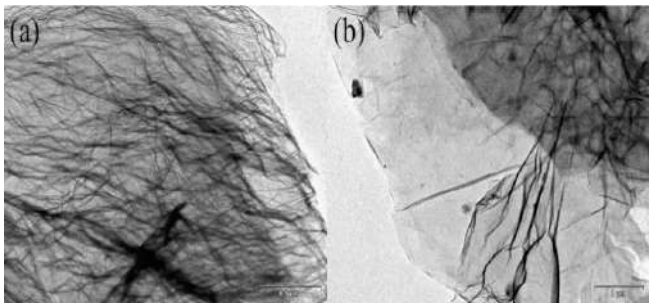


Figura 2. Eletromicrografias das amostras de a) GO e b) RGO, obtidas através de microscopia eletrônica por transmissão.

Por espectroscopia Raman, foram identificadas as bandas D (1350 cm $^{-1}$) e G (1580 cm $^{-1}$) no GO e RGO (Figura 3). A banda D está diretamente associada aos defeitos estruturais. A banda G está associada à vibração do plano de carbonos com hibridizações sp^2, que é parte integrante das nanofolhas de materiais grafênicos.

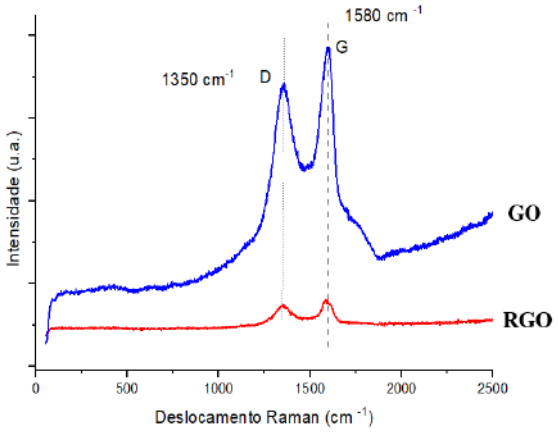


Figura 3. Espectroscopia Raman das amostras de GO e RGO.

A diminuição na intensidade da banda D no RGO – comparando-a com a banda D no GO – está associada à remoção de grupos funcionais contendo oxigênio que antes estavam em maior quantidade. A diminuição na intensidade da banda G no RGO – ainda comparando-a com a banda G do GO – está associada à diminuição do empilhamento de camadas de carbono com hibridização sp^2 que interagem majoritariamente através de interações não covalentes π-π.

A Figura 4 mostra a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos. A atividade catalítica do GO pode ser atribuída aos grupos carboxílicos presente nas bordas das folhas, grupos estes, que em seguida foram removidos do RGO através do processo de redução, o que está em acordo com o decréscimo na atividade catalítica do RGO. Contudo, experimentos adicionais são necessários para a verificação da estabilidade e vida útil dos catalisadores, bem como modificação de sua superfície com óxidos metálicos ácidos.

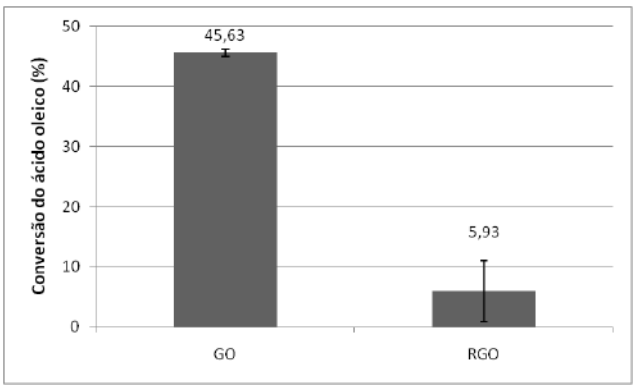


Figura 4. Conversão do ácido oleico em ésteres metílicos. Condições reacionais: razão molar de álcool metílico:ácido oleico igual a 12:1; 3%m/m de catalisador em relação à massa de ácido oleico; tempo de 3 h e temperatura de 120 °C.

4 – Conclusões

Através das caracterizações físico-químicas foi possível constatar o êxito na síntese do GO e RGO. Contudo, os resultados referentes à utilização do GO catalisador heterogêneo na esterificação do ácido oleico não foram satisfatórios. A avaliação da estabilidade dos materiais bem como suas modificações com óxidos metálicos de forma a potencializar a atividade catalítica estão sendo conduzidas.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES.

6 - Bibliografia

ALISMAEEL, Z. T. et al. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. Fuel **2018**, 234, 170-176.

CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* **2010**, 48, 1146-1152.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces* **2017**, 9, 93-106.

SHAHRIARY, Leila; ATHAWALE, Anjali A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* **2014**, 2, 58-63.

Produção de Biodiesel pela Hidroesterificação Enzimática do Óleo bruto de Palma com Lipase de *Carica papaya*

Camila Tabares Munive (Universidade Estadual Paulista – UNESP, camila.munive@unesp.br), Leticia do Santos (Universidade Estadual Paulista – UNESP, leticiaksantos@yahoo.com), Dary Mendoza Meza (Universidade do Atlântico – UA, darymendoza@mail.uniatlantico.edu.co), Ariela Veloso de Paula (Universidade Estadual Paulista – UNESP, ariela.veloso@unesp.br), Danilo Luiz Flumignan (Instituto Federal de São Paulo – IFSP, dlflumig@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *hidrólise, esterificação, óleo de palma, lipase de Carica papaya.*

1 - Introdução

Hoje em dia, os combustíveis fosseis constituem grande parte da matriz energética usada no mundo inteiro. No entanto, a natureza finita das reservas desses combustíveis, as necessidades energéticas atuais e as preocupações ambientais pelo aumento das emissões de CO_2 têm incentivado a busca de outras fontes de energias, sendo uma opção prometedora o biodiesel (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

O biodiesel é composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, atrativo por proceder de uma fonte renovável, ser biodegradável, não toxico e permitir a redução das emissões de CO_2. Este biocombustível é produzido convencionalmente pela transesterificação alcalina de óleos vegetais refinados. No entanto, o principal desafio do processo é o elevado custo da matéria-prima que representa mais do 75% do custo total de produção (KNOTHE; RAZON, 2017; MA; HANNA, 1999).

A redução desses custos pode ser alcançada através do uso de óleos vegetais brutos com maiores produtividades por área como o óleo de palma. Porém, o elevado teor de ácidos graxos livres (> 2,5% m/m) e água (> 0,5% m/m) destes óleos é uma limitante dado que eles requerem de pré-tratamento e o produto de reação de etapas adicionais de purificação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Uma alternativa para superar as limitações deste processo é a produção de biodiesel via hidroesterificação enzimática, a qual permite o uso de qualquer matéria-prima independentemente do teor de ácidos graxos livres e água, além de gerar produtos com elevada pureza sob condições de reação mais suaves. Neste contexto, destaca-se a lipase de *Carica papaya* porque é relativamente barata e pode obtida de forma sustentável de frutos danificados ou dos resíduos gerados na indústria da papaína (MOUAIMINE et al., 2016; POURZOLFAGHAR et al., 2016).

O objetivo deste trabalho foi a síntese biodiesel pela hidrólise e esterificação do óleo bruto de palma usando a lipase *Carica papaya* como biocatalisador.

2 - Material e Métodos

2.1. *Obtenção e atividade lipase do látex bruto de Carica papaya*: o látex bruto foi obtido diretamente de cultivos localizados no município de Juan de Acosta (Atlântico, Colômbia) através de incisões longitudinais de 2 a 3 mm de profundidade na epiderme dos frutos verdes de mamão. O exsudado coletado foi seco em geladeira durante 5 dias e posteriormente foi pulverizado, peneirado (malha mesh < 60 µm) e armazenado a -20 °C até sua utilização. A atividade hidrolítica foi determinada pela titulação dos ácidos graxos liberados na hidrolise do azeite a 37 °C e pH 8,5 (tampão Tris-HCl 0,1 mol/L) durante 5 min.

2.2. *Caracterização do óleo bruto de palma*: o óleo foi caracterizado em termos de teor de ácidos graxos livres (AOCS Ca 5a-40), teor de água (ASTM D6304), perfil composicional (ET ISO 12966) e teor de mono-, di- e triglicerídeos (ABNT NBR 15908).

2.3. *Reação de hidrólise*: as reações foram realizadas a 35 °C sob agitação constante durante 24 h. O sistema reacional foi constituído por 5 g de óleo de palma, tampão Tris-HCl pH 8,5, 7% m/m de goma arábica e biocatalisador. O produto de reação foi centrifugado a 5000 rpm por 10 min e o teor de ácidos graxos livres foi determinado (AOCS Ca 5a-40). Utilizou-se um Delineamento Composto Central Rotatório (DCCR) de três variáveis, dois níveis e quatro réplicas no ponto central. As variáveis e níveis estudados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis e níveis do delineamento experimental.

Variáveis	Niveles				
	-1,68	**-1**	**0**	**+1**	**+1,68**
X_1 = Carga enzimática (% m/m)	0,5	6,0	14,0	22,0	27,5
X_2 = Razão molar tampão/óleo	0,02	0,21	0,51	0,80	1,00
X_3 = Concentração tampão (mol/L)	0,02	0,05	0,10	0,15	0,18

2.4. *Reação de Esterificação*: os ácidos graxos obtidos das melhores condições experimentais foram esterificados a 40 °C sob agitação constante durante 60 min. O sistema reacional foi constituído por 2 g de ácido graxo, 300 µL de metanol (razão molar álcool/ácido graxo, 1:1), 20% m/m de lipase e 20% m/m de terc-butanol. O produto de reação foi centrifugado a 5000 rpm por 10 min, a fase superior foi seca em estufa a 100 °C por 1 h e o teor de éster foi determinado (EN ISO 14103).

3 - Resultados e Discussão

O látex bruto de *Carica papaya* exibiu uma coloração branca com um rendimento de extração de 23,1 ± 1,1%, umidade de 77,0 ± 1,1% e atividade hidrolítica máxima de 492,9 ± 2,6 U/g. Estudos anteriores reportam resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho (MOUAIMINE et al., 2016).

O óleo bruto de palma apresentou uma composição majoritária de ácido oleico (43,3%) e palmítico (40,6%), resultados que concordaram com o reportado na literatura, pois a porcentagem de ácido oleico e palmítico pode variar de 35 a 48% para o ácido oleico e de 36 a 44% para o ácido

palmítico. Assim mesmo, óleo de palma exibiu um teor de 54% de triglicerídeos, 35% de diglicerídeos, 2% de monoglicerídeos, 6,66% de ácidos graxos livres de e 2,05% de água. Estes resultados sugerem que o óleo de palma foi extraído de frutos danificados, os quais foram submetidos a uma forte ação hidrolítica causada pela presença de enzimas lipolítica no exterior do fruto da palmeira. Consequentemente essa ação hidrolítica provocou a hidrolise incompleta dos triglicerídeos gerando diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres e água.

Com respeito a hidrólise do óleo de palma o teor de ácidos graxos obtidos no planejamento variou de 11% a 38%. O menor teor foi obtido quando a carga enzimática (X_1) estava no nível -1,68, a razão mássica tampão/óleo (X_2) e a concentração do tampão (X_3) no nível 0. Em contraste, o maior teor foi obtido quando a carga enzimática (X_1) estava no nível +1,68, a razão mássica tampão/óleo (X_2) e a concentração do tampão (X_3) no nível +1.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos efeitos principais e interações. A análise estatística com nível de confiança de 95% mostrou um efeito significativo na hidrólise do óleo bruto de palma ($p < 0,05$) para as variáveis X_1 e X_2 tanto nos términos lineares como quadráticos. No entanto, o efeito foi positivo para a variável X_1 e negativo para a variável X_2 nos términos lineares e vice-versa nos términos quadráticos. Além disso, observou-se que X_3 foi a variável que apresentou o menor efeito na hidrolise do óleo de palma, porém, o término linear foi significativo. Em quanto as interações, apenas a interação entre a variável carga enzimática e razão mássica tampão/óleo (X_1*X_2) foi significativa.

Tabela 2. Efeitos estimados, erros padrão e p-valor para a hidrólise do óleo de palma bruto obtido no delineamento experimental.

Fatores	Efeitos	Erro padrão	t_{cal}	p-valor
Media	25,04	0,211	118,63	0,000
X_1	11,98	0,229	52,37	0,000
X_1^2	-1,05	0,238	-4,40	0,022
X_2	-4,76	0,229	-20,82	0,000
X_2^2	3,71	0,238	15,60	0,000
X_3	0,80	0,229	3,50	0,039
X_3^2	0,44	0,238	1,84	0,162
$X_1 * X_2$	-5,01	0,299	-16,77	0,000
$X_1 * X_3$	0,75	0,299	2,52	0,086
$X_2 * X_3$	-0,30	0,299	-1,00	0,391

Levando em consideração a significância dos parâmetros, foi proposto um modelo descrevendo a função de reposta de melhor ajuste (Equação 1).

$$AGL = 15,9 + 1,4\ X_1 - 0,01\ X_1^2 - 14,1\ X_2 + 21,7\ X_2^2 - 17,5\ X_3 - 1,1\ X_1X_2 \quad (1)$$

O R^2 do modelo foi 0,964 e o R^2 ajustado foi 0,924. A implicação estatística do modelo mostra que ele foi significativo em mais de 95% de nível de confiança, embora com significativa falta de ajuste ($p < 0,05$). Além disso, R^2 superior ao 96% indicou que a variabilidade experimental pode ser explicada pelo modelo.

A Figura 1 mostra as superfícies de respostas do modelo. Observou-se que o teor de ácidos graxos melhorou quando a carga enzimática foi maior e a razão mássica foi menor (Figura 1A). Portanto, a porcentagem máxima de ácido graxo pode ser alcançada no nível +1,68 na carga enzimática (X_1 = 27,5%) e no nível -1 na razão mássica (X_2 = 0,22) e. Em quando a concentração do tampão se observou que al variar a concentração do tampão, o teor de ácidos graxos obtido não mudou muito. No entanto, como o efeito desta variável foi positivo o maior teor de ácidos graxos pode ser obtido no nível +1,68 (X_3 = 0,18mol/L).

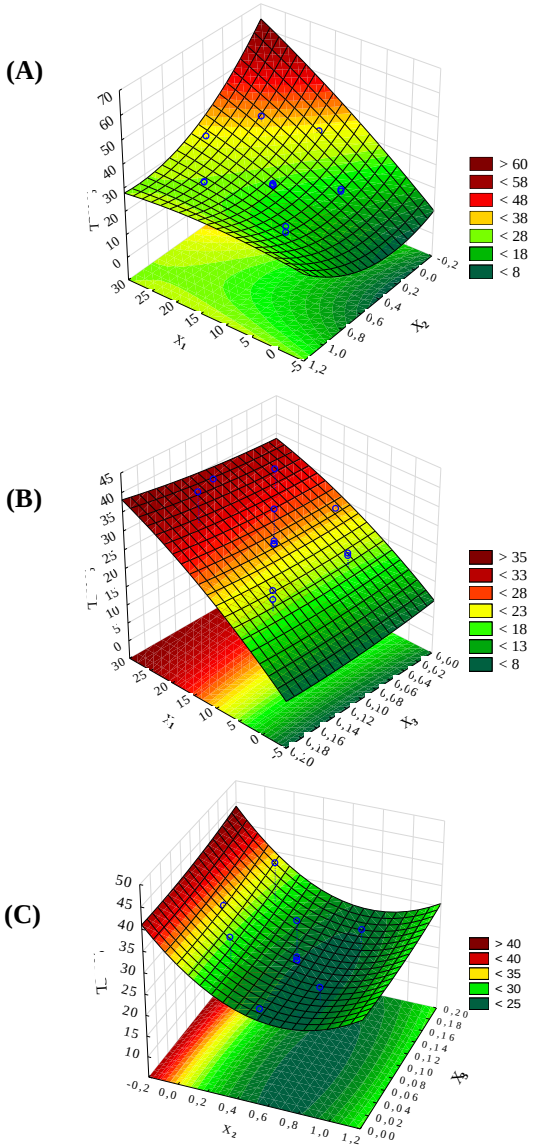


Figura 1. Superfície de resposta em função do teor de ácidos graxos livres. (A) Interação entre carga enzimática (X_1) e razão mássica tampão/óleo (X_2). (B) Interação entre carga enzimática (X_1) e concentração do tampão (X_3). (C) Interação entre razão mássica (X_2) tampão/óleo e concentração do tampão (X_3).

Na Tabela 3, são apresentados os resultados preditos e observados do modelo. Notou-se que a pesar dos pequenos desvios entre os dados experimentais e predito os resultados foram satisfatórios, pois levando em consideração o teor de mono-, di- e triglicerídeos no óleo e que a lipase de *Carica papaya* é uma lipase 1,3-especifica a eficiência da reação de hidrolise nestas condições foram maiores a 75%.

Tabela 3. Resultados preditos e observados das melhores condições experimentais na hidrólise do óleo de palma bruto.

Condições de reação			AGL Predito (%)	AGL Observado (%)	Eficiência de reação (%)
X_1 (%)	X_2 (g/g)	X_3 (mol/L)			
22	0,22	0,15	38,2	39,6	76,3
27,5	0,22	0,18	44,4	43,5	83,8

Finalmente, os resultados obtidos na esterificação dos ácidos graxos obtidos da melhor condição experimental também foram satisfatórios, pois a eficiência da reação de esterificação foi de 79%.

4 – Conclusões

O látex bruto de mamão (*Carica papaya*) apresentou uma boa atividade hidrolítica a pH 8,5 e temperatura de 37 °C.

O óleo bruto de palma usado na síntese de biodiesel foi considerado uma matéria-prima de baixa qualidade por apresentar um teor de ácidos graxos livres maior 2,5 % m/m e de agua maior a 0,5 % m/m.

Na hidrolise, a maior eficiência de reação (83,8%) foi obtida a uma temperatura de 35 °C; razão mássica 1,1 g tampão/5 g óleo; tampão Tris-HCl 0,18 mol/L a pH 8,5 e 27,5% de carga enzimática (137 U/g) durante 24 horas.

Na esterificação, a eficiência de reação foi de 79% a uma temperatura de 40 °C; razão molar metanol/ácido graxo 1:1; 20% de carga enzimática (99 U/g) e 20% de terc-butanol durante 1 hora.

5 – Agradecimentos

Á Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento desta pesquisa.

6 - Bibliografia

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. March, p. 356–369, 2018.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MOUAIMINE, M. et al. Plant latex lipase as biocatalysts for biodiesel production. **African Journal of Biotechnology**, v. 15, n. 28, p. 1487–1502, 2016.

POURZOLFAGHAR, H. et al. A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 245–257, 2016.

Síntese do catalisador dolomita-KI suportado em sílica para produção de biodiesel

Cláudia Aparecida Fernandes Pereira (UFVJM, claudiafernandeseq@hotmail.com), Alice Lopes Macedo (UFVJM, alicelopesm@hotmail.com), Paulo Henrique Fidêncio (UFVJM, paulo.fidencio@ufvjm.edu.br), José Domingos Fabris (UFU, jdfabris@gmail.com), João Paulo Silva Fernandes (IFNMG, joaopaulosilvafernandes@hotmail.com), Carlos Matheus Gonçalves (FACIT).

Palavras Chave: *catalisadores, sílica, biodiesel.*

1 - Introdução

A busca da diversificação da matriz energética global tem suscitado interesse especial em biocombustíveis. Dessa forma, o biodiesel surge como uma alternativa de valor destacado, sobretudo em substituição parcial ao diesel mineral fóssil (Rocha et al., 2018).

Industrialmente, a principal rota de produção do biodiesel consiste na reação por catalise homogênea em meio alcalino, devido, principalmente, ao rendimento da reação (Colombo, 2009). No entanto, para que o processo seja tecnicamente viável, o bio-óleo deve ter baixo teor de ácidos graxos livres e de água, para evitar-se o consumo do catalisador alcalino em reações paralelas, como, por exemplo, a reação de saponificação. Ainda a considerar, na catálise homogênea convencional não há separação ou reuso do catalisador, assim, não se pode usá-lo em ciclos químicos subsequentes (Oliveira, 2014).

A catálise heterogênea para a produção de biodiesel eleva o interesse na produção ambientalmente e economicamente mais sustentável. Algumas das vantagens tecnológicas e industriais a se destacar são: facilidade na purificação dos monoésteres graxos, recuperação e reuso do catalisador sólido, minimização de efluente e maior facilidade na recuperação e purificação da glicerina, coproduto da reação (Alvarenga, 2013; Freire, 2016). São inúmeras as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de catalisador heterogêneo de baixo custo, de fácil produção e eficiente, que possa vir a substituir de fato os catalisadores homogêneos utilizados no setor energético industrial.

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de um catalisador a partir de sílica extraída da casca de arroz com impregnações de dolomita e iodeto de potássio (KI) para aplicação em reações de transesterificação usando óleo de soja e metanol em sínteses de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A preparação do catalisador a base de sílica foi fundamentada no método de impregnação do suporte em solução aquosa. A sílica usada foi extraída de cascas de arroz e esta foi impregnada com solução de iodeto de potássio (KI) a 35% m/v e dolomita na proporção de 2:1 m/m em relação à sílica. A mistura foi homogeneizada em agitador tipo *shaker* a 40ºC, com agitação de 200 rpm por uma hora. Em seguida, procedeu-se com a filtração para recuperação do resíduo sólido; este foi levado à estufa por 2 horas a 150ºC e, após secagem, submeteu-se a calcinação em mufla a 500ºC por 90 minutos.

O catalisador preparado foi utilizado em reações de transesterificação para produção de biodiesel usando óleos de soja, girassol e babaçu. O catalisador foi usado na proporção de 10% em relação à massa dos óleos. O processo reacional foi monitorado com realização de cromatografia em camada delgada e o biodiesel obtido foi submetido à análise de cromatografia gasosa para avaliação do rendimento reacional em ésteres metílicos.

3 - Resultados e Discussão

O catalisador preparado, designado como Si-KI-dolomita foi testado em reações de transesterificação usando óleos de soja, girassol e babaçu e metanol, em catálise considerada heterogênea. As condições reacionais referentes à quantidade de catalisador e razão molar óleo/metanol são altas para assegurar a produção de ésteres metílicos no processo. O processo reacional foi monitorado por cromatografia em camada delgada (Figura 1) verificando-se que, em torno de 1 hora, o triacilglicerídeo já havia sido consumido.

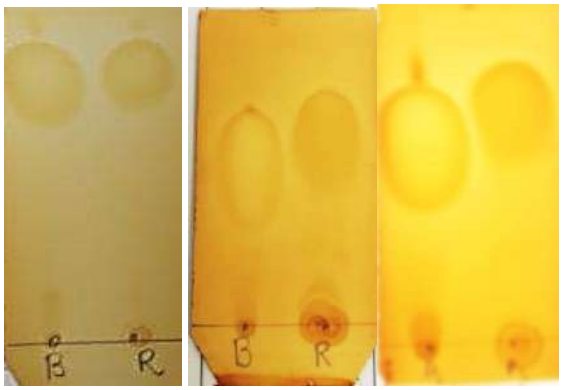


Figura 1 – Placas cromatográficas obtidas com 1 hora de reação usando o catalisador produzido em reações com óleos de soja (a), girassol (b) e babaçu (c).

Após a reação, o catalisador foi recuperado por centrifugação. Este foi lavado com metanol e seco em estufa a 110ºC por 2 horas. O catalisador foi usado em outras reações de transesterificação para avaliar a atividade catalítica do mesmo. Procedida com as separações devidas, o biodiesel foi submetido à secagem para realização da cromatografia gasosa (CG) para avaliar o rendimento em ésteres metílicos (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados de rendimentos em ésteres metílicos produzidos a partir de diferentes óleos

Óleos	Teor de ésteres (%)
Soja	82,10
Girassol	86,30
Babaçu	87,15

Com isso, o catalisador preparado apresenta boas perspectivas para uso na produção de biodiesel. Trabalhos futuros de caracterização, testes de reaproveitamento do catalisador e otimização de variáveis do processo irão agregar maior valor à pesquisa até aqui desenvolvida, buscando elevar o rendimento reacional em ésteres de forma que se aproxime ao valor preconizado pela legislação vigente.

5 – Agradecimentos

UFVJM, FAPEMIG e FACIT.

6 - Bibliografia

ROCHA, B.G.; CAVALCANTE, L.C.D.; FERRAZ, V. P.; PEDROSA,T. A.; ARDISSON, J.D.; FABRIS, J.D. *Nb2O5 preparado em mistura com CaO como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação de triacilgliceróis de bio-óleo com metanol para produzir biodiesel*. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 15, n. 1, p. 49-55, jan./mar. 2018.

COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C.. *Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel*. Evidência, Joaçaba, v. 9, n. 1-2, p. 7-16, janeiro/dezembro 2009.

OLIVEIRA, S.A. *Avaliação cinética e potencial do Nb2O5 obtido a partir de um complexo de nióbio para a formação do oleato de metila através da reação de esterificação do acido oleico* [dissertação]. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2014.

FREIRE, R.; COSTA, T.; COSTA, K.; MORAIS, A.; COSTA, C., FREITAS, N.. *Síntese de Catalisadores de Níquel Suportado em Alumina por Via Úmida*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Novembro de 2016.

ALVARENGA, C.. *Alumina Recoberta com Carbono como Suporte de Catalisadores em Reações De Hds*. 2013. 120 v Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Obtenção do biodiesel a partir de ácidos graxos via reação de esterificação utilizando catalisadores á base de nióbio suportado em materiais lamelares.

Débora Luísa Rosendo Tomé de Miranda (NPE – LACOM/ Universidade Federal da Paraíba, deborarosendo@hotmail.com), Dannielly de Melo Ribeiro (NPE – LACOM, dannielym@pq.cnpq.br), Iêda Maria Garcia dos Santos (NPE – LACOM/ Universidade Federal da Paraíba, ieda@quimica.ufpb.br), Ana Paula de Melo Alves (NPE – LACOM/ Universidade Federal da Paraíba, anachemistry@hotmail.com).

Palavras Chave: *ácido oleico, esterificação, biodiesel.*

1 - Introdução

Durante um longo período na história da humanidade foram utilizadas fontes combustíveis de matriz não renovável, como os derivados de petróleo. Entretanto, como todo recurso não renovável, essas fontes tendem a esgotar, e por esse motivo vários pesquisadores começaram a buscar soluções alternativas renováveis. E nesse contexto o biodiesel surge, contribuindo na redução da emissão de gases como CO_2, CO, SO_x e outros hidrocarbonetos tóxicos (CASTRO, 2017) além de ser menos agressivo ao meio ambiente.

O biodiesel é obtido por meio da reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais com álcoois na presença de um catalisador. A reação de esterificação ocorre entre o ácido graxo e o álcool e ocorre via catálise ácida ou básica, porém o método via catálise básica é predominante na produção comercial (CASTRO, 2017; NAVAJAS, 2010;PINTO, 2005). A tecnologia da fabricação do biodiesel já é bem estabelecida, porém melhorias no processo ainda podem ser implementadas. Quase a totalidade das usinas de biodiesel no Brasil e no mundo usa a catálise homogênea, principalmente com álcalis de sódio e potássio, e alguns ácidos fortes (OLIVEIRA, 2014). Nestes processos com catálise homogênea é inevitável a formação de efluentes que podem conter catalisador residual e contaminar o meio ambiente, enquanto catalisadores heterogêneos são facilmente retirados do meio.

O nióbio foi escolhido uma vez que alguns catalisadores a base de nióbio são usados na indústria química e podem ser citados como um dos poucos catalisadores heterogêneos na indústria do biodiesel (OLIVEIRA, 2014; CORDEIRO, 2011). Utilizou-se um dos principais constituintes de diversos óleos vegetais, o ácido oleico como uma molécula modelo em uma reação de esterificação (REGUERA, 2004; LEÃO, 2009; GONÇALVES, 2011). O uso de álcoois como o etanol e butanol para a produção de biocombustíveis também é bastante atrativo, pois estes álcoois podem vir da fermentação de biomassa, tornando o processo totalmente renovável (JEE, 2014).

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi utilizar catalisadores à base de nióbio, suportado em argilominerais, com caráter anfifílico e avaliar o potencial catalítico na reação de esterificação do ácido oleico, bem como avaliar a influência de parâmetros como o tipo do álcool e a temperatura na reação.

2 - Material e Métodos

Para o presente trabalho foi usado o ácido oleico, nome IUPAC ácido (9Z)-9-octadecenóico, como molécula modelo no estudo catalítico, pelo fato de ser um ácido graxo presente na maioria dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Dessa maneira a reação química estudada foi à reação de esterificação do ácido oleico com o etanol e com butanol na presença dos catalisadores, formando oleato de metila e água.

Para estes testes foi estabelecida uma proporção de 1:4 ácido oleico: álcool, utilizando 200 mg de catalisador, obtidos de acordo com GUEDES, et.al. (2019), na temperatura do meio reacional estável em 55 ºC (etanol) e 110 °C (butanol), em constante agitação mecânica de 250 RPM, por 2 horas. Após esse tempo foi feita a separação do catalisador do meio reacional através de filtração a vácuo, e posteriormente foi realizada a retroevaporação do álcool residual e da água gerada na reação.

As análises titulométricas foram realizadas considerando o valor da acidez do ácido oleico puro como padrão e medido como forma de identificar a acidez do ácido residual obtido em cada reação. Para análise da acidez, uma amostra de 1,0 mL do líquido reacional é dissolvida em um erlenmeyer contendo 50 mL de álcool etílico, 1mL de NaOH 0,1mol.L^{-1} e 1mL de fenolftaleína. O ácido residual é neutralizado por uma solução alcalina de NaOH 0,2mol.L^{-1}, previamente padronizada, através de titulação, até que se atinja, o ponto de equivalência. A conversão do ácido oleico na reação foi calculada em relação à massa de ácido oleico residual na amostra, conforme a Equação (1) (OLIVEIRA, 2014).

$$\text{Conversão \%} = \frac{m^{i}_{\text{ác. oleico}} - m^{f}_{\text{ác. oleico}}}{m^{i}_{\text{ác. oleico}}} \times 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

$m^{i}_{\text{ác. oleico}}$ = massa de ácido oleico inicial na amostra de 1,0 mL.

$m^{f}_{\text{ác. oleico}}$ = massa de ácido oleico residual na amostra após a reação (em gramas).

Em seguida as amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a fim de confirmar a formação do oleato de metila (biodiesel).

3 - Resultados e Discussão

Os testes de esterificação foram feitos com três catalisadores denominados C0, C1 e C2. Foram realizados testes utilizando o etanol e o butanol. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Amostra	% conversão - Etanol	% conversão- Butanol
C0	26,7%	82,64%
C1	3,8%	---
C2	31,8%	97,32%

Tabela 1. Testes realizados utilizando ácido oleico + etanol/butanol, a temperatura de 55°C/110°C respectivamente.

Quando analisamos os três catalisadores, C0, C1 e C2, na reação com o etanol, pode-se observar que os catalisadores C0 e C2 apresentaram uma atividade catalítica mais evidente, enquanto o C1 apresentou um percentual de conversão abaixo das demais. Com os catalisadores que produziram os melhores resultados nos testes com o etanol, foi feito o acompanhamento de seus comportamentos ao reagir com um álcool de cadeira maior e com uma temperatura mais alta, uma vez que a literatura indica que resultados melhores podem ser obtidos devidos provavelmente a maior temperatura da reação (REIS, et.al. 2015). Os testes foram realizados a uma temperatura em torno de 110°C, temperatura essa próxima ao ponto de ebulição do butanol (117,7°C), a fim de maximizar a reação.

Foi observado um considerável aumento no percentual de conversão quando comparado aos resultados utilizando etanol, indicando que a temperatura tem influência significativa nesta reação (SARKAR, et.al, 2010; SARAVANAN, et. al., 2010). Resultados similares foram encontrados nas reações de esterificação do ácido láurico com metanol, etanol e butanol catalisada por fosfato de nióbio (BASSAN, et. al., 2013).

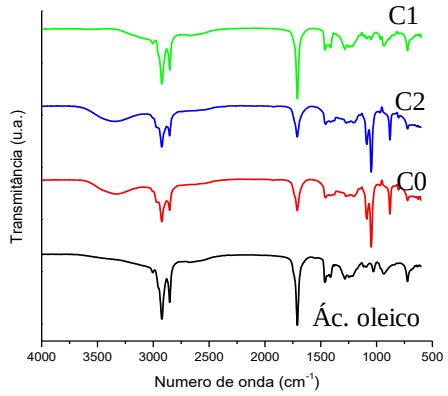


Figura 1. FTIR do ácido oleico e dos produtos da reação com os catalisadores no sistema com etanol.

No espectro do infravermelho dos produtos da reação, observamos o estiramento C=O que aparece na faixa de 1750 – 1735 cm^{-1} características de ésteres alifáticos normais. Observamos que esse estiramento aparece em ~1731 cm^{-1}, o que se justifica pela presença de um grupo retirador de elétrons como o grupo de alcoxi (-O-CH_3), que faz com que a banda se desloque para um comprimento de onda menor. Esse estiramento confirma a estrutura de éster com um grupo metílico terminal (1740 – 1715 cm^{-1}) (PAVIA et al., 2015).

4 – Conclusões

Melhores resultados foram observados quando usado o butanol, e tal resultado é justificado pela maior temperatura de reação.

Os melhores resultados foram para o sistema ácido oleico/butanol, a 110°C, utilizando os catalisadores C0 e C2, com 82,64% e 97,32% de conversão do ácido oleico, respectivamente.

5 – Agradecimentos

Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão (NPE-LACOM), CNPq, Capes, Finep e FAPESQ.

6 - Bibliografia

BASSAN, I. A. L., et. al., Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013.

CASTRO, T. E. DE S. **Catalisadores de nióbio com propriedade anfifílica empregados no estudo de transformação de biomassa**. UFMG, 2017.

CORDEIRO, C. S.,et. al., Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

GONÇALVES, J. D. A., et.al., Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 24, p. 54- 64, 2011.

GUEDES, A.P.M.A., MIRANDA, D.L.R.T; JÚNIOR, C.G.L.; RIBEIRO, D.M. Catalisadores anfifílicos baseados em compostos de nióbio suportados em materiais lamelares e aplicação como catalisadores ácidos. Depositante: Universidade Federal da Paraíba. BR 10 2019 018439 6. Depósito em: 05 de setembro de 2019.

JEE, K. Y.; LEE, Y. T.; J. Membr. Sci. 2014, 456, 1.

KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., KRAHL, J., RAMOS, L.P. (Ed). **The biodiesel handbook**. São Paulo : Edgard Blücher , p. 340, 2006.

LEÃO, L. S., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

NAVAJAS, A., et.al., Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg-Al hydrotalcites as catalyst precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 299–309, 2010.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Avaliação cinética e potencial do Nb_2O_5**. UFRN, 2014.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G., KRIZ, G., VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. 2ª ed. Cengage Learning; Tradução da 5ª Edição Norte-Americana, 2015**.**

PINTO, A. C., et.al., Polymer Flooding Experiment in Transitional Zone in Daqing Oilfield. **Journal of Daqing Petroleum Institute**, v. 16, n. 6B, p. 1313–1330, 2005.

REGUERA, F. M. et al. Materials Research, 2004, v. 7, n. 2, 343-348.

REIS, M. C., et.al., Biodiesel production from fatty acids of refined vegetable oils by heterogeneous acid. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

SARAVANAN, N., et. al., An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 7, p. 999–1005, 2010.

SARKAR, A., et. al., Investigation of the catalytic efficiency ofa new mesoporous catalyst SnO_2/WO_3 towards oleic acid esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p. 73–79, 2010.

Produção de Biodiesel pela Hidroesterificação Enzimática do Óleo Residual de Fritura com a Lipase de *Carica papaya*

Camila Tabares Munive (Universidade Estadual Paulista – UNESP, camila.munive@unesp.br), Leticia Karen dos Santos (Universidade Estadual Paulista – UNESP, leticiaksantos@yahoo.com), Dary Mendoza Meza (Universidade do Atlântico – UA, darymendoza@mail.uniatlantico.edu.co), Ariela Veloso de Paula (Universidade Estadual Paulista – UNESP, ariela.veloso@unesp.br), Danilo Luiz Flumignan (Instituto Federal de São Paulo – IFSP, dlflumig@yahoo.com.br).

Palavras Chave: *hidrólise, esterificação, óleo residual de fritura, lipase de Carica papaya.*

1 - Introdução

O biodiesel é composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, atrativo por proceder de uma fonte renovável, ser biodegradável, não toxico e permitir a redução das emissões de dióxido de carbono. Este biocombustível é convencionalmente produzido pela transesterificação alcalina de óleos vegetais refinados. No entanto, o principal desafio desse processo é o alto custo da matéria-prima, que representa mais de 75% do custo total de produção (KNOTHE; RAZON, 2017).

A redução desses custos pode ser alcançada através do uso de matérias-primas mais baratas, como óleos ou gorduras residuais (OGR). Porém, o alto teor de ácidos graxos livres (> 2,5% p/p) e água (> 0,5% p/p) presentes nesses óleos ou gorduras é limitante do processo, pois eles requerem de pré-tratamento e o produto da reação de etapas adicionais de purificação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Essas limitações podem ser superadas através da síntese de biodiesel via hidroesterificação enzimática, uma tecnologia que permite o uso de qualquer matéria-prima independentemente do teor de ácidos graxos livres e água, e gera produtos de reação com elevada pureza sob condições mais suaves. Neste contexto, a lipase de *Carica papaya* destaca-se por ser naturalmente imobilizada, relativamente barata e porque pode ser obtida de forma sustentável de frutos danificados de mamão ou dos resíduos gerados na indústria da papaína (MOUAIMINE *et al.*, 2016).

O objetivo deste trabalho foi a produção de biodiesel pela hidroesterificação do óleo residual de fritura usando a lipase *Carica papaya* como biocatalisador.

2 - Material e Métodos

2.1. *Obtenção e atividade lipase do látex bruto de Carica papaya*: o látex foi obtido diretamente de cultivos localizados no município de Juan de Acosta (Atlântico, Colômbia) através de incisões longitudinais de 2 a 3 mm de profundidade na epiderme dos frutos verdes de mamão. Em seguida, o exsudado foi seco em geladeira durante 5 dias e posteriormente foi pulverizado, peneirado e armazenado a -20 °C até sua utilização. A atividade hidrolítica foi determinada pela titulação dos ácidos graxos liberados na hidrólise do azeite de oliva a 35 °C e pH 8,5 (tampão Tris-HCl 0,1 mol/L) durante 5 min.

2.2. *Caracterização do OGR*: o óleo foi caracterizado em termos de teor de ácidos graxos livres (AOCS Ca 5a-40), teor de água (ASTM D6304), perfil composicional (ET ISO 12966) e teor de mono-, di- e triglicerídeos (ABNT NBR 15908).

2.3. *Reação de hidrólise*: o efeito da carga enzimática (X_1), a razão mássica tampão/óleo (X_2) e a concentração do tampão (X_3) sobre a hidrólise do OGR foi estudada através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^3 com quatro pontos centrais e seis pontos axiais. As variáveis e níveis avaliados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis e níveis do delineamento experimental.

Variáveis	Niveles				
	-1,68	**-1**	**0**	**+1**	**+1,68**
X_1 = Carga enzimática (% m/m)	0,5	6,0	14,0	22,0	27,5
X_2 = Razão molar tampão/óleo	0,02	0,21	0,51	0,80	1,00
X_3 = Concentração tampão (mol/L)	0,02	0,05	0,10	0,15	0,18

As reações foram realizadas a 35 °C sob agitação constante durante 24 h. O sistema reacional foi constituído por 5 g de óleo, tampão Tris-HCl pH 8,5, 7% m/m de goma arábica e biocatalisador. O produto de reação foi centrifugado a 5000 rpm por 10 min e o teor de ácidos graxos livres foi determinado (AOCS Ca 5a-40).

2.4. *Reação de Esterificação*: os ácidos graxos obtidos das melhores condições experimentais foram esterificados a 40 °C sob agitação constante durante 60 min. O sistema reacional foi constituído por 2 g de ácido graxo, 300 µL de metanol (razão molar álcool/ácido graxo, 1:1), 20% m/m do biocatalisador e 20% m/m de *terc*-butanol. O produto de reação foi centrifugado a 5000 rpm por 10 min, a fase superior foi seca em estufa a 100 °C por 1 h e o teor de éster foi determinado (EN 14103).

3 - Resultados e Discussão

O látex fresco de mamão apresentou um 77% de água e 23% de massa seca com uma atividade hidrolítica de 497 U/g. Estudos anteriores relataram resultados similares com um teor de água cerca de 85% no látex fresco e uma atividade hidrolítica a pH 8,5 e 35°C cerca de 483 U/g no látex seco (EL MOUSSAOUI *et al.*, 2001; RIVERA, 2014).

O OGR apresentou uma composição majoritária de ácido linoleico, (47,1%), oleico (26,4%) e palmítico (12,4%) indicando que ele foi conformado principalmente por óleo de soja, onde a porcentagem de ácido pode variar de 50 a 60% para o ácido linoleico, de 20 a 30% para o ácido oleico e de 6 a 10 para o ácido palmítico (LI; KHANAL, 2016). O OGR apresentou também um teor de triglicerídeos (86%), diglicerídeos (9%), ácidos graxos livres (1,2%) e água (2,1%). Estes resultados indicam que o óleo avaliado é uma matéria-prima de baixa qualidade por apresentar teores acima do limite permitido para óleos refinados. Sugerem também que a elevada temperatura e parte da água dos alimentos dissolvida no óleo durante o processo de fritura

induziu a clivagem dos triglicerídeos gerando ácidos graxos livres e diglicerídeos.

Com respeito a hidrólise deste óleo, o teor de ácidos graxos obtidos no planejamento variou de 6,1% a 56,7%. O menor teor foi obtido quando a carga enzimática (X_1) estava no nível -1,68, a razão mássica tampão/óleo (X_2) e a concentração do tampão (X_3) no nível 0. Em contraste, o maior teor foi obtido quando a carga enzimática (X_1), a concentração do tampão (X_3) estava no nível +1 e a razão mássica tampão/óleo (X_2) no nível -1.

A Tabela 2 apresenta os valores dos efeitos principais e interações obtidos no planejamento. A análise estatística ($p < 0,05$) mostrou um efeito significativo na hidrólise do OGR para as três variáveis nos termos lineares e para a variável X_1 no termo quadrático. No entanto, o efeito foi positivo para a variável X_1 e negativo para a variável X_2 nos termos lineares e vice-versa nos termos quadráticos. Todas as interações foram significativas.

Tabela 2. Efeitos estimados, erros padrão e p-valor para a hidrólise do OGR obtido no delineamento experimental.

Fatores	Efeitos	Erro padrão	t_{cal}	p-valor
Media	36,50	0,226	161,43	0,000
X_1	19,57	0,245	79,87	0,000
X_2	-3,75	0,245	-15,29	0,001
X_3	4,37	0,245	17,83	0,000
X_1^2	-5,72	0,255	-22,47	0,000
X_2^2	0,54	0,255	2,12	0,124
X_3^2	0,48	0,255	1,91	0,152
$X_1 * X_2$	-3,49	0,320	-10,89	0,002
$X_1 * X_3$	4,00	0,320	12,49	0,001
$X_2 * X_3$	-4,44	0,226	-13,89	0,001

Levando em consideração a significância dos parâmetros, foi proposto um modelo descrevendo a função de reposta de melhor ajuste (Equação 1). O R^2 do modelo foi 0,901 e o R^2 ajustado foi 0,831. A implicação estatística do modelo mostra que ele foi significativo em mais de 95% de nível de confiança.

$$AGL = 3,66 + 2,392\ X_1 + 19,2\ X_2 + 50,9\ X_3 - 0,0461\ X_1^2 - 0,745\ X_1X_2 + 5,0\ X_1X_3 - 152,0\ X_2X_3 \quad (1)$$

Na Figura 1 são mostradas as superfícies de respostas do modelo proposto. Observou-se que o teor de ácidos graxos melhorou quando a carga enzimática foi maior e a razão mássica foi menor (Figura 1A). Em quando a concentração do tampão, notou-se que o teor de ácidos graxos melhorou a uma concentração maior (Figura 1B e 1C). Portanto, a porcentagem máxima de ácido graxo poderia ser alcançada no nível +1,68 na carga enzimática (X_1 = 27,5%), no nível -1 na razão mássica (X_2 = 0,22) e no nível +1,68 na concentração do tampão (X_3 = 0,18 mol/L).

A Tabela 3 apresenta os resultados previstos e observados do modelo proposto, onde notou-se pequenos desvios entre os estes dados. Assim os resultados foram satisfatórios, pois levando em consideração o teor de glicerídeos no óleo e a especificidade da lipase de *Carica papaya* (1,3-especifica) a eficiência de reação nestas condições foi maior que 90%. Finalmente, os resultados obtidos na esterificação dos ácidos graxos obtidos da melhor condição experimental também foram satisfatórios, pois a eficiência da reação de esterificação foi de 71%.

Tabela 3. Resultados previstos e observados das melhores condições experimentais na hidrólise do OGR.

Condições de reação			AGL Predito (%)	AGL Observado (%)	Eficiência de reação (%)
X_1 (%)	X_2 (g/g)	X_3 (mol/L)			
22	0,22	0,15	53,7	55,4	90,4
27,5	0,22	0,18	62,2	60,8	99,2

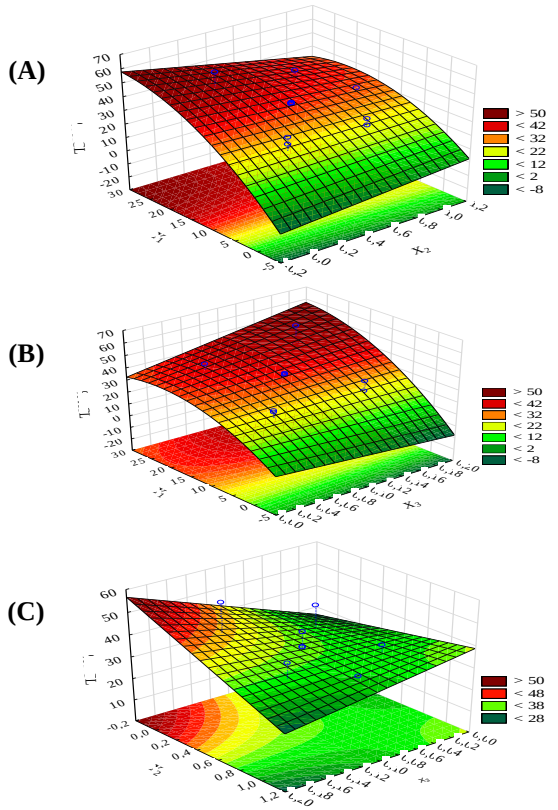


Figura 1. Superfície de resposta em função do teor de ácidos graxos livres. (A) Interação entre X_1 e X_2, (B) Interação entre X_1 e X_3 e (C) Interação entre X_2 e X_3.

4 – Conclusões

Na hidrólise, a maior eficiência de reação (99,2%) foi obtida a uma temperatura de 35 °C; razão mássica tampão/ óleo 1,1 g :5 g; tampão Tris-HCl 0,18 mol/L a pH 8,5 e 27,5% de carga enzimática (137 U/g) durante 24 horas. Na esterificação, a eficiência de reação foi de 71% a uma temperatura de 40 °C; razão molar metanol/ácido graxo 1:1; 20% de carga enzimática (99 U/g) e 20% de terc-butanol durante 1 hora.

5 – Agradecimentos

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento desta pesquisa.

6 - Bibliografia

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LI, Y.; KHANAL, S. K. **Bioenergy: Principles and Applications**. Hoboken, New Jersey: John Weily & sons, Inc., 2016.

MOUAIMINE, M. et al. **African Journal of Biotechnology**, v. 15, n. 28, p. 1487–1502, 2016.

Síntese de Ésteres de Ácidos Graxos pela Hidroesterificação Enzimática do Óleo Bruto de Palma com a Lipase de *Carica papaya*

Camila Tabares Munive (Universidade Estadual Paulista – UNESP, camila.munive@unesp.br), Leticia Karen dos Santos (Universidade Estadual Paulista – UNESP, leticiaksantos@yahoo.com), Dary Mendoza Meza (Universidade do Atlântico – UA, darymendoza@mail.uniatlantico.edu.co), Ariela Veloso de Paula (Universidade Estadual Paulista – UNESP, ariela.veloso@unesp.br), Danilo Luiz Flumignan (Instituto Federal de Mato Grosso – IFMT e Universidade Estadual Paulista – UNESP, dlflumig@yahoo.com.br)

Palavras Chave: *hidrólise, esterificação, óleo de palma, lipase, Carica papaya.*

1 - Introdução

O biodiesel é constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, atrativo por ser proveniente de uma fonte renovável, ser biodegradável, não tóxico e permitir a redução das emissões de dióxido de carbono. Este biocombustível é produzido convencionalmente pela transesterificação alcalina de óleos vegetais refinados. No entanto, o principal desafio associado a esse processo é o elevado custo da matéria-prima que representa mais de 75% do custo final de produção (KNOTHE; RAZON, 2017).

A redução desses custos pode ser alcançada através do uso de óleos vegetais brutos com maiores produtividades por área como o óleo de palma. Porém, os elevados teores de ácidos graxos livres (> 2,5% m/m) e água (> 0,5% m/m) nestes óleos são uma limitante, dado necessidade de pré-tratamento e etapas adicionais de purificação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Uma alternativa para superar essas limitações é a produção de biodiesel via hidroesterificação enzimática, a qual permite o uso de qualquer matéria-prima independentemente do teor de ácidos graxos livres e água. Este processo também gera subprodutos com elevada pureza e reações sob condições mais suaves. Neste contexto, a lipase de *Carica papaya* destaca-se por ser naturalmente imobilizada, relativamente barata e ser obtida de forma sustentável de frutos danificados de mamão ou dos resíduos gerados na indústria da papaína (MOUAIMINE *et al*., 2016).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a síntese de ésteres de ácidos graxos do óleo bruto de palma pelo processo de hidroesterificação enzimática usando a lipase *Carica papaya* como biocatalisador.

2 - Material e Métodos

2.1. *Obtenção e atividade lipase do látex bruto de Carica papaya*: o látex foi obtido diretamente de cultivos localizados no município de Juan de Acosta (Atlântico, Colômbia) através de incisões longitudinais de 2 a 3 mm de profundidade na epiderme dos frutos verdes de mamão. Em seguida, o exsudado foi seco em geladeira durante 5 dias e posteriormente foi pulverizado, peneirado e armazenado a -20 °C até sua utilização. A atividade hidrolítica foi determinada pela titulação dos ácidos graxos liberados na hidrólise do azeite de oliva a 35 °C e pH 8,5 (tampão Tris-HCl 0,1 mol/L) durante 5 min.

2.2. *Caracterização do óleo bruto de palma*: o óleo foi caracterizado em termos do teor de ácidos graxos livres (AOCS Ca 5a-40), teor de água (ASTM D6304), perfil composicional (ET ISO 12966) e teor de mono-, di- e triglicerídeos (ABNT NBR 15908).

2.3. *Reação de hidrólise*: o efeito da carga enzimática (X_1), a razão mássica tampão/óleo (X_2) e a concentração do tampão (X_3) sobre a hidrólise do óleo bruto de palma foi estudada através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^3 com quatro pontos centrais e seis pontos axiais. As variáveis e níveis avaliados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis e níveis do delineamento experimental.

Variáveis	Niveles				
	-1,68	**-1**	**0**	**+1**	**+1,68**
X_1 = Carga enzimática (% m/m)	0,5	6,0	14,0	22,0	27,5
X_2 = Razão molar tampão/óleo	0,02	0,21	0,51	0,80	1,00
X_3 = Concentração tampão (mol/L)	0,02	0,05	0,10	0,15	0,18

As reações foram realizadas a 35 °C sob agitação constante durante 24 h. O sistema reacional foi constituído por 5 g de óleo, tampão Tris-HCl pH 8,5, 7% m/m de goma arábica e biocatalisador. O produto de reação foi centrifugado a 5000 rpm por 10 min e o teor de ácidos graxos livres foi determinado (AOCS Ca 5a-40).

2.4. *Reação de Esterificação*: os ácidos graxos obtidos das melhores condições experimentais foram esterificados a 40 °C sob agitação constante durante 60 min. O sistema reacional foi constituído por 2 g de ácido graxo, 300 µL de metanol (razão molar álcool/ácido graxo, 1:1), 20% m/m do biocatalisador e 20% m/m de terc-butanol. O produto de reação foi centrifugado a 5000 rpm por 10 min, a fase superior foi seca em estufa a 100 °C por 1 h e o teor de ésteres foi determinado pela EN 14103.

3 - Resultados e Discussão

O látex fresco de mamão apresentou 77% de água e 23% de massa seca com uma atividade hidrolítica de 497 U/g. Estudos anteriores relataram resultados similares com um teor de água cerca de 85% no látex fresco e uma atividade hidrolítica de 483 U/g no látex seco (RIVERA, 2014).

O óleo bruto de palma apresentou composição majoritária de ácido oleico (43,3%) e palmítico (40,6%), resultados que concordaram com o reportado na literatura (LI; KHANAL, 2016). O óleo de palma também apresentou um teor de triglicerídeos (54%), diglicerídeos (35%), de monoglicerídeos (2%), ácidos graxos livres (6,1%) e água (1,5%). Estes resultados indicam que o óleo foi extraído de frutos danificados, os quais foram submetidos a uma forte ação hidrolítica causada pela presença de enzimas lipolíticas no exterior do fruto gerando diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres e água.

Com respeito a hidrólise do óleo de palma, o teor de ácidos graxos obtidos no planejamento variou de 11% a 38%. O menor teor foi obtido quando a carga enzimática (X_1) estava no nível -1,68, a razão mássica tampão/óleo (X_2) e a concentração do tampão (X_3) no nível 0. Em contraste, o maior teor foi obtido quando a carga enzimática (X_1), a concentração do tampão (X_3) estava no nível +1 e a razão mássica tampão/óleo (X_2) no nível -1.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos efeitos principais e interações. A análise estatística ($p < 0,05$) mostrou um efeito significativo para as variáveis X_1 e X_2, tanto nos termos lineares como quadráticos. No entanto, o efeito foi positivo para a variável X_1 e negativo para a variável X_2 nos termos lineares e vice-versa nos termos quadráticos. Observou-se também que X_3 foi a variável que apresentou o menor efeito na hidrólise do óleo de palma, embora o termo linear foi significativo. Somente a interação entre a variável carga enzimática e razão mássica tampão/óleo (X_1*X_2) foi significativa.

Tabela 2. Efeitos estimados, erros padrão e p-valor para a hidrólise do óleo de palma bruto obtido no delineamento experimental.

Fatores	Efeitos	Erro padrão	t_{cal}	p-valor
Media	25,04	0,211	118,63	0,000
X_1	11,98	0,229	52,37	0,000
X_1^2	-1,05	0,238	-4,40	0,022
X_2	-4,76	0,229	-20,82	0,000
X_2^2	3,71	0,238	15,60	0,000
X_3	0,80	0,229	3,50	0,039
X_3^2	0,44	0,238	1,84	0,162
$X_1 * X_2$	-5,01	0,299	-16,77	0,000
$X_1 * X_3$	0,75	0,299	2,52	0,086
$X_2 * X_3$	-0,30	0,299	-1,00	0,391

Levando em consideração a significância dos parâmetros, foi proposto um modelo descrevendo a função de reposta de melhor ajuste (Equação 1).

$$AGL = 14,2 + 1,5\ X_1 - 14,6\ X_2 + 8,0\ X_3 - 0,0089\ X_1^2 + 21,1\ X_2^2 - 1,07\ X_1X_2 \quad (1)$$

O R^2 do modelo foi 0,961 e o R^2 ajustado foi 0,941. A implicação estatística do modelo mostra que ele foi significativo em mais de 95% de nível de confiança, embora com significativa falta de ajuste ($p < 0,05$).

Nas superfícies de respostas do modelo foi possível observar que o teor de ácidos graxos melhorou quando a carga enzimática foi maior e a razão mássica foi menor. Com relação a concentração do tampão, notou-se que ao variar a concentração do tampão o teor de ácidos graxos obtido não mudou muito.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados previstos e observados do modelo. Notou-se que apesar dos pequenos desvios entre os dados observados e previstos, os resultados foram satisfatórios, pois levando em consideração o teor de mono-, di e triglicerídeos no óleo e que a lipase de *Carica papaya* é 1,3-especifica, a eficiência da reação de hidrólise nestas condições foram maiores que 70%.

Tabela 3. Resultados previstos e observados das melhores condições experimentais na hidrólise do óleo de palma bruto.

Condições de reação			Teor de AGL Previsto (%)	Teor de AGL Observado (%)	Rendimento da Reação (%)
X_1 (%)	X_2 (g/g)	X_3 (mol/L)			
22	0,22	0,15	37,6	37,1	71,5
27,5	0,22	0,18	42,6	43,6	83,9

Por fim, os ácidos graxos obtidos da melhor condição experimental na hidrólise foram esterificados gerando um teor de ésteres de 79% (m/m).

4 – Conclusões

Na hidrólise, a maior eficiência de reação (83,8%) foi obtida a uma temperatura de 35 °C; razão mássica tampão/ óleo 1,1 g :5 g; tampão Tris-HCl 0,18 mol/L a pH 8,5 e 27,5% de carga enzimática (137 U/g) durante 24 horas. Na esterificação, a eficiência de reação foi de 79% a uma temperatura de 40 °C; razão molar metanol/ácido graxo 1:1; 20% de carga enzimática (99 U/g) e 20% de terc-butanol durante 1 hora.

5 - Agradecimentos

Á CAPES pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento desta pesquisa.

6 - Bibliografia

KNOTEL MOUSSAOUI, A. et al. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 58, n. 4, p. 556–570, 2001.

LI, Y.; KHANAL, S. K. **Bioenergy: Principles and Applications**. Hoboken, New Jersey: John Weily & sons, Inc., 2016.

RIVERA, I. **Grasas y Aceites**, v. 65, n. 1, p. 1–8, 2014.

HE, G.; RAZON, L. F. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

MOUAIMINE, M. et al. **African Journal of Biotechnology**, v. 15, n. 28, p. 1487–1502, 2016.

Síntese de Ésteres Metílicos por Interesterificação Enzimática a partir de Óleo de Gordura Residual e Acetato de Metila

Estela Mesquita Diegues de Oliveira (Instituto de Química de Araraquara – UNESP, estelamesq@gmail.com), Ariela Veloso de Paula (Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara – UNESP, ariela.veloso@unesp.br), Danilo Luiz Flumignan (Instituto Federal do Mato Grosso – IFMT e Instituto de Química de Araraquara – UNESP, dlflumig@yahoo.com.br)

Palavras Chave: interesterificação, lipase, óleo de gordura residual

1 - Introdução

A demanda global por energia vem apresentando crescimento constante, levantando questões sociais, econômicas e ambientais relacionadas ao uso dos combustíveis fósseis provenientes de fontes não-renováveis. No Brasil, os biocombustíveis se apresentam como alternativa para responder a essas preocupações, principalmente por serem fonte de energia renovável produzida a partir de biomassa natural, e auxiliar na redução da emissão de gases poluentes na atmosfera. A produção brasileira de biodiesel foi de 5,4 bilhões de litros em 2018 (ANP, 2019).

O processo mais comumente aplicado para a obtenção de biodiesel, atualmente, é a transesterificação de óleos e gorduras com alcoóis de cadeia curta. O álcool mais utilizado é o metanol, e esta via tem como subproduto o glicerol, produzido em grandes quantidades (Vieira et al., 2018). Em contrapartida, a interesterificação é a reação que ocorre entre os triacilglicerídeos de óleos e gorduras e um éster de cadeia curta, mais comumente acetato de metila, para a produção de ésteres de ácidos graxos correspondentes às cadeias do triacilglicerídeo e triacetina. A principal diferença entre a interesterificação e a transesterificação é a ausência de glicerol como subproduto (Marx, 2016).

As lipases são enzimas capazes de catalisar reações de hidrólise e esterificação de óleos e gorduras, com atividade máxima em interfaces óleo/água, como as emulsões e micelas (Miranda et al., 2015). Essas enzimas podem ser aplicadas como biocatalisadores para a interesterificação de óleos para produção de biodiesel (Xu et al., 2003). Quando imobilizadas, trazem a vantagem de ser facilmente removidas do meio reacional e reutilizadas em outros processos (Barbosa et al., 2015).

O óleo de gordura residual (OGR) é um resíduo da produção urbana de alimentos, gerado em grandes quantidades em todo o mundo. Durante o processo de cocção e fritura, os óleos são expostos a altas temperaturas por longos períodos de tempo, o que acarreta na oxidação e alteração de suas propriedades físico-químicas, bem como incorporação de água dos alimentos (Li et al., 2018). A utilização do OGR como matéria-prima na produção de biodiesel se apresenta como vantagem econômica e ambiental.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a produção de ésteres metílicos aplicando o processo de interesterificação a partir de óleo de gordura residual e acetato de metila, empregando biocatalisadores imobilizados disponíveis comercialmente.

2 - Material e Métodos

O óleo de gordura residual foi coletado de restaurantes e residências da cidade de Araraquara, SP. A caracterização foi feita de acordo com os métodos descritos pela AOCS, considerando índice de acidez e ácidos graxos livres (AOCS Ca 5a-40), índice de peróxido (AOCS Cd 8-53) e índice de saponificação (AOCS Cd 3-25).

Os biocatalisadores utilizados foram as lipases de *Candida rugosa* (435®), *Thermomyces languginosus* (TLIM®) e *Rhizomucor miehei* (RMIM®), disponíveis comercialmente na forma imobilizada e gentilmente cedidos pela LNF Latino Americana. Os biocatalisadores foram previamente avaliados quanto ao teor de umidade, atividade hidrolítica (Paula et al., 2012) e atividade de esterificação (Pinto et al., 2014).

A reação de interesterificação foi realizada em reator de vidro encamisado (4 x 7 cm), operado em modo batelada, acoplado a um condensador. As condições empregadas foram baseadas em trabalhos previamente realizados (Xu et al., 2003; Subhedar & Gogate, 2016; Tavares et al., 2017), a saber: 6 e 20% de carga enzimática (m/m óleo), razão molar 1:12 OGR:acetato de metila, temperatura de 40ºC e tempo reacional de 24h. O produto obtido foi centrifugado e o excesso de acetato de metila foi evaporado à temperatura ambiente, em capela. Em seguida, o teor de ésteres obtido no biodiesel foi determinado por cromatografia gasosa, de acordo com a norma EN 14103. O resíduo sólido foi lavado com hexano e reaplicado como catalisador em uma nova reação, nas mesmas condições.

3 - Resultados e Discussão

Considerando a caracterização do óleo de gordura residual, o índice de acidez foi de 1,13 ± 0,06 mg NaOH/g. O teor de ácidos graxos livres, expresso em ácido oléico, foi de 797,3 ± 41,3 mg/100g, e o índice de peróxido foi de 8,152 ± 0,50 mEq peróxido/kg.

Os resultados referentes à umidade, atividade hidrolítica e de esterificação dos biocatalisadores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Umidade (%), atividade hidrolítica (µmol/g.min) e atividade de esterificação (µmol/g.min) dos biocatalisadores.

Biocatalisador	Umidade (%)	Atividade hidrolítica (µmol/g.min)	Atividade de esterificação (µmol/g.min)
435®	3,99 ± 0,20	nd	50,8 ± 1,2
TLIM®	8,82 ± 0,38	3800,2 ± 96,0	nd
RMIM®	4,55 ± 0,26	277,1 ± 11,1	51,2 ± 1,1

Média ± Desvio Padrão, n=3

As enzimas são biocatalisadores de reações de hidrólise e esterificação. A estimativa da atividade

enzimática é feita baseada no consumo de substrato ou na formação de produto em relação à massa enzimática empregada e ao tempo de reação. No caso da atividade hidrolítica, mede-se a produção de ácidos graxos livres, decorrentes da hidrólise dos triacilglicerídeos do azeite de oliva (Paula et al, 2012). Para a reação de esterificação, mede-se o consumo de ácido oléico para formação de ésteres na reação com etanol (Pinto et al., 2014). É importante monitorar a atividade enzimática para avaliar o desempenho dos biocatalisadores imobilizados, que apresentam a vantagem de poder ser removidos do meio e reutilizados em reações posteriores.

O óleo de gordura residual foi aplicado na reação de interesterificação com acetato de metila com cada um dos biocatalisadores. As condições empregadas foram baseadas na literatura e aplicadas em todas as enzimas, com o intuito de realizar comparação do teor de ésteres obtidos em cada caso. Foram também realizados reciclos dos resíduos contendo o biocatalisador e os subprodutos da reação (mono, di e triglicerídeos), de cada biocatalisador. O teor de ésteres obtido está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Teor de ésteres (%) da interesterificação enzimática de OGR e acetato de metila.

Reação	Biocatalisador	Carga enzimática (%)	Teor de ésteres (%)
1	435®	20,8	57,9
2		20,9	67,2
3	Resíduo reação	-	26,7
1	TLIM®	21,9	42,9
2		6,5	31,7
3	Resíduo	-	34,8
1	RMIM®	20,9	52,5
2		20,9	54,2
3	Resíduo	-	43,6

Média, n=2, variação ≤ 3,9%.

Os teores de ésteres obtidos variaram de 31,7 à 67,2%. Vale ressaltar que, ao utilizar o derivado TLIM®, foram realizadas reações com diferentes cargas enzimáticas (6 e 20%) baseadas em diferentes trabalhos da literatura. Os resultados obtidos foram conversões de ésteres de valores próximos, independente da carga empregada. Por fim, os reciclos dos resíduos sólidos foram realizados utilizando a enzima e o subproduto das reações (mono, di e triglicerídeos), que são facilmente separados do biodiesel formado por decantação, filtração e/ou centrifugação. Os reciclos mostraram uma diminuição no teor de ésteres obtido após o primeiro uso, dependendo do catalisador, porém ainda assim apresentaram conversão significativa.

Os ensaios supracitados foram realizados com o intuito de avaliar a exeqüibilidade da reação e verificar a possibilidade de reproduzir as condições descritas na literatura para os biocatalisadores selecionados. Os resultados preliminares obtidos com estes experimentos diferem um pouco dos relatados na literatura, o que pode ter acontecido principalmente devido à diferença nas matérias-primas empregadas. O biocatalisador mais empregado nos trabalhos consultados é o derivado imobilizado de lipase de *C. antartica* (435®) (Xu et al., 2003; Tavares et al., 2017). Subhedar & Gogate (2016) utilizaram o derivado imobilizado de lipase de *T. languginosus* (TLIM®) para a interesterificação de OGR e apresentaram teor de ésteres acima de 96%. Os resultados obtidos no presente trabalho mostram uma conversão mais baixa, entretanto proporcional à carga enzimática aplicada. Não foram encontrados trabalhos que empregaram o derivado imobilizado da lipase de *R. miehei* (RMIM®). Os resultados obtidos com o uso deste biocatalisador foram próximos aos obtidos com o derivado de *C. antartica*, e o reciclo do resíduo foi o que resultou em maior conversão de ésteres.

4 – Conclusões

Os resultados preliminares aqui apresentados mostram-se promissores. Todos os biocatalisadores avaliados podem ser aplicados no processo de interesterificação, facilmente removidos do meio após a reação e aplicados novamente. As próximas etapas do presente estudo envolvem a avaliação da significância das variáveis aplicadas no processo de interesterificação enzimática de OGR, e a otimização das condições reacionais empregando planejamento de experimentos.

5 – Agradecimentos

Ao Centro Multidisciplinar de Pesquisa em Combustíveis, Biocombustíveis Petróleo e Derivados – CEMPEQc, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Chamada MCTIC/CNPq nº 28/2018-4 (Processo nº 424931/2018-4).

6 - Bibliografia

ANP. Boletim mensal do biodiesel – Informações de mercado 2019. Acesso em 01 de agosto de 2019.

AOCS. American Oil Chemists Society.Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 7th Ed.

BARBOSA, O et al. **Biotechnology Advances,** v. 33, p.435 – 456, 2015.

LI, Z. et al. **Energy,** v. 157, p. 270-277, 2018.

MARX, S. **Fuel Processing Technology,** v. 151, p. 139-147, 2016.

MIRANDA A.S. et al. **Biotechnology Advances,** 33, 372 – 393, 2015.

PAULA, A.V.; Reestruturação da gordura de leite por interesterificação enzimática empregando lipase imobilizada: otimização das condições reacionais e operacionais. Tese de doutorado USP, 2012.

PINTO M.C.C. et al. **Molecules,** 2014; 19, 12509-12530.

SUBHEDAR, P.B. & GOGATE, R.P. **Ultrasonics Sonochemistry,** v. 29, p. 67-75, 2016.

TAVARES, G. R., et al. **Industrial Crops and Products,** v. 97, p. 218-223, 2017.

VIEIRA, J. S. C., et al. **Química Nova,** v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018.

XU, Y. et al. **Biotechnology Letters,** v. 25, p. 1239-1241, 2003.

Avaliação catalítica de óxidos mistos K/Ca-Al na reação de transesterificação do óleo de soja e metanol na produção de ésteres metílicos

Evelyn Alves Nunes (EEL/USP evelyn@dequi.eel.usp.br), Dailton de Freitas (UniFUNVIC prof.dailtonfreitas.pinda@unifunvic.edu.br), Gilberto Garcia Cortez (UniFUNVIC, EEL/USP cortez@dequi.eel.usp.br).

Palavras Chave: Transesterificação, óxidos mistos K/Ca-Al, óleo de soja, metanol

1 - Introdução

O biodiesel é um combustível alternativo obtido a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. O processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação que consiste em um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e por conseqüência com propriedades físico-químicas iguais, formando ésteres (metílicos ou etílicos) e glicerina (co-produto). Geralmente são utilizados catalisadores homogêneos básicos, como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, pois apresentam melhores resultados quanto à conversão e seletividade em comparação aos catalisadores homogêneos ácidos, como o ácido sulfúrico (Suppes et al, 2004). Entretanto, sua utilização apresenta limitações pelo fato do mesmo ficar na mistura dos produtos da reação e a formação de sabão por causa da presença de bases e glicerina (Corma et al, 2007). Com o intuito de minimizar esses efeitos, várias pesquisas têm sido feitas com catalisadores heterogêneos, os quais diminuem os custos de separação e purificação dos produtos e possuem fácil regeneração e baixo custo.

Este trabalho tem como objetivo a produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol catalisada por óxidos mistos de Ca/Al dopado com potássio.

2 - Material e Métodos

Empregou-se o método da coprecipitação contínua para a síntese dos precursores do tipo hidrotalcita Ca-Al. Soluções aquosas contendo 1,0 mol/L de nitratos de Al e Ca foram utilizadas com relação molar $Al^{3+}/(Ca^{+2} + Al^{3+})$ = 0,33 e 0,25. Uma solução 1,0 mol de Na_2CO_3 foi utilizada como agente precipitante. Com auxílio de bombas dosadoras as soluções foram adicionadas continuamente a um reator (150mL) de mistura contínua sob forte agitação mecânica. O pH da reação foi mantido no valor de 10+/-0,4 sendo ajustado através da vazão dos reagentes. A temperatura da reação foi constante em 55ºC sendo que as soluções foram aquecidas em um banho termostático antes de chegarem ao reator. Ao final da reação o precipitado formado foi envelhecido, sob lenta agitação mecânica, a 40ºC por 24h. Após este processo, o precipitado foi separado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada até que o pH fosse neutro. As amostras foram secas a 90ºC por 24h. A adição de potássio sobre o suporte foi realizada em um roto-evaporador a 70ºC sob vácuo, utilizando-se solução aquosa de KOH (85% de pureza). A concentração de potássio nos catalisadores foi de 10 e 20% p/p para cada catalisador. Após a etapa de impregnação, os materiais sólidos foram secos a 90ºC e calcinados a 450ºC por 4h em uma mufla. Os catalisadores foram identificados como *x*K/*y*Ca-Al, onde *x* = 10 e 20% p/p e *y* = 2 e 3 molar de Ca/Al.

As reações de transesterificação do óleo de soja com metanol e catalisadas por óxidos mistos K/Ca-Al foram realizadas num balão de vidro sob refluxo (64,5ºC) por 5 horas sob forte agitação mecânica. A mistura reacional foi composta por uma razão molar de metanol/óleo de soja de 30:1. A massa do catalisador adotada foi de 10% em peso em relação à massa do óleo de soja. Após a reação, o biodiesel úmido foi separado da glicerina e submetido à etapa de secagem por evaporação. As análises físico-quimicas foram comparadas com as especificações da resolução 42/2004 da ANP. A análise do biodiesel e a conversão foram determinadas através da técnica de RMN ^{1}H na região a 4,4-4,0 ppm.

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as análises físico-químicas do biodiesel obtido através da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol catalisada por K/Ca-Al.

Tabela 1. Análises físico-químicas do biodiesel de acordo com a resolução 42/2004 da ANP.

	Propriedades físico-químicas do biodiesel		
	Densidade 15°C (g/cm^3)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Viscosidade (CP)
Biodiesel ANP	0,82-0,865	< 0,80	2,5-5,5
Óleo/soja	0,930	0,298	30,36
2Ca-Al	0,887	0,246	4,24
10K/2Ca-Al	0,889	0,200	4,05
20K/2Ca-Al	0,892	0,230	4,03
3Ca-Al	0,886	0,253	4,01
10K/3Ca-Al	0,888	0,233	3,98
20K/3Ca-Al	0,862	0,276	5,39

A Figura 1 mostra a presença dos grupos característicos da molécula do óleo de soja analisado por RMN ^{1}H.

No espectro de RMN^1 H do óleo de soja observam-se oito conjuntos de sinais, que estão associados aos componentes apresentados na Tabela 2. A numeração de 1 a 8, identifica cada sinal que aparece no espectro de RMN ^{1}H, correlacionando então, com a possível estrutura. Por outro lado, não identifica a questão da equivalência dos hidrogênios, como por exemplo, no caso das olefinas (-CH=CH-) onde o ácido linoléico possui dois conjuntos, sendo que os hidrogênios não são quimicamente equivalentes.

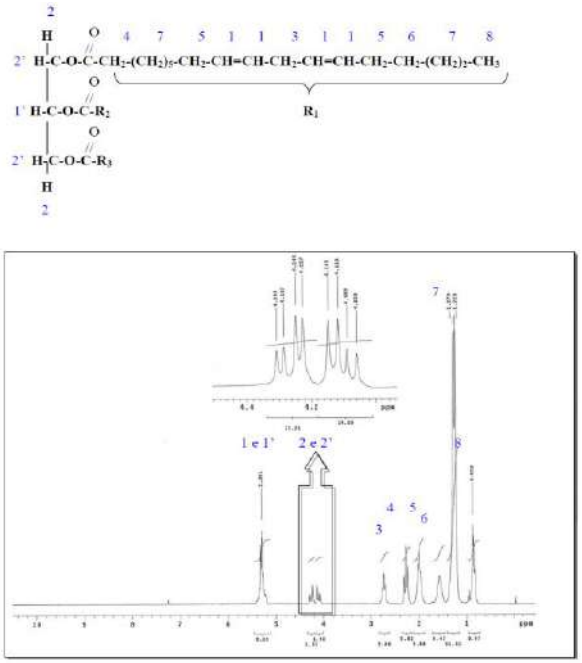


Figura 1. Espectro de RMN ^{1}H do óleo de soja, com ampliação na região 4,0 a 4,4, sendo R1 = ácido linoléico.

Tabela 2. Atribuição aos picos detectados por RMN ^{1}H do óleo de soja.

1) hidrogênios de olefina e 1') hidrogênio metino do glicerina	-CH=CH- CH_2-CO_2 $CH-CO_2$ CH_2-CO_2	5,20 – 5,40 ppm
2 e 2') hidrogênios metilenos do glicerina	CH_2-CO_2 $CH-CO_2$ CH_2-CO_2	4,15 - 4,30 ppm
3) hidrogênios dialilmetilênicos (prótons alílicos internos)	-CH=CH-CH_2-CH=CH-	2,60 - 2,80 ppm
4) grupos metilenos α-carboxílicos	-$(CH_2)_n$-CH_2-CO_2	2,20 - 2,40 ppm
5) grupos vizinhos aos carbonos insaturados (prótons alílicos externos)	-CH=CH-CH_2-$(CH_2)_n$-	1,85 - 2,15 ppm
6) grupos metilenos vizinhos aos grupos CH_2 alílicos	CH=CH-CH_2-CH_2-$(CH_2)_n$-CH_3	1,45 - 1,65 ppm
7) grupos metilenos vizinhos aos átomos de carbono saturados	CH_2-$(CH_2)_n$-CH_3	1,15 - 1,40 ppm
8) grupos metílicos terminais	-$(CH_2)_n$-CH_3	0,80 - 1,0 ppm

Os sinais encontrados nos espectros de RMN ^{1}H dos produtos formados após a reação confirmam a conversão de forma bastante eficiente. O óleo de soja contém triacilglicerídeos e esses compostos são identificados, no espectro de RMN ^{1}H, pelos sinais em δ = 4,15 (dd), 4,30 (dd) e 5,35 (m) que caracterizam os hidrogênios do glicerol esterificado. Esses sinais não aparecem nos espectros dos produtos obtidos, indicando o desaparecimento do material de partida (Geris et al, 2007).

A Tabela 3 apresenta os resultados de conversão da metanólise do óleo de soja catalisada por *x*K/*y*Ca-Al. Para o cálculo da conversão por RMN ^{1}H, utilizou-se a técnica proposta por Gelbard *et al* (1995) como ferramenta analítica para a quantificação de reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol. O método proposto utiliza uma relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo metilênico α-carbonílico (-OCOC**H**$_2$-) e a área dos hidrogênios metoxílicos (C**H**$_3$OCO-), conforme mostrado na Figura 2.

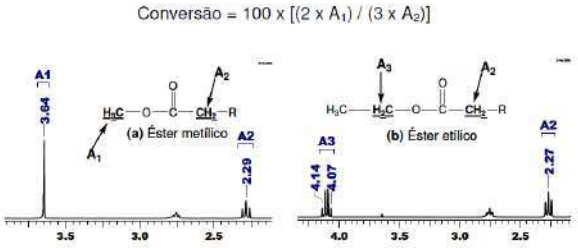


Figura 2. Hidrogênios utilizados na quantificação da reação de transesterificação de triglicerídeos. (a) éster metílico e (b) éster etílico.

Os coeficientes utilizados na equação acima são referentes à quantidade de átomos de hidrogênio presentes nas moléculas dos ésteres metílicos, ou seja, há dois hidrogênios α-carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. A relação é estabelecida de maneira que a área do sinal A_2 multiplicado por 3 seja igual à área do sinal A_1 multiplicado por 2.

Tabela 3. Resultados da avaliação catalítica de *x*K/*y*Ca-Al na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol.

	Resultados da análise por RMN ^{1}H		
	Área A1	Área A2	Conversão (%)
Ca-Al = 2	1,0	0,72	92,6
10K/2Ca-Al	1,08	0,76	94,7
20K/2Ca-Al	1,06	0,75	94,2
3Ca-Al	1,0	0,65	100
10K/3Ca-Al	1,0	0,61	100
20K/3Ca-Al	1,0	0,74	90,0

4 – Conclusões

Na metanólise de soja obtiveram-se conversões de até 100%, utilizando-se os catalisadores na razão molar Ca/Al iguais a 2 e 3. Para os compostos impregnados, também foram obtidas elevadas conversões com média de 93,62%.

5 – Agradecimentos

CAPES e UniFUNVIC pelo aporte financeiro.

6 - Bibliografia

CORMA, A.; IBORRA, S.; MIQUEL, S.; PRIMO, J., Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts. *Journal of Catalysis* **1998**, 173, 315-321.GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quimica Nova* **2007**, 30(5), 1369-1373.GELBARD, B. O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F., Nuclear magnetic resonance determination yield of transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal American Oil Chemists Society* **1995**, 2, 1239-1241.

Catalisadores de sílica mesoporosa contendo zircônia sulfatada para produção de biodiesel

Carlos Eduardo Pereira (UAEQ/UFCG, eduardopereira.eq@gmail.com), Ítalo Barros Meira Ramos (UAEQ/UFCG, italobmr@gmail.com) José Jailson Nicacio Alves (UAEQ/UFCG, jose.jailson@.ufcg.edu.br), Bianca Viana de Sousa Barbosa (UAEQ/UFCG, biancavianaeq@gmail.com).

Palavras Chave: zircônia sulfatada, monoclínica, peneira molecular SBA-15

1 - Introdução

No cenário atual, uma série de problemas sociais e ambientais causados pelo uso de combustível fóssil, incluindo a diminuição das reservas de petróleo, os preços oscilantes dos combustíveis e o consumo excessivo de combustíveis líquidos, grandes emissões de gases de efeito estufa, chuva ácida e também o aquecimento global, tem contribuído para o desenvolvimento da tecnologia da produção do biodiesel (Luo *et al*., 2017).

O biodiesel é derivado da alcoólise de óleos vegetais ou gorduras animais com excesso de álcool primário na presença de um catalisador.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos sólidos representa um desafio na produção de biocombustíveis de segunda geração, capazes de realizar simultaneamente a esterificação de ácidos graxos livres e a transesterificação de triglicerídeos, em condições heterogêneas.

Catalisadores heterogêneos formados pela peneira mesoporosa SBA-15 e óxido de zircônia apresentam distribuição de poros altamente ordenados, permite a difusão de moléculas volumosas, estabilidade térmica, atividade catalítica e seletividade. A inserção de íons sulfato permite a estes catalisadores aumento do tempo de vida útil.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o catalisador heterogêneo obtido a partir da incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular SBA-15 utilizando a técnica de via úmida com diferentes percentuais na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica na produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A síntese da peneira molecular SBA-15 foi baseada na metodologia descrita por Zhao *et al.*, (1998). A peneira foi preparada a partir do copolímero tribloco Pluronic P123, do ortossilicato de tetraetila, ácido clorídrico, etanol e água, obtendo a seguinte composição molar: composição molar: 1 Si02; 0,017 P123; 5,7 HCl; 173 H2O; 0,044 EtOH. O material obtido foi calcinado sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 200 ºC, com rampa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}, permanecendo nessa temperatura por 2 horas. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, e a amostra foi aquecida de 200 até 550 ºC, sob uma razão de aquecimento de 2 ºC.min^{-1} durante 6 horas.

A obtenção da zircônia sulfatada foi realizada baseada na metodologia descrita por Saravanan *et al*., (2016). A partir da hidrólise do oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2.8H_2O$), hidróxido de amônio (25%) e água foi obtido o óxido de zircônia (ZrO_2), onde este passou por uma ativação térmica a 700 °C sob um fluxo de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1} por 3 h. Em seguida, o ZrO_2 foi sulfatado utilizando uma solução de ácido sulfúrico. Uma nova ativação térmica foi realizada em que o material foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura de 400 ºC sob fluxo de ar sintético a uma rampa de 2 ºC.min^{-1}, onde manteve-se por 3 horas.

A incorporação da zircônia sulfatada (ZS) a peneira molecular SBA-15 foi através do método de impregnação por via úmida, com base na literatura de Wang *et al*., (2008), onde foram incorporados 10, 20, 30, 40 e 50 % (em massa) em relação a massa da peneira molecular utilizada.

Os catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica, com uma razão óleo/álcool 1:10, temperatura de 150 °C durante 4 horas utilizando 3% de catalisador.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas da peneira molecular SBA-15 suportada com diferentes percentuais de zircônia sulfatada.

Figura1. Difratogramas de raios-x dos catalisadores

Através dos difratogramas apresentados nas Figuras foi possível observar, que a estrutura cristalina característica da fase mesoporosa da peneira molecular SBA-15 se manteve presente após o processo de incorporação e ativação da zircônia sulfatada por calcinação. No entanto, verificou-se que, ao se aumentar a proporção de zircônia sulfatada na peneira molecular SBA-15, a intensidade do pico (1 0 0) diminuiu, reduzindo a fase hexagonal da peneira molecular SBA-15. Observa-se também, que todas as amostras apresentaram melhorias na organização do material após estes processos.

Nos difratogramas com 2θ entre 10 a 80, é possível identificar a presença dos picos das fases metaestáveis tetragonais e da fase monoclínicos predominante característico do óxido de zircônia ativado a 700 °C. Verifica-se que com o aumento do conteúdo de ZS na estrutura mesoporosa os picos tornaram-se mais intensos.

A Tabela 1 apresenta a conversão de ésteres metílicos, viscosidade e densidade obtidas na reação de transesterificação de óleo de soja.

Tabela 1. Conversão de ésteres metílicos, densidade e viscosidade dos óleos obtidos.

	Conversão (%)	Densidade (Kg/m^3)	Viscosidade (mm^2/s)
ANP	96,5	850 à 900	3 à 6
10_ZS/SBA-15	70,5	897,9	7,183
20_ZS/SBA-15	97,5	893,4	5,837
30_ZS/SBA-15	81,5	895,8	6,574
40_ZS/SBA-15	80,1	893,5	5,888
50_ZS/SBA-15	75,5	895,1	6,366

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 percebe-se que a conversão de ésteres metílicos apresentada para o catalisador 20_ZS/SBA-15 especificam o óleo obtido em biodiesel visto que Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabelece o mínimo de 96,5%. A produção de ésteres metílicos diminui para maior carregamento de zircônia sulfatada, mas a quantidade de ésteres obtida não está dentro da especificação.

As medidas de densidade apontam que apenas o biodiesel obtido apresenta valores em conformidade de acordo com o órgão de regulamentador que avalia a qualidade do biodiesel. A densidade deve ser na faixa estabelecida para garantir a obtenção da potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão da bomba injeção.

Os catalisadores 20_ZS/SBA-15 e 40_ZS/SBA-15, após a reação de transesterificação apresentaram valores de viscosidade dentro dos limites estabelecidos pela ANP. A alta viscosidade dos biodieseis obtidos está relacionada a glicerina combinada com mono-, di- e triglicerídeos, provenientes da reação incompleta dos glicerídeos. Sendo assim, os glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, consequentemente, reduzir a eficiência da combustão.

A viscosidade influencia diretamente a atomização, ou seja, quanto maior a viscosidade, maior o tamanho médio das gotas do spray combustível na câmara de combustão. Em consequência, maiores gotas resultam em misturas piores e de queima mais lenta, prejudicando a ignição e a eficiência da combustão. Logo, o aumento da viscosidade aumenta o atraso na ignição em motores ciclo diesel.

4 – Conclusões

A partir dos difratogramas de raio X foi possível comprovar a formação da estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15 como também as fases cristalinas tetragonal e monoclínica. Na reação de transesterificação, o catalisador 20_ZS/SBA-15 apresentou maior conversão em ésteres metílicos. Os catalisadores com diferentes percentuais de zircônia sulfatada incorporada ao suporte apresentaram valores de densidade em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP. Enquanto, a viscosidade para os óleos obtidos com os catalisadores contendo 20 e 40% de zircônia sulfatada estão dentro das especificações do biodiesel.

5 – Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES/LACCBIO/UAEQ/UFCG.

6 - Bibliografia

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). Resolução ANP No. 51, de 25 de novembro de 2015. Disponível em: < https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>. Acessado em: 27 de agosto de 2019.

LUO, Y.; ZHANQIANG MEI; NENGSHENG LIU; HUA WANG; CAIYUN HAN Synthesis of mesoporous sulfated zirconia nanoparticles with high surface area and their applies for biodiesel production as effective catalysts. Catalysis Today **2017**, 298, 99-10*8.*

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C., Nano-crystalline, mesoporous aerogel sulfated zirconia as an efficient catalyst for esterification of stearic acid with methanol, Applied Catalysis B: Environmental, **2016,** 192, 161–170.

WANG, J.; MOU, C. Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous mcm-41 silica: butane isomeration. Microporous and Mesoporous Materials, **2008**, 110, 260-270.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MOLISH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å pores. Science, **1998**, 279, 548.

Transesterificação etílica do óleo de soja utilizando catalisadores heterogêneos

André Miranda da Silva (DEQ/UFCG, andre.equfcg@gmail.com), Núbia Barbosa de Siqueira (DEQ/UFCG, nubia.siqueira@eq.ufcg.edu.br), Vitória de Andrade Freire (DEQ/UFCG, vitoriaqil14@gmail.com), Bianca Viana de Sousa Barbosa (DEQ/UFCG, biancavianaeq@gmail.com), José Jailson Nicácio Alves (DEQ/UFCG, jose.jailson@ufcg.deq.br).

Palavras Chave: *Molibdênio, Transesterificação, óleo de soja, etanol.*

1 - Introdução

As tecnologias de produção de biodiesel têm evoluído nestas últimas décadas e alcançaram um elevado estágio de desenvolvimento tecnológico, com uma predominância da transesterificação ou alcoólise em meio homogêneo utilizando o NaOH, o KOH e os metóxidos de Na e K como catalisadores. Apesar disso, existe a busca por outras rotas tecnológicas devido às limitações apresentadas por esta tecnologia dominante que exige a utilização de álcoois praticamente anidros e óleos ou gorduras de baixa acidez (ARANSIOLA *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2011).

A catálise heterogênea envolve sistemas nos quais a reação ocorre em diferentes fases, geralmente o catalisador está na fase sólida e os reagentes são gases ou líquidos. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são os metais, óxidos metálicos, sais metálicos ou materiais orgânicos como hidroperóxidos, trocadores iônicos e enzimas (KAKAEI *et al.*, 2019).

O biodiesel é obtido através da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006). Devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool), geralmente é adicionado em excesso, contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (GERIS *et al.*, 2007).

Apesar do estágio maduro da produção de bioetanol no Brasil, deve-se destacar que todo o biodiesel produzido no país utiliza metanol que é importado e de origem fóssil. Esta situação é bastante desconfortável, uma vez que o uso de bioetanol levaria a um combustível totalmente renovável (PINHO *et al.*, 2016).

Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros do biodiesel produzido a partir da reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando o etanol como álcool na reação e catalisadores do tipo MoO_3/MCM-22/MCM-41.

2 - Material e Métodos

A síntese hidrotérmica convencional estática do precursor MCM-22 foi realizada através de adaptações do método desenvolvido por MARQUES *et al.* (2000). O material obtido foi ativado por calcinação em forno de mufla em duas etapas, a primeira a 250 ºC por uma hora com uma rampa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1} e depois a 550 ºC por cinco horas a 10 ºC.min^{-1}. O material micro-mesoporoso foi sintetizado conforme a metodologia adaptada por Xue *et al* (2010), inicialmente sintetizou-se o gel da peneira molecular MCM-41 e ao fim adicionou-se 1% em peso da zeólita MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa e deixou-se sob agitação por 30 minutos. O material foi levado a estufa por um período de 24 h a 30 ºC, em seguida foi lavado com água deionizada para ajuste do pH = 11, e seco a 60 ºC por 24 h. A amostra foi calcinada a 200 ºC por 1 hora com uma rampa de aquecimento de 10 ºC•min^{-1} e depois a 550 ºC por 6 horas a 2 ºC.min^{-1}. A incorporação do heptamolibdato de amônio com teor de (10 e 20% de MoO_3) se deu por volume de poros. A amostra impregnada foi seca a 60 °C durante 24 hs. A ativação do MoO_3 foi realizada sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min^{-1}, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

Os catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja por rota etílica, com uma razão óleo/álcool 1:20, temperatura de 150 °C durante 4 horas utilizando 3% de catalisador.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos suportes catalíticos (a) do precursor zeolitíco MCM-22 P e da zeólita e (b) do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM41.

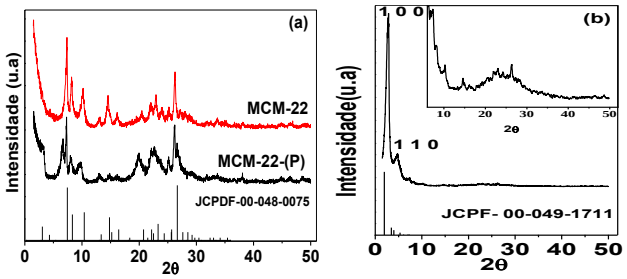


Figura 1. Difratogramas (a) do MCM-22P e da MCM-22 e (b) do MCM-22/MCM-41.

De acordo com o difratograma, Figura 1 (a), verifica-se que os picos nos planos (0 0 1) e (0 0 2), do precursor zeolítico, em 2θ = 3,12º e 2θ = 6,6º se sobrepõem ao pico no plano (1 0 0) dando origem a estrutura da zeólita MCM-22 e ocorre o surgimento de novos picos na região em 2θ = 25,5 – 28,08º. No difratograma, Figura 1 (b), observou-se a presença de dois picos característicos da estrutura da peneira molecular MCM-41 no material micro-mesoporoso, o primeiro em 2θ = 2,78º, correspondente ao plano (1 0 0) está relacionado a formação da estrutura hexagonal e o segundo em 2θ = 4,72º, correspondente ao plano (1 1 0) relacionado a organização estrutural, notou-se a presença dos picos nos planos referentes à MCM-22 na faixa de 2θ = 5 - 30º.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do óxido de molibdênio suportado no material micro-mesoporoso.

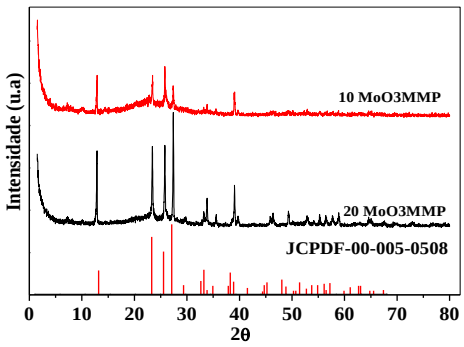


Figura 2. Difratogramas do óxido de molibdênio suportado no material micro-mesoporoso.

Através dos difratogramas, Figura 2, foi detectado o trióxido de molibdênio cristalino formado após o processo de calcinação do material micro-mesoporoso impregnado com o sal precursor. Com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS padrão de No. 00-005-0508, os picos referentes ao trióxido do molibdênio foram identificados nos catalisadores 10 MoO_3/MCM-22/MCM-41 e 20 MoO_3/MCM-22/MCM-41 em 2θ = 12,86 - 46,42º e 2θ = 12,86 - 64,52º, respectivamente.

Os parâmetros específicos dos óleos transesterificados e os estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros específicos dos óleos transesterificados

Catalisador	t (h)	C (%)	d (Kg/m^3)	Í. a. (mgKOH/g)
10MoO_3MMP	2	56,5	893,6	0,88
20MoO_3MMP	2	52,8	890,7	0,69
10MoO_3MMP	4	57,2	889,7	0,92
20MoO_3MMP	4	59,6	879,3	0,69
Resolução ANP Nº 51: C (%): >96,5; d (Kg/·m^3): 850 – 900; I.a. (mgKOH/g): 0,50.				

Legenda: MMP = MCM-22/MCM-41, t = tempo, C = conversão, d= densidade e I.a. = índice de acidez.

Com base na Tabela 1, é possível observar que a maior conversão foi obtida com o tempo reacional de 4 horas e com o catalisador 20 MoO_3MMP. Verifica-se que o catalisador com maior percentual de molibdênio apresenta pequena variação de conversão de ésteres. Este fato pode ser atribuído a saturação de sítios ativos devido o trióxido de molibdênio ter migrado para pequenas cavidades onde as moléculas de triglicerídeos não são acessíveis. Este fato corrobora para o índice de acidez. Observou-se ainda que nenhuma das reações obteve o percentual mínimo de ésteres conforme as especificações da ANP. Tal fato pode ter acontecido devido a grande capacidade de hidratação do álcool etílico o que diminui o rendimento do biodiesel, ademais à cadeia carbônica do álcool utilizado ocasiona um maior impedimento espacial do álcool com o triglicerídeo, desfavorecendo o ataque nucleofílico a cadeia carbônica, logo devido a reatividade relativa do etanol, há necessidade de altas temperaturas e altos tempos para esse tipo de reação. Porém, a densidade atingiu a especificação da resolução.

4 – Conclusões

Através dos difratogramas observaram-se os picos referentes ao MoO_3 suportado no material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41, confirmado a eficiência do processo de impregnação por saturação de poros.

Dentro das condições avaliadas para o processo de obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de soja por rota etílica, o catalisador contendo 20% de MoO_3 apresentou a maior conversão de ésteres.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES/LACCBIO/UAEQ / UFCG.

6 - Bibliografia

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBANUTO, T. J. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, **2014**, 61, 276-297.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A. MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, **2007**, 30, 1369-1373.

KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Advanced low-cost separation techniques in interface science. Elsevier: United Kingdom (2019).

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. Blucher: São Paulo (2006).

MARQUES, A. L. S. Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado. Universidade Estadual de Campinas, 2000.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; RANGEL, E. T. Armazenagem e uso do biodiesel: problemas associados e formas de controle. Rafael Silva Menezes: Lavras (2016).

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, **2011**, 3, 385-405.

XUE, B.; XU, J.; XU, C.; WU, R.; LI, Y.; ZHANG, K. A novel shape-selective H-MCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance. *Catalysis Communications*, **2010**, 12, 95-99.

Aplicação do catalisador MoO_3/Al_2O_3-SBA-15 na reação de transesterificação do óleo de soja

Joyce Salviano Barros de Figueiredo **(**DEQ/UFCG, joyce.barros24@hotmail.com), Ruth Nóbrega Queiroz (DEQ/UFCG**,** ruth.queiroz14@hotmail.com)**,** Bruno Taveira da Silva Alves (DEQ/UFCG, brunotdsa@gmail.com), José Jailson Nicacio Alves (UAEQ/UFCG, jose.jailson@.ufcg.edu.br), Bianca Viana de Sousa Barbosa (DEQ/UFCG, biancavianaeq@gmail.com).

Palavras Chave: *Biodiesel, catálise heterogênea, SBA-15*

1 - Introdução

O biodiesel tem se destacado por ser um combustível biodegradável e não tóxico que pode ser produzido, industrialmente, pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, utilizando um catalisador homogêneo, que apresenta como limitação a dificuldade no processo de purificação. Uma alternativa para melhorar o processo de purificação é a utilização de catalisador heterogêneo, que também pode ser reutilizado na reação.

A peneira molecular mesoporosa SBA-15 se destaca como suporte catalítico por ter área superficial elevada, elevado diâmetro de poros e alta estabilidade hidrotérmica (MEYNEN *et al.*, 2009). No entanto, esta peneira apresenta baixa reatividade devido ao caráter amorfo de suas paredes. Estudos tem mostrado que a sílica mesoporosa dopada com alumínio exibe forte acidez de Brönsted e é uma alternativa para a catálise ácida (KOEKKOEK *et al*., 2012).

Os catalisadores de trióxido de molibdênio (MoO_3) estão associados a processos de redução e oxidação, e atuam tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted-Lowry, e tal característica permite o uso destes na obtenção de biodiesel (SILVA, 2011).

Diante deste contexto, a realização deste trabalho permitirá avaliar as propriedades de acidez do catalisador heterogêneo MoO_3/Al_2O_3-SBA-15 no rendimento dos ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja.

2 - Material e Métodos

A peneira molecular Al_2O_3-SBA-15 foi sintetizada por meio da adaptação da metodologia descrita por Li *et al.* (2016) e Zhao *et al.* (1998a), com razão molar de Si/Al de 1:20.

Inicialmente, dissolveu-se o copolímero tribloco Pluronic P123 em uma solução aquosa de HCl (1,6 mol·L^{-1}) onde manteve-se sob agitação à 35 °C. Após obter a mistura homogênea, adicionou-se o tetraetirlotosilicato (TEOS) de forma gotejada ao meio reacional. Em outro recipiente, dissolveu-se o nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) em etanol e uma solução de HCl (1,6 mol·L^{-1}), onde manteve-se sob agitação à 35 °C. Misturou-se as duas soluções e levou-se para o roto evaporador, onde permaneceu por 24 horas à 40 °C. O gel obtido foi levado para o processo de cristalização na estufa à 100 °C, durante 48 horas. Após este período, o material foi resfriado até a temperatura ambiente e em seguida foi lavado com água deionizada, para remover o excesso de direcionador. A lavagem foi finalizada quando o filtrado atingiu o pH=7. Em seguida, o material foi seco em estufa à 60 °C. O precursor catalítico foi calcinado sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 550 °C, com taxa de fluxo de 150 mL.min^{-1} e rampa de aquecimento de 5 °C.min^{-1}, permanecendo nestas condições por 6 horas. A incorporação do sal heptamolibdato de amônio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O]$ à peneira molecular Al_2O_3-SBA-15 foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poro. O percentual de MoO_3 adotado para a incorporação foi de 5% em massa. Após a impregnação, o material foi seco em estufa à 60 °C. O catalisador foi calcinado nas mesmas condições que o precursor catalítico.

Na reação de transesterificação foram utilizadas como variáveis operacionais fixas: 3% em massa de catalisador, temperatura de 150 °C e razão óleo/álcool de 1:20. Variou-se o tempo reacional em 2 e 4 horas. A mistura obtida foi transferida para funil de decantação, onde permaneceu por 24 horas para a separação das fases. Separou-se as duas fases, sendo o biodiesel obtido lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução a 10% de HCl e em seguida com água deionizada até atingir pH=7,0. Por último, o material foi deixado em repouso com o agente dessecante, $MgSO_4$ em excesso por 24 horas. E após esse tempo o material foi centrifugado para separar o biodiesel da água.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresentam os difratogramas de raios X do precursor catalítico Al_2O_3-SBA-15 e do catalisador MoO_3/Al_2O_3-SBA-15.

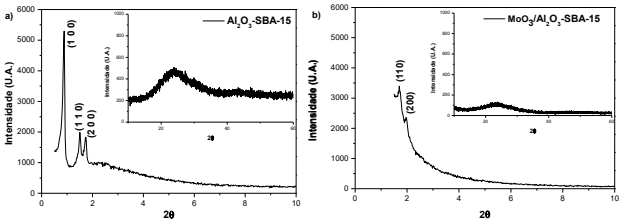


Figura 1. Difratograma de raios X do precursor catalítico Al_2O_3-SBA-15 e do catalisador MoO_3/Al_2O_3-SBA-15.

A partir do difratograma de raios X na Figura 1(a, b) pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa Al_2O_3-SBA-15. É possível perceber que o pico apresentado no plano (1 0 0) refere-se a formação da estrutura mesoporosa e os picos apresentados no plano (1 1 0) e (2 0 0) referem-se a uma estrutura de simetria hexagonal, ou a presença de tubos de sílica organizados na forma

hexagonal conforme descrito por Zhao *et al.* (1998a). Na Figura 1b os picos característicos referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 0) foram deslocados para a direita após o processo de incorporação e ativação por calcinação do trióxido de molibdênio. Não foi possível identificar o pico referente ao plano (1 0 0) devido a varredura ter iniciado em 2θ = 1,5°.

Na Figura 1(a, b), a ampla região apresentada no intervalo de 2θ = 10 à 60º é característica de materiais de sílica amorfo. Verifica-se que não foram identificados picos característicos do trióxido de alumínio, sugerindo assim, que os mesmos foram incorporados na estrutura mesoporosa da SBA-15. CABRERA-MUNGUIA *et al.* (2017) ao sintetizarem Al_2O_3-SBA-15 observaram que não foram identificados picos do trióxido de alumínio (Al_2O_3) indicando que houve uma boa incorporação do alumínio na estrutura da SBA-15. Verifica-se que não foram evidenciados picos referentes ao MoO_3. De acordo com Shao *et al*. (2012) esse resultado não é surpreendente, pois isso pode acontecer devido ao suporte ter múltiplos poros, o que faz com que as espécies ativas se dispersem dentro deles.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos da peneira molecular.

Peneira Molecular	2θ	hkl[a]	d_{100}(Å)[b]	a_0(Å)[c]
Al_2O_3-SBA-15	0,889	(1 0 0)	99,956	115,419

Zhao *et al.* (1998a) ao sintetizarem a peneira molecular SBA-15 obtiveram uma distância interplanar d_{100}= 95,7 Â e um parâmetro de rede (a_0) = 110 Â. Comparando os valores de Zhao *et al.* (1998a) com os apresentados na Tabela 1 percebe-se que houve uma alteração no parâmetro de rede (a_0), o que corrobora com o fato de que o alumínio pode estar incorporado no interior das paredes da SBA-15.

Tabela 2. Resultados de conversão, densidade e índice de acidez em ésteres metílicos.

Tempo reacional (h)	Conversão (%)	Densidade ($kg.m^{-3}$)	Índice de acidez ($mg.KOH.g^{-1}$)
2	81	887,7	0,9226
4	89,2	881,9	0,8887
Óleo de soja	-	920	0,000

Resolução ANP Nº 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Densidade($Kg.m^{-3}$): 850 – 900; Índice de acidez ($mg.KOH.g^{-1}$): 0,50.

Na Tabela 2, observa-se que as condições reacionais empregadas favoreceram a altas conversões de ésteres metílicos. Percebe-se que nas condições operacionais adotadas, o tempo reacional teve influência para o catalisador, visto que a conversão apresentou um aumento de 9,2%. É possível observar que os valores obtidos para a densidade se encontram dentro dos padrões estabelecidos pela ANP e estão de acordo com os resultados obtidos para a conversão de ésteres metílicos, contudo, o índice de acidez está acima da norma estabelecida pela ANP. Uma possível causa dos altos valores de índice de acidez pode ser devido a lixiviação do MoO_3 para o meio reacional, pois tal molécula apresenta acidez elevada (ALVES, 2018).

4 – Conclusões

Os difratogramas de raios X apresentados confirmam a obtenção da peneira molecular Al_2O_3-SBA-15 e a incorporação do trióxido de alumínio na estrutura da SBA-15. O óleo obtido obteve altas concentrações de ésteres metílicos. Os valores de densidade dos ésteres metílicos encontram-se dentro das especificações estabelecidas pela ANP (2015) e o índice de acidez para as duas reações encontram-se fora das normas da ANP.

5 – Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES/LACCBIO/UAEQ/UFCG.

6 - Bibliografia

ALVES, B. T. S. Síntese direta do catalisador CeO_2-SBA-15 dopado com MoO_3 para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. **2018**.

CABRERA-MUNGUIA, D. A; GONZÁLES, H; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. G; RICO, J. L; ACUÑA, R. H; MAYA-YESCAS, R; RÍO, R.E. Heterogeneous acid conversion of a tricaprylin-palmitic acid mixtureover Al-SBA-15 *catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. Catalysis today* **2017**, 282, 195 – 203.

LI, M.; LIU, N.; WU, Z.; LI, Y.; LI, S.; XU, W.; LUO, Z.; LIU, Y. A facile and novel route for dual-template method syntesis of mesoporous silica material Al-Ce-SBA-15. *Material Letters* **2016**, 185, 85-88.

KOEKKOEK, A. J. J.; VEEN, J. A. R. V.; GERRTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C.M.M.; HENSEN, E. J. M. Bromaste aceita of Al/SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 151, 34–43.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified synthesis of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 125, 170-223.

SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO_3, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. **2011**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SHAO, X.; ZHANG, X.; YU, W.; WU, Y.; QIN, Y.; SUN, Z.; SONG, L. Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO_3 on adsorptive desulfurization of gasoline. *Applied Surface Science* **2012**, 263, 1-7.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998a**, 279, 548 – 552.

Catalisador heterogêneo Al_2O_3-CeO_2-SBA-15 aplicado na reação de transesterificação do óleo de soja

Ruth Nóbrega Queiroz (DEQ/UFCG**,** ruth.queiroz14@hotmail.com)**,** Joyce Salviano Barros de Figueiredo **(**DEQ/UFCG, joyce.barros24@hotmail.com), Bruno Taveira da Silva Alves (DEQ/UFCG, brunotdsa@gmail.com), José Jailson Nicacio Alves (UAEQ/UFCG, jose.jailson@.ufcg.edu.br), Bianca Viana de Sousa Barbosa (DEQ/UFCG, biancavianaeq@gmail.com).

Palavras Chave: *Reação de transesterificação; Materiais mesoporosos; SBA-15.*

1 - Introdução

O biodiesel tem se apresentado como uma alternativa aos combustíveis fósseis, por ser renovável, biodegradável, não-tóxico e contribui para a sustentabilidade nas áreas ambientais e socio-econômicas. Industrialmente, o mesmo é produzido por meio da catálise homogênea. No entanto, a catálise homogênea apresenta como desvantagens a impossibilidade de reutilização do catalisador e a elevada geração de efluentes. À vista disso, a catálise heterogênea surge com o objetivo de superar as limitações do processo industrial, tendo como vantagens a facilidade de separação e recuperação dos produtos, além de permitir a produção de biodiesel com elevada pureza (DONATO *et al.*, 2016).

Materiais mesoporosos, como a SBA-15, têm sido utilizados como suporte catalítico na catalise heterogênea. No entanto, a SBA-15 é uma sílica amorfa que não possui sítios ativos, sendo necessário a incorporação de heteroátomos à sua estrutura (LI *et al.*, 2016).

O óxido de cério (CeO_2) tem se destacado na catálise heterogênea, por ser empregado como promotor, com a finalidade de melhorar o armazenamento e liberação de oxigênio (TROVARELLI *et al*., 1999). Sílicas mesoporosas dopadas com trióxido de alumínio (Al_2O_3) têm sido muito aplicadas na catálise ácida, pois as mesmas exibem forte acidez de Brönsted, além de contribuir para o aumento do tamanho de poro e a elevação da estabilidade térmica e hidrotérmica (KOEKKOEK *et al*., 2012).

Com base no contexto apresentado, este trabalho propõe avaliar o efeito da incorporação do trióxido de alumínio e dióxido de cério a estrutura da peneira molecular SBA-15, visando sua aplicação na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

2 - Material e Métodos

Os catalisadores Al2O3-CeO2-SBA-15 foram sintetizados por meio da adaptação da metodologia descrita por Li *et al.* (2016) e Zhao *et al.* (1998), com razões molar de Si/Al de 1:10, 1:20 e 1:30 e razão Si/Ce de 1:5.

Inicialmente, foi preparada a solução 1, na qual, o CTABr, o precursor metálico do cério e do alumínio foram dissolvidos em etanol, sobre agitação contínua à 35 ºC. Em seguida, a mesma foi transferida para um rotoevaporador, permanecendo sobre agitação à 40 ºC por 24 horas. Ao fim desse período, o material obtido passou por um processo de cristalização por 5h à 80ºC. Seguidamente, foi preparada a solução 2, na qual, dissolveu-se o P_{123} em uma solução de HCl (1,6M), sobre agitação contínua à 35. Em seguida, foi gotejada a fonte de sílica, o TEOS. Logo, a solução obtida foi submetida a agitação no rotoevaporador à 40 ºC por 24 horas. Após essa etapa, as soluções 1 e 2, foram misturadas e submetidas a agitação no rotoevaporador por 24 horas à 40 ºC. Ao término desse período, o gel formado passou por um processo de cristalização por 48 horas à 100ºC. O material obtido foi resfriado à temperatura ambiente, lavado com água deionizada até atingir pH=7 e seco em estufa à 100 ºC. Após a síntese, o material obtido foi calcinado sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 550 °C com taxa de aquecimento de 5 °C·min^{-1} e com fluxo de 150 mL·g·cat^{-1}·min^{-1} permanecendo nestas condições por 6 horas.

Para a reação de transesterificação utilizou-se as condições operações apresentadas na Tabela 1, fixando-se a temperatura de 150 ºC e 3% em massa de catalisador.

Tabela 1. Condições operacionais para cada ensaio.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Razão Molar (Si/Al)
1	2	1:30
2	4	1:30
3	2	1:10
4	4	1:10
5	3	1:20
6	3	1:20
7	3	1:20

Inicialmente, adicionou-se o catalisador, o metanol e o óleo de soja e deixou-se sob agitação em um reator PAAR modelo 4848. Posteriormente, a mistura foi transferida para funil de decantação, onde permaneceu por 24 horas. Logo após, observou-se a formação de duas fases distintas, a fase menos densa contendo o biodiesel e a outra composta de glicerina, excesso de catalisador e álcool. Separou-se as duas fases, sendo o biodiesel obtido lavado em dois ciclos, primeiramente com uma solução a 10% de HCl e em seguida com água deionizada até atingir pH=7,0. Por último o material foi deixado em repouso com o agente dessecante, $MgSO_4$ em excesso por 24 horas. E após esse tempo o material foi centrifugado para separar o biodiesel da água.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos catalisadores 10Al_2O_3-CeO_2-SBA-15, 20Al_2O_3-CeO_2-SBA-15 e 30Al_2O_3-CeO_2-SBA-15.

A partir dos difratogramas de 0-10º, pode-se observar a presença de três picos correspondentes às reflexões características de materiais mesoporosos do tipo SBA-15. A reflexão principal, referente ao índice de Miller (1 0 0), indica a obtenção de um material com uma estrutura hexagonal, os picos de menor intensidade são atribuídos à reflexões dos planos (1 1 0) e (2 0 0), descritos por Zhao *et al.* (1998) como picos característicos da obtenção de um material com estrutura bem definida. A Tabela 2 apresenta os parâmetros cristalográficos dos catalisadores.

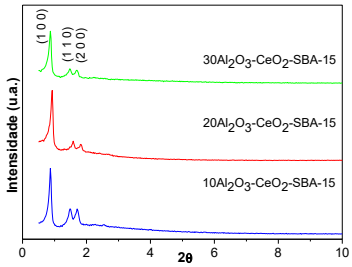


Figura 1. Difratograma de raios-X dos catalisadores.

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos dos catalisadores.

Peneira Molecular	2θ	hkl[a]	d_{100}(Å)[b]	a_0(Å)[c]
$10Al_2O_3$-CeO_2-SBA-15	0,886	1 0 0	99,62	115,04
$20Al_2O_3$-CeO_2-SBA-15	0,898	1 0 0	98,29	113,50
$30Al_2O_3$-CeO_2-SBA-15	0,875	1 0 0	100,88	116,48
SBA-15 (ZHAO *et al.* 1998)	-	1 0 0	95,7	110

Comparando os valores apresentados na Tabela 2 com o obtido por Zhao *et al.*, (1998), é possível perceber que os parâmetros de célula unitária são maiores o que indica que o cério e o alumínio estão incorporados no interior das paredes da SBA-15. Segundo Zhan *et al.* (2008), o aumento do parâmetro de célula unitária, provavelmente, está associado ao tamanho do raio dos cátions Ce^{4+} que é maior que o de Si^{4+}, sugerindo que os cátions Ce^{4+} estão incorporados à estrutura da SBA-15 substituindo os cátions de Si^{4+}.

Os parâmetros específicos dos óleos transesterificados e os estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de conversão, densidade e índice de acidez em ésteres metílicos.

Ensaio	Conversão (%)	Densidade ($kg.m^{-3}$)	Índice de acidez ($mg.KOH.g^{-1}$)
1	8,1	912	0,225
2	24,0	907,5	0,227
3	28,3	906	0,226
4	12,2	911	0,000
5	7,3	913,5	0,000
6	4,3	913,5	0,000
7	3,2	912	0,229
Óleo de soja	-	920	0,000

Resolução ANP Nº 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Densidade($Kg.m^{-3}$): 850 – 900; Índice de acidez ($mg.KOH.g^{-1}$): 0,50.

A partir dos dados apresentados na Tabela 3 pode-se observar que houve a formação de ésteres metílicos com baixas concentrações, que podem ser atribuídas à vários fatores, dentre os quais destacam-se: às condições reacionais adotadas (tempo de reação, temperatura de reação, quantidade de catalisador e razão óleo/álcool), uma vez que o rendimento da reação de transesterificação pode ser diretamente afetada por tais fatores.

A maior conversão de ésteres metílicos foi obtida a partir do ensaio 3, com tempo de reação de 2h e razão Si/Al de 1:10, o que sugere que o aumento no teor de alumínio contribui para aumentar a acidez superficial dos catalisadores, o que por sua vez contribui para uma melhor atividade catalítica (LIANG *et al.*, 2013).

A partir dos resultados da Tabela 3, verificou-se que os dados de densidade obtidos para todos os ensaios se encontram fora das especificações estabelecidas pela ANP, e estão em concordância com as conversões de ésteres metílicos. Observar-se também na Tabela 3, que para os ensaios 1, 2, 3 e 7, os valores de índice de acidez estão dentro das especificações da ANP. Os ensaios 4, 5 e 6 apresentaram índice de acidez igual a zero, indicando que 8não houve modificação na acidez do óleo de soja, sugerindo que o óleo obtido não apresenta ácidos graxos livres.

4 - Conclusões

A partir dos difratogramas de raios-X comprovou-se a obtenção de uma estrutura mesoporosa e a incorporação dos óxidos de alumínio e cério, na estrutura da peneira molecular SBA-15. O óleo obtido apresentou baixas concentrações de ésteres metílicos. Verificou-se também que os valores de densidade dos ésteres metílicos encontram-se fora das especificações estabelecidas ANP (2015). Os valores de índice de acidez encontram-se dentro das especificações estabelecidas pela ANP.

5 - Agradecimentos

UFCG, CNPq, LACCBIO.

6 - Bibliografia

DONATO, Alexandre. Produção do Biodiesel empregando a tecnologia de destilação reativa. In: MENEZES, R. S. (Organizador). Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico. Minas Gerais: Lavras, **2016**, 68p.

KOEKKOEK, A. J. J.; ROB VAN VEEN, J. A; GERRTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C. M. M.; HENSEN, E. J. M., Brønsted acidity of Al/SBA-15. Microporous and Mesoporous Materials, **2012,** 151, 34–43.

LI, M.; LIU, N.; WU, Z.; LI, Y.; LI S.; XU, W.; LUO, Z.; LIU Y.; A facile and novel route for dual-template method synthesis of mesoporous silica material Al-Ce-SBA-15. Materials Letters, **2016**, 185, 85-88.

LIANG, C.; WEI, M.C.; TSENG, H. H.; SHU, E. C. Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. Chemical Engineering Journal, **2013**, 223, 785-794.

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. Catalysis Today, **1999**, 50, 353-367.

ZHAN, W.; LU, G.; GOU, Y.; GOU, Y.; WANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; LIU, X. Synthesis of cerium-doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for selective oxidation of cyclohexane. Journal of Rare Earths, **2008**, 26, 515-522.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON.G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer Syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science, **1998**, 279, 548-552.

Avaliação do catalisador La_2O_3-H-MCM-22 na produção de biodiesel

Vitória de Andrade Freire (DEQ/UFCG, vitoriaqil14@gmail.com), André Miranda da Silva (DEQ/UFCG, andre.equfcg@gmail.com), Mário Gomes da Silva Júnior (DEQ/UFCG, mario.engquimica@gmail.com), José Jailson Nicácio Alves (DEQ/UFCG, jose.jailson@ufcg.deq.br) e Bianca Viana de Sousa Barbosa (DEQ/UFCG, biancavianaeq@gmail.com),

Palavras Chave: Troca iônica, H-MCM-22, biodiesel.

1 - Introdução

Uma alternativa para diminuir os problemas ambientais consiste na substituição parcial do diesel pelo biodiesel. Quimicamente, o biodiesel é constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos que podem ser obtidos por vários processos. Dentre os processos reacionais destaca-se a transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de baixo peso molecular, como metanol ou etanol, através de uma reação catalisada por hidróxido de potássio ou de sódio (KNOTHE *et al*., 2005).

Os catalisadores são materiais porosos utilizados nas reações, com o objetivo apenas de contribuir com o aumento da velocidade das reações, não reagindo com o suporte catalítico. Os materiais porosos apresentam relevante importância em muitos processos, dentre eles os catalíticos (LUNA E CHUCHARD, 2001). Dentre a classe dos materias porosos temos as zeólitas.

As zeólitas são peneiras moleculares microporosas que podem ser utilizadas em processos industriais como refino, petroquímica e química fina, devido às propriedades de atividade e seletividade (GIANETTO, 1990). A zeólita MCM-22 apresenta alta atividade catalítica, devido à presença de sítios ácidos de Brønsted, porém possui baixa seletividade atribuída a sua estrutura de poros, devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes (BERLIER *et al*., 2005).

A introdução de óxidos metálicos em zeólitas tem por objetivo contribuir com o aumento da atividade catalítica e seletividade, favorecendo as características ácidas dos catalisadores (LUZ, *et al*., 2010). O óxido de lantânio (La_2O_3), tem o objetivo de favorecer e auxiliar essas características, sendo relatado na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais via catálise heterogênea, na reação de esterificação, tanto na forma pura, como associado com outros óxidos, como o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de zinco (ZnO) (YAN *et al*., 2009).

O objetivo desse trabalho foi avaliar os materiais H-MCM-22 e La_2O_3-H-MCM-22 na reação de transesterificação do óleo de soja.

2 - Material e Métodos

Síntese do precursor MCM-22(P) e ativação, troca iônica e obtenção da zeólita H-MCM-22

A síntese do precursor MCM-22(P) foi realizada baseada na adaptação da metodologia de Marques *et al.* (2000). Inicialmente, o NaOH e o $NaAlO_2$ foram dissolvidos em H_2O. A esta solução foi adicionada o direcionador estrutural HMI. Logo após foi adicionada a fonte de sílica SiO_2. O gel obtido foi levado à estufa a temperatura de 150 ºC por 9 dias. Após decorrido os 9 dias, o material foi lavado e seco a 60 ºC por 24 horas. Em seguida foi calcinado a 550 ºC por seis horas. Logo após foi realizada uma troca iônica com uma solução de NH_4Cl (1M) por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente foi calcinada a 500 ºC por duas horas obtendo assim a zeólita H-MCM-22.

Incorporação do La_2O_3 ao material NH_4-MCM-22

Utilizando a técnica de impregnação por saturação de volume de poros, o nitrato de lantânio hexahidratado $La(NO_3)_3.6H_2O$ foi adicionado de acordo com o volume de poros do suporte NH_4-MCM-22, obtido pelo método de BET. Em seguida, o material foi ativado em fluxo de ar sendo aquecido até 550 °C, com taxa de 2°C.min^{-1}, permanecendo nessa temperatura por 5 horas.

Avaliação catalítica e caracterização do óleo obtido

O catalisador, La_2O_3/H-MCM-22 no álcool metanol e em seguida o óleo de soja, sendo deixado sob agitação em um reator PAAR modelo 4848, durante 3 ou 5 horas a 150 °C em uma razão molar 1:20 de óleo/álcool e 4% de catalisador.

3 – Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas (a) do precursor zeolítico MCM-22(P) e da zeólita na forma sódica e (b) da zeólita após troca iônica.

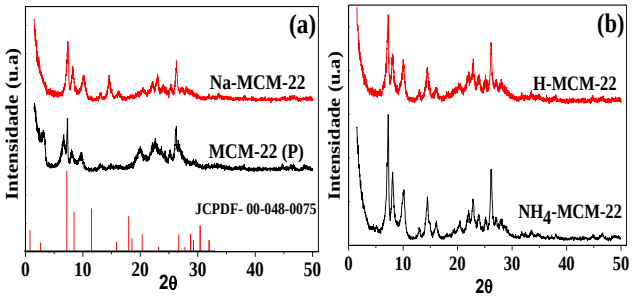


Figura 1. Difratograma de raios-x (a) da zeólita MCM-22 e do precursor MCM-22(P) e (b) das zeólitas H-MCM-22 e NH_4-MCM-22.

De acordo com os difratogramas da Figura 1 (a) pode-se confirmar a obtenção do precursor zeolítico MCM-22(P) e da zeólita Na-MCM-22. O material precursor é identificado através da formação dos picos indexados no plano (0 0 1) e (0 0 2), em 2θ = 3,10º e 2θ = 6,5º associados ao direcionador orgânico (HMI), com camadas lamelas bidimensionais (DÍAZ et al., 2006). Após a calcinação do precursor ocorre a condensação das lamelas pela formação de pontes do tipo Si – O – Si para formar a estrutura tridimensional da Na-MCM-22 (CARRIÇO, 2016). Observa-se também o aparecimento de novos picos em 2θ =

11 a 16^0 e 20 a 27^0, resultado semelhante relatado por Freire (2017).

Na Figura 1 (b), são apresentados os difratogramas dos materiais após troca iônica e calcinação. Observa-se que os picos estão mais espaçados e intensos devido à permutação iônica.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas do óxido de lantânio suportado na zeólita protônica H-MCM-22.

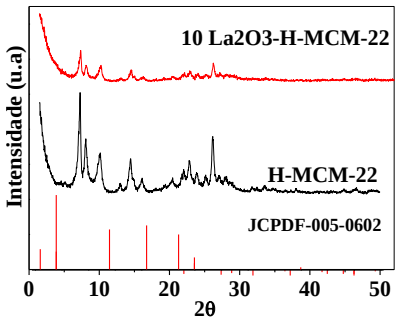


Figura 2. Difratogramas do óxido de lantânio suportado na zeólita H-MCM-22.

Através dos difratogramas da Figura 2, não foi possível detectar a presença dos picos do óxido de lantânio cristalino após o processo de calcinação da zeólita impregnada com o sal precursor. Foi utilizada a carta cristalográfica JCPDF padrão de No. 005-0602. Este fato pode ser atribuído à uma alta dispersão do La_2O_3 no interior dos canais microporosos ou à uma sobreposição dos picos do óxido de lantânio pelos picos da zeólita. O tamanho das partículas pode também ter impossibilitado a visualização dos picos por meio do difratograma, como relatado por Saboya (2012).

Os parâmetros dos óleos transesterificados e os estabelecidos pela ANP N° 51 DE 25/11/2015 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros dos óleos transesterificados.

Catalisador	t h	V mm2/s	C %	d Kg/m³	Í. A. mg_{KOH}/g
0% La_2O_3/H-22	3	23,37	5,3	916	0,18
10% La_2O_3/H-22	3	26,17	2,2	916	0,18
0% La_2O_3/H-22	5	16,20	20,1	916	1,2
10% La_2O_3/H-22	5	23,99	3,0	915	0,30
Resolução ANP Nº 51: C (%): >96,5; d ($Kg/\cdot m^3$): 850 – 900; I.A. (mg_{KOH}/g): 0,50.					

Legenda: H-22 = H-MCM-22, t = tempo, C = conversão de ésteres metílicos, d= densidade e I.A. = índice de acidez, V = Viscosidade.

Baseado na Tabela 1, é possível notar que a maior conversão em ésteres metílicos foi obtida nas seguintes condições: 5 horas de reação e uso do catalisador 0% La_2O_3/H-22. Verifica-se que os catalisadores com 10% de óxido de lantânio apresentaram baixas conversões de ésteres metílicos. Este resultado pode estar relacionado à saturação dos poros devido ao óxido de lantânio ter migrado para os microporos, onde as moléculas dos triglicerídeos não conseguem acessar os sítios ácidos. Outro fato importante é que nas condições adotadas o óxido de lantânio pode ter atuado apenas como promotor estrutural. A densidade, viscosidade e teor de ésteres metílicos associados ao melhor resultado podem estar associados à uma combinação de triglicerídeos, monoglicerídeos e diglicerídeos provenientes da reação incompleta, indicando que houve a quebra da cadeia, mas que não resultou na formação de esteres metílicos. Desta forma, o óleo obtido não foi especificado em biodiesel, conforme resolução da ANP.

4 – Conclusões

A partir dos difratogramas verificou-se a formação da estrutura zeolítica, porém não foram detectados os picos referentes ao La_2O_3 suportado na zeólita H-MCM-22.

Baseado nos padrões estabelecidos na resolução da ANP n°51/2015, os resultados obtidos para densidade, viscosidade, índice de acidez e teor de ésteres metílicos não especificam o óleo obtido em biodiesel.

5 – Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES/LACCBIO/UAEQ/UFCG.

6 - Bibliografia

BERLIER, G.; POURNY, M.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C. Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red–ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study. Journal of Catalysis, **2005**, 229, p.45-54.

CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F. T.; SANTOS, M. B.; OLIVEIRA, D. S.; PASTORE, H. O.; ANDRADE, H. M. C; MASCARENHAS, A. J. S. MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. *Journal of Catalysis*, **2016**, 334, 34-41.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, **2006**, 90, 73-80.

FREIRE, V. A. Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41: Síntese e caracterização. Universidade Federal de Campina Grande, 2017.

GIANETTO, G. Zeólitas: Características, propriedades y aplicaciones industriales. 1. Ed., Caracas, Ed. Edit – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 98000-0392-4.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. Blucher: São Paulo (2005).

LUZ JR, G. E. Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo La/SBA-15. Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 2010.

MARQUES, A. L. S. Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado. Universidade Estadual de Campinas, 2000.

SABOYA, R. M. A. Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio. Universidade Federal do Ceará, 2012.

YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modied with lanthanum. Applied Catalysis A: General, **2009**, 163-170.

Simulação do Processo de Produção do Biodiesel em uma Planta Semi Piloto utilizando o Software ProSimPlus

Lucas Pereira Ladeira (Universidade de Vassouras, lpladeira1998@gmail.com), Hariadny Aline Calixto Nere (Universidade de Vassouras, nady_nere@hotmail.com), Thiago de Souza Martins (Universidade de Vassouras, thiagomartins86@hotmail.com), Gabriel Alves de Souza Gonçalves (Universidade de Vassouras, gabriel_asg@outlook.com), César da Conceição Simões (Universidade de Vassouras, cesarcsimoes@yahoo.com.br), Sandro Pereira Ribeiro (Universidade de Vassouras, sandropribeiro@yahoo.com.br), Cristiane de Souza Siqueira Pereira (Universidade de Vassouras, cristiane.pereira@universidadedevassouras.edu.br)

Palavras Chave: *Transesterificação, óleo de soja residual, catálise básica.*

1 - Introdução

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser produzido a partir de gorduras animais e óleos de origem vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. A soja é a principal matéria-prima utilizada no Brasil. É obtido a partir do processo de transesterificação, sendo a transesterificação alcalina o processo químico mais utilizado no Brasil. Porém, com relação às questões ambientais, os problemas causados pelo uso do petróleo e seus derivados como combustíveis preocupam a sociedade científica e motivam as pesquisas em fontes alternativas.

No processo de transesterificação os triglicerídeos presentes nos óleos ou na gordura animal reagem com um álcool primário (metanol ou etanol), gerando dois produtos: o éster e a glicerina. Após passar por uma etapa de purificação para atender as especificações de qualidade, é comercializado como biodiesel em motores de ignição por compressão do ciclo diesel. No Brasil, o biodiesel puro (B100) é adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções de acordo com a legislação. De acordo com a ANP, a mistura do biodiesel ao diesel teve início em 2004, em caráter experimental. A obrigatoriedade da adição do biodiesel ao diesel surgiu em 2005 a partir do artigo 2º da Lei n° 11.097/2005, que o introduziu na matriz energética brasileira. Em 2008, entrou em vigor no território nacional a mistura obrigatória de 2% (B2). Esse percentual tem sido sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e em março de 2018 foi aprovado o aumento da mistura B10 (diesel B10 com 10 % de biodiesel vegetal ou animal ao combustível). A partir de 01/09/2019, o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país passará dos atuais 10% para 11%. Tal mistura passou a ser obrigatória e válida para todos os tipos de diesel S10 ou S500 vendido no território nacional.

As unidades de produção do biodiesel em escala semi piloto constituem-se como uma importante ferramenta de ensino e pesquisa, permitindo estudos como automação de processos (controle de válvulas e bombas), painéis elétricos, controle de operação (tempo, agitação, temperatura), sistemas de reuso de produtos químicos, análise econômica de processos, entre outras.

A modelagem e a simulação computacional são muito aplicadas para representação de processos que sejam de difícil desenvolvimento ou muito caros para serem realizados na prática, com o intuito de prever possíveis soluções para determinado processo, partindo de modelos experimentais ou de soluções analíticas. Na área do biodiesel diversos trabalhos de simulação já foram desenvolvidos no Brasil, como os trabalhos reportados por Teribele (2009), Souza (2011), Cruz et al., (2017) e outros. O objetivo desse trabalho foi simular, com auxílio do simulador comercial ProSimPlus, o balanço de massa do processo de produção do biodiesel. O cenário obtido após a simulação servirá como ferramenta de apoio para otimização e análise da produção do biodiesel desenvolvido na Universidade de Vassouras/Rio de Janeiro.

2 - Material e Métodos

A simulação do processo de produção de biodiesel utilizando catálise homogênea básica foi realizada no software ProSimPlus. O cenário estudado foi baseado na reprodução da unidade semi piloto (Figura 1) de produção de biodiesel, localizada no Laboratório de Operações Unitárias e Bioprocessos da Universidade de Vassouras, Rio de Janeiro. A unidade tem capacidade operacional para produção de 3 litros/h de biodiesel, quatro reatores, seis decantadores e duas colunas de purificação de troca iônica.



Figura 1. Unidade de produção de biodiesel do Laboratório de Operações Unitárias e Bioprocessos da Universidade de Vassouras.

A simulação foi realizada de acordo com as premissas descritas a seguir. A seleção dos compostos químicos do processo foi realizada através do banco de dados do simulador, na qual apresenta informações físico-químicas de diversas substâncias. Os compostos cadastrados a partir do banco de dados do simulador foram: metanol, hidróxido de sódio e glicerol. Considerou-se que o óleo

residual é constituído de óleo de soja, sendo sua massa molecular obtida através de dados da literatura. Para a representação do biodiesel foi necessário cadastrar uma nova substância no simulador, sendo a massa molecular do biodiesel também determinada a partir de dados da literatura. Para o desenvolvimento do fluxograma (Figura 2) consideraram-se as operações unitárias envolvidas no processo. Como o objetivo do trabalho é utilizar o simulador como ferramenta para otimização do processo de biodiesel, as operações unitárias foram reproduzidas de acordo com a unidade de produção do biodiesel.

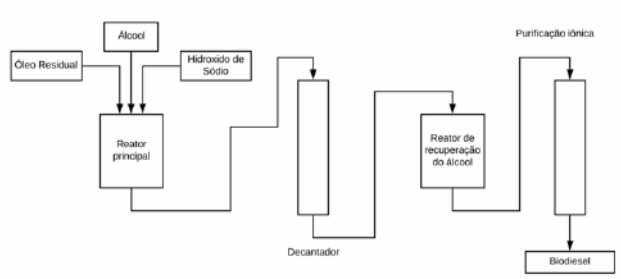


Figura 2. Diagrama representativo da unidade semi piloto para produção de biodiesel inserido no simulador.

3 – Resultados e Discussões

O processo de produção de biodiesel desenvolvido no simulador é descrito a seguir.

Ao misturador (*Mixer*) foram adicionadas quantidades determinadas de metanol e de hidróxido de sódio para formação do íon alcóxido, catalisador da reação. A solução é homogeneizada e a mistura é aquecida até a temperatura de interesse. A corrente de saída é direcionada (*Settling tank*) com auxílio de uma bomba (*Centrifugal pump*) para o reator de transesterificação (*Reaction tank*). O óleo residual de soja considerado preliminarmente filtrado é adicionado a um tanque de aquecimento (*Heating tank*) aquecido 60 °C e, posteriormente, é direcionado ao reator adiabático (*Reaction tank*).

A recuperação do álcool e vapor de água é realizada por um sistema de destilação e um trocador de calor. A remoção do álcool é realizada através de uma bomba a vácuo acoplada ao reator. Em seguida o biodiesel é encaminhado aos decantadores. A etapa final de purificação do biodiesel é realizada em uma coluna de leito fixo com resina de troca iônica (Amberlite BD10 Dry®) para adsorção de impurezas presentes no biodiesel tais como metanol, glicerol, sabão e traços de catalisador não reagidos, visando obter um biodiesel purificado.

Para realização dos cálculos de balanço de massa, é necessário inserir a relação estequiométrica dos componentes envolvidos na reação. O catalisador hidróxido de sódio não foi inserido visto que durante a reação este é regenerado, não sendo necessário no cálculo do balanço de massa.

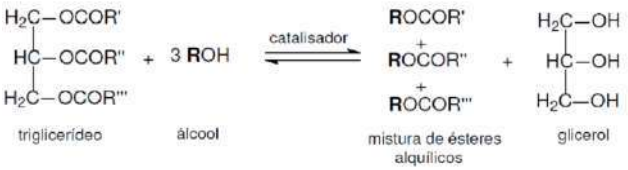


Figura 3. Estequiometria da reação inserida na simulação.

As condições operacionais como temperatura de reação, razão óleo/álcool, porcentagem de catalisador e tempo reacional foram inseridas de acordo com resultados experimentais realizados na unidade sem piloto. Considerou-se 1 hora de reação e uma conversão de 90% em ésteres metílicos. De acordo com os dados inseridos no simulador, nas condições operacionais estabelecidas, a (Tabela 1) ilustra os resultados do balanço de massa obtidos na etapa de transesterificação do biodiesel (*Reaction tank).*

Tabela 1. Balanço de massa obtido na simulação

Correntes de entrada (fluxo mássico kg/h)	
Óleo de sojá residual	93,0
Metanol	30,0
Hidróxido de Sódio	1,0
Correntes de saída (fluxo mássico kg/h)	
Glicerol	12,32
Biodiesel	90,54

5 - Conclusão

De forma geral foi possível concluir que a simulação através do estudo do balanço de massa com auxílio do software ProSimPlus, representou bem o processo real obtido na planta semi piloto. Diante deste cenário é possível pré-estabelecer parâmetros capazes de empregar o *scale up* do processo e identificar melhores rendimentos na produção do biodiesel que serão desenvolvidos na Universidade.

6 - Bibliografia

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biocombustíveis: Biodiesel. RESOLUÇÃO Nº 16, DE 29 DE OUTUBRO DE 2018. http://www.anp.gov.br

Biofuel Crop Jatropha curcas L. in Brazil. *Crop Science* **2010**, 50, 2372-2382.

Souza, T. Simulação de uma planta de biodiesel com estudo da viabilidade econômica preliminar utilizando o Aspen/HYSYS. Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil, 2011.

Teribele, Tiago. Projeto de uma Planta Piloto de Produção de Biodiesel empregando o Simulador de Processos Aspen Hysys: Uma Nova Abordagem na Caracterização do Óleo Vegetal. 2009. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), PPGEQ, Universidade Federal do Pará, Belém.

Cruz, Rodolfo Pinheiro; Ferreira, Felipe Baião; De Ávila Rodrigues, Fábio. Simulação e análise econômica da produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, **2017**, 3, 533-560.

Produção de Biodiesel a Partir de Lipases de Fungos Isolados de Bagaço de Cana-de-Açúcar

Dâmaris Hadassa Rangel Fonseca Bessa (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, damarishadassa@hotmail.com), Carlos Frederico de Souza Castro (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, carlosfscastro@gmail.com), Danilo Luiz Flumignan (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão, dlflumig@yahoo.com.br), Mariana Costa Mello Gonçalves (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, mariana.goncalves@ifgoiano.edu.br)

Palavras Chave: *Enzimas lipolíticas; Biocatalisador; Biocombustíveis.*

1 - Introdução

Lipases, são enzimas que catalisam reações lipídicas, conseguindo converter ácidos graxos em ésteres alquílicos, por reações de transesterificação (MARÍN-SUÁREZ *et al*. 2019). Uma das formas de obtenção dessa enzima, é através de microrganismos como fungos, leveduras e bactérias. Eles conseguem produzir lipases através de fermentação sólida ou submersa, apresentam em geral estabilidade térmica e tolerância ao metanol, através de hidrólise e esterificação (ABD-ALLA *et al.,* 2015). As lipases podem ser aplicadas na produção de biodiesel elas surgem como aceleradores da reação de transesterificação por meio de moléculas de triacilglicerol na presença de um álcool, formando biodiesel (novo éster), esse processo é considerado mais limpo, se comparado aos catalisadores químicos, pois provém de material biológico que é facilmente degradado. Além de que o biodiesel é favorecido pela sua baixa emissão de poluentes em comparação com os combustíveis fósseis (AHMAD *et al*., 2019).

Nas reações de transesterificações que são catalisadas por lipases, ocorrem a formação de subprodutos que influenciam na reação e na atividade lipídica, têm que se observar a especificidade da enzima, pois lipases seletivas de determinadas posições, podem tornar algumas partes do processo da transesterificação insignificantes, fazendo com que ocorra uma menor porcentagem de conversão (CANET *et al.*, 2017).

As lipases podem ser usadas imobilizadas, ou líquidas, no processo de obtenção de ésteres metílicos, a líquida apresenta uma vantagem de menor custo e uma melhor interação com os reagentes, pois a lipase está diluída no meio, mas enfrenta um problema em sua reutilização, pelas dificuldades na recuperação, pois na fase líquida pode ocorrer a presença de álcool e glicerol (ANDRADE *et al.*, 2019).

O presente trabalho visa a produção de biodiesel a partir de lipases de fungos lipolíticos, produzidas através da fermentação submersa, e com aplicação na transesterificação metílica por catálise homogênea.

2 - Material e Métodos

Foi preparado um meio de cultura BDA (batata, dextrose e ágar), para o crescimento e repicamento em estufa a 28ºC durante 7 dias de fungos previamente coletados do solo do cerrado. Em seguida, foi preparado um meio mineral de acordo com Papanikolau (2002), utilizando como única fonte de carbono o azeite de oliva extravirgem. Os fungos foram inoculados no meio mineral e mantidos sob agitação durante 7 dias. Esse meio foi utilizado para o crescimento dos fungos afim de estimular a produção de lipases desses microrganismos. Após esse processo, o caldo enzimático produzido foi separado dos fungos e do azeite por centrifugação e filtração. A atividade lipolítica do caldo enzimático foi avaliada através de método colorimétrico, usando butirato de p-nitrofenila como substrato, conforme Hernández-García *et al.,* (2017) com modificações. Para realização do branco, uma porção do caldo enzimático foi levada ao microondas para aquecimento durante 5 minutos. Foram selecionados os três fungos com maior atividade lipolítica específica para a produção de biodiesel. Através de um planejamento estatístico fatorial composto com ponto central foram avaliados os efeitos de relação óleo/metanol e percentual de enzima adicionado. Após a mistura nas condições determinadas, a reação de transesterificação foi mantida sob agitação de 100 rpm por 24 horas. Ao final, foi retirada uma alíquota para determinação dos teores de ésteres metílicos produzidos e rendimento de conversão de biodiesel de acordo com a norma EN 14103, em um cromatógrafo gasoso.

3 - Resultados e Discussão

Os fungos foram capazes de crescer em meio mineral contendo uma única fonte de carbono, o azeite de oliva. Após a fermentação submersa dos mesmos, os caldos brutos contendo as enzimas extracelulares foram avaliados quanto à sua atividade lipolítica e teor de proteínas. Os valores de atividade lipolítica específica dos três melhores fungos foram *Paecilomyces formosus* com 9,268 U g^{-1}, seguido do *Paecilomyces formosus* (outro isolado), com 7,032 U g^{-1} e o fungo *Aspergillus tubingensis* com 6,447 U g^{-1}. Leathers et al., (2013) realizaram um estudo com a *Candidacy lindracea*, utilizando como substrato o mesmo butirato de p-nitrofenila para quantificação de lipases e obteve 7,3 U g^{-1} de atividade específica de lipases. Isto indica que os resultados obtidos nesse estudo estão em conformidade com a literatura.

Os caldos enzimáticos brutos obtidos desses três fungos foram usados para a produção de biodiesel, conforme apresentado na tabela 1.

O fungo com maior produção foi o *P. formosus* 2, nas condições de Razão Molar Óleo/Metanol 1:6,5 e 11,66% (v/v) de caldo enzimático bruto adicionado. Isto permitiu uma conversão de 41,60%. Ainda que não seja o fungo com

maior atividade lipolítica, foi o que apresentou a maior taxa de conversão. Os valores de rendimento de biodiesel apresentados pelos três fungos desse trabalho demonstram a capacidade dessas lipases em catalisarem reações de transesterificações.

Tabela 1. Rendimentos de Transesterificação de Azeite de Oliva através de caldos enzimáticos brutos.

ROM / Enz(%)*	Fungos		
	P. formosus 1	***P. formosus 2***	***A. tubingensis***
1:3 / 2%	28,35%	29,55%	22,70%
1:6,5 / 11,66%	24,45%	41,60%	23,70%
1:6,5 / 0,34%	21,85%	25,70%	28,30%

*ROM = Razão Molar Óleo/Metanol, Enz(%) = Percentagem de Caldo Enzimáticos adicionado (v/v).

Esses valores apresentados na tabela 1, são promissores e se equiparam a valores obtidos por Carvalho et al., (2005), que a partir do caldo enzimático bruto obtido dos fungos *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*, *Candida rugosa*, e *Candida antarctica*, realizou esterificação em um tempo médio de 250 horas, conseguindo uma conversão de 19,8%, 12,1%, 49,7% e 50,4% de teor de ésteres respectivamente. Se comparado ao presente estudo os resultados são vantajosos, pois a reação se deu em um tempo de apenas 24horas.

4 – Conclusões

Pode-se concluir que os fungos conseguiram produzir lipases eficazes em catalisar reações de transesterificação. O maior rendimento de transesterificação foi 41,60%, obtido pelo fungo *P. formosus*. O trabalho indica a possibilidade de uma futura otimização do processo para obter resultados mais altos de teores de ésteres.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao IFGoiano e as agências de fomento FINEP, CAPES, CNPq e FAPEG pelo apoio concedido.

6 - Bibliografia

ABD-ALLA, M. H.; BAGY, M. M. K.; MORSY, F. M.; HASSAN, E. A. Improvement of fungal lipids esterification process by bacterial lipase for biodiesel synthesis. **Fuel**, v. 160, p. 196–204, 2015. Elsevier.

AHMAD, T.; DANISH, M.; KALE, P.; et al. Optimization of process variables for biodiesel production by transesterification of flaxseed oil and produced biodiesel characterizations. **Renewable Energy**, v. 139, p. 1272–1280, 2019. Pergamon.

ANDRADE, T. A.; MARTÍN, M.; ERRICO, M.; CHRISTENSEN, K. V. Biodiesel production catalyzed by liquid and immobilized enzymes: Optimization and economic analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 1–14, 2019. Elsevier.

CANET, A.; BENAIGES, M. D.; VALERO, F.; ADLERCREUTZ, P. Exploring substrate specificities of a recombinant Rhizopus oryzae lipase in biodiesel synthesis. **New Biotechnology**, v. 39, p. 59–67, 2017. Elsevier.

CARVALHO, P. O. Potencial de biocatálise enantiosseletiva de lipases microbianas. **Química Nova,** v. 28, n. 4, p. 614-621, 2005.

CESARINI, S.; DIAZ, P.; NIELSEN, P. M. Exploring a new, soluble lipase for FAMEs production in water-containing systems using crude soybean oil as a feedstock. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 3, p. 484–487, 2013.

HERNÁNDEZ-GARCÍA, S.; GARCÍA-GARCÍA, M. I.; GARCÍA-CARMONA, F. An improved method to measure lipase activity in aqueous media. **Analytical Biochemistry**, v. 530, p. 104–106, 2017. Academic Press.

MARÍN-SUÁREZ, M.; MÉNDEZ-MATEOS, D.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Reuse of immobilized lipases in the transesterification of waste fish oil for the production of biodiesel. **Renewable Energy**, v. 140, p. 1–8, 2019. Pergamon.

Síntese de biodiesel via transesterificação utilizando os catalisadores CTA-MCM-41 e 10% MoO_3 /MCM-41

Gustavo Medeiros de Paula (gustavo.paula@eq.ufcg.edu.br), Luana do Nascimento Rocha de Paula (luanarocha.ce@gmail.com), Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UFCG, meiry.rodrigues@ufcg.edu.br)

Palavras Chave: *Biodiesel, MCM-41, MoO_3/MCM-41.*

1 - Introdução

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de energia no mundo inteiro. Devido à natureza não renovável desses recursos, a escassez é iminente (Demirbas, 2005). Em função dos altos custos de energia e do aumento dos preços das importações de energia e fatores ambientais o interesse por biocombustíveis foi despertado. Um combustível substituto precisa ser mais ecológico, economicamente viável e produtível em quantidades adequadas para impactar significativamente na solução da crise energética. Um substituto aos combustíveis fósseis também precisa poluir menos ou reduzir as contribuições para o aquecimento global. Neste sentido, o biodiesel destacou-se devido a alguns fatores, tais como: renovável, biodegradável, não tóxico e natureza ecológica quando comparado ao diesel convencional (Shi et al., 2913).

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias matérias-primas, como gorduras animais, óleos vegetais e fontes de óleo microbiano. Biodieseis produzidos a partir de várias fontes terão diferentes composições e pureza (Mahdavi et al., 2015).

Existem várias rotas de produção do biodiesel, dentre elas a transesterificação é o procedimento mais comum e amplamente utilizado. O processo envolve a transformação de gorduras ou óleos usando álcool (principalmente metanol ou etanol) com o auxílio de um catalisador apropriado (Dermibas, 2009). Vários tipos de catalisadores podem ser usados, incluindo catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos.

O grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado alguns trabalhos (Lima et al., 2015; Paula et al., 2016; Silva et al., 2016; Paula, 2017; Silva et al., 2019) sobre produção de catalisadores para serem avaliados na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol). Neste sentido, o objetivo do presente estudo foi sintetizar e aplicar os catalisadores CTA-MCM-41 e MoO_3/MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja via rota etílica.

2 - Material e Métodos

MCM-41: A síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada na metodologia descrita por Paula (2017), utilizando uma mistura reacional com composição molar: 1,0 SiO_2: 0,27 CTMABr: 0,19 TMAOH: 40 H_2O. Os detalhes da síntese estão descritos na literatura (Paula, 2017). O material foi dividido em partes iguais e nomeado: CTA-MCM-41 e MCM-41. O material nomeado CTA-MCM-41 armazenado para posterior caracterização e aplicação na reação de transesterificação. Enquanto o material nomeado MCM-41 foi destinado ao tratamento de calcinação em mufla a 550 ºC por 7 horas. Após o processo de calcinação, o material nomeado MCM-41 foi destinado à síntese do catalisador.

Preparação do catalisador MoO_3/MCM-41: O catalisador a base de Molibidênio foi preparado a partir do processo de dispersão do molibidênio na peneira molecular MCM-41 por impregnação úmida utilizando solução de 0,1 $mol.L^{-1}$ de heptamolibdato de amônio $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$. Para tal finalidade, 5,0 g do suporte foi posto em contato com um volume necessário da solução com teor de metal empregado (10,0 %), sob agitação contínua a temperatura de 25 °C, por 30 minutos. A secagem foi realizada a 100 °C durante 12 horas. Os materiais obtidos foram submetidos a calcinação a 550 °C durante 4 horas. Em seguida, o material obtido avaliado na reação de transesterificação.

Caracterização dos catalisadores: Os materiais foram caracterizados utilizando a Difração de raios X.

Reação de transesterificação do óleo de soja: Os catalisadores foram submetidos a reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um reator batelada. As condições reacionais foram as seguintes: Temperatura = 100 °C, tempo = 3 horas, razão molar óleo/metanol de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada. Após 3 horas, o reator foi resfriado e cada amostra foi vertida num funil de separação e lavada com água destilada, até a máxima separação das fases. Posteriormente, a fase mais leve foi centrifugada com rotação de 600 RPM por 20 minutos e a secagem foi realizada a 60 ºC por 1 hora. Após o processo de secagem as amostras foram devidamente transferidas para frascos de vidro âmbar, sem umidade e armazenadas em ambiente sem luminosidade.

Caracterização do biodiesel: Viscosidade Cinemática (μ), Massa Especifica (ρ) e Índice de acidez. Os detalhes da caracterização do biodiesel estão descritos na literatura (Paula, 2017).

3 - Resultados e Discussão

Os difratogramas dos catalisadores sintetizados estão apresentados na Figura 1. Estudos realizados por Beck et al. (1992) relatam que o difratograma da peneira molecular MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão dos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0), (3 0 0), (2 2 0) e (3 1 0). O padrão de difração da amostra CTA-MCM-41, Figura 1 (a), apresentou um perfil típico da peneira molecular MCM-41, indicado por picos correspondentes aos planos de difração (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), associados a simetria hexagonal de p6mm. A presença de três picos de reflexão já evidencia a formação da estrutura mesoporosa. Contudo, a ausência dos demais picos indicam que o material formado possui baixa organização estrutural. Ao se comparar o padrão de DRX apresentado na Figura 1 (b), com o padrão de DRX apresentado na Figuras 1 (a) observa-se que houve

mudanças no perfil difração de raios X do catalisador em relação à peneira molecular tal como sintetizada (MCM-41). Estes resultados indicam que após os processos de calcinação e impregnação a amostra da peneira molecular MCM-41 perdeu organização estrutural, ocorrendo um colapso parcial da estrutura. Conforme relatado na literatura, isso pode ser explicado pelos parâmetros de síntese utilizados. A organização dos poros da MCM-41 depende fortemente dos diferentes parâmetros de síntese: tempo, temperatura e agitação, entre outros (Bezerra et al., 2019).

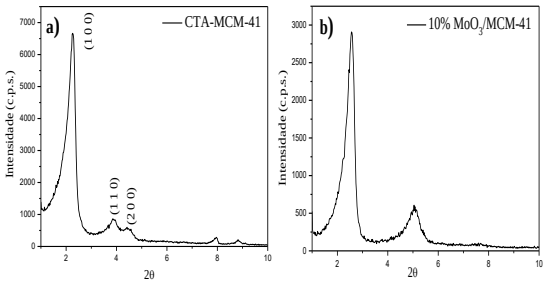


Figura 1. Difratograma da peneira molecular MCM-41 e do catalisador 10% MoO_3/MCM-41.

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados das características físicas (viscosidade cinemática, Índice de acidez e massa específica) do óleo de soja e dos biodieseis.

Tabela 1. Resultados das características físicas do óleo de soja e biodieseis.

MCM-41	Viscosidade (mm^2/s)	IA ($mgKOH.g^{-1}$)	massa específica (g/cm^3)
Branco	36,1	0,29	0,923
CTA-MoO_3/	27,0	0,53	0,912
	23,6	1,18	0,909
ANP*	3,0 – 6,0	0,5	0,85-0,90

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, para o teste reacional utilizando a peneira molecular CTA-MCM-41 como catalisador, pode-se destacar: (i) houve uma redução no valor da massa específica dos produtos reacionais, quando comparados ao óleo de soja (branco); (ii) ocorreu um aumento no índice de acidez e (iii) houve uma redução na viscosidade cinemática considerável. Esses resultados revelam o grande potencial da peneira molecular CTA-MCM-41 como catalisador para a reação de transesterificação, assim como relatado na literatura (Fabiano, 2010). Além disto, estas descobertas sugerem que o catalisador MoO_3/MCM-41 possui melhor atividade catalítica para a reação, uma vez que os produtos reacionais dos testes, em questão, apresentaram parâmetros mais próximos aos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), n° 4 de 2012 e ASTM D6751. O aumento da acidez nos testes pode ser explicado pela formação de produtos intermediários durante a reação (monoglicerídeos, diglicerídeos e ácido carboxílico).

4 – Conclusões

De acordo com os resultados pode-se concluir que os materiais produzidos possuem basicidade forte o suficiente para serem utilizados como catalisadores em reações de transesterificação. Contudo, ainda se fazem necessários estudos aprofundados que identifiquem as condições ótimas para produção dos catalisadores e aplicação dos mesmos nas reações de transesterificação.

5 – Agradecimentos

Capes, CNPq, ANP, PRH-25 e Petrobras.

6 - Bibliografia

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10834-10840.

BEZERRA, D.M.; ZAPELINI, I.W.; FRANKE, K.N.; RIBEIRO, M.E.; CARDOSO, D. Investigation of the structural order and stability of mesoporous silicas under a humid atmosphere *Materials Characterization* 2019, 154, 103–115.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol. *Journal of Scientific and Industrial Research* **2005**, 64, 858–65.

DEMIRBAS A. Biofuels securing the planet's future energy needs, *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, 2239–49.

FABIANO, D. P., Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. Tese de Doutorado, UFSCar, 2010.

PAULA, G. M.; ROCHA, L. N.; LIMA, E. G.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F., Transesterificação de óleo de soja sobre catalisadores (Ni, Co, Mo/SBA-15). In: XIX Congreso Argentino de Catálisis E VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, 2015, Bahia Blanca.

PAULA, G. M., Preparação dos catalisadores MoO_3/SBA-15 e MoO_3/MCM-41 com fontes alternativas de sílica destinados à reação de transesterificação do óleo de soja. Dissertação de Mestrado, UFCG, 2017.

SHI, W.; LI, J.; HE, B., YAN, F; CUI, Z; WU, K; LIN, L; QIAN, X; CHENG, Y. Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide. *Bioresource Technology* **2013**,139, 316–22.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; MARINHO, J. C.; BARBOSA, A. S.; PAULA, G. M.; RODRIGUES, M. G. F., Síntese, caracterização e aplicação dos catalisadores NaMOR e Mo NaMOR na reação de transesterificação do óleo de girassol. In: XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016, Montevideo.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F., Evaluation of catalysts Mordenite and MoO_3/Mordenite in the Production of Biodiesel, *Materials Science Forum*, **2019**, 958, 11-16.

Mahdavi M.; Abedini E.; Darabi A. H. Biodiesel synthesis from oleic acid by nanocatalyst (ZrO_2/Al_2O_3) under high voltage conditions. *The Royal Society Chemistry*, **2015**, 5, 55027–55032.

Obtenção e Caracterização Físico-Química De Ésteres Etílicos e Metílicos Produzidos a Partir Do Óleo De Buriti (Mauritia Flexuosa)

Allanna C. A. de Araújo(Universidade Federal de Uberlândia ICENP-UFU, *allanna.cristina@outlook.com),* Renan de O. Martins (Universidade Federal de Uberlândia ICENP-UFU, *renandeoliveira5@hotmail.com*), Mirian S. da Silva(Universidade Federal de Uberlândia ICENP-UFU, *mirian_miranda@yahoo.com*), Paulo H. Duarte(Universidade Federal de Uberlândia ICENP-UFU, *paulo_hd94@hotmail.com*), Andressa T. Vieira(Universidade Federal de Uberlândia ICENP-UFU, *dessaqtironi@yahoo.com.br*), Mateus C. G. Souza(Universidade Federal de Uberlândia ICENP-UFU, *mateus.gsouza@outlook.com*), Marcelo F. de Oliveira(Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP, *marcelex@usp.br*), Antônio C. F. Batista (Universidade Federal de Uberlândia ICENP-UFU, *batistaacf@ufu.br*)

Palavras Chave: *Buriti., Biodiesel Cerrado, .*

1 - Introdução

A *Mauritia Flexuosa*, popularmente conhecida como Buriti, é uma típica palmeira da região amazônica e do cerrado brasileiro. O óleo de buriti possui em sua composição, majoritariamente, o ácido Oléico, cerca de 75%, conferindo ao óleo boas propriedades fluidodinâmicas.

Do fruto de buriti são produzidos dois tipos de ácidos carboxilicos, o ácido oleico e o ácido láurico. O ácido oleico é extraído da polpa do fruto, e na maioria das vezes é encontrado em forma de triglicerídeos. O ácido láurico é proveniente das sementes e pode ser utilizado para produção de xampu e sabão. Alem desses ácidos, o óleo de buriti é rico em vitamina (tocoferóis) e carotenos, sobretudo o β-caroteno (precursores de vitamina A), o que confere a coloração amarela ao óleo de buriti.

Do buriti, tudo se aproveita, desde as folhas até a raiz. A partir deste pode-se encontrar aplicação no artesanato, na culinária, medicinalmente no tratamento de queimaduras e, majoritariamente, na indústria de cosméticos.

Os biocombustíveis são uma alternativa para reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis. O biodiesel pode ser obtido através do processo de transesterificação, que consiste na reação do óleo vegetal com um álcool primário e um catalisador, sendo este, um álcali forte. Dentre os vários tipos de óleos vegetais que podem ser utilizados para tal processo, pode-se citar o óleo do buriti.

Muito se tem pesquisado sobre o potencial de novas fontes, buscando matérias-primas que, além de produzir um biodiesel de boa qualidade tenham uma conversão fácil e rentável, com custo de produção relativamente mais baixo e, se possível, que não concorram com culturas de potencial alimentício, sendo esse último um dos fatores socioeconômicos mais relevantes.

Para o biodiesel, as especificações dos teores (limites mínimo-máximo) das características físico-químicas são regulamentadas no Brasil pela Agencia Nacional do Petróleo (ANP) que em Resolução ANP Nº 45 de 25/8/2014 dispõe sobre a especificação do biodiesel puro (B100) contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Os parâmetros de qualidade para produção e comercialização de biodiesel especificados pela ANP são apresentados a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	Kg/m³	850-900 a 20 ºC	860-900 a 15 ºC	---
Viscosidade cinemática a 40 ºC	mm²/s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	ºC	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx. *	ºC	---	---	360
Resíduo de carbono dos, máx.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 ºC, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	ºC	19	Por região	---
Ponto de fluidez (*pour point* – PP) *	ºC	---	Por região	---
Ponto de nuvem (cloud *point* – CP)	ºC	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, mín	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I_2/100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 ºC, mín	h	8	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx	---
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	% massa	---	1 máx	---

2 - Material e Métodos

Para o óleo de buriti, realizou-se a otimização da síntese, onde aplicou-se o Planejamento Fatorial, juntamente com o delineamento composto central Rotacional, na síntese dos ésteres, fatorial 2^3. As variáveis são o tempo de reação, porcentagem de catalisador e razão molar óleo: álcool. No processo de transesterificação, optou-se pela catálise homogênea básica, utilizando-se metanol e etanol anidro. Como catalisador básico, foi utilizado o hidróxido de potássio (KOH). Em um béquer sob agitação mecânica, o catalisador foi misturado com o respectivo álcool anidro. Após certo período de tempo, houve a formação de alcóxido. Transferiu-se o mesmo para um erlenmeyer, mantido a temperatura ambiente, contendo o óleo de buriti.

Após o termino da reação, separou-se os ésteres formados do glicerol e do excesso de alcóxido, por meio do processo de decantação por gravidade. Após a decantação, lavou-se a fase superior com água, realizando-se a extração de partículas solúveis, havendo a neutralização dos ésteres formados.

3 - Resultados e Discussão

O teor de ésteres foi calculado por cromatografia gasosa, permitindo o cálculo da conversão para ésteres obtidos. Os resultados mostraram que a melhor condição para a obtenção de ésteres metílicos se dá com uma razão molar óleo: metanol de 1: 10, um tempo de reação de 40 minutos e um teor de catalisador de 3%. A partir de tal condição, obteve-se 98,82% de teor de ésteres e 81,87% de rendimento mássico. Para a síntese dos ésteres etílicos, a melhor condição foi a razão molar óleo: etanol de 1:18, com tempo de reação de 60 minutos e teor de catalisador de 3%. A partir de tal condição, obteve-se 98,06% de teor de ésteres e 71,00% de rendimento mássico.

Os ésteres produzidos foram analisados quanto às suas características físico-químicas em termos de: viscosidade cinemática, índice de acidez, densidade relativa e teor de ésteres. Os resultados descritos na **Tabela 2** foram comparados com os parâmetros físico-químicos exigidos pela Agencia Nacional do Petróleo (ANP), especificamente a Resolução ANP Nº 45/2014 para biodiesel puro (B100).

Tabela 2 – Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para os ésteres produzidos em comparação as normas da ANP.

Éster	Viscosidade cinemática (mm^2/s)	Índice de acidez (mgKOH/g)	Densidade Relativa (Kg/m^3)	Teor de Ésteres (%)
Metílico	4,6	0,8	864,1	98,82
Etílico	5,1	0,9	870,2	98,06
Norma ANP	2,0 – 5,0	0,3 (máx.)	817,8 –886,0	99,6 (mín)

4 – Conclusões

Conclui-se que o óleo de Buriti é uma interessante fonte para a produção de ésteres metílicos e etílicos, tendo em vista a conversão satisfatória para ambas as rotas de síntese, alcançando resultados de conversão superiores a 96%. Enfatizando-se o bom resultado de conversão para a rota etílica, sendo uma alternativa para promover a economia brasileira utilizando-se apenas matéria-prima nacional para a geração de biocombustíveis, mais especificamente, o biodiesel.

As características físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de Buriti avaliadas foram consideradas satisfatórias frente aos padrões de especificações exigidas para o biodiesel, com ressalva para o índice de acidez de ambos os ésteres, metílicos e etílicos, que se mostraram acima do limite do valor exigido pelos padrões atuais. Deste modo, é preciso buscar alternativas para diminuir esses índices, como por exemplo, controlar a acidez do óleo bruto através de um pré-tratamento,

A presente pesquisa também evidenciou que para a produção de biodiesel de buriti os rendimentos por rota metílica e etílica foram semelhantes, o que mostra a viabilidade da utilização do etanol como um dos reagentes na produção do biodiesel, pois o Brasil não teria problema com a disponibilidade dessa matéria prima, além de contribuir com um produto totalmente renovável e de baixa toxicidade, se contrapondo ao seu substituto metanol, que é fóssil e de difícil disponibilidade.

5 – Agradecimentos

À FAPEMIG pela bolsa, à FINEP pelo projeto CT INFRA I – 2007, ao CNPq e a UFU - ICENP Campus do Pontal pela infraestrutura.

6 - Bibliografia

RESENDE, I. L. M.; SANTOS, F. P.; CHAVES, L. J.; NASCIMENTO, J. L. **Estrutura etária de populações de Mauritia flexuosa L. f. (Arecaceae) de veredas da região central de Goiás, Brasil**. Revista Árvore, v. 36, n. 1, p.103-112, 2012.

SAMPAIO, M. B. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2011. 80 p.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a Review**. J. Braz. Chem. Soc., v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

WILLIAMS, S. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 19. ed. Arlington: AOAC, 1990. 1141 p.

YUYAMA, L. K. O.; YONEKURA, L.; AGUIAR, J. P. L.; SOUSA, R. F. S. **Biodisponibilidade dos carotenóides do buriti (Mauritia flexuosa, L.) em ratos**. Acta Amazonica, Manaus, v. 28, n. 4, p. 409-415, 1998.

AOCS; Association of Official Analytical Chemists - **official Methods of Analysis**, AOCS: Champaing, **2004**.

ASTM D 445-17a, **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity**). American Society for Testing and Materials, 1996.

Verificação comparativa de rendimentos em fase biodiesel de reações com sebo bovino em catálise homogênea com proporções mistas (KOH/NaOH/CH_3OH/CH_3CH_2OH)

Antônio Carlos Ferreira Batista (UFU, batistaacf@ufu.br), Hugo de Souza Rodrigues (UFU, hsrodrigues@ufu.br), Natália Cintra Medeiros (UFU, nataliacintra2013@hotmail.com), Andressa Tironi Vieira (UFU, dessaqtironi@yahoo.com.br), Marcos Vinícius Ferreira (UFU, ferreira.marcosvinicius88@gmail.com).

Palavras Chave: *biodiesel, sebo bovino, catálise homogênea, proporções mistas.*

1 - Introdução

O sebo bovino constitui-se em uma importante matéria prima para produção de biodiesel. No Brasil o sebo bovino é a segunda fonte de matéria-prima mais utilizada para a obtenção de biodiesel, mistura de ésteres monoalquílicos (metílicos e etílicos). Na produção de biodiesel, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada, porém, o sebo vem se destacando devido à grande demanda de gordura animal no mercado nacional. Atualmente, cerca de 15% do biodiesel produzido no Brasil é obtido a partir de reações de transesterificação de sebo bovino. As quantidades relativas de cada triacilglicerol, no sebo bovino, dependem da origem do sebo e muitas vezes até da parte do animal cujo sebo foi retirado (Melo et al., 2011). Em termos gerais (média), o sebo bovino possui em sua composição química (% em ácidos graxos que constituem a estrutura de seus triacilgliceróis): ácido láurico (0,1%), ácido mirístico (2,8%), ácido palmítico (23,3%), ácido esteárico (19,4%), ácido oleico (42,4%), ácido linoleico (2,9%), ácido linolênico (0,9%) e outros (8,2%) (Varão et al., 2017; que adaptou de Tan et al., 2010 e Aransiola et al., 2014; Moura, 2008). O ácido octadecanóico (esteárico) $C_{18}H_{36}O_2$ ($C_{17}H_{35}COOH$) e o ácido hexadecanóico (palmítico) $C_{16}H_{32}O_2$ ($C_{15}H_{31}COOH$) proporcionam, em termos de ligações químicas C-C, um elevado número de saturações na composição do sebo bovino, tornando-o sólido nas condições ambientais. O fato de o sebo bovino apresentar-se solida a temperatura ambiente pode dificultar as reações dependendo do catalisador e condições reacionais a serem utilizadas no processo.

O objetivo do presente trabalho foi apresentar verificações comparativas da utilização de proporções mistas de catalisadores: hidróxido de potássio e hidróxido de sódio; bem como proporções mistas de metanol (CH_3OH) e etanol (CH_3CH_2OH) para obtenção de fases biodiesel a partir de reações de transesterificação de gordura bovina (sebo).

2 - Material e Métodos

A gordura bovina foi obtida em comércio local localizado na cidade de Ituiutaba-MG. As amostras de sebo foram encaminhadas ao Laboratório de Síntese Orgânica e Oleoquímica (LABSO) do CTINFRA III - ICENP-UFU para realização dos procedimentos experimentais. As amostras de sebo bovino e do respectivo biodiesel obtido foram submetidas às análises físico-químicas (triplicatas) em termos de: índice de acidez (método: AOAC (Association of official analytical chemistry - Ed. 1990) 940.28 (Fatty Acids (Free) in Crude and Refined Oils – Tritation Method.), indice de acidez (método de análise 985.19 descrito pela Association of Official Analytical Chemists Ed. 1990 (adaptado). As reações de transesterificação, bem como seu monitoramento por cromatografia de camada delgada foram realizadas conforme metodologia adotada por Rodrigues 2007, sendo consideradas as seguintes proporções relativas (consideradas como padrões) (m/m-sebo bovino): sebo bovino (1000g) / NaOH (1%)/KOH(1,4%)/ CH_3OH(16,4%)/ CH_3CH_2OH(23,7%). As reações de transesterificação (num total de 16 previstas em planejamento percentual: 0/25/50/100%) foram realizadas em sistema de agitação magnética e aquecimento em refluxo, sendo controladas em temperatura de estado físico líquido do sebo bovino e monitoradas por cromatografia de camada delgada (CCD) por período de 1;5;10;15 e 30 minutos. Uma vez finalizadas as reações foram acondicionadas em provetas para decantação, separação de fases e verificação de volumes obtidos. A comprovação de presença de ésteres foi verificada por Espectroscópio de absorção na região do Infravermelho (FT-IR) do Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP). As amostras de fase com biodiesel obtido foi tratada com solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico e lavado com água destilada até neutralização.

3 - Resultados e Discussão

As amostras de sebo bovino (**Figura 1)** apresentaram os seguintes valores (médios) para as características físico-químicas analisadas: 0,7270 ± 0,0916 (mgKOH/g de sebo bovino) para o índice de acidez; e de 0,8925 ± 0,0065 (g/cm^3) para a densidade (próximo a 0,903-0,907 g/cm^3 conforme Varão et al., 2017).



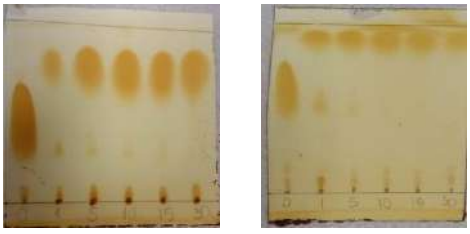
Figura 1. Amostras de sebo bovino utilizadas no presente trabalho.

Para as reações de transesterificação catalítica em fase homogênea (R, de 1 à 16) foram realizadas proporções mistas, calculadas a partir da proporção padrão descrita na metodologia, para obtenção das fases: biodiesel metílico de sebo bovino (BMS), biodiesel etílico de sebo bovino (BES), e biodiesel metílico e etílico de sebo bovino (BEMS), sendo as proporções e os resultados descritos na **Tabela 1**.

Tabela 1. Proporções (% em m/m-sebo bovino: de NaOH(NA), KOH(K), metanol(M), etanol(E)) e respectivos resultados de verificação das fases (FB - resultados em % V-fase biodiesel/V-total(incluindo fase glicerina); R(reações).

R	NA	K	M	E	FB
BMS-R1	1	-	16,4	-	0
BES-R2	1	-	-	23,7	0
BMS-R3	-	1,4	16,4	-	90
BES-R4	-	1,4	-	23,7	72
BMS-R5	0,5	0,7	16,4	-	66
BES-R6	0,5	0,7	-	23,7	54
BMS-R7	0,75	0,35	16,4	-	84
BES-R8	0,75	0,35	-	23,7	82
BMS-R11	0,25	1,05	16,4	-	0
BES-R12	0,25	1,05	-	23,7	0
BEMS-R13	1		12,3	5,925	0
BEMS-R14		1,4	12,3	5,925	79
BEMS-R15	1		4,1	17,775	0
BEMS-R16		1,4	4,1	17,775	84
BEMS-R17	1		8,2	11,85	0
BEMS-R18		1,4	8,2	11,85	88

Conforme os resultados obtidos, verificaram-se percentuais de rendimentos de fase FB > 80% (eficiência atribuída ao KOH (tanto em metanol quanto em etanol), portanto, considerados satisfatórios, nas reações BMS-R3, BMS-R7, BES-R8, BEMS-R16 e BEMS-R18. Nas reações BMS-R1, BES-R2, BMS-R11, BES-R12, BEMS-R13, BEMS-R15 e BEMS-R17 o rendimento de fase foi insuficiente FB = 0%, com total solidificação de fase (demonstrando que a ação combinada de NaOH (tanto em metanol quanto em etanol) em meio ao sebo bovino sofre solidificação, paralisando a continuidade do processo pela agregação em fase sólida, nas condições realizadas no presente trabalho. A **Figura 2** apresenta o resultado de CCD para as reações BMS-R3 e BEMS-R16, demonstrando a eficiência qualitativa no resultado dos percentuais de FB.



BMS-R3 BEMS-R16

Figura 2. Resultado verificado em análise por CCD (monitoramento em: 1;5;10;15 e 30 min) para as reações BMS-R3 e BEMS-R16.

O biodiesel obtido na reação BMS-R3 apresentou os seguintes valores (médios) para as características físico-químicas analisadas: 0,1419 ± 0,0284 (mgKOH/g de biodiesel metílico de sebo bovino) para o índice de acidez; e de 907,5 ± 3,8 (kg/m^3) para a densidade (próximo a 850,0-900,0 kg/m^3 conforme ANP (a anotar). A **Figura 3** apresenta o resultado da confirmação da presença de esteres monoalquílicos verificados por Espectroscópio de absorção na região do Infravermelho (FT-IR).

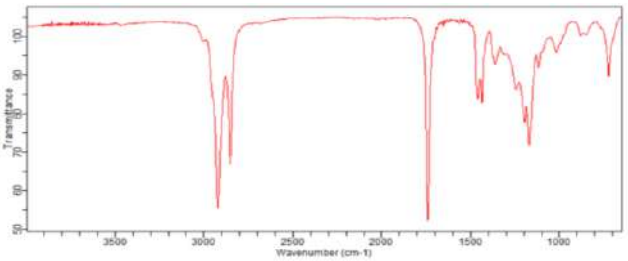


Figura 3. Resultado do espectro de absorção na região do infravermelho para o biodiesel metílico de sebo bovino.

Conforme obervado no espectro do biodiesel metílico de sebo bovino verificam-se as seguintes bandas características de absorção: próximo a 1500 cm^{-1} (estiramento C=C de ácidos oléico e linoléico); 1730 cm^{-1} (forte intensidade atribuida à deformação axial C=O do ester); 1170 cm^{-1} (banda média atribuída à deformação axial C-O do éster); 1450 cm^{-1} (banda atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno δs CH_2; 1350-1400 cm^{-1} banda com intensidade média atribuida à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3).

4 – Conclusões

A utilização de proporções mistas de KOH, NaOH, CH_3OH e CH_3CH_2OH demonstraram eficiência, nas reações de transesterificação em catálise homogênea, para produção de biodiesel de sebo bovino, utilizando-se KOH, tanto para reações com metanol quanto para etanol, dentro das condições experimentais adotadas. Entretanto, comparativamente, as reações com utilização de NaOH, não apresentaram resultados satisfatórios, incluindo-se aqui ocorrência de solidificação do sistema, impedindo o prosseguimento do processo.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F. & IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, **2014**, 61, 276-297.

MOURA, R. M. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamente composto central rotacional (DCCR) e avaliação da estabilidade térmica. Tese de doutorado apresentada à UFP, **2008**.

RODRIGUES, H. S. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata*. Tese de defesa de doutoramento, USP, Ribeirão Preto-SP, **2007**.

TAN, T.; LU, J.; NIE, K.; DENG, L. & WANG, F. Biodiesel production with immobilized lípase: a rewiew. Biotechnology Advances, **2010**, 28(5), 628-634.

VARÃO, L. H. R.; SILVA, T. A. L.; ZAMORA, H. D. Z.; PASQUINI, D. Vantagens e limitações do sebo bovino enquanto matéria-prima para indústria brasileira de biodiesel. *Holos*, **2017**, 7, 39-54.

7° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel

Produção de biodiesel *in situ* utilizando microalga *Scenedesmus* sp.

Isabela de Souza Dias (UFU, isabeladias97@gmail.com),Witter Duarte Guerra (UFU, witter_guerra@yahoo.com.br), Flávia Costa Oliveira (UFU, *flaviacosta.iub@hotmail.com*), Andressa Tironi Vieira (UFU, *dessaqtironi@yahoo.com.br*), Wesley da Silva Borges (ILES/ULBRA, wesley.itb@gmail.com), Anízio Marcio de Faria (UFU, anizio@ufu.br), Antônio Carlos Ferreira Batista (UFU, *batistaacf@ufu.br*).

Palavras Chave: *Scenedesmus* sp.*, biocombustíveis, algas.*

1 - Introdução

A preocupação atual pela redução da poluição e a crise energética têm estimulado o mercado mundial de biocombustíveis. A economia global mantém-se em crescimento e a demanda por energia limpa e recursos renováveis encontra-se em contínuo aumento.[1]

As microalgas por serem organismos fotossintetizantes muito eficazes no processo de conversão da energia luminosa em energia química, têm chamado muito a atenção de vários centros de pesquisas, como matéria-prima para a produção de biodiesel.[2]

Além da produtividade, as microalgas apresentam numerosas vantagens:

- Ciclo de vida de poucos dias, permitindo colheitas contínuas; ocupam áreas de cultivo pequenas;
- Podem ser passíveis de manipulação genética, visando à obtenção da composição nutricional desejada; e
- possibilidade de se utilizar o CO_2 oriundo de empresas poluidoras como insumo para a fotossíntese das algas, o que colabora para a diminuição das emissões que contribuem para o efeito estufa.[2,3]

A *Scenedesmus* sp. é o gênero de algas verdes mais comum. A colônia sempre plana é formada por 2 ou 4 células, mas podem ter 8, 16 ou 32 e, raramente, são unicelulares. As células podem ser elipsoides, ovoides, fusiformes ou lunadas e podem ser todas iguais ou as externas serem de uma forma e as internas de outra.[4]

Este trabalho teve como objetivo estudar o cultivo de microalgas dos gêneros *Scenedesmus* sp., visando à produção de ésteres metílicos, biodiesel. Para isto, primeiramente, as microalgas foram cultivadas em escala de bancada, sendo os parâmetros de cultivo avaliados para a produção de biomassa. Na etapa seguinte, a biomassa foi colhida e seca. A partir da biomassa seca foi realizada a transesterificação in situ da biomassa obtida.

2 - Material e Métodos

A cepa da microalga *Scenedesmus* sp. utilizada nesse trabalho foi doada pela Universidad Mayor de San Andres, Bolívia ao Laboratório de Química, do Instituto Luterano de Ensino Superior (ILES/ULBRA) e trazidas para o LERMAC, Laboratório de Energias Renováveis, Materiais e Catálise, na Faculdade de Ciências Integradas do Pontal (Química) - UFU - Universidade Federal de Uberlândia, onde foram estudadas.

As Algas foram cultivadas em foto biorreatores com ajuste de tempo para exposição luminosa controlada através de um "Timer", o fotoperíodo foi de 12h com luz artificial e 12h sem luz artificial.

Para realizar o crescimento das microalgas em condições ótimas, um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foi realizado, visando, inicialmente, verificar quais as variáveis experimentais mais afetam o crescimento das microalgas e, em seguida, estabelecer os níveis ótimos dessas variáveis.

As condições experimentais estudadas foram definidas de acordo com o disposto na literatura, todos os testes foram realizados em duplicata. Foram realizadas comparações entre as variáveis como apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Variáveis estudadas em dois níveis.

Variáveis	Níveis
Meio de cultivo	Guillard[6] ou Chu
Luz (12h com luz/12h sem luz)	2 ou 3 lâmpadas fluorescente
Reatores	Horizontais e verticais
Dias de cultivo	15 ou 30
Quantidade de inóculo	10% ou 20%

Após a finalização do cultivo, seguindo o planejamento fatorial fracionário, as algas foram centrifugadas, em rotação de 7500 rpm e temperatura ambiente e em um béquer previamente pesado toda a biomassa foi levado para a secagem em uma estufa por 48h a 80°C. Posteriormente o material foi novamente pesado, para obter a determinação da biomassa final.

Após a etapa do crescimento das algas realizamos a transesterificação *in situ*, a fim de obter ésteres metílicos, biodiesel, do óleo da alga estudada.

Para obtenção dos ésteres metílicos via transesterificação *in situ*, primeiramente, foram pesados 20 mg de biomassa seca dentro de um tubo de ensaio, com capacidade de aproximadamente 10 ml, providos de tampa, em seguida, adicionou-se 3 ml de uma solução contendo etanol, catalisador (HCl) e solvente clorofórmio na razão

10:1:1 (v/v/v). Foi realizada agitação manual, a biomassa ficou suspensa em solução, sendo colocada em banho-maria com temperatura de 60°C por 120 minutos.

Após decorrido o tempo de reação, o tubo foi retirado do banho e resfriado até temperatura ambiente, em banho com água gelada, após ser resfriado, foi adicionado 1 ml de água deionizada, sendo adicionados 2 ml de uma mistura de hexano e clorofórmio na proporção 4:1 (v/v). Após a separação das fases o sobrenadante foi recolhido em outro tubo. Este processo foi repetido por 3 vezes, para garantir que houve uma completa remoção dos ésteres formados do meio reacional.[5]

Os ésteres metílicos formados foram então rota evaporados e as amostras submetidas a análise em CG-MS com adição de padrão interno.

3 - Resultados e Discussão

Entre todas as condições estudadas através do planejamento fatorial fracionário 5^{2-1}, a que mostrou maior rendimento em porcentagem de lipídeos, 16,62%, foi a condição: meio de cultivo Chu, 3 lâmpadas fluorescentes, reatores verticais, 30 dias de cultivo e 20% de inóculo inicial. A aeração foi mantida 24 horas.

A análise dos ésteres metílicos produzidos in situ foram feitas em um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas, da marca Shimatzu, com a adição de padrão interno metil heptadecanoato solubilizado em n-heptano P.A.

Condições de análise: temperatura inicial 70ºC por 3 min., incremento de 10ºC/min. até 200ºC por 5min., após 10ºC/min. até 240ºC por 10 min. Tempo total 35min., modo splitless, temperatura do injetor: 240ºC, coluna: Rtx-wax.

O cromatograma obtido está apresentado na figura 1 abaixo.

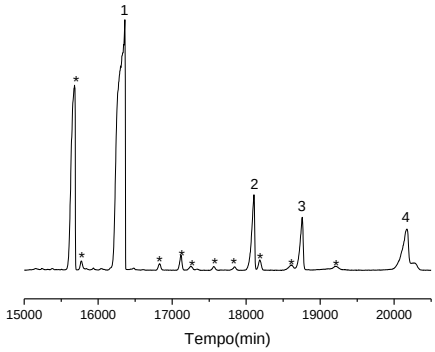


Figura 1. Cromatograma dos ésteres metílicos obtidos.

Podemos observar no cromatograma obtido a existência de cinco picos majoritários que correspondem à:

Pico 1- padrão interno adicionado C_{17} (metil heptadecanoato)
Pico 2- éster do ácido oléico $C_{18:1}$
Pico 3 - éster do ácido linoléico $C_{18:2}$
Pico 4 - éster do linolênico $C_{18:3}$
*impurezas

4 – Conclusões

O planejamento utilizado mostrou-se eficiente uma vez que foi possível estudar as interações entre variáveis, não seria possível se fixássemos uma variável e variássemos outras, o número de experimentos seria muito grande e teríamos gastos desnecessários de reagentes. Com o método utilizado chegamos a melhor condição de crescimento para a microalga *Scenedesmus* sp., em curto espaço de tempo e condições otimizadas.

Observamos através do CG-MS que ocorreu uma conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos, biodiesel, e que portando a metodologia usada para a reação *in situ* foi eficiente, porém ainda se faz necessário quantificar a os ésteres metílicos obtida e posteriormente estudar a melhor condição para conseguir a maior porcentagem possível de ésteres por este método in situ.

O método *in situ* mostrou se vantajoso frente ao método convencional, pela transesterificação após extração do óleo, uma vez que eliminamos o passo de extração, diminuindo significativamente os custos com solventes e tempo de extração.

5 – Agradecimentos

Ao Finep, ao CNPq, a Fapemig e a Capes.

6 - Bibliografia

1-RIVALDI, J. D., SARROUB, B. F.,FIORILO,R., SILVA, S. S., Glicerol de Biodiesel -Estratégias Biotecnológicas para o Aproveitamento do Glicerol Gerado da Produção de Biodiesel. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, 2009, 37: 44-51.

2- CHISTI, Y. Biodiesel from Microalgae. *Biotechnology Advances*, 2007, Vol. 25, 294 - 306.

3-SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., Wolf, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, 2007, Vol. 30, n°. 3, 667-676.

4- BICUDO, C. E. M. e MENEZES, M. Gêneros de Algas de Águas Continentais do Brasil: Chave para Identificação e Descrições. São Carlos: Editora RiMa, 2005, 580p.

5-BAUMGARTNER, T. R. da S. Cultivo e extracao de oleo das microalgas *Scenedesmus* sp. e E *Spirulina* sp. para a síntese de ésteres visando a produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá, 2011.

6- GUILLARD, R. R. L. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. Culture of marine invertebrate animals, p. 29–60, 1975.

7- BORGES, W. DA S. Produção De Bio-Óleo Empregando Microalgas Em Diferentes Meios De Cultivo. Tese (Doutorado em Engenharia Química: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel a partir de compostos derivados da hidrocalumita

Roberta Gomes Prado (UFV, robertaprado@ufv.br), Addila G. S. Corrêa (UFV, addilasalgado@live.com), Joyce F. Rodrigues (UFV, joyce.ufv@hotmail.com), Cristiane A. Scaldaferri (UFMG, cristianescaldaferri@gmail.com), Vânya M. D. Pasa (UFMG, vmdpasa@terra.com.br), Vera R. L. Constantino (USP-SP, veraconst@gmail.com), Frederico G. Pinto (UFV, fredericogarcia.ufv@gmail.com), Jairo Tronto (UFV, jairotronto@gmail.com).

Palavras Chave: *hidrocalumita, transesterificação, catalisador heterogêneo.*

1 - Introdução

A tecnologia de produção de biodiesel tem sido objeto de estudos de vários países (Kouzu et al. 2017). Estes estudos têm como finalidade, diminuir a dependência e o impacto ambiental do uso de combustíveis fósseis. O biodiesel é um combustível biodegradável produzido por meio de reação de transesterificação, a partir de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal. Para esta reação, o uso de catalisadores é altamente desejável (Avhad e Marchetti 2015).

Movidos pela necessidade de encontrar novos catalisadores, que apresentem alta eficiência, menor custo e que possam ser aplicados em processos ambientalmente corretos, vários pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos para serem aplicados em reações de transesterificação para produção de biodiesel (Centi and Perathoner 2008).

Os compostos do tipo da hidrocalumita e seus derivados de composição térmica têm sido testados como catalisadores heterogêneos em reações transesterificação (Prado et al. 2016). Quando tratados termicamente, os compostos do tipo da hidrocalumita perdem água e CO_2 e se decompõem em óxidos e, ou, oxihidróxidos mistos bastante dispersos. Quando comparados aos materiais lamelares precursores, estes derivados térmicos apresentam uma maior basicidade e uma maior área superficial específica, que são propriedades desejadas em um catalisador sólido.

Pertencentes a família dos HDL, os compostos do tipo da hidrocalumita possuem a fórmula geral $[Ca_2Al(OH)_6](A^{n-})(1/n)\cdot mH_2O$, onde o A^{n-} representa o ânion intercalado (Díez et al., 2003). A estrutura da hidrocalumita é constituída pelo empilhamento periódico de camadas octaédricas $[(Ca^{2+}, Al^{3+})(OH)_6]$ do tipo da brucita, um mineral de $Mg(OH)_2$, onde os cátions Ca^{2+} e Al^{3+} estão distribuídos ordenadamente nas lamelas de hidróxidos, carregadas positivamente. Nesta estrutura, os cátions Al^{3+} são hexacoordenados, enquanto que os cátions de Ca^{2+} apresentam uma coordenação [6+1], sendo o sétimo átomo de oxigênio proveniente de moléculas de H_2O intercaladas. Diferentes ânions podem ser intercalados entre as lamelas de compostos do tipo da hidrocalumita, como, por exemplo, os ânions inorgânicos SO_4^{2-},CO_3^{2-}, NO^{3-}, OH^-, Cl^-, orgânicos como oxalatos ($C_2O_4^{2-}$), carboxilatos, porfirinas, tensoativos, polioxometalatos, polímeros, entre outros (Crepaldi e Valim 1998).

Este trabalho tem como objetivos, a síntese e a caracterização de novos catalisadores heterogêneos derivados da decomposição térmica de compostos do tipo da hidrocalumita intercalados com ânions NO^{3-} e Cl^-. Estes materiais foram termicamente tratados em diferentes temperaturas de calcinação e testados como catalisadores em reações de transesterificação utilizando como reagentes óleo de soja e metanol.

2 - Material e Métodos

A síntese dos compostos do tipo da hidrotalcita intercalados com ânions cloreto e nitrato, nomeados respectivamente como Ca_2Al_Cl e $Ca_2Al_NO_3$, foi realizada pelo método de coprecipitação a pH constante (Vieille et al., 2003). Para cristalização do material formado, após o término da adição dos cátions, a suspensão formada foi mantida a temperatura de 65 ºC por 24 h. Os materiais produzidos foram lavados com H_2O descarbonatada e secos utilizando dessecador com sílica gel e pressão reduzida. Os materiais sintetizados foram calcinados nas temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C e 750 °C utilizando um forno tubular, com fluxo de O_2, com taxa de aquecimento de 10 $^oC\cdot min^{-1}$ e patamar de 4 h.

Os materiais sintetizados e calcinados foram caracterizados pelas seguintes técnicas: difração de raios X no pó (DRXP), análises de espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho utilizando um acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR), análises termogravimétricas acopladas à calorimetria exploratória diferencial e a espectrometria de massas (TGA-DSC-MS). A basicidade dos catalisadores foi determinada por meio da técnica de dessorção a temperatura programada de CO_2 (TPD-CO_2) e as áreas específicas foram mensuradas pelo método BET.

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando óleo de soja comercial marca LIZA® e 3% de massa de catalisador em relação à massa do óleo. A razão molar metanol:óleo foi de 14:1. A temperatura da reação foi a de refluxo e agitação magnética de 750 rpm. O tempo total de reação foi de 4 h, alíquotas foram retiradas a cada 15 min na primeira hora, depois disso, foram retiradas a cada uma hora. A separação do catalisador e dos produtos da reação de transesterificação foi realizada por centrifugação e decantação. Em seguida, os produtos foram colocados em banho-maria para a evaporação do metanol residual. A concentração dos ésteres metílicos que foram obtidos nas reações de transesterificação foi determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H (Knothe 2000).

3 - Resultados e Discussão

O difratograma do Ca_2Al_Cl é característico de composto lamelar, apresentando um padrão de repetição dos picos basais (00*l*) com picos intensos em 2θ de 11,3 (003) e

22,7 (006). Este padrão pode ser atribuído a uma estrutura hexagonal do material, com uma simetria romboédrica R3, no qual, os ânions estão intercalados entre essas camadas de $Ca(OH)_6 \cdot H_2O$ e $Al(OH)_4$ (Rousselot et al., 2002). Após o tratamento térmico do material em diferentes temperaturas, os difratogramas evidenciam a ocorrência de colapso da estrutura lamelar do material de partida, os materiais calcinados apresentaram novas fases, atribuídas principalmente à formação de óxido do tipo da mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) e de óxido de cálcio (CaO) (Sankaranarayanan et al., 2012). Semelhante ao que ocorre para o Ca_2Al_Cl, o difratograma do $Ca_2Al_NO_3$ teve os valores de 2θ de 10,4 (003) e 20,7 (006), quando tratado termicamente em diferentes temperaturas produziu materiais com fases de materiais do tipo da mayenita e de óxido de cálcio.

Por meio dos testes catalíticos, pode-se observar que os materiais derivados do Ca_2Al_Cl, tratados termicamente a 700 ºC e 750 ºC apresentaram conversões de 98% e 99%, respectivamente, com 2 h de reação, Figura 1. Quando tratados termicamente em 600 ºC, a conversão foi de 81% após 4 h. O material $Ca_2Al_NO_3$ também apresentou maiores conversões para altas temperaturas de calcinação do catalisador e conversões menores em baixas temperaturas de calcinação, conversão de aproximadamente 91% em 3 h de reação para o material calcinado em 700 ºC e 750 ºC e para 600 ºC uma conversão de 70%. Ambos os catalisadores exibiram baixa atividade catalítica quando calcinados a 500 ºC.

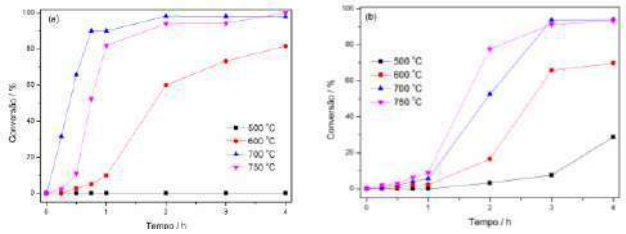


Figura 1. Variação da conversão em função do tempo para a reação de transesterificação utilizando (a) Ca_2Al_Cl e (b) $Ca_2Al_NO_3$ calcinados em diferentes temperaturas.

Ao comparar os materiais sintetizados Ca_2Al_Cl e $Ca_2Al_NO_3$, o primeiro apresentou melhores resultados, ou seja, maiores conversões do óleo de soja em ésteres metílicos em menores tempos de reação. As análises de dessorção de CO_2 mostraram que os materiais derivados térmicos do Ca_2Al_Cl possuem maior número de sítios básicos, o que pode estar diretamente relacionado a maior atividade catalítica encontrada. Este resultado mostra que o ânion intercalado entre as lamelas da hidrocalumita interfere na formação dos produtos de decomposição térmica formados e consequentemente na atividade catalítica destes materiais nas reações de transesterificação estudadas.

4 – Conclusões

Por meio dos procedimentos realizados para a síntese dos compostos do tipo da hidrocalumita, foi possível obter compostos do tipo da hidrocalumita intercalados com cloreto e nitrato. O tratamento térmico dos materiais produziu uma mistura de compostos do tipo da mayenita e de óxido de cálcio, como mostraram os resultados de análises DRXP e FTIR-ATR. As análises de TPD-CO_2 indicam que os derivados térmicos da hidrocalumita possuem sítios fortes, sendo os derivados do Ca_2Al-Cl os que apresentaram maior quantidade de sítios básicos, quando comparados com o Ca_2Al-NO_3.

Os melhores resultados da catálise encontrados são dos materiais que foram calcinados em altas temperaturas, 700 e 750 °C. Para ambos os materiais, a conversão em ésteres metílicos foi superior a 90%. O ânion intercalado influenciou na atividade catalítica, os derivados do HDL intercalado com Cl^- apresentaram melhores resultados.

5 – Agradecimentos

AO LAREMAR/ DQ/ UFMG pelas análises de RMN.

6 - Bibliografia

AVHAD, M. R., MARCHETTI, J. M. 2015. “A Review on Recent Advancement in Catalytic Materials for Biodiesel Production.” Renewable and Sustainable Energy Reviews 50, 96–718.

CENTI, G., PERATHONER S. 2008. “Catalysis by Layered Materials: A Review.” Microporous and Mesoporous Materials 107 (1–2): 3–15.

CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. 1998. “Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações.” Química Nova 21 (3): 300–311.

DÍEZ, V., APESTEGUÍA, C.R., DI COSIMO J.I. 2003. “Effect of the Chemical Composition on the Catalytic Performance of MgyAlOx Catalysts for Alcohol Elimination Reactions.” Journal of Catalysis 215 (2): 220–33.

KNOTHE, G. 2000. “Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic near Infrared Spectroscopy with Correlation to 1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.” Journal of the American Oil Chemists’ Society 77 (5): 489–93.

KOUZU, M., FUJIMORI A., SUZUKI T., KOSHI K., MORIYASU H. 2017. “Industrial Feasibility of Powdery CaO Catalyst for Production of Biodiesel.” Fuel Processing Technology 165, 94–101.

PRADO, R. G., ALMEIDA G. D., DE OLIVEIRA A. R., DE SOUZA P. M. T. G., CARDOSO, C. C., CONSTANTINO V. R. L., PINTO F. G., TRONTO J. 2016. “Ethanolysis and Methanolysis of Soybean and Macauba Oils Catalyzed by Mixed Oxide Ca − Al from Hydrocalumite for Biodiesel Production and Va N.” Energy & Fuels 30: 6662–70.

ROUSSELOT, I., TAVIOT-GUÉHO, C., LEROUX F., LÉONE P., PALVADEAU, P., BESSE, J.-P. 2002. “Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ (M^{3+}: Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction.” Journal of Solid State Chemistry 167 (1): 137–44.

SANKARANARAYANAN, S., ANTONYRAJ C., KANNAN S. 2012. “Transesterification of Edible, Non-Edible and Used Cooking Oils for Biodiesel Production Using Calcined Layered Double Hydroxides as Reusable Base Catalysts.” Bioresource Technology 109, 57–62.

VIEILLE, L., TAVIOT-GUÉHO C., BESSE J. P., LEROUX F. 2003. “Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 2. Polymer Incorporation versus in Situ Polymerization of Styrene-4-Sulfonate.” Chemistry of Materials 15 (23), 4369–76.

Uso de Biodiesel



Avaliação de um gerador Diesel abastecido com B50 produzido a partir do óleo de tabaco energético – Condições de mantenabilidade envolvidas

Anderson Favero Porte (IFRS, anderson.porte@riogrande.ifrs.edu.br); Flávia Villar Chaves (IFRS, flaviavchaves@live.com); Rosana de Cassia de Souza Schneider (UNISC, rosana@unisc.br); José Otávio de Moura Leitão (UNISC, otaviomleitao@gmail.com); Franccesca Fornasier (UNISC, franc_ces_ca@hotmail.com)

Palavras Chave: *Biodiesel, B50, motor estacionário, tabaco energético.*

1 - Introdução

No século XX Rudolf Diesel desenvolveu o motor diesel, que de acordo com sua ideia inicial, utilizaria óleos de origem vegetal como combustível (Fang, 2012). Alguns anos depois a indústria petrolífera desenvolveu o óleo diesel, em função da abundância de petróleo e baixo custo de refino do mesmo, e este combustível começou a ser empregado, descaracterizando a proposta original do idealizador do motor diesel (Ma e Hanna, 1999).

A lei nº 11097/2005 introduziu o biodiesel, combustível alternativo ao óleo diesel de petróleo, na matriz energética brasileira. Desde então o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) vem atualizando o percentual de biodiesel que deve conter no óleo diesel comercializado e utilizado na frota do país. Em setembro de 2019 passou a ser usado B11, e a Resolução 16/2018 do CNPE prevê que até 2023 esteja sendo utilizado o B15.

Aliado às questões de legislação, a utilização de biodiesel trás benefícios socioeconômicos e ambientais. Os óleos vegetais empregados na produção do biodiesel são oriundos de oleaginosas e o cultivo destas impulsiona o setor agrícola, a geração de empregos e a melhoria econômica de regiões (Lucena, 2008). Se comparado ao óleo diesel derivado do petróleo, o biodiesel apresenta resultados positivos com relação as emissões de gases do efeito estufa. Há uma redução total de SO_2 e quedas de, respectivamente 50% e 60% para fuligem e monóxido de carbono que são liberados para o ambiente (Barnwal e Sharma, 2005). Desta maneira, é indispensável realizar estudos de viabilidade para a utilização de misturas com altas proporções de biodiesel em motores diesel, para melhorias ou modificações em questão de manutenção dos motores frente a esta realidade (Barbosa et al., 2008).

Objetiva-se com este trabalho avaliar as condições de operação e manutenção de um motor estacionário de um gerador diesel, abastecido com B50 (mistura de biodiesel e de óleo diesel na proporção de 1:1). Foram analisadas as condições do óleo lubrificante utilizado e dos componentes do motor, após seu funcionamento por 100 horas, com carga variável. Também foi avaliado o comportamento operacional do motor durante este período.

2 - Material e Métodos

Na realização do trabalho, foi utilizado um moto gerador diesel da marca Toyama, modelo TD4000CXE, disponível para testes no Laboratório de Motores do Campus Rio Grande do IFRS. Este motor foi abastecido com B50, que consistiu da mistura de óleo diesel S500, obtido na rede de abastecimento automotiva local com biodiesel produzido a partir do óleo de tabaco energético na UNISC. Foi realizada a troca do óleo lubrificante antes dos ensaios, utilizando-se o 20W40 classe CC, conforme indicação do fabricante do gerador.

O motor funcionou pelo período total de 100 horas, sem padronização de horas diárias de funcionamento, uma vez que o gerador funcionou normalmente sob demanda. O gerador trabalhou em alguns períodos com e outros sem carga, sendo que as cargas utilizadas foram um conjunto de resistência de 3,5 kW para fins de aquecimento e um motor elétrico de 3 kW utilizado no acionamento de uma bancada didática existente no Laboratório de Motores. Uma vez finalizado o período de teste realizou-se a coleta de uma amostra de óleo lubrificante, diretamente do cárter do motor, para a realização de análises conforme métodos descritos na Portaria ANP nº 129/99. Foram monitorados o teor de cinzas, insolúveis em pentano, índice de acidez, viscosidade cinemática a 40°C, aspecto visual e espectro no infravermelho. A determinação de insolúveis em pentano, cinzas e do índice de acidez total foram realizados no Laboratório de Óleoquímica da UNISC. A determinação de viscosidade cinemática a 40 ºC (feita através do método do copo Ford), aspecto visual e espectro infravermelho (FTIR) foram realizados no IFRS.

Quanto às partes do motor, foram priorizadas as análises dos componentes que têm contato direto com o B50. No sistema de injeção de combustível, o bico injetor e a bomba injetora passaram por avaliação. Averiguou-se o perfil do bico injetor, através de um projetor de perfil e foi feita a aquisição de imagens dos orifícios do bico através de um estereomicroscópio. A bomba injetora foi desmontada e realizaram-se medições dos diâmetros internos e externos da mesma com um paquímetro e um micrômetro, além de inspeção visual. Foi feita inspeção visual no filtro de combustível e, também análises na parte do superior do pistão e do cilindro. Estas análises contemplam aspectos visuais, conicidade (com quatro medições realizadas com intervalos de posição de 45º) e ovalização da camisa (através da utilização de instrumento comparador de diâmetro, e medições em três pontos distintos do curso percorrido pelo pistão).

3 - Resultados e Discussão

O óleo lubrificante se manteve límpido, com nenhuma alteração percebida se comparado com o óleo antes da realização da troca. Na Tabela 1 são apresentados os valores encontrados nas análises, para cada uma das características avaliadas e, para fins de comparação, os valores exigidos pela Portaria n° 129/99 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis sobre óleos lubrificantes básicos.

Tabela 1. Valores obtidos nas análises feitas e valores exigidos de cada característica do óleo lubrificante segundo a Portaria[9] da ANP.

Característica	*Unidade*	*Valor Obtido*	*Portaria ANP nº 129/99*
Insolúveis em Pentano	g	0,02	-
Índice de Acidez Total	mg KOH/g	4,68	0,05
Teor de Cinzas	% de massa	16,870	0,005
Viscosidade a 40 ºC	cSt	96,1	>50,0

Observam-se valores bastante altos de índice de acidez total e de teor de cinzas. Altos valores de acidez indicam o envelhecimento do lubrificante - por isso ele é um indicador da vida útil restante deste óleo (Pereira, 2015), e elevados valores de cinzas podem ser resultado da presença de compostos metálicos no óleo ou solúveis em água, bem como de outros materiais como poeira e ferrugem. Entretanto, a propriedade mais importante do óleo lubrificante é sua viscosidade (Norvelle, 2005), e o valor encontrado, que é de 96,1 cSt, é bem superior ao limite mínimo imposto pela Portaria, 50 cSt. A viscosidade cinemática do óleo lubrificante, antes de ser utilizado foi verificada, e é de 130,5 cSt, comprovando a sua redução após o ensaio. No FTIR, o espectro infravermelho indicou a presença de biodiesel na amostra, caracterizando contaminação do óleo lubrificante, podendo-se inferir ainda a presença de aldeídos e ácidos carboxílicos gerados como produto de oxidação (Azevedo, 2006).

Observou-se a manutenção do perfil do bico injetor (elucidando a não ocorrência de desgastes), o não entupimento de seus orifícios e um pequeno depósito em sua superfície frontal que não impacta na injeção de combustível. Não houve gotejamento do bico, indicando que a estanqueidade do mesmo não foi afetada após os testes. A bomba injetora manteve seus diâmetros interno e externo do encaixe, onde ocorre o bombeamento, apresentando uma folga de 4µm entre as peças. No filtro de combustível havia formação de borra, mas sem prejuízo perceptível quanto ao estado dos discos do filtro e do papel filtrante. Quanto à camisa do pistão, percebeu-se a condição de brunimento mantida, sem arranhões ou desgastes perceptíveis. Percebeu-se a deposição de carvão no pistão e no cabeçote do motor. Estes depósitos são compatíveis com aqueles que ocorrem quando da utilização de óleo diesel como combustível (Inoue, 2009). Observou-se ainda variação máxima de 0,04 mm próximo ao ponto morto inferior do pistão, para ovalização do cilindro; e variação de até 0,05mm para a conicidade do mesmo.

4 – Conclusões

Quanto aos parâmetros do lubrificante que foram monitorados, a viscosidade cinemática apresentou valores acima do recomendado. Todavia, os componentes do motor apresentaram condições de desgaste consideradas normais, indicando que esta alta viscosidade não afetou as condições de lubrificação do motor durante o período avaliado. Os resultados encontrados foram compatíveis com os apresentados em literatura com relação aos motores abastecidos com diesel. A exceção, neste aspecto, foi o filtro de combustível que, em função de seu estado, necessitou ser trocado para a reutilização do gerador após os ensaios.

5 – Agradecimentos

Ao IFRS, à UNISC e à TECPAR.

6 - Bibliografia

FANG, Z. *Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications*, Ed. InTech, 2012.

MA, F., HANNA, M.A. *Biodiesel Production: A Review*. **1999**, Bioresource Technology, 70, 1-15.

Lei n°. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. *Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.* **2005,** Brasília, DF, jan.

Resolução n°. 16 de 29 de outubro de 2018 - CNPE. *Evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final.* **2018,** Brasília, DF.

LUCENA, T.K. *Impactos do Uso de Biodiesel na Economia Brasileira: Uma análise pelo modelo insumo-produto.* **2008**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Ciências Econômicas da Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M. P. *Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, **2005,** v.9, n.4, p.368-378.

BARBOSA, R. L., DA SILVA, F. M., SALVADOR, N., VOLPATO, C. E. S. *Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel*. **2008,** Ciênc. Agrotec., Lavras, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, out.

Portaria ANP nº 129, de 30 de julho de 1999. *Especificação de óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional.* **1999,** Brasília, DF.

PEREIRA, F.M.M. *Estudo da degradação do óleo lubrificante em motores alimentados com biodiesel B100.* **2015,** Dissertação de mestrado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR. Curitiba, PR.

NORVELLE, F.D. *Visgage Viscosity Comparator Determines Fluid Viscosity*. **2005,** Practicing Oil Analysis Magazine. Disponível em: www.machinerylubrication.com/Read/692/visgage-viscosity. Acessado em 15 de abril de 2019.

AZEVEDO, J.B., FONSECA, V. M., LOPES, E. H. O., CARVALHO, L. H. *Caracterização da degradação de óleos lubrificantes minerais em diferentes quilometragens de uso.* **2006,** Anais do 17º CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR.

INOUE, G. H., VIEIRA, L. B., SANTOS, G. L., RESENDE, R. C., LACERDA FILHO, A. F. *Nota Técnica: Avaliação do desgaste de um motor de ciclo diesel alimentado com misturas de óleo vegetal e diesel*. **2009,** Revista Engenharia na Agricultura - REVENG, Viçosa, MG, v. 17, n. 4, p. 294-302.

Obtenção de biodiesel de macaúba e caracterização de misturas de biodiesel-diesel

Ewerton Henrique de Souza Santos (UFAL, ewerton_h@hotmail.com), Janaína Heberle Bortoluzzi (UFAL, janaina.bortoluzzi@iqb.ufal.br), Simoni Margareti Plentz Meneghetti (UFAL, simoni.plentz@gmail.com),

Palavras Chave: *Biodiesel, macaúba, propriedades físico-químicas, misturas, esterificação e transesterificação..*

1 - Introdução

O mercado mundial de combustíveis tem focado em biocombustíveis devido à ameaça iminente de escassez de petróleo, preços flutuantes e conflitos globais relacionados, e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa que contribuem para o aquecimento global e a poluição, que ameaçam a saúde humana. Assim, o biodiesel, produzido a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais, tem sido uma das principais fontes de energia renovável com disparada produção em escala industrial mundialmente. A expansão do uso de biodiesel no diesel vendido para veículos tem apoio técnico do governo brasileiro há alguns anos. Essa medida tem como principal objetivo, incentivar a produção de produtos renováveis no Brasil, reduzindo a importação de bilhões de litros de combustível fóssil por ano. As principais matérias-primas utilizadas na fabricação de biodiesel no Brasil são 80,79 % de óleo de soja, 15,82 % de gordura de bovina e, em menor quantidade, óleo de algodão, óleo de fritura, gordura de porco e óleo de frango. No entanto, para atender à demanda, outras culturas energéticas que não são competitivas com as culturas alimentares, são procuradas. Dentre culturas energéticas alternativas, encontra-se a palmeira macaúba, que pode produzir cerca de 6,2 toneladas de óleo por hectare, ou seja, 16 vezes mais óleo que a soja.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi sintetizar o biodiesel do óleo da polpa de macaúba, através de duas reações: esterificação dos ácidos graxos livres catalisada por ácido sulfúrico, e transesterificação catalisada com hidróxido de sódio. Em ambas as reações foi utilizado um reator de 2 L de capacidade, a uma temperatura de 60 ºC. Para a verificação da eficiência da reação de esterificação foram realizadas análises de índice de acidez obtendo uma redução nesse parâmetro de 88,65 mg de KOH para 12,18 mg de KOH, também houve uma redução no teor de ácidos graxos livres de 4,97 % para 0,72 %. Foram feitas misturas desse biodiesel com o diesel proveniente do petróleo, sendo realizados estudos das propriedades físico-químicas dessas misturas, tais como: viscosidade cinemática, densidade, índice de acidez e poder calorífico. Os resultados desses parâmetros nas misturas foram satisfatórios, para as misturas com o diesel S10 poderia ser usado até 60% de biodiesel no diesel, que o mesmo ficaria dentro dos padrões tanto de densidade quanto de viscosidade, já para as misturas com o diesel S500 poderia ser usado até 90 % de biodiesel no diesel, que o mesmo ficaria dentro dos padrões de densidade e viscosidade, de acordo com a Resolução n° 30 da ANP. Em relação ao poder calorífico, observou-se uma diferença de no máximo 13% em relação ao diesel proveniente do petróleo.

3 - Resultados e Discussão

Por ^{H}RMN foi possível identificar a conversão total do óleo em biodiesel metílico de macaúba e por CG determinou-se um rendimento > 98% em ésteres metílicos (B100).

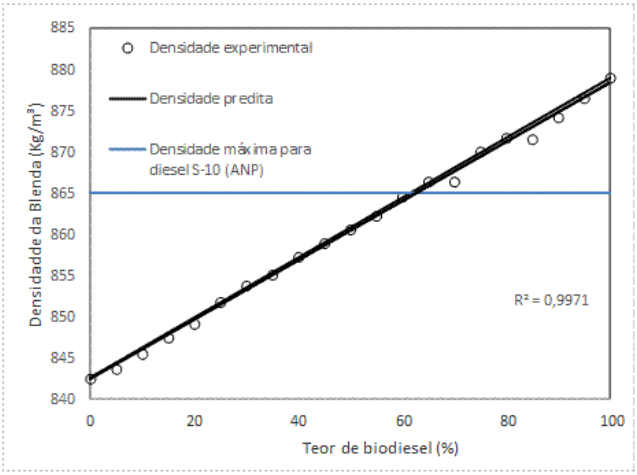
Após a obtenção do biodiesel, foram obtidas misturas de (5% a 95% v/v) do mesmo com os dois tipos de diesel fóssil comercializados no Brasil (diesel S-10 e S-500) (Figura 1). E em cada mistura foram analisadas a densidade e a viscosidade cinemática.

Figura 1: Misturas de biodiesel e diesel (amarelado referente ao diesel S-10, avermelhado referente ao diesel S-500).



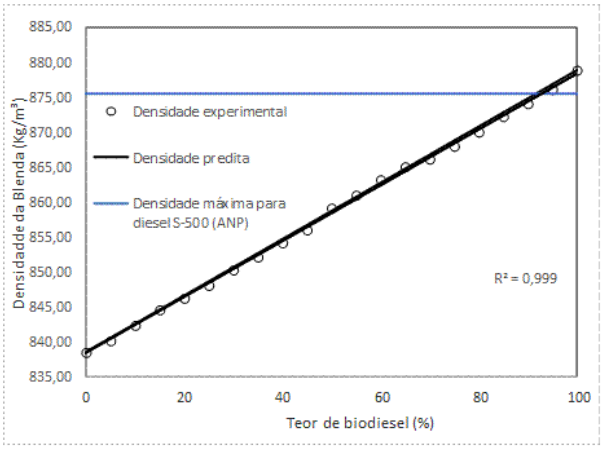
Visando identificar o comportamento da densidade em função do teor de biodiesel presente na blenda (Figura 2 e 3), se percebe uma dependência linear entre a densidade e o teor de biodiesel na mistura.

Figura 2: Densidade das misturas biodiesel - diesel S10 a 20°C.



O resultado das Figuras 1 e 2 nos mostra que é possível uma adição de até 60% do biodiesel produzido neste trabalho ao diesel S-10 e 90% ao diesel S-500, ficando tais misturas dentro dos padrões de densidade estabelecidos pela Resolução Nº 30 da ANP que está entre 817,8 a 865,0 kg/m³ e 817,8 a 875,5 kg/m³, respectivamente.

Figura 3: Densidade das misturas biodiesel - diesel S-500 a 20°C.



O comportamento da viscosidade em função do teor de biodiesel presente na blenda (Figura 2 e 3) infere-se que para as misturas de S-10 com até 90 % de biodiesel ficam dentro dos padrões de viscosidade cinemática especificado pela Resolução nº 30 da ANP que varia entre 1,9 a 4,1 mm²/s. Os resultados da Figura 34 nos mostram a possibilidade de utilizar até 100 % de biodiesel misturado ao diesel S-500, ficando ainda assim a mistura dentro do padrão de viscosidade cinemática estabelecido pela Resolução nº 30 da ANP que varia entre 2,0 a 5,0 mm²/s.

Figura 2: Viscosidade cinemática das misturas biodiesel - diesel S-10 a 40 °C.

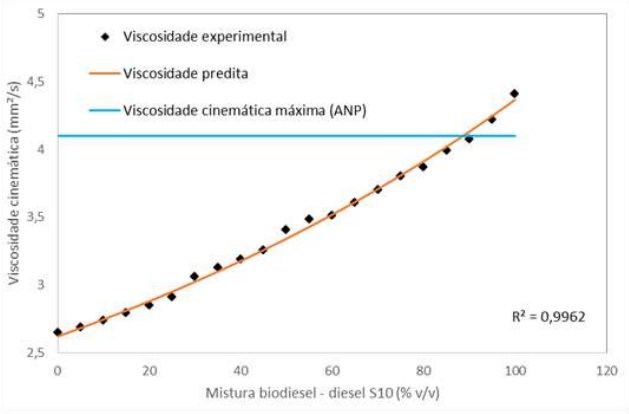
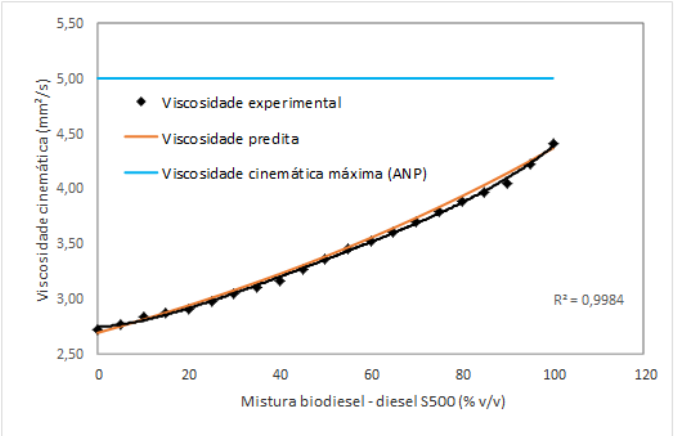


Figura 3: Viscosidade cinemática das misturas biodiesel - diesel S-500 a 40 °C



4 – Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o óleo da polpa de macaúba possui um alto índice de acidez, sendo necessário duas reações para se obter o biodiesel (B100), uma reação de esterificação catalisada por ácido sulfúrico, reduzindo assim sua acidez, seguida por uma reação de transesterificação catalisada por hidróxido de sódio.

O biodiesel do óleo da polpa de macaúba possui densidade e viscosidade superior ao diesel (S-10 e S-500), mas devido à grande quantidade de ácidos graxos insaturados em sua composição, esses valores não são tão elevados, quando comparados com biodiesel de outras oleaginosas, pois apesar da viscosidade aumentar com o comprimento das cadeias carbônicas, ela diminui com o aumento das insaturações. Portanto é possível uma adição de biodiesel no diesel S-10 em até 60% (v/v), ficando a mistura dentro dos padrões de combustível estabelecido pela ANP, já na mistura do biodiesel com o diesel S-500 seria possível uma adição de até 90%, de acordo com os padrões da ANP.

5 – Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEAL, FINEP, INCT Catálise. FISQUIBIODIESEL-MCTIC (2015-2019).

6 - Bibliografia

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 45, DE 25.8.2014-DOU 26.8.2014; 2014

SILVA, F. L. et al. Determination of Alkyl Esters Content by Gas Chromatography: Validation of Method Based on Short Column and Response Factor. v. 29, n. 6, p. 1336–1343, 2018.

SOUZA, G. K. et al. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (Acrocomia aculeata) for biodiesel production. Fuel, 2016a.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. Transformation of triglycerides into fulels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. Química Nova, , v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleo de pinhão manso

Ticiane Vieira de Paula Souza (UFPR, tici.vps@gmail.com), Mariana Pereira (UFPR, mariana.malkm@gmail.com), Michel Neves de Miranda (UFPR, michelneves1618@gmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@ufpr.br).

Palavras Chave: *pinhão manso, biodiesel, biolubrificantes.*

1 - Introdução

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um impacto significativo sobre a qualidade do ambiente. Com isto vem aumentado os esforços nas pesquisas científicas, em prol da utilização de matérias-primas de caráter ecológico e renovável nas sínteses de biocombutíveis e biolubrificantes.

Existem várias razões positivas para a utilização de óleo vegetal como lubrificante, ou derivados de óleos vegetais. Óleo vegetal como lubrificantes são preferidos porque são biodegradáveis e não tóxicos, ao contrário dos convencionais óleos de base mineral. Eles também têm uma volatilidade muito baixa, devido ao elevado peso molecular, e sua viscosidade muda com a temperatura. Grupos éster polares são capazes de aderir a superfícies metálicas e, por conseguinte, possuir propriedades de lubrificação de limite boas. Além disso, os óleos de plantas têm o poder solubilizante alto para os contaminantes polares e para moléculas de aditivos (MCNUTT, 2016).

A oxidação rápida de óleos vegetais é devido à presença de ácidos graxos insaturados, que são susceptíveis a ataques de radicais livres, à formação de peróxido e formam produtos de oxidação polares.

Uma maneira de resolver os potenciais problemas que restringiram a utilização de óleo vegetal como biolubricantes é através de derivatização química, (transesterificações, epoxidação ou uma combinação destas e de várias outras reações químicas) para a síntese de biolubrificantes, para uma melhoria dos seus produtos.

Neste trabalho foram relizadas a síntese de biolubrificantes a partir da epoxidação do oleato de metila comercial e do óleo de pinhão manso, utilizando os álcoois hexanol e octanol. A fim de comparar o comportamento químico dos produtos obtidos partindo do oleato de metila comercial e do óleo de pinhão manso, uma vez que este último tem em sua composição maior quantidade de ácido oleico.

2 - Material e Métodos

O oleato de metila utilizado (Sigma, grau técnico, pureza mínima de 70%, contém em sua composição como contaminante, linoleato de metila) possui densidade 0,874 g/mL (20°C). O óleo de pinhão manso foi obtido do mercado São Sebastião – mercado local em Fortaleza – CE. Os ácidos graxos majoritários do óleo de pinhão manso foram o ácido oleico com 40,0%, seguido do ácido linoleico com 25,7% e do ácido palmítico com 19,6%.

O índice de acidez, expresso frequentemente pela formação de ácidos graxos livres em óleos de diversas naturezas, indicando o estado de conservação do mesmo, foi determinado por titulação da amostra alcoólica, com solução de NaOH.

O índice de iodo do óleo, medida do seu grau de instauração, foi determinado pelo método de Wijs – EN 14111. O índice de refração, utilizado para determinar o grau de pureza, foi determinado pelo método Adolfo Lutz. A estabilidade oxidativa foi realizada de acordo com a norma da EN 14112. Para a realização deste procedimento utilizou-se o aparelho Biodiesel Rancimat da Metrohm®. A viscosidade foi determinada de acordo com a norma da ABNT NBR 10441 e um viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER- HOLLAND® modelo TV 2000/AKV. As análises de densidade e massa específica foram obtidas de acordo com a norma da ABNT NBR 14065 e um densímetro digital da marca ANTON PAAR modelo DMA 4500.

Para determinação dos ácidos graxos, foram obtidos os ésteres metílicos do óleo de pinhão manso por transesterificação dos triglicerídeos com álcool de cadeia curta (metanol). Foi realizada análise Química em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (modelos GCMS-QP2010) utilizando-se uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm (J&W Scientific) e como fase móvel foi utilizado gás Hélio.

A reação de transesterificação ocorreu à temperatura de 60°C e ao final da reação o produto formado foi levado para um funil de decantação até a total separação das fases, onde a glicerina foi retirada e mantida a fase dos ésteres metílicos. Os mesmos foram lavados e desumidificados.

Foi realizada reação de epoxidação dos ésteres metílicos pela reação dos mesmos com ácido fórmico, em tolueno, com posterior adição do peróxido de hidrogênio. Após o término da reação o produto formado foi transferido para um funil de separação, onde a fase inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo epóxido) foi lavada com água e solução aquosa de carbonato de sódio (10%) até neutralização. As análises físico-químicas dos ésteres metílicos epoxidados foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos anteriormente.

Os compostos epoxidados tiveram seus anéis oxirano abertos por duas rotas de síntese: a primeira na presença do ácido p-tolueonossulfônico (PTSA) e a segunda na presença de cloreto de estanho, que atuaram como catalisadores para a produção dos biolubrificantes. As reações de abertura do anel foram realizadas por ação dos álcoois de cadeia longa, 1-hexanol e 1-octanol, utilizados nas relações estequiométricas de anel oxirano:álcool = 1:4. A massa de catalisador foi de 16% em relação à massa dos ésteres metílicos epoxidados.

O processo de abertura ocorreu a uma temperatura inicial de 80 °C, onde os epóxidos foram misturados com o

catalisador sob agitação magnética, o álcool foi adicionado lentamente, com o auxílio de um funil de adição, durante aproximadamente 90 minutos. Após o término da adição do álcool a temperatura foi aumentada para 90 °C e foi mantida assim durante 180 minutos. Ao término da reação, o produto foi colocado em um funil de separação, até a total separação das duas fases formadas, retirou-se a fase inferior e a fase superior foi rotoevaporada em baixas pressões para garantir a total eliminação dos solventes. Em seguida, o biolubrificante produzido foi devidamente caracterizado.

Todas as etapas das reações foram acompanhadas por análises químicas e físico-químicas, como: Viscosidade, estabilidade oxidativa, RMN ^{1}H e ^{13}C, índice de acidez, dentre outras.

3 - Resultados e Discussão

Na tabela abaixo estão mostrados os resultados dos ensaios físico-químicos do biolubrifcante obtido com maior taxa de conversão (66%), produzido por reação com o 1-octanol.

Tabela 1. Ensaios físico-químicos do biolubrificante derivado de óleo de pinhão manso e 1-octanol.

ANÁLISES	METODOLOGIA	ÓLEO	BIODISEL	EPOXIDO	BIOLUBRIFICANTE
Índice de acidez (mg KOH/g)	A.O.C.S	7,00 ± 0,01	0,5 ± 0,02	0,44 ± 0,03	0,51 ± 0,02
Estabilidade Oxidativa (Horas)	EN 14112	0,82 ± 0,07	0,25 ± 0,05	2,48 ± 0,06	4,48 ± 0,07
Viscosidade a 40°C (mm^2/s^2)	ABNT NBR 10441	42,58 ± 0,10	6,78 ± 0,09	8,15 ± 0,08	17,15 ± 0,05
Massa Especifica a 20°C (Kg/m^3)	ABNT NBR 10441	0,91794 ± 0,01	0,8776 ± 0,01	0,91014 ± 0,02	0,91014 ± 0,03

A viscosidade do óleo de pinhão manso puro é aproximadamente cinco vezes maior que o biodiesel obtido por processo de transesterificação com metanol, e quando comparado a viscosidade do óleo puro com o óleo epoxidado a viscosidade do óleo puro é em torno de quatro vezes maior. Esta diferença encontrada é devido principalmente à grande quantidade de ácido graxos presentes, principalmente ácido oleico, cuja estrutura química contendo uma insaturação apresenta maior interação intermolecular que os compostos epoxidados.

Observou-se um aumento significativo na estabilidade no resultado após reação de epoxidação. O relativo aumento da viscosidade e da estabilidade oxidativa do biodiesel após reação de epoxidação deve-se à formação do anel oxirano pela reação do peróxido de hidrogênio com as insaturações presentes no biodisel. Quando comparado a viscosidade do óleo puro com seu biodiesel obtido por processo de transesterificação com metanol e com o mesmo após a epoxidação nota-se uma variação muito grande na viscosidade entre o óleo puro e o transesterificado, isto deve-se a formação de metil ésteres por terem cadeira menores, e quando comparado com o processo de epoxidação, a viscosidade aumenta um pouco com relação ao transesterificado, devido a formação do anel oxirano.

Foram determinados o número de ligações duplas, a conversão e a seletividade das reações por RMN ^{1}H através dos sinais característicos do oleato de metila PA e para o biodiesel do oleo de pinhão manso, para seus epóxidos e para seus biolubrificantes produzidos a partir da reação de abertura do anel oxirano com inserção dos álcoois hexanol e octanol, na presença de catalisadores ácidos.

Para o biolubrificante com hexanol obtivemos uma conversão muito baixa com apenas 20 % de conversão e para o biolubrificante com o octanol mostrou-se ser melhor com 66% de conversão. Isto pode ter ocorrido, para os dois biolubrificantes, por fatores como temperatura, tempo de reação, etc que não foi o melhor para este óleo.

Pôde-se observar para os biolubrificantes com oleato de metila e os biolubrificantes partindo do óleo de pinhão manso, com hexanol e octanol, obtivemos a formação de três produtos: o produto principal para essa reação, que é a formação do biolubrificantes com a inserção do álcool no anel oxirano; o produto da transesterificação na carbonila com o álcool; e também observamos a formação do uma quetona.

Para ambos os espectros de RMN de ^{1}H, tanto do produto obtido na presença de PTSA quanto na presença de $SnCl_2$, para produção dos biolubrificantes, a reação de abertura do anel oxirano mostrou-se não ter ocorrido com total eficiência, ocorrendo a inserção do álcool de cadeia longa no grupamento metoxila.

4 – Conclusões

Para a reação de epoxidação realizada, para síntese dos biolubrificantes, pôde-se avaliar no decorrer da mesma, os valores de conversões de duplas nos epóxidos formados e suas seletividades, no que obtivemos bons valores de conversões e de seletividade.

Para os catalisadores utilizados, o $SnCl_2$ mostrou-se um catalizador melhor para os dois parâmetros, de abertura do anel oxirano e para inserção do álcool de cadeia longa, devido sua força ácida comprometer menos o grupo metoxila do oleato de metila com uma possível hidrólise e tornando possível a inserção do álcool tanto no grupamento metoxila, quanto para a entrada do álcool no oxigênio do epóxido.

A fim de melhorar a estabilidade oxidativa dos biolubrificantes sintetizados serão feitos estudos de antioxidantes que possam reverter a oxidação deste, melhorando assim suas características como biolubrificantes.

5 – Agradecimentos

LabPIM/UFC, Universidade de Tübingen - Alemanha (Instituto de Química Orgânica), CNPq, CAPES, DQUI/UFPR e ao LEQUIPE/UFPR.

6 - Bibliografia

MCNUTT, Josiah; HE, Quan Sophia. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 36, p. 1–12, **2016**.

Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleos residuais de frituras

Ticiane Vieira de Paula Souza (UFPR, tici.vps@gmail.com), Mariana Pereira (UFPR, mariana.malkm@gmail.com), Michel Neves de Miranda (UFPR, michelneves1618@gmail.com); Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@ufpr.br).

Palavras Chave: *óleos residuais, biodiesel, biolubrificantes.*

1 - Introdução

Em geral os lubrificantes são utilizados para minimizar o atrito, a temperatura, calor e desgaste entre as peças mecânicas em contato entre si. A categoria de lubrificantes se distingue em: óleos minerais, óleos graxos ou óleos orgânicos e compostos sintéticos. Os óleos minerais são os mais empregados em lubrificação e são refinados do petróleo. Os óleos graxos ou óleos orgânicos, tanto de origem vegetal quanto animal, foram os primeiros lubrificantes utilizados pelo homem.

Os biolubrificantes são obtidos de fontes renováveis através de modificações químicas, por exemplo, por meio da transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos) ou mesmo do biodiesel, por via química ou enzimática. A crescente demanda mundial por produtos ecologicamente corretos e biodegradáveis incentiva a realização de pesquisas que têm como objetivo a utilização de fontes renováveis na síntese de produtos até então obtidos majoritariamente a partir de insumos petroquímicos.

Neste sentido, esse trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de biolubrificantes a partir de óleos residuais de frituras, através da esterificação ácida dos mesmos, seguida da transesterificação alcalina com álcool metílico (biodiesel) e de posterior processo de epoxidação para a formação do anel oxirano. Foram realizadas caracterizações físico-químicas de óleos residuais. De um modo geral, foi feito um estudo da esterificação e transesterificação dos óleos residuais com metanol, caracterização físico-química de metil ésteres formados no processo de transesterificação, dos produtos obtidos do processo de epoxidação, usando ácido fórmico e por fim foram realizadas as caracterizações do biolubrificante com o álcool isoamílico.

2 - Material e Métodos

Os óleos residuais foram adquiridos em residências domésticas e em indústrias locais.

A produção dos ésteres metílicos do óleo residual foi produzida a partir da reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcool de cadeia curta (metanol). A solução formada do catalisador e do álcool foi adicionada ao óleo sob forte agitação. A reação ocorreu à temperatura de 60°C e ao final da reação o produto formado foi levado para um funil de decantação até a total separação das fases, onde a glicerina foi retirada e mantida a fase dos ésteres metílicos. Os mesmos foram lavados e desumidificados. Foram realizadas também análises físico-químicas dos ésteres metílicos.

Foi realizada reação de epoxidação dos ésteres metílicos do biodiesel pela adição dos mesmos com ácido fórmico e tolueno, com posterior adição do peróxido de hidrogênio. Após o término da reação o produto formado foi transferido para um funil de separação, onde a fase inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo epóxido) foi lavada com água e solução de carbonato de sódio (10%) até neutralização.

Foi realizada a reação para a síntese dos biolubrificantes com a abertura do anel oxirano na presença de um catalisador ácido (PTSA), juntamente com álcool isoamílico.

O índice de acidez, expresso frequentemente pela formação de ácidos graxos livres em óleos de diversas naturezas, indicando o estado de conservação dos mesmos, foi determinado por titulação da amostra alcoólica, com solução de NaOH (0,1M).

Foram determinados: o índice de iodo do óleo, para medir o seu grau de instauração; o índice de refração, utilizado para determinar o grau de pureza; e a estabilidade oxidativa. Para a realização deste procedimento utilizou-se o equipamento Biodiesel Rancimat da Metrohm®. A viscosidade foi determinada em um viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER- HOLLAND® modelo TV 2000/AKV. As análises de densidade e massa específica foram obtidas em um densímetro digital da marca ANTON PAAR modelo DMA 4500.

Para a determinação dos ácidos graxos, dos ésteres metílicos (do biodiesel obtido a partir do óleo residual) e a formação do anel oxirano do óleo residual por epoxidação foi realizada por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (modelos GCMS-QP2010) utilizando-se uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm e como fase móvel foi utilizado gás Hélio.

As análises de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu-FTIR-8300, na forma de pastilhas com KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de 4000-450 cm^{-1}.

A reação de esterificação do óleo residual foi realizada via catálise ácida utilizando ácidos de Bronsted, sendo preferencialmente usado o ácido sulfúrico (H_2SO_4), com temperaturas de aproximadamente 60-100°C e em torno de 1 hora de reação com agitação constante. A reação se processou em metanol na presença de 3% de catalisador ácido (V/V) em relação à massa de óleo pesada. Após a formação dos ésteres, a mistura óleo-éster foi separada da

fase aquosa em um funil de separação e submetida ao processo de transesterificação via catálise básica, onde se obteve como produto os ésteres (biodiesel) e como coproduto a glicerina.

Todas as etapas das reações foram acompanhadas por análises químicas e físico-químicas, como: Viscosidade, estabilidade oxidativa, índice de acidez, dentre outras.

3 - Resultados e Discussão

As análises de índice de acidez e da estabilidade oxidativa levam a crer que o biolubrificante sofreu processo de degradação nas suas moléculas. O relativo aumento da viscosidade e da estabilidade oxidativa do biodiesel após reação de epoxidação deve-se à formação do anel oxirano pela reação do peróxido de hidrogênio com as insaturações presentes no biodiesel e o aumento da viscosidade do epóxido em relação ao biolubrificante, foi devido à inserção do álcool isoamílico em sua estrutura.

Tabela 1. Ensaios físico-químicos.

ANÁLISE	MÉTODO	ÓLEO	BIO-DIESEL	EPOXIDO	BIOLUBRI-FICANTE
Índice de acidez (mg KOH/g)	A.O.C.S	0,22 ± 0,01	0,17 ± 0,08	0,62 ± 0,01	9,70 ± 0,02
Estabilidade Oxidativa (horas)	EN 14112	3,15 ± 0,07	5,38 ± 0,07	19,13 ± 1,25	0,40 ± 0,02
Viscosidade a 40°C (mm^2/s^2)	ABNT NBR 10441	37,14 ± 0,10	4,69 ± 0,01	9,43 ± 0,10	3 0,94 ± 0,10
Massa Especifica a 20°C (Kg/m^3)	ABNT NBR 10441	914,0 ± 0,01	876,82 ± 0,01	909,55 ± 0,00	926,70 ± 0,01

A tabela para classificação de viscosidade dos óleos de motores e óleos de transmissão manual e diferencial permite-nos fazer a comparação dos biolubrificantes produzidos nesse trabalho com os lubrificantes derivados do petróleo. Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que os mesmos mostraram-se promissores para serem utilizados como lubrificante de motores automobilísticos e de caixa de transmissão, sendo classificados pelo seu grau de viscosidade (Chevron Brasil Ltda).

Pela cromatografia gasosa do biodiesel do óleo residual foi possível caracterizar os picos característicos dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presente no óleo residual, comprovado pelo espectro de massa. A partir dos cromatogramas identificaram-se os ésteres dos ácidos graxos obtidos após a reação de transesterificação dos óleos de frituras. Pelos cromatogramas observou-se a presença do ácido hexadecanóico (em 14,321min) e a presença do ácido linoleico (em 15,363min), que é um ácido insaturado e se apresenta como um dos principais ácidos presentes neste óleo (tendo na composição deste cerca de 77% de massa relativa). A maior concentração deste ácido pode ser justificada devido à utilização em grande escala de óleo de soja, por ser um óleo comercialmente mais barato e/ou também pela utilização de óleo de girassol que é muito utilizado em saladas e comidas vegetarianas, visto que em suas composições existem uma grande quantidade de ácido linoleico. O tempo de 15,459min mostra a presença de ácido oleico, que em óleo de girassol é um dos ácidos mais abundantes.

Na caracterização do epóxido obtido pelo processo de epoxidação do biodiesel do óleo residual, pelos espectros de massas obtidos, pôde-se observar que a reação não foi completa, na qual os picos nos tempo de retenção de 16,10; 16,16; 16,97 e o de 17,14 foram os que apresentaram em sua composição o anel oxirano provindo do processo de epoxidação. Os demais picos, em menores tempos de retenção, representam os ésteres.

Nos resultados obtidos a partir das análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, pôde-se confirmar a presença de bandas características de ácidos carboxílicos e de ésteres metílicos presentes no óleo residual, no processo de transesterificação (biodiesel) e epoxidação do biodiesel. O espectro de FTIR mostra um sinal em $1710cm^{-1}$ relativo aos ácidos graxos presentes no óleo e os sinais em $3010cm^{-1}$ referem-se a vibrações das deformações axiais de =C-H e o sinal em $1689cm^{-1}$ refere-se à vibração da ligação C=C, característica de ligações duplas dissubstituídas. A banda em $1741cm^{-1}$ é característica de carbonilas presentes em ésteres e ainda de ligações C=C, presente em ésteres de metila. Na banda em $1741cm^{-1}$ pode-se observar um sinal alargado até $1710cm^{-1}$, o que indica a presença de ácidos graxos. Isto sugere que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres não foi totalmente realizada.

4 – Conclusões

Para os óleos residuais e o biolubrificante obtido a partir do biodiesel dos mesmos, os resultados mostraram-se satisfatórios, já que se trata de óleos de frituras. Pode-se observar pelas caracterizações que as reações foram eficientes no que diz respeito à reutilização e melhoramento da degradação destes óleos.

O trabalho mostra-se de grande valor no sentido de tornar aproveitáveis os óleos residuais sem destino, visto pelos resultados obtidos dos ensaios físico-químicos de viscosidade e estabilidade oxidativa, possibilitando a aplicação na produção de biodiesel e biolubrificantes.

5 – Agradecimentos

LabPIM da UFC, ao LEQUIPE/UFPR, CNPq, CAPES e ao DQUI da UFPR.

6 - Bibliografia

ZAINAL, N. A.; ZULKIFLI, N. W.M.; GULZAR, M.; et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, p. 80–102, 2018.

Chevron Brasil Ltda. Disponível em: https://www.chevron.com. Acesso em: Setembro de 2019

Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleos residuais de frituras

Mariana Pereira (UFPR, mariana.malkm@gmail.com), Ticiane Vieira de Paula Souza (UFPR, tici.vps@gmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@ufpr.br).

Palavras Chave: *óleos residuais, biodiesel, biolubrificantes.*

1 - Introdução

Em geral os lubrificantes são utilizados para minimizar o atrito, a temperatura, calor e desgaste entre as peças mecânicas em contato entre si. A categoria de lubrificantes se distingue em: óleos minerais, óleos graxos ou óleos orgânicos e compostos sintéticos. Os óleos minerais são os mais empregados em lubrificação e são refinados do petróleo. Os óleos graxos ou óleos orgânicos, tanto de origem vegetal quanto animal, foram os primeiros lubrificantes utilizados pelo homem.

Os biolubrificantes são obtidos de fontes renováveis através de modificações químicas, por exemplo, por meio da transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos), ou mesmo do biodiesel, por via química ou enzimática. A crescente demanda mundial por produtos ecologicamente corretos e biodegradáveis incentiva a realização de pesquisas que têm como objetivo a utilização de fontes renováveis na síntese de produtos até então obtidos majoritariamente a partir de insumos petroquímicos.

Neste sentido, esse trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de biolubrificantes a partir de óleos residuais de frituras, através da esterificação ácida dos mesmos, seguida da transesterificação alcalina com álcool metílico (biodiesel) e de posterior processo de epoxidação para a formação do anel oxirano. Foram realizadas caracterizações físico-químicas de óleos residuais de um modo geral, foi feito um estudo da esterificação e transesterificação dos óleos residuais com metanol, caracterização físico-química de metil ésteres formados no processo de transesterificação, dos produtos obtidos do processo de epoxidação, usando ácido fórmico e por fim foram realizadas as caracterizações do biolubrificante com o álcool isoamílico.

2 - Material e Métodos

Os procedimentos experimentais utilizados para a caracterização dos óleos residuais e de frituras e seus biolubrificantes foram realizados de acordo com os métodos descritos no Manual do Tecbio (Bioenergética Technology Limited) e suas citações. Os óleos residuais foram adquiridos em residências domésticas e em indústrias locais.

O índice de acidez, expresso frequentemente pela formação de ácidos graxos livres em óleos de diversas naturezas, indicando o estado de conservação dos mesmos, foi determinado por titulação da amostra alcoólica, com solução de NaOH.

O índice de iodo do óleo, medida do seu grau de instauração, foi determinado pelo método de Wijs – EN 14111. O índice de refração, utilizado para determinar o grau de pureza, foi determinado pelo método Adolfo Lutz. A estabilidade oxidativa foi realizada de acordo com a norma da EN 14112. Para a realização deste procedimento utilizou-se o equipamento Biodiesel Rancimat da Metrohm®. A viscosidade foi determinada de acordo com a norma da ABNT NBR 10441 e um viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER- HOLLAND® modelo TV 2000/AKV. As análises de densidade e massa específica foram obtidas de acordo com a norma da ABNT NBR 14065 e um densímetro digital da marca ANTON PAAR modelo DMA 4500.

Para a determinação dos ácidos graxos, ésteres metílicos e a formação do anel oxirano do óleo residual, do biodiesel obtido a partir do óleo residual por transesterificação e do produto após processo de epoxidação foi realizada análise Química em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (modelos GCMS-QP2010) utilizando-se uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm (J&W Scientific) e como fase móvel foi utilizado gás Hélio.

As análises de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu-FTIR-8300, na forma de pastilhas com KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de 4000-450 cm^{-1}.

A reação de esterificação do óleo residual foi realizada via catálise ácida utilizando ácidos de Bronsted, sendo preferencialmente usado o ácido sulfúrico (H_2SO_4), com temperaturas de aproximadamente 60-100°C e em torno de 1 hora de reação com agitação constante. A reação se processou com metanol em presença de 3% de catalisador ácido (V/V) em relação à massa de óleo pesada. Após a formação dos ésteres, a mistura óleo-éster foi separada da fase aquosa em um funil de separação e submetida ao processo de transesterificação via catálise básica, onde se obteve como produto os ésteres (biodiesel) e como coproduto o glicerol.

A produção dos ésteres metílicos do óleo residual foi produzida a partir da reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcool de cadeia curta (metanol). A solução formada do catalisador e do álcool foi adicionada ao óleo sob forte agitação. A reação ocorreu à temperatura de 60°C e ao final da reação o produto formado foi levado para um funil de decantação até a total separação das fases, onde a glicerina foi retirada e mantida a fase dos ésteres metílicos. Os mesmos foram lavados e desumidificados. Foram realizadas também análises físico-químicas dos ésteres metílicos.

Foi realizada reação de epoxidação dos ésteres metílicos do biodiesel pela adição dos mesmos com ácido fórmico e tolueno, com posterior adição do peróxido de hidrogênio. Após o término da reação o produto formado foi transferido para um funil de separação, onde a fase

inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo epóxido) foi lavada com água e solução de carbonato de sódio (10%) até neutralização. As análises físico-químicas dos ésteres metílicos epoxidados do óleo residual foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos acima.

Foi realizada a reação para a síntese dos biolubrificantes com a abertura do anel oxirano na presença de um catalisador ácido (PTSA), juntamente com álcool isoamílico.

Todas as etapas das reações foram acompanhadas por análises químicas e físico-químicas, como: Viscosidade, estabilidade oxidativa, índice de acidez, dentre outras.

3 - Resultados e Discussão

As análises de índice de acidez e da estabilidade oxidativa levam a crer que o biolubrificante sofreu processo de degradação nas suas moléculas. O relativo aumento da viscosidade e da estabilidade oxidativa do biodiesel após reação de epoxidação deve-se à formação do anel oxirano pela reação do peróxido de hidrogênio com as insaturações presentes no biodiesel e o aumento da viscosidade do epóxido em relação ao biolubrificante, foi devido à inserção do álcool isoamílico em sua estrutura.

Tabela 1. Ensaios físico-químicos dos produtos obtidos em cada análise.

ANÁLISE	MÉTODO	ÓLEO	BIO-DIESEL	EPOXIDO	BIOLUBRI-FICANTE
Índice de acidez (mg KOH/g)	A.O.C.S	0,22 ± 0,01	0,17 ± 0,08	0,62 ± 0,01	9,70 ± 0,02
Estabilidade Oxidativa (h)	EN 14112	3,15 ± 0,07	5,38 ± 0,07	19,13 ± 1,25	0,40 ± 0,02
Viscosidade a 40°C (mm^2/s^2)	ABNT NBR 10441	37,14 ± 0,10	4,69 ± 0,01	9,43 ± 0,10	30,94 ± 0,10
Massa Especifica a 20°C (Kg/m^3)	ABNT NBR 10441	914,0 ± 0,01	876,82 ± 0,01	909,55 ± 0,00	926,70 ± 0,01

A tabela para classificação de viscosidade dos óleos de motores e óleos de transmissão manual e diferencial permite-nos fazer a comparação dos biolubrificantes produzidos nesse trabalho com os lubrificantes derivados do petróleo. Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que os mesmos mostraram-se promissores para serem utilizados como lubrificante de motores automobilísticos e de caixa de transmissão, sendo classificados pelo seu grau de viscosidade (Chevron Brasil Ltda, 2005).

A partir dos cromatogramas foi possível identificar os ésteres dos ácidos graxos obtidos após a reação de transesterificação, com o surgimento de picos característicos de ácidos presentes nos óleos de frituras. Observou-se a presença em maior proporção do ácido hexadecanóico (em 14,321min), observou-se em maior proporção a presença do ácido linoleico (em 15,363min), que é um ácido insaturado e se apresenta como um dos principais ácidos presentes neste óleo, tendo na composição deste cerca de 77% de massa relativa. A maior concentração deste ácido pode ser justificada devido à utilização em grande escala de óleo de soja, por ser um óleo comercialmente mais barato e/ou também pela utilização de óleo de girassol que é muito utilizado em saladas e comidas vegetarianas, visto que em suas composições existem uma grande quantidade de ácido linoleico. O tempo de 15,459min mostra a presença de ácido oleico, que em óleo de girassol é um dos ácidos mais abundantes.

Na caracterização do biodiesel obtido por processo de transesterificação com metanol do óleo residual, os picos no cromatograma caracterizam a conversão dos ácidos graxos para os ésteres metílicos, como comprovado pelo espectro de massa. Na caracterização do epóxido obtido por processo de epoxidação do biodiesel do óleo residual, através do cromatograma e também pelos espectros de massas obtidos, pôde-se observar que a reação não foi completa, na qual os picos de tempo de retenção de 16,10; 16,16; 16,97 e o de 17,14 foram os que apresentaram em sua composição o anel oxirano obtido pelo processo de epoxidação. Os demais picos, em menores tempos de retenção, representam os ésteres.

Nos resultados obtidos a partir das análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, pôde-se confirmar a presença de bandas características de ácidos carboxílicos e de ésteres metílicos presentes no óleo residual, no processo de transesterificação (biodiesel) e epoxidação do biodiesel. O espectro de FTIR mostra um sinal em $1710cm^{-1}$ relativo aos ácidos graxos presentes no óleo e os sinais em $3010cm^{-1}$ referem-se a vibrações das deformações axiais de =C-H e o sinal em $1689cm^{-1}$ refere-se à vibração da ligação C=C, característica de ligações duplas dissubstituídas. A banda em $1741cm^{-1}$ é característica de carbonilas presentes em ésteres e ainda de ligações C=C, presente em ésteres de metila. Na banda em $1741cm^{-1}$ pode-se observar um sinal alargado até $1710cm^{-1}$, o que indica a presença de ácidos graxos. Isto sugere que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres não foi totalmente realizada.

4 – Conclusões

Para os óleos residuais e o biolubrificante obtido a partir do biodiesel dos mesmos, os resultados mostraram-se satisfatórios, já que se trata de óleos de frituras. Pode-se observar pelas caracterizações que as reações foram eficientes no que diz respeito à reutilização e melhoramento da degradação destes óleos. Contudo o trabalho mostra-se de grande valor no sentido de tornar aproveitáveis os óleos residuais sem destino possibilitando a aplicação na produção de biodiesel e biolubrificantes.

5 – Agradecimentos

LabPIM/UFC, CNPq, CAPES, DQUI/UFPR e ao LEQUIPE/UFPR.

6 - Bibliografia

ZAINAL, N. A.; ZULKIFLI, N. W.M.; GULZAR, M.; et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, p. 80–102, **2018**.

Produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de óleo de pinhão manso

Ticiane Vieira de Paula Souza (UFPR, tici.vps@gmail.com), Mariana Pereira (UFPR, mariana.malkm@gmail.com), Michel Neves de Miranda (UFPR, michelneves1618@gmail.com), Angelo Roberto dos Santos Oliveira (UFPR, arso@ufpr.br), Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR, mafco@ufpr.br).

Palavras Chave: *pinhão manso, biodiesel, biolubrificantes.*

1 - Introdução

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um impacto significativo sobre a qualidade do ambiente. Com isto vem aumentando os esforços nas pesquisas científicas em prol da utilização de matérias-primas de caráter ecológico e renovável nas sínteses de biocombustíveis e biolubrificantes.

Existem várias razões positivas para a utilização de óleos vegetais ou derivados de óleos vegetais como lubrificante. Óleos vegetais como lubrificantes são preferidos porque são biodegradáveis e não tóxicos, ao contrário dos convencionais óleos de base mineral. Eles também têm uma volatilidade muito baixa, devido ao elevado peso molecular, e sua viscosidade muda com a temperatura. Grupos ésteres polares são capazes de aderir a superfícies metálicas e, por conseguinte, possuir propriedades de lubrificação de limite boas. Além disso, os óleos de plantas têm o poder solubilizante para os contaminantes polares e para moléculas de aditivos (MCNUTT, 2016).

Algumas desvantagens na utilização dos óleos vegetais vem sendo superadas com os estudos realizados no que diz respeito à oxidação rápida dos mesmos. Isto é devido à presença de ácidos graxos insaturados, que são susceptíveis a ataques de radicais livres, à formação de peróxido e formação de produtos de oxidação. Uma maneira de resolver os problemas que restringem a utilização de óleos vegetais como biolubricantes é a derivatização química (transesterificações, epoxidação ou uma combinação destas e de várias outras reações químicas) para a síntese de biolubrificantes.

Neste trabalho foram relizadas a síntese de biolubrificantes a partir da epoxidação do oleato de metila comercial e do óleo de pinhão manso, utilizando os álcoois hexanol e octanol, a fim de comparar o comportamento químico dos produtos obtidos. O oleato de metila comercial foi utilizado como material de partida para comparar os produtos obtidos das reações de transestefificação, epoxidação e reação de abertura do epóxido, para síntese do biolubrificantedo. Uma vez que o óleo de pinhão manso tem em sua composição maior quantidade de ácido oleico.

2 - Material e Métodos

O oleato de metila utilizado foi da Sigma, grau técnico, com pureza mínima de 70% e contém em sua composição como contaminante o linoleato de metila. Ele possui densidade 0,874 g/mL (20°C). O óleo de pinhão manso foi obtido do mercado São Sebastião – mercado local em Fortaleza – CE e seus ácidos graxos majoritários foram determinados por cromotografia gasosa. Foi realizada análise química em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (modelos GCMS-QP2010) utilizando-se uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm (J&W Scientific) e como fase móvel foi utilizado gás Hélio. Sendo assim sua composição apresentou 40,0%, de ácido oléico, seguido do ácido linoleico com 25,7% e do ácido palmítico com 19,6%.

O índice de acidez foi realizado no intuito de indicar o estado de conservação do óleo, este foi determinado por titulação da amostra alcoólica, com solução de NaOH (0,1M). O índice de acidez é expresso frequentemente pela formação de ácidos graxos livres em óleos de diversas naturezas.

Foram determinados o índice de iodo do óleo pelo método de Wijs, medida que nos forneceu o seu grau de instauração; o índice de refração, realizado a fim de se determinar o grau de pureza; e a estabilidade oxidativa. Para a investigação da estabilidade oxidativa utilizou-se o aparelho Biodiesel Rancimat da Metrohm®. A viscosidade foi determinada em um viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER- HOLLAND® modelo TV 2000/AKV. As análises de densidade e massa específica foram obtidas em um densímetro digital da marca ANTON PAAR modelo DMA 4500.

A reação de transesterificação ocorreu à temperatura de 60°C e ao final da reação o produto formado foi levado para um funil de decantação até a total separação das fases, onde a glicerina foi retirada e mantida a fase dos ésteres metílicos. Os mesmos foram lavados e desumidificados.

Foi realizada reação de epoxidação dos ésteres metílicos com ácido fórmico, em tolueno, com posterior adição do peróxido de hidrogênio. Após o término da reação o produto formado foi transferido para um funil de separação, onde a fase inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo epóxido) foi lavada com água e solução aquosa de carbonato de sódio (10%) até neutralização. As análises físico-químicas dos ésteres metílicos epoxidados foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos anteriormente.

Os compostos epoxidados tiveram seus epóxidos abertos por duas rotas de síntese: a primeira na presença do ácido p-tolueonossulfônico (PTSA) e a segunda na presença de cloreto de estanho, que atuaram como catalisadores para a produção dos biolubrificantes. As reações de abertura do anel foram realizadas por ação dos álcoois de cadeia longa, 1-hexanol e 1-octanol, utilizados na relação estequiométrica de 1:4 epóxido/álcool. A massa de catalisador foi de 16% em relação à massa dos ésteres metílicos epoxidados.

O processo de abertura ocorreu a uma temperatura inicial de 80 °C, onde os epóxidos foram misturados com o catalisador sob agitação magnética. O álcool de cadeia

longa foi adicionado lentamente, com o auxílio de um funil de adição, durante aproximadamente 90 minutos. Após o término da adição do álcool a temperatura foi aumentada para 90 °C e foi mantida assim durante 180 minutos. Ao término da reação, o produto foi colocado em um funil de separação, até a total separação das duas fases formadas. Ao final do processo retirou-se a fase inferior, e a fase superior foi rotoevaporada em baixas pressões para garantir a total eliminação dos solventes, e por fim obteve-se o biolubrificante.

Todas as etapas das reações foram acompanhadas por análises químicas e físico-químicas, como: Viscosidade, estabilidade oxidativa, RMN ^{1}H e ^{13}C, índice de acidez, dentre outras.

3 - Resultados e Discussão

Na tabela abaixo estão mostrados os resultados dos ensaios físico-químicos do biolubrificante obtido com maior taxa de conversão (66%), produzido por reação com o 1-octanol.

Tabela 1. Ensaios físico-químicos do biolubrificante derivado de óleo de pinhão manso e 1-octanol.

ANÁLISE	MÉTODO	ÓLEO	BIODIESEL	EPOXIDO	BIOLUBRI-FICANTE
Índice de acidez (mg KOH/g)	A.O.C.S	07,00 ± 0,02	0,5 ± 0,05	0,44 ± 0,01	0,51 ± 0,32
Estabilidade Oxidativa (horas)	EN 14112	0,82 ± 0,06	0,25 ± 0,08	2,48 ± 1,25	4,48 ± 0,01
Viscosidade a 40°C (mm^2/s^2)	ABNT NBR 10441	42,58 ± 0,09	6,78 ± 0,03	8,15 ± 0,10	17,15 ± 0,08
Massa Especifica a 20°C (Kg/m^3)	ABNT NBR 10441	924,50 ± 0,01	967,68 ± 0,02	967,68± 0,01	956,80± 0,00

Quando comparado à viscosidade do óleo puro com seu biodiesel e o óleo puro após a epoxidação, nota-se uma variação muito grande na viscosidade. Isto se deve a formação das cadeias menores dos metil ésteres, e quando comparado com o processo de epoxidação, a viscosidade aumenta com relação ao transesterificado, devido a formação do anel oxirano.

Esta diferença encontrada é devido a grande quantidade de ácido graxos presentes, principalmente o ácido oleico, cuja estrutura química contém uma instauração e apresenta maior interação intermolecular que os compostos epoxidados.

Observou-se um aumento significativo na estabilidade após reação de epoxidação. O relativo aumento da viscosidade e da estabilidade oxidativa, após reação de epoxidação, deve-se à formação do anel oxirano pela reação do peróxido de hidrogênio com as insaturações presentes no biodisel.

Foram determinados o número de ligações duplas, a conversão e a seletividade das reações por RMN ^{1}H, através dos sinais característicos do oleato de metila comercial e para o biodiesel do óleo de pinhão manso. Foi feito o mesmo para seus epóxidos e para seus biolubrificantes produzidos a partir da reação de abertura do anel oxirano com inserção dos álcoois hexanol e octanol, na presença de catalisadores ácidos.

Para o biolubrificante com hexanol obtivemos uma conversão muito baixa, com apenas 20 % de conversão, sendo necessária a realização de novos testes e estudos para melhores condições de reação. A reação da síntese do biolubrificante com o octanol mostrou-se com melhor rendimento, com 66% de conversão. Para os dois biolubrificantes os fatores como temperatura, tempo de reação, dentre outros fatores, podem ser melhor investigados para síntese dos biolubrificantes partindo deste óleo.

Para os biolubrificantes com oleato de metila e os biolubrificantes partindo do óleo de pinhão manso, com hexanol e octanol, obtivemos a formação de três produtos: o produto principal para essa reação, que é a formação do biolubrificantes com a inserção do álcool no anel oxirano; o produto da transesterificação na carbonila com o álcool; e a formação do uma quetona.

Para os espectros de RMN de ^{1}H, tanto do produto obtido na presença de PTSA quanto na presença de $SnCl_2$, para produção dos biolubrificantes, a reação de abertura do anel oxirano mostrou não ter ocorrido com total eficiência, ocorrendo a inserção do álcool de cadeia longa no grupamento metoxila.

4 – Conclusões

Para a reação de epoxidação realizada para síntese dos biolubrificantes, pôde-se avaliar os valores de conversões de duplas nos epóxidos formados e suas seletividades. Nestes obtivemos bons valores de conversões e de seletividade.

Para os catalisadores utilizados, o $SnCl_2$ mostrou-se ser um catalizador melhor, tanto para a abertura do anel oxirano como também para inserção do álcool de cadeia longa. Isto foi observado devido sua força ácida comprometer menos o grupo metoxila do oleato de metila, com uma possível hidrólise e tornando possível a inserção do álcool tanto no grupamento metoxila, quanto para a entrada do álcool no oxigênio do epóxido.

A fim de melhorar a estabilidade oxidativa dos biolubrificantes sintetizados serão feitos estudos de antioxidantes que possam reverter a oxidação destes, melhorando assim suas características como biolubrificantes.

5 – Agradecimentos

LabPIM/UFC, Universidade de Tübingen - Alemanha (Instituto de Química Orgânica), CNPq, CAPES, DQUI/UFPR e ao LEQUIPE/UFPR.

6 - Bibliografia

MCNUTT, Josiah; HE, Quan Sophia. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 36, p. 1–12, **2016**.

Utilização de hidrogênio e biodiesel como combustíveis para grupo geradores diesel para geração sustentável de energia elétrica

Sérgio Peres (Universidade de Pernambuco, speres@poli.br), Ana Rita Drummond (Universidade de Pernambuco, anaritadrummond@gmail.com), Eduardo Miranda Loureiro (Universidade de Pernambuco, edultoureiro@gmail.com), Eduardo Heraldo (AES, Eduardo.heraldo@aes.com)

Palavras Chave: *hidrogênio, motor diesel sustentável, biodiesel.*

1 - Introdução

Na 21ª Conferência das Partes da UNFCCC (COP21), em Paris, foi feito um acordo entre 195 países para reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE). Este acordo estabelece metas para manter o aumento da temperatura média global abaixo de 2ºC, em relação a temperatura dos níveis pré-industrial. O Brasil assinou este acordo e se comprometeu a reduzir as emissões dos GEE em 37% abaixo dos níveis de 2005, até 2025 e 43% até 2030. Além disso, o Brasil deverá aumentar a participação de energia sustentável em 18%; e, alcançar 45% de energias renováveis até 2030 (MMA,2019).

Dentro deste contexto, a AES Tietê lançou um desafio em um Projeto de P&D para que os grupos geradores emergenciais (GMG) que operam com óleo diesel (OD) no Brasil, passem a operar com um teor de biodiesel (BD) maior que o estabelecido pela ANP, que é de 11%, a partir de 01/09/2019, e com hidrogênio (H_2) oriundo de eletrólise. Desta forma, as emissões dos GEE serão menores e os motores se tornarão mais sustentáveis. Este projeto está sendo desenvolvido em parceria HYTRON-IATI-UPE. A UPE, através do Laboratório de Combustíveis e Energia (POLICOM) responsável pela adequação do GMG para utilização de H_2-BD-OD, e realização dos estudos de emissões e performance do motor que irá trabalhar com percentuais variados de mistura dos 3 combustíveis, privilegiando a utilização dos combustíveis sustentáveis (H_2 e BD).

O objetivo deste artigo é mostrar os desafios deste projeto e determinar o percentual de redução das emissões de GEE com a utilização do H_2 e BD.

2 – Gases do Efeito Estufa e o Aquecimento Global

Os combustíveis fósseis, notadamente, o óleo diesel contribui significantemente as emissões de gases do efeito estufa (GEE). De acordo com o IPCC, o índice padrão de emissões de motores diesel estacionários para o óleo diesel é de 74.100 kg de dióxido de carbono (CO_2), 3 kg de metano (CH_4) e 0,6 kg de óxido nitroso (N_2O) por TJ baseado no poder calorífico inferior (PCI); para o biodiesel estes fatores são de 70.800 kg de CO_2, 3 kg de CH_4 e 0,6 kg de N_2O por TJ. Porém, no método de cálculo, as emissões pelo uso de biodiesel não são computadas, devido ao fato do biodiesel ser um combustível renovável. O produto de combustão do hidrogênio é a água e por isso, a emissão de GEE do hidrogênio é considerado nulo. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estas emissões contribuem com as mudanças climáticas devido ao seu potencial de aquecimento global (Global Warming Potential – GWP). O GWP é a medida da quantidade de energia desde gás irá absorver num período de 100 anos, em comparação com a emissão de uma tonelada de CO_2 (EPA, 2019). De acordo com o Protocolo de Gases do Efeito Estufa (Greenhouse Gas Protocol), os valores de GWP para o CO_2 é 1, para o CH_4 é 28 e para o N_2O é de 265. Logo, 1 m^3 de OD, com um PCI médio de 36,4 $GJ.m^{-3}$, gera 2,706 tCO_{2eq}.

2 - Material e Métodos

Neste estudo, será utilizado um grupo gerador MOTOMIL, modelo MGD 5000S, com 4,3 kVA de potência nominal, monocilíndrico com 406 cc.

Também foram utilizados os dados do Balanço Energético Nacional de 2018 (BEN,2018), do IPCC, para poder ser determinada a redução das emissões de GEE com a substituição do óleo diesel pelo biodiesel e hidrogênio.

Fora utilizadas as equivalências energéticas entre os três combustíveis, óleo diesel puro, ou seja, sem a adição de biodiesel; o biodiesel de soja e o hidrogênio. Para descrição das propriedades do biodiesel, foram utilizados os dados do biodiesel de soja, pois, a soja foi responsável por 67,75% da produção brasileira em 2018 (ANP, 2019). A proporção e o local de injeção de H_2 no motor diesel foram descritos por Savanan e Nagarajan (2010) e servirão de base para a realização dos experimentos no POLICOM com biodiesel e H_2 no GMG MOTOMIL.

3 – Propriedades dos Combustíveis

Os combustíveis que estão sendo utilizados neste projeto de P&D apresentam as seguintes características:

Tabela 1. Propriedades dos combustíveis

Propriedade	OD (s/BD)*	BD soja	H_2*
Fórmula	$C_nH_{1,8n}$ $C_8 - C_{20}$	$C_{18,75}H_{32,28}O_2$ $C_{17:0} - C_{19:3}$	H_2
Temp. de autoignição (K)	530	513	858
Limites de Flamabilidade (% V_{comb}/V_{ar})	0,75 - 5	-	4 -75
Razão Esteq. Ar-Combustível	14.5	12,28***	34,3
Massa Específica a 16ºC e 1,01 bar (kg. m^{-3})	833 - 881	884**	0,0838
PCI ($MJ.kg^{-1}$)	42,5	37,2**	119,93

PCI ($GJ.m^{-3}$)***	35,4 – 37,4		32,9**	10,05
Velocidade de Chama ($cm.s^{-1}$)		30		265 - 325
Massa Molecular ($kg.kmol^{-1}$)		170	289,73***	2,016
Número de Cetano		40-55	48,7 – 55,9**	-

Fonte: *Saravanan e Nagarajan (2010); **Knothe et al (2005); ***calculado pelos autores.

4 – Balanço Energético Nacional

De acordo com o Balanço Energético Nacional, BEN, (2018), o consumo de óleo diesel para geração de energia elétrica foi de 1.013.000 tep (tonelada equivalente de petróleo) em 2017. Uma tonelada equivalente de petróleo (tep) corresponde a 10.0 $Mcal.kg^{-1}$ (41,84 $MJ.kg^{-1}$) e a aproximadamente 1,18 m^3 de óleo diesel. Assim sendo, foram consumidos 1.195.340 m^3 de OD para geração termelétrica.

4 – Resultados e Discussões

Como pode ser observado pela Tabela 1, o PCI volumétrico ($MJ.m^{-3}$) do BD de soja é cerca de 10% menos energético do que o OD; e, o H_2 tem cerca de 1/3 do PCI do BD de soja. As propriedades combustíveis do H_2, tais como o baixo PCI volumétrico, a grande faixa de flamabilidade associada a explosividade, e a auto temperatura de ignição do hidrogênio, fazem com que um motor utilizando exclusivamente o hidrogênio como combustível, não seja viável. Porém em associação com o BD, faz com que esta opção seja factível, tornando o motor diesel totalmente sustentável.

Segundo Savanan e Nagarajan o H_2 deve ser injetado indiretamente a 4 bar, e devido a sua alta temperatura de ignição deve ser queimado juntamente com o OD, numa proporção que pode variar de 10 a 30%. A mistura com o hidrogênio deve ser pobre para evitar a produção de NO_x e problemas devido à explosividade do H_2. O percentual de energia a plena carga no GMG foi fornecido pelo H_2 (10%) a vazão de 7,5 litros por min, e 90% pelo OD. Isto corresponde a fornecimento de 1,256 kW pelo H_2 e 12,56 kW pelo OD, para gerar 3,7 kW elétrico. Isto corresponde a um rendimento de conversão de 26,78%. Como o PCI do BD é 0,9 do PCI do OD, para fornecer a mesma energia ao motor, para cada litro de OD seria necessário 1,1 L de BD de soja. Portanto, estes serão os parâmetros adotados para os testes de combustível no GMG para torná-lo sustentável.

De acordo com o BEM (2018) foram consumidos 1.195.340 m^3 de OD para geração de eletricidade. Logo, pelo IPCC, foram gerados aproximadamente 3,23 milhões de tCO_{2eq}. Logo, para que as emissões de GEE não sejam contabilizadas na geração de energia termelétrica, os GMG´s teriam que ser convertidos a H_2 e BD. O consumo de BD para fins energéticos seriam de 1.195.340 m^3 de BD, e 432.939 m^3 de H_2 para manter a geração termelétrica sem ter contabilizadas as emissões de GEE por este de fonte de energia primária.

4 – Conclusões

A conversão de GMG a diesel para BD e H_2 é factível é de importância para que a geração termelétrica seja sustentável, ou seja, sem emissões de GEE.

A proporção de fornecimento de H_2 e BD de soja como combustível para o GMG deve ser de 1:9 em termos de energia.

O H_2 apesar de ser um combustível que não gera GEE, a sua energia volumétrica, em termos de $GJ.m^{-3}$ é 3,62 menor que a do OD e 3,25 menor que a do BD.

Se for utilizado H_2 e BD para geração de eletricidade poderão ser evitadas as emissões de 3,23 milhões de tCO_{2eq}.

5 – Agradecimentos

A AES Tietê pelo financiamento das pesquisas e aquisição de equipamentos para execução do projeto de P&D "Hydrogen on Demand"

6 - Bibliografia

ANP – Matérias-primas (MP) Nacional. Disponível em ANP.gov.br. Consulta em 13/09/2019.

IPCC – 2006 Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories-Stationary Combustion. Disponível em https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/2_Volume2/V2_2_Ch2_Stationary_Combustion.pdf . Consulta em 05.09.2019.

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – Understanding Global Warming Potentials. Disponível em https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials. Consulta em 12.09.2019.

GREENHOUSE GAS PROTOCOL – Global Warming Potential Values. Disponível em https://www.ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%20%28Feb%2016%202016%29_1.pdf. Consulta em 09.09.2019.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook, **2005**. AOCS Press. 303p.

Ministério do Meio Ambiente do Brasil (MMA) – Acordo de Paris. Disponível em https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris. Acesso em 13/09/2019.

SARAVANAN, N. ; NAGARAJAN, G. Performance and emission studies on port injection of hydrogen with varied flow rates with Diesel as an ignition source. *Applied Energy* **2010**, 87, p. 2218 – 2229.

Avaliação da qualidade do ar em ambiente semifechado (terminal urbano) e aberto (museu histórico) em Londrina/PR: *Black Carbon* associado a $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ devido a combustão de misturas de biodiesel/diesel B10

Andressa Ferreira Pimenta (Mestrado em Bioenergia - UEL, drefpimenta@gmail.com), Igor Soares Mantovani (Mestrado em Química - UEL, igorsm843@gmail.com), Carlos Roberto da Silva Júnior (Doutorado em Química – UEL, jr.quimica.uel@gmail.com), Edson Henrique Gaspar Massi (Mestrado em Bioenergia - UEL, edsonmassi@gmail.com), Isadora Caroline Bieleski (Graduação em Química – UEL, isadoracarolinebieleski@gmail.com), Maria Cristina Solci (Profa Dra na UEL, solci@uel.br)

Palavras Chave: *Poluentes Atmosféricos, Materiais Particulados e Estação de Ônibus.*

1 - Introdução

A constante preocupação com os poluentes atmosféricos tem sido discutida em diversos debates e congressos, haja vista que este importante assunto tem como premissa o estudo sobre a saúde (BRASIL, 2019).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2019), das fontes antrópicas que causam poluição para atmosfera os veículos automotores, processos industriais e queimadas são os maiores responsáveis pela introdução de poluentes no meio ambiente.

No Brasil, existem normas que estabelecem limites para qualidade do ar em ambiente fechado/semifechado, mas não são obrigatórias, são apenas tentativas que ainda não estão totalmente incorporadas na Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA). A resolução Nº 491, de 19 de novembro de 2018 do CONAMA, estabelece um limite para a exposição humana ao $MP_{2,5}$, de 60 µg m^{-3} para um período de 24h, entretanto a recomendação da OMS estabelece 20 µg m^{-3} como limite aceitável (CONAMA nº 491, 2018). Os componentes mais estudados em todo mundo são: dióxido de enxofre (SO_2), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e óxidos de nitrogênio (NOx) (FENGER, 1999).

Baseado no exposto, o presente estudo buscou quantificar os níveis de BC (*Black Carbon*), $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ (partículas com diâmetro ≤ 1,0 e ≤ 2,5 µm, respectivamente) e sua variabilidade durante a combustão de misturas de biodiesel/diesel B10 usadas em aplicações pesadas em veículos dentro do Terminal Urbano de Londrina (TUL) e ao redor do Museu Histórico de Londrina (MHL), que fica a aproximadamente 114m de distância do TUL, afim de verificar o impacto da combustão destes combustíveis em diferentes tipos de ambiente.

2 - Material e Métodos

Para realização das análises utilizou-se amostradores de baixo volume do tipo ciclone ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ - URG-2000-30EH, URG Corporation, EUA) operados a vazão de 16,7 L min^{-1} usando filtros de quartzo de 47 mm. Os coletores foram conectados a uma bomba de diafragma e as vazões foram controladas via válvula de agulha e a vazão verificada por rotâmetro de esfera.

Os filtros de quartzo foram tratados a 450 ºC (Biopar-S150ST, Brasil) por 4 h, colocados individualmente em placa de Petri, posteriormente, foram mantidos em dessecador contendo sílica por 24 h em sala com temperatura e umidade controladas (22 ± 3 ºC e 50 ± 2%). Antes da amostragem, os filtros foram mantidos na mesma sala por 24 horas e, em seguida, foram pesados. A massa do MP foi obtida com base na diferença entre a massa do filtro antes e depois de cada coleta usando a balança ultra-analítica (Mettler Toledo, AX26, Suíça) com precisão de 1,0 µg.

Após medições gravimétricas, a concentração de BC foi determinada através do método de reflectância de luz, utilizando o Reflectómetro EEL 43D Smoke Stain (Diffusion Systems Ltd., Londres, Reino Unido) (DEFRA, 2019). A concentração de BC foi obtida a partir do valor de refletância, área de filtro e volume da amostra (BEAL, 2017). A conversão da luz refletida é inversamente proporcional à luz absorvida, que é uma função da quantidade de material absorvente presente na amostra. A concentração de BC é expressa em µg m^{-3}.

3 - Resultados e Discussão

A amostragem de MP e as medidas de BC englobaram o período entre os dias 18/07/2019 à 02/08/2019, perfazendo um total de 16 dias.

No Tabela 1 pode-se observar os valores encontrados para concentração de MP e BC em µg m^{-3} e suas respectivas médias para o ambiente semifechado TUL.

Tabela 1. Concentração de MP e BC dentro do Terminal central de Londrina (ambiente semifechado).

Data	$MP_{1,0}$	$BC_{1,0}$	$MP_{2,5}$	$BC_{2,5}$
	µg m^{-3}			
18/07/2019	5,45	1,95	10,29	3,05
19/07/2019	1,22	2,48	6,28	3,77
20/07/2019	1,16	0,97	5,97	1,19
21/07/2019	-	-	3,18	1,67
22/07/2019	4,66	3,67	7,76	4,17
23/07/2019	6,33	3,71	9,25	3,81
24/07/2019	2,07	0,60	5,84	3,28
25/07/2019	7,45	2,82	8,39	2,98
26/07/2019	8,61	3,73	12,90	3,83
27/07/2019	5,50	1,11	6,37	1,20
28/07/2019	0,59	1,41	1,82	1,52
29/07/2019	6,42	6,94	14,14	4,24
30/07/2019	5,14	3,92	12,97	3,75
31/07/2019	6,65	3,95	9,85	3,23
01/08/2019	9,45	3,95	8,35	3,90
02/08/2019	1,94	1,74	7,08	1,83
Média	4,84	2,86	8,15	2,96

Nota 1: - (filtro não coletado).

No ambiente interno do TUL para coletas de $MP_{1,0}$ a concentração obtida variou de 0,59 a 9,45 μg m^{-3}, enquanto a média foi de 4,84 μg m^{-3}, no que tange as coletas de $MP_{2,5}$ no mesmo ambiente, os valores foram de 1,82 a 14,14 μg m^{-3} e a média encontrada foi de 8,15 μg m^{-3}. Os valores para $BC_{1,0}$ variaram de 0,60 a 6,94 μg m^{-3}, média de 2,86 μg m^{-3}. Quanto ao $BC_{2,5}$ a diferença obtida é de 1,19 a 4,24 μg m^{-3} e a média 2,96 μg m^{-3}.

Na Tabela 2 pode-se observar os valores encontrados para concentração de MP e BC em μg m^{-3} e suas respectivas médias para o ambiente aberto MHL.

Tabela 2. Concentração de MP e BC no Museu Histórico de Londrina (ambiente aberto).

Data	$MP_{1,0}$	$BC_{1,0}$	$MP_{2,5}$	$BC_{2,5}$
	μg m^{-3}			
18/07/2019	2,80	0,50	3,71	0,54
19/07/2019	0,48	0,68	10,12	0,76
20/07/2019	1,11	0,63	2,32	0,67
21/07/2019	0,30	0,36	1,49	0,85
22/07/2019	2,25	1,14	8,93	1,21
23/07/2019	1,89	1,16	9,27	1,23
24/07/2019	2,03	0,75	5,11	0,80
25/07/2019	6,54	0,92	10,55	1,01
26/07/2019	8,99	1,13	9,95	1,17
27/07/2019	0,34	0,41	5,10	0,72
28/07/2019	0,28	0,49	0,72	0,51
29/07/2019	3,35	0,71	10,51	0,89
30/07/2019	5,17	1,09	4,88	0,80
31/07/2019	4,77	1,16	5,32	1,19
01/08/2019	6,48	1,83	11,73	1,98
02/08/2019	1,86	0,54	18,81	0,53
Média	3,04	0,84	7,41	0,93

No tocante ao ambiente externo do MHL obtiveram-se concentrações de $MP_{1,0}$ variando de 0,28 a 8,99 μg m^{-3}; em relação ao $MP_{2,5}$ a concentração variou de 0,72 a 28,81 μg m^{-3}. O $MP_{1,0}$ teve uma média de 3,04 μg m^{-3} e para $MP_{2,5}$ médias de 0,84 μg m^{-3}. No tocante ao $BC_{1,0}$ os resultados são 0,38 até 1,95 μg m^{-3} já a variação do $BC_{2,5}$ é de 0,51 a 1,98 μg m^{-3}.

Os resultados evidenciam que no ambiente semifechado há maiores concentrações de MP e BC em todos os cenários, os resultados das diferenças são apresentados a seguir: $MP_{1,0}$ – 1,80 μg m^{-3}; $MP_{2,5}$ – 0,74 μg m^{-3}; $BC_{1,0}$ – 2,02 μg m^{-3}; $BC_{2,5}$ – 2,03 μg m^{-3} maiores que no ambiente externo.

Segundo Zhou et al. (2014) os resultados de concentrações para o material particulado na cidade de Ji'nan, leste da China para o $MP_{2,5}$ foram de 101 μg m^{-3} em zonas urbanas e 130 μg m^{-3} nas zonas industriais.

Lima (2015) monitorou a concentração de material particulado na cidade de Fortaleza/CE e encontrou valores de $MP_{2,5}$ entre 13,2 μg m^{-3} e 40,9 μg m^{-3}. Alves et al. (2017) monitorou, durante 4 semanas, a qualidade do ar pela determinação de BC em um trecho urbano de intenso fluxo veicular na cidade de Fortaleza/CE. O teor médio de BC encontrado foi de 0,40 μg m^{-3}, com variação de 0,34 μg m^{-3} a 0,51 μg m^{-3}.

No caso estudado, em ambos os ambientes, a concentração de material particulado apresentou a mesma característica temporal, aumentando durante a semana e tendo uma queda significativa durante os fins de semana, fenômeno que pode ser explicado pela baixa circulação de veículos nas avenidas próximas e a diminuição do número de ônibus que circulam dentro do TUL.

4 – Conclusões

Os resultados evidenciam concentrações inferiores no MHL, porém as concentrações encontradas, principalmente para $MP_{2,5}$ foram próximas. Este resultado pode ter sido decorrente devido a curta distância entre o MHL e o TUL, necessitando que mais estudos sejam realizados para que se possa concluir o impacto que o tráfego de ônibus resulta em concentrações do ar, bem como as consequências nas concentrações dos estabelecimentos próximos aos terminais de transporte público.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pelas bolsas de pesquisa concedidas aos alunos envolvidos no projeto e a UEL pelo apoio no desenvolvimento do estudo.

6 - Bibliografia

ALVES, C.M.A.C.; LIMA, B.K.S.; TEODOSIO, L.F.S.; POLICARPO, N.A.; OLIVEIRA, M.L. M. Emissões de Black Carbon em um trecho urbano da cidade de Fortaleza-Ceará. In: Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado-RS. ABQ, 2017. v. 57. p. 1-1.

BEAL, A .; BUFATO, C.A.; DE ALMEIDA, D.S; SQUIZZATO, R .; ZEMIANI, A.; VERNILO, N; BATISTA, C.E; SALVADOR, G.; BORGES, D.L.G.; SOLCI, M.C.; DA SILVA, A.F.; MARTINS, J.A.; MARTINS, D.A.; *Aerosol Air Qual. Res.* **2017** , *17* , 920.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). 2019.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018**. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar.

DEFRA. Departamento for Environment Food & Rural Affairs. Avaliação de Manchas de Fumo Reflectômetro EEL 43D.

FENGER, J. Urban air quality. Atmospheric Environment, v. 33, n. 29, p.4877-4900, 1999. Elsevier BV.

LIMA, R.M. Avaliação da qualidade do ar em um trecho urbano da cidade de Fortaleza – Ceará. 109 f. Dissertação - Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2015.

Congresso ABES, FENASAN 2017.

ZHOU, S.; YUAN, Q.; LI, W.; LU, Y.; ZHANG, Y.; WANG, W. Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications, **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 205 – 213, 2014.

Análise das emissões de gases e consumo específico de um grupo motor-gerador abastecido com misturas diesel, biodiesel e etanol

Anderson Antunes de Paulo (PUCRS, anderson.antunes@acad.pucrs.br), Samuel José Santos (ULBRA, samuel.j.santos@hotmail.com), Luiz Antonio Mazzini Fontoura (ULBRA, lmazzini@uol.com.br), Carlos Alexandre Dos Santos (PUCRS, carlos.santos@pucrs.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, Etanol, Emissões, Motor-Gerador*.

1 - Introdução

O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres graxos obtidos por transesterificação de óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal, e pode ser utilizado como substituto parcial ou integral ao diesel fóssil em motores de ciclo diesel, requerendo pequenas ou nenhuma modificação no motor (Agarwal, 2007). O agente de transesterificação mais empregado é o metanol, devido ao menor custo. O uso de etanol, alternativamente, traria vantagens, particularmente para o Brasil. O país detém tecnologia e tradição na produção desse álcool a partir da cana-de-açúcar. Portanto, a produção de biodiesel teria um ciclo fechado de carbono, apresentando um saldo líquido nulo nas emissões de CO_2 para a atmosfera. Outra característica, única dos processos de produção de energia da biomassa, é a devolução de oxigênio (O_2) para a atmosfera que ocorre na fotossíntese, durante o crescimento das plantas, na fase agrícola das cadeias de produção. A produção e uso do combustível etanol no país, em substituição total ou parcial à gasolina, está consolidada desde a década de 80. Por outro lado, o etanol também tem sido usado experimentalmente associado ao diesel em motores de ignição por compressão. O presente trabalho tem como objetivo a avaliação do desempenho de um grupo motor-gerador referente às emissões de gases de exaustão e ao consumo de combustível, abastecido com diferentes misturas de diesel, biodiesel e etanol. Para tanto, foram utilizados os combustíveis: diesel comercial (B8), comparado com biodiesel de soja etílico (B100e), biodiesel de soja metílico (B100m), e variantes acrescidas de 5% (E5) e 10% (E10) de etanol hidratado comercial.

2 - Material e Métodos

Utilizou-se um grupo motor-gerador (GMG), de 40 kVA de capacidade nominal, composto por um motor ciclo diesel tipo ignição por compressão, da marca MWM, modelo D3 de injeção mecânica e aspirado, acoplado a um gerador síncrono G2R, quatro polos sem escovas, utilizado comercialmente, na modalidade aluguel, de propriedade da empresa Autogeradora. O mesmo foi adaptado para o monitoramento das emissões da descarga (gases de exaustão e temperaturas), e o desempenho elétrico (potência efetiva) usando um banco de cargas resistivas.

Os testes consistiram em alimentar a bomba de combustível com a mistura a ser ensaiada, operar o grupo motor-gerador por um tempo de 10 min, coletar os dados de emissões dos gases de exaustão, avaliar a potência entregue pelo grupo motor-gerador em função da demanda do banco de resistências e o consumo específico de combustível, repetindo a rotina variando a carga e as misturas de combustíveis. As misturas dos combustíveis foram realizadas no LMCA (Laboratório de Motores e Combustíveis Alternativos da PUCRS). Foram utilizados biodieseis de óleo de soja metílico (Bianchini) e etílico (Cientec), diesel comercial (Petrobras, B8) e etanol combustível hidratado (Petrobras).

As blendas ensaiadas foram: **B8** Diesel comercial; **B8E5** + 5% (do volume total) Etanol, **B8E10** + 10% (do volume total) Etanol, **B20m**=80% diesel fóssil + 20% Biodiesel Metílico, **B20mE5**; **B20mE10**; **B20e**=80% diesel fóssil + 20% Biodiesel Etílico, **B20eE5**; **B20eE10**; **B100m**=100% Biodiesel Metílico, **B100mE5**; **B100mE10; B100mE20**; **B100mE30**=100% Biodiesel Metílico + 30% (do volume de biodiesel) de Etanol, **B100e**=100% Biodiesel Etílico, **B100eE5**; **B100eE10**.

O consumo de combustível foi determinado pela variação de massa, monitorado por uma balança de precisão gravimétrica O motor é operado em rotação constante de 1800 rpm. O desempenho elétrico do gerador foi obtido usando bancos resistivos trifásicos como carga de simulação de demanda elétrica. As cargas elétricas aplicadas foram de aproximadamente 40% e 80% da potência máxima do GMG (15.000W e 30.000W), devido ao GMG ser de uso comercial, encontrando-se com limitador de potência à 80% de sua capacidade nominal

Para medições de emissões dos gases da combustão utilizou-se um analisador de gases da marca TESTO, modelo 350 (Testo-350, 2014), com sonda de medição montada na saída do abafador de ruídos dos gases do escapamento

3 - Resultados e Discussão

Com motor a plena carga, 30 kW, os resultados apresentam um decréscimo nas emissões de CO com o aumento no teor de biodiesel, seguido de uma nova queda com o acréscimo de etanol, notado nas blendas com E5 e E10 (Figura 1). À medida que a proporção destes dois biocombustíveis é aumentada nas misturas, há um incremento do teor de oxigênio, o que leva a uma inflamação completa e a uma redução no teor de CO emitido. Em relação às emissões de CO_2, o B20E10m se destaca com o menor percentual de emissão, dentre as blendas testadas, com uma redução de 20,4% se comparado ao B8 comercial. Este fenômeno pode ser explicado pela presença de carbonos parcialmente oxidados no biodiesel e, em particular, no etanol.

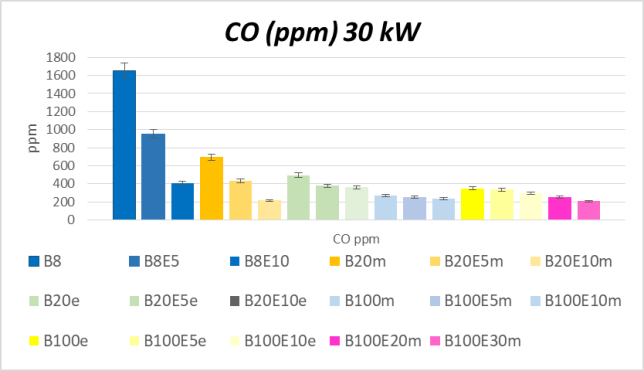


Figura 1. Comparativo das emissões de CO para todas as blendas, carga 30 kW.

Com o GMG sendo exigido à 30 kW, nota-se as características de cada mistura (Figura 2), destaque para B20E10m com a menor emissão de NO_x dentre todas blendas. Esta redução se deve à uma velocidade de frente de chama alta e ao oxigênio contido no etanol que pré-oxida a mistura ar-combustível, somado ao baixo número de cetano (Barros, 2013). Em contrapartida, o biodiesel puro B100m apresenta os maiores valores, adequado ao maior número de cetano que provoca uma redução na velocidade da queima da mistura ar-combustível, expondo os gases a temperaturas altas e por um tempo prolongado, condições ideais para formação de dióxido de nitrogênio. A situação é invertida com a adição de etanol nas misturas, a qual provoca uma redução no número de cetano do combustível, e, consequentemente, maiores velocidades de chama a valores abaixo do diesel comercial (Rocha, 2014).

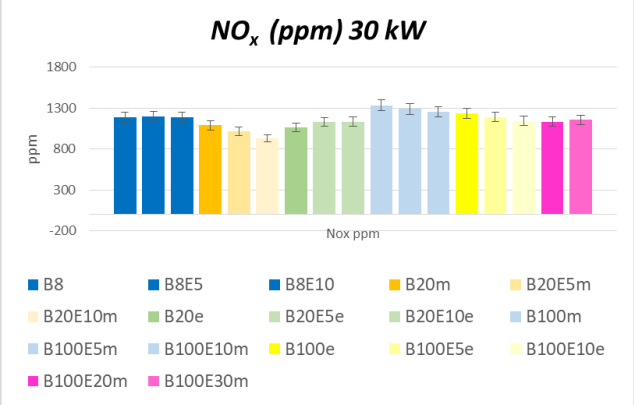


Figura 2. Comparativo das emissões de NO_x para todas as blendas, carga 30 kW.

Para demanda de 30 kW (Figura 3), verificou-se uma pequena queda no consumo específico e pode-se dizer que existe um equilíbrio entre as blendas de B8 e B20, a inclusão de etanol não trouxe resultados uniformes, variando entre redução de consumo para B100e e aumento para B100m. Este aumento no consumo pode ser associado a queda no poder calorífico das blendas, dada a entrega de potência estável, o GMG demandou mais quantidade de alimentação para entregar a potência solicitada (Barros 2013).

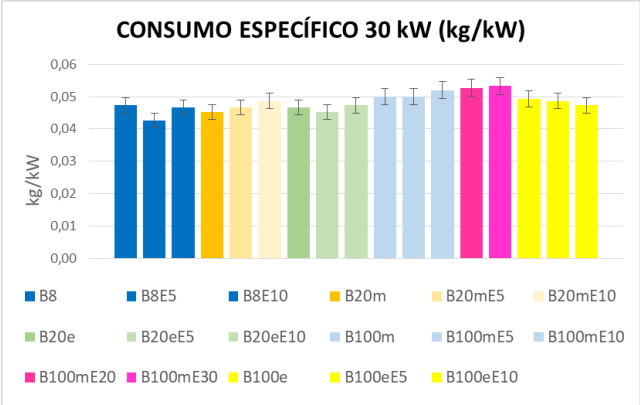


Figura 3. Consumo específico de combustível para todas as blendas, carga 30 kW.

4 – Conclusões

Para o desempenho do motor diesel do grupo motor-gerador (GMG), não houve variação significativa de rendimento ou perda de potência (menor que 1%), atendendo sempre a quantidade demandada. Nas emissões de monóxido de carbono (CO), foi observada redução superior a 85% para as misturas diesel-biodiesel-etanol B20E10 metílico e B100E30 metílico, quando comparadas ao B8 comercial, com carga de 30 kW. Nas emissões de monóxido de carbono (CO), foi observada redução superior a 85% para as misturas diesel-biodiesel-etanol B20E10 metílico e B100E30 metílico, quando comparadas ao B8 comercial, com carga de 30 kW. Com a inserção de etanol hidratado combustível, foram observadas quedas nas emissões de óxidos de nitrogênio (NOx), com destaque para B20E10 metílico. O B100E5 etílico se demonstrou viável para utilização em GMG para transformação de energia limpa e renovável, com valores de emissões e de temperatura abaixo do diesel comercial.

5 – Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) Código de Financiamento 001.

6 - Bibliografia

AGARWAL, A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy Combustion Science, June **2007**, 33, 233-271.

BARROS, J. E. M., Combustão em Motores Diesel, V escola da Combustão, Belém, 2013.

ROCHA, R H. L.; PINTO, N. R.; COLAÇO, M. J.; LEIROZ, A. J. K., Experimental Study Of Ternary Fuel Blends On An Astm-Cfr-Cetane Engine. Thermal Engineering, 2014, v. 13 (2), 1676-1790.

TESTO-350 M/XL, Instruction Manual. Testo AG, 2014.

Avaliação de desempenho do biodiesel como protetivo temporário contra a corrosão em metais

Lauri Heldt (PPGEMPS/ULBRA, hlauri@gmail.com), Samuel José Santos (PPGQ/UFRGS, samuel.j.santos@hotmail.com), Luiz Antonio Mazzini Fontoura (PPGEMPS/ULBRA, lmazzini@uol.com.br)

Palavras Chave: *biodiesel, corrosão, filme protetivo temporário.*

1 - Introdução

O aço é uma das principais matérias primas da indústria metal mecânica. A ação química ou eletroquímica do material exposto ao ambiente pode causar sua deterioração por corrosão. Por esta razão, peças de aço necessitam proteção. Existem diversas formas de se preservar o aço da corrosão, podendo a proteção ser permanente ou temporária. Como proteção permanente, pode-se citar os processos de pintura e galvanização. Muitas vezes, busca-se a proteção contra a corrosão por um período curto, como entre o início e o final do processo de manufatura de itens metálicos, ou, ainda, durante a estocagem destes itens. Nestes casos, existem óleos, que, ao serem pulverizados sobre a superfície metálica, formam uma película de proteção. A película, entretanto, deve permitir sua remoção posterior, a fim do substrato receber a proteção definitiva (KHAIRE, NILAVAN e JAIN, 2016). Hoje, existem diversos tipos de óleos para proteção temporária de peças metálicas, sendo a maioria composta de solventes derivados do petróleo e inibidores. A película, entretanto, pode sofrer evaporação emitindo compostos orgânicos voláteis (VOC), os quais podem causar problemas de saúde ocupacional e a poluição do meio ambiente. Além disso, o baixo ponto de inflamação aumenta os riscos de segurança como acidentes e incêndios.

O biodiesel é uma mistura de ésteres graxos obtidos por reação de transesterificação de óleos e gorduras, utilizado como substituinte parcial ou total ao diesel fóssil como combustível para motores de combustão com ignição por compressão. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de biodiesel (STATISTA, 2019), sendo o Rio Grande do Sul o maior estado produtor da federação, contribuindo com aproximadamente 27 % da produção nacional. Nos dias atuais, o diesel recebe a adição de 11 % de biodiesel e este valor tende a aumentar nos próximos anos. Ainda assim, a capacidade industrial de produção instalada poderia atender ao dobro da demanda atual. Por esta razão, é importante a busca de outras aplicações para o biodiesel, além do seu uso como combustível.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de biodieseis a base de sebo animal, palmiste e soja como filmes protetivos aplicados sobre a superfície de aço através de ensaios de névoa salina.

2 - Material e Métodos

Biodieseis etílicos derivados de óleo de soja, sebo bovino e gordura de palmiste foram preparados por transesterificação com catálise homogênea alcalina. As purezas, superiores a 98 %, foram determinadas por RMN de hidrogênio em $CDCl_3$ (Varian Mercury 400 MHz). Os corpos de prova foram preparados a partir de uma chapa laminada a frio de aço SAE 1006 (Usiminas) medindo 100 x 200 x 0,8 mm em máquina de corte laser. Filmes protetivos foram aplicados aos corpos de prova por imersão (30 s). Biodieseis etílicos de sebo bovino (BD SE), gordura de palmiste (BD PA) e óleo de soja (BD SO), e suas blendas com o óleo mineral Zoxol OS 7270 e Tirreno Greenrust 7270 HFP em proporções de 1:2 e 2:1 foram preparadas e empregadas na aplicação do filme. Os corpos de prova protegidos foram submetidos a ensaios de *salt-spray* (ASTM 117) por 72 h.

3 - Resultados e Discussão

No ensaio de *salt spray*, o corpo de prova é submetido a uma atmosfera criada por névoa obtida de solução aquosa de cloreto de sódio, e avalia o grau de proteção apresentado por coberturas orgânicas e inorgânicas sobre diversos tipos de substratos, como materiais metálicos. Os corpos de prova, após 72 h de ensaio foram avaliados. Os resultados, expressos como de área (%) danificada por corrosão, são apresentados na Figura 1.

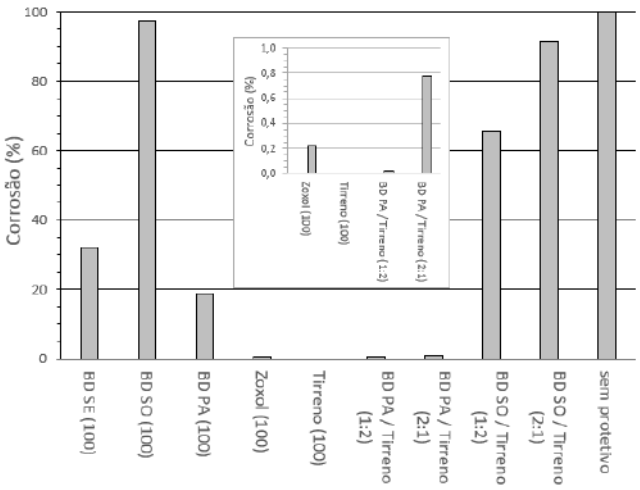


Figura 1 – Desempenho dos filmes protetivos expressos como percentual de área do corpo de prova danificada por corrosão: biodiesel de sebo (BD SE), biodiesel de soja (BD SO), biodiesel de palmiste (BD PA), óleo comercial Zoxol e óleo comercial Tirreno.

Na forma de filme puro, o biodiesel de soja mostrou-se ineficaz, permitindo a corrosão de quase a totalidade da superfície do corpo de prova. O biodiesel de sebo, por sua vez, produziu a proteção parcial da superfície. Entretanto, não é capaz de produzir um filme homogêneo quando aplicado sobre a superfície metálica, com

aparecimento eventual de pequenos cristais. O biodiesel de palmiste foi o que levou à maior proteção, com uma área danificada do corpo de prova inferior a 20 %. Na forma de blendas com o óleo comercial tirreno® nas proporções de 2:1 e 1:2, as áreas danificadas foram de 0,78 e 0,02 % respectivamente. Cabe ressaltar que o ensaio proporciona condições extremamente rigorosas de corrosão acelerada do corpo de prova e que os óleos comerciais contêm antioxidantes e outros aditivos, que melhoram a performance de corrosão.

4 – Conclusões

Biodieseis etílicos de óleos de soja, sebo bovino e gordura de palmiste foram avaliados como protetivos temporários contra a corrosão sobre corpos de prova de aço por ensaio de *salt spray*. Na forma pura, o biodiesel de palmiste mostrou-se promissor com diminuição da área danificada em cerca de 80 %. Resultados superiores foram observados quando o biodiesel de palmiste foi misturado a protetivos comerciais em proporções de 2:1 e de 1:2. Nestes casos, as áreas danificadas foram inferiores a 1 %.

5 – Agradecimentos

FAPERGS, CEPPED/ULBRA

6 - Bibliografia

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM B 117-16: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. USA, 2016.

KHAIRE, Maruti Vitthal; NILAVAN, Muthu; JAIN, Ayush. Comparative study of rust prevention performance of differente rust preventive oilsbased on type os carriers. IOSR Journal of Mechanica and Civil Engineering, v. 13, n. 1, p. 82-90, 2016.

STATISTA, https://www.statista.com/statistics/271472/ biodiesel-production-in-selected-countries/, acessado em setembro de 2019.

Consumo e torque de um motor ciclo diesel com diferentes proporções de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão

Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Iago Andrade Pereira (G-Óleo/UFLA, iagoandrade10@gmail.com), Juliana de Xisto Silva (G-Óleo/UFLA, julianaxisto@outlook.com), Carlos Eduardo Silva Volpato (DEG/UFLA, volpato@ufla.br), Gabriel Araújo e Silva Ferraz (DEA/UFLA, gabriel.ferraz@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br) Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., Óleo de algodão. Desempenho dinamométrico.*

1 - Introdução

O algodão é a principal planta fibrosa do mundo, e muitos estudos são necessários para agregar maior valor ao caroço, que é fonte de proteína e óleo com elevado potencial para produção de biocombustíveis.

A produção de biodiesel pode ser realizada a partir de uma grande variedade de matérias-primas que incluem a maioria dos óleos vegetais e gorduras de origem animal, bem como óleos e gorduras residuais. Dentre estas matérias-primas se destaca o algodão, que tem dado resultados otimistas em relação a ser utilizado como biocombustível pela quantidade de óleo presente no caroço, que pode chegar a 20%.

Neste trabalho, objetivou-se avaliar o desempenho de um motor de ciclo diesel, utilizando como combustível misturas de biodiesel de óleo de algodão com óleo diesel comercial S10.

2 - Material e Métodos

A caracterização, produção e testes dinamométricos foram conduzidos no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras - MG, que fica situada no Município de Lavras, Estado de Minas Gerais, Brasil, a uma altitude de 919 m, latitude 21° 14' S e longitude 45° W, durante o ano de 2017. Foram utilizadas como matéria- prima na extração de óleo para a produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região norte do estado de Minas Gerais.

Foram utilizadas misturas de diesel comercial e biodiesel de óleo de algodão em diferentes proporções, assim descritas: diesel comercial S10 B8 (contendo uma mistura de 8% de biodiesel não especificado), B100 (100% biodiesel de algodão) e as misturas B2, B6, B12, B20, B24, B50 e B80.

A metodologia utilizada na realização dos ensaios do motor, foi a indicada pela norma NBR ISO 1585 (antiga ABNT NBR 5484) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1996), em vigência desde junho de 1996.

Os ensaios foram conduzidos, utilizando-se um motor modelo AGCO Sisu Power 420DS, combustível diesel ou biodiesel puros ou em misturas, potência máxima de 90 cv (66,2 kW) a 2200 rpm (norma ISO 1585), torque máximo de 330 Nm a 1400 rpm (norma ISO 1585), cilindrada total de 4400 cm3, 4 cilindros, turbo aspirado, sistema de injeção com bomba rotativa, injeção direta de um trator marca Valtra modelo A9501.

A tomada de potência do trator é independente, com acionamento mecânico, velocidade rpm do motor - rpm da TDP de 540 rpm - 1890 rpm, Econômica 540 - 1594, 1000 - 274, potência máxima (cv) - rotação do motor 82 cv - 2200 rpm.

O dinamômetro marca AW Dynamometer, modelo NEB 200, foi acoplado ao trator pela tomada de potência traseira, equipamento no qual há a transformação da energia mecânica em calor, por meio da utilização de um freio hidráulico, sendo o calor gerado nesse freio dissipado pela passagem de água de arrefecimento.

Com um Sistema de Coletas de Dados Datalogger modelo CR1000 da Campbell SCI, com o desenvolvimento de um software especifico, foi possível adquirir todos os dados em 2Hz (a cada 0,5s) e esses dados foram transferidos a um microcomputador por interface RS-232-C, para a obtenção das curvas de torque em função da rotação aplicada.

Foram executadas medições do consumo pelo método da proveta, medindo-se o volume consumido em função do tempo de funcionamento do motor para dado regime. A partir da quantidade de combustível consumida e do tempo de cada ensaio, foi feito cálculo do consumo em litros por hora.

3 - Resultados e Discussão

Analisando o quadro 1, pode-se observar que o torque na rotação nominal (540rpm) da tomada de potência foi maior, utilizando-se o biodiesel B24. Quando utilizado o combustível B100 de óleo de algodão, houve um decréscimo de 2,09%, se comparado com o diesel comercial S10. No entanto, quando se compara a mistura de combustível B24, que é 24% de biodiesel de óleo de algodão e 76% de diesel S10, o B24 apresentou um acréscimo de 31,5% de torque, se comparado com o diesel S10 comercial. Ainda na rotação nominal de trabalho, comparando o biodiesel puro B100, tem-se que houve um decréscimo de 25,55% de torque em relação ao biodiesel B24.

O torque tem a tendência de subir até próximo da rotação nominal e depois tende a diminuir. Segundo Castellanelli et al. (2008), esse comportamento se dá em razão da deficiência em suprir combustível em altas rotações, que ocorre por causa da defasagem de tempo da bomba injetora até a ponta dos bicos injetores, que têm como influenciador a viscosidade que, neste trabalho, todas as misturas e também o biodiesel puro estão de acordo com o padrão ASTM D6751 que determina um máximo de 0,88mm2/s.

O consumo de combustível apresentou comportamento padrão, tendo um crescimento linear de acordo com o aumento da rotação de trabalho. Como apresentado no quadro 1, na rotação nominal, o consumo não apresentou variação significante nos diferentes combustíveis utilizados, no entanto, na rotação intermediária de trabalho na TDP (340 rpm), houve um aumento de consumo na ordem de 108,7% do combustível comercial para o biodiesel B100, indicando uma menor eficiência do biodiesel nessa rotação.

Mistura de biodiesel	RPM TDP	Torque N.m	Consumo proveta L/h	Consumo específico
B2	228	357	2,8	2,36
	324	618	6,4	3,27
	540	467	8,4	2,96
	628	595	12,6	2,60
B6	228	162	2,6	1,50
	324	424	4,6	3,14
	540	720	12,8	3,15
	628	489	13,4	2,39
B12	228	387	3	3,07
	324	790	8,4	3,52
	540	488	9,6	2,85
	628	543	12	2,92
B20	228	403	3	3,24
	324	870	6,8	4,32
	540	742	11,8	3,57
	628	913	17,6	3,45
B24	228	823	5,2	3,80
	324	947	9,2	3,55
	540	818	11,6	3,97
	628	806	18	2,96
B50	228	569	4	3,40
	324	851	8,4	3,42
	540	649	11,2	3,29
	628	874	19,6	3,05
B80	228	490	3,6	3,24
	324	967	9,6	3,41
	540	594	11,2	3,00
	628	738	18	2,91
B100	228	492	3,8	3,10
	324	930	9,6	3,26
	540	609	11,2	3,05
	628	792	18,8	2,84

Quadro 1. Valores de torque e consumo obtidos para as diferentes misturas do combustível.

4 – Conclusões

A melhor mistura de diesel/biodiesel para o parâmetro torque foi a mistura B24 que é 76% de diesel comercial S10 e 24% de biodiesel de algodão, apresentando valores de torque maiores que o biodiesel B100.

No consumo, a mistura que apresentou menores valores foi a B2 que é 98% diesel S10 comercial e 2% de biodiesel de algodão.

Podendo concluir que a mistura mais viável tecnicamente neste trabalho foi a B24, que apresentou maiores valores de torque com consumo mediano entre as misturas.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-ÓLEO, OLEA.

6 - Bibliografia

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 14489: motor diesel: análise e determinação dos gases e do material particulado emitidos por motores do ciclo diesel: ciclo de 13 pontos. Rio de Janeiro: ABNT, **2000**. 41 p.

. NBR ISO 1585: veículos rodoviários: código de ensaio de motores: potência liquida efetiva. Rio de Janeiro: ABNT, **1996**. 26 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ALGODÃO - ABRAPA. A cadeia do algodão brasileiro: safra 2016/2017: desafios e estratégias/associação brasileira dos produtores de algodão. Brasília: ABRAPA**, 2017**. 248 p.

BARBOSA, R. L. et al. Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel. Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, out. **2008**.

BRUNETTI, F. Mecânica dos fluidos. 2. ed. rev. São Paulo: Pearson Prentice Hall, **2008.** 220 p.

CASTELLANELLI, M. et al. Desempenho de motor ciclo Diesel em bancada dinamométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 145-153, jan./mar. **2008**.

CLÁUDIO, J. Dinamômetros. Dinos, [S.l.], **2010**. Disponível em: <http://www.joseclaudio.eng.r/ dinos1.html>. Acesso em: 21 jul. 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Series Históricas - Algodão [S.l.]: Conab, **2018**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/18_ 02_09_10_42_ 59_algodaoseriehist.xls>. Acesso em: 17 fev. 2018.

Potência e consumo de um motor ciclo diesel com diferentes proporções de biodiesel de algodão

Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Pedro Soares dos Santos Loiola (G-Óleo/UFLA, pedro.loiola@estudante.ufla.br), Carlos Eduardo Silva Volpato (DEG/UFLA, volpato@ufla.br), Ronald Leite Barbosa (IFMG, ronald.leite@ifmg.edu.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br) Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., potência efetiva, desempenho dinamométrico.*

1 - Introdução

O cultivo do algodão é extremamente importante, é uma das dez maiores fontes de riqueza no setor agropecuário brasileiro. Além do seu principal produto (fibra), o uso de subprodutos da cultura se intensifica cada vez mais. A semente de algodão é rica em óleo (entre 18 e 25%) e contém entre 20 e 25% de proteína bruta. O óleo extraído da semente, após a refinação, é utilizado na nutrição humana, no fabrico de margarina, biodiesel e sabão. Além disso, o óleo de algodão tem uma alta porcentagem de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico) e uma menor proporção de ácidos saturados, o caso do ácido palmítico, o que lhes confere uma excelente opção para a produção de biodiesel.

A constante e crescente necessidade de desenvolver fontes renováveis de combustível, mantém em alta principalmente a pesquisa na área da busca por fontes e aperfeiçoamento no sistema de produção do biodiesel e também no funcionamento de motores.

O biodiesel tomou relevância de nível internacional, em razão da crise ocasionada pelos combustíveis fósseis, ocasionando elevação dos preços, sendo motivada pela sua escassez e problemas ambientais causados por tal fonte de combustível. Inúmeras fontes para a obtenção de biodiesel são estudadas, no entanto, muitas dessas, batem de frente com o problema da competição por produção de alimentos (BARBOSA et al., 2008).

Biocombustível é todo combustível produzido com base em biomassa renovável, seja ela vegetal ou animal, para a utilização em motores à combustão interna ou para uso em caráter de geração de energia, sendo possível a substituição total ou de parte de combustíveis de origem fóssil, conforme Lei nº. 9478/97 (VOLPATO et al., 2012). Segundo definição da National Biodiesel Board, o biodiesel é um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, do qual, o uso se é dado a substituir combustíveis de origem fóssil em motores do ciclo diesel (COSTA NETO et al., 2000).

Uma das maiores preocupações do usuário e do pesquisador consiste em saber se há perda de potência e torque do motor. Muitos afirmam que a perda acontece, no entanto não é perceptível durante a atuação prática do motor, como visto em Silva, Borges e Antoniosi Filho (2016), a perda de torque varia em torno de 10% e a de potência varia em torno de 6%.

Objetivou-se avaliar o desempenho de um motor de ciclo diesel, utilizando como combustível o biodiesel de óleo de algodão em substituição ao óleo diesel, podendo, assim, indicar a faixa de mistura de melhor desempenho técnico.

2 - Material e Métodos

A caracterização, produção e testes dinamométricos foram conduzidos no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais. Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller. O biodiesel foi produzido por transesterificação, devida a baixa acidez do óleo de algodão, passando por posterior purificação para atingir os padrões de qualidade determinados pela ANP.

Foram utilizadas misturas de diesel comercial e biodiesel tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão em diferentes proporções, assim descritas: diesel mineral comercial B8 (contendo uma mistura de 8% de biodiesel não especificado), (B8 +B20),(B8+B50), (B8+B80) e B100, sendo as mesmas equivalentes, respectivamente, 80% de diesel B8 e 20% de biodiesel de óleo de algodão, 50% de diesel B8 e 50% de biodiesel de óleo de algodão, 20% de diesel B8 e 80% de biodiesel de óleo de algodão e 100% de biodiesel de óleo de algodão.

Os ensaios foram conduzidos, utilizando-se um motor modelo AGCO Sisu Power 420DS, combustível diesel ou biodiesel puros ou em misturas, com sistema de injeção com bomba rotativa, injeção direta de um trator marca Valtra modelo A950. A tomada de potência do trator é independente, com acionamento mecânico, utilizando um dinamômetro marca AW Dynamometer, modelo NEB 200, que foi acoplado ao trator pela tomada de potência traseira.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados dos testes dinamométricos estão representados pelos seus valores médios no que podem ser vistos os resultados de potência na TDP, consumo mensurado pelo método volumétrico, resultados esses expressos para cada mistura de combustível usada.

Observa-se (QUADRO 1) que a potência apresentou um decréscimo de 4,21%, se comparado o biodiesel B100 com o combustível comercial S10. Quando a comparação é feita entre o combustível comercial e a mistura B24, observa-se um acréscimo de 29,49% na potência quando a mistura é utilizada.

No entanto, o biodiesel B100 quando comparado com a mistura B24 apresenta um decréscimo de 25,81% na potência.

O consumo de combustível apresentou comportamento padrão, tendo um crescimento linear de acordo com o aumento da rotação de trabalho. Como apresentado no quadro 1, na rotação nominal, o consumo não apresentou variação significante nos diferentes combustíveis utilizados, no entanto, na rotação intermediária de trabalho na TDP (340 rpm), houve um aumento de consumo na ordem de 108,7% do combustível comercial para o biodiesel B100, indicando uma menor eficiência do biodiesel nessa rotação.

Mostra-se que a mistura B24 apresentou um aumento de 100% em relação ao consumo utilizando como combustível o diesel S10 comercial.

Mistura de biodiesel	RPM TDP	Potência kW	Consumo proveta L/h
B2	228	6,6	2,8
	324	20,9	6,4
	540	24,9	8,4
	628	32,8	12,6
B6	228	3,9	2,6
	324	14,5	4,6
	540	40,3	12,8
	628	32,1	13,4
B12	228	9,2	3
	324	29,6	8,4
	540	27,4	9,6
	628	35	12
B20	228	9,7	3
	324	29,4	6,8
	540	42,1	11,8
	628	60,8	17,6
B24	228	19,8	5,2
	324	32,7	9,2
	540	46,1	11,6
	628	53,3	18
B50	228	13,6	4
	324	28,8	8,4
	540	36,8	11,2
	628	59,7	19,6
B80	228	11,7	3,6
	324	32,7	9,6
	540	33,6	11,2
	628	52,4	18
B100	228	11,8	3,8
	324	31,3	9,6
	540	34,2	11,2
	628	53,4	18,8

Quadro1: Valores médios para as variáveis analisadas no ensaio dinamométricos em cada mistura de combustível utilizada.

Fonte: Do autor (2017).

4 – Conclusões

A melhor mistura de diesel/biodiesel para a potência foi a mistura, B24 que é 76% de diesel comercial S10 e 24% de diesel de algodão, apresentando maiores valores que o combustível comercial S10. E no parâmetro de consume a mistura B2 que é 98% de diesel comercial S10 e 2% de diesel de algodão.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, Finep, Fapemig, MCTIC, RBTB, UFLA, G-ÓLEO, OLEA.

6 - Bibliografia

BARBOSA, R. L. et al. Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel. Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, out. 2008.

VOLPATO, C. E. S. et al. Performance of cycle diesel engine using Biodiesel of olive oil (B100). Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 36, n. 3, p. 348-353, jun. 2012.

Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 jan. 2005.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-53, ago. 2000.

Emissões de gases de um motor ciclo diesel com diferentes proporções de biodiesel de algodão

Geovani Marques Laurindo (G-Óleo/UFLA, geovanimarques@outlook.com), Pedro Soares dos Santos Loiola (G-Óleo/UFLA, pedro.loiola@estudante.ufla.br), Lavínia de Souza Antônio (G-Óleo/UFLA, lavinia.antonio@estudante.ufla.br), Petrotiele Mateus Pereira Nogueira (G-Óleo/UFLA, petrotielem@gmail.com), Paula Fernanda Andrade (UFLA Engenharia Química, paula.andrade1@hotmail.com), Gabriel Araújo e Silva Ferraz (DEA/UFLA, gabriel.ferraz@ufla.br), Carlos Eduardo Silva Volpato (DEG/UFLA, volpato@ufla.br), Pedro Castro Neto (DEA/UFLA, pedrocn@ufla.br) Antônio Carlos Fraga (DAG/UFLA, fraga@ufla.br).

Palavras Chave: *Gossypium hirsutum L., potência, desempenho dinamométrico.*

1 - Introdução

O cultivo do algodão é extremamente importante, é uma das dez maiores fontes de riqueza no setor agropecuário brasileiro. Além do seu principal produto (fibra), o uso de subprodutos da cultura se intensifica cada vez mais. A semente de algodão é rica em óleo (entre 18 e 25%) e contém entre 20 e 25% de proteína bruta. O óleo extraído da semente, após a refinação, é utilizado na nutrição humana, no fabrico de margarina, biodiesel e sabão. Além disso, o óleo de algodão tem uma alta porcentagem de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico) e uma menor proporção de ácidos saturados, o caso do ácido palmítico, o que lhes confere uma excelente opção para a produção de biodiesel.

Biocombustível é todo combustível produzido com base em biomassa renovável, seja ela vegetal ou animal, para a utilização em motores à combustão interna ou para uso em caráter de geração de energia, sendo possível a substituição total ou de parte de combustíveis de origem fóssil, conforme Lei nº. 9478/97 (VOLPATO et al., 2012).

Como visto em Reis et al. (2013), pesquisadores vêm confirmando, cada vez mais, a notória diminuição dos níveis de emissão de gases poluentes como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos e fuligem com a utilização do biodiesel, no entanto, níveis maiores de óxido de nitrogênio já foram observados no uso de Biodiesel 100% (B100). Notoriamente, observa-se um aumento gradativo da emissão de monóxido de carbono, com o aumento da carga exercida no motor, no entanto, observa-se que a diminuição da emissão se dá conforme vai aumentando a quantidade de biodiesel na mistura de combustíveis (REIS et al., 2013). Uma das maiores preocupações do usuário e do pesquisador consiste em saber se há perda de potência e torque do motor. Muitos afirmam que a perda acontece, no entanto não é perceptível durante a atuação prática do motor, como visto em Silva, Borges e Antoniosi Filho (2016), a perda de torque varia em torno de 10% e a de potência varia em torno de 6%.

Objetivou-se avaliar o desempenho de um motor de ciclo diesel, utilizando como combustível o biodiesel de óleo de algodão em substituição ao óleo diesel, podendo, assim, indicar a faixa de mistura de melhor desempenho técnico. Avaliar o efeito de diferentes misturas de biodiesel nos níveis de emissões de gases (CO, CO2 e HC).

2 - Material e Métodos

A caracterização, produção e testes dinamométricos foram conduzidos no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais. Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller. O biodiesel foi produzido por transesterificação, devida a baixa acidez do óleo de algodão, passando por posterior purificação para atingir os padrões de qualidade determinados pela ANP.

Foram utilizadas misturas de diesel comercial e biodiesel tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão em diferentes proporções, assim descritas: diesel mineral comercial B8 (contendo uma mistura de 8% de biodiesel não especificado), (B8+20), (B8+24), (B8+50), (B8+80) e B100, sendo as mesmas equivalentes, respectivamente, 80% de diesel B8 e 20% de biodiesel de óleo de algodão, 76% de diesel B8 e 24% de biodiesel de óleo de algodão 50% de diesel B8 e 50% de biodiesel de óleo de algodão, 20% de diesel B8 e 80% de biodiesel de óleo de algodão e 100% de biodiesel de óleo de algodão.

O ensaio foi executado com o dinamômetro acoplado ao trator pela TDP, determinando-se, primeiramente, o torque do motor à plena carga nas rotações descritas na norma. Durante o ciclo de 13 pontos, as emissões (CO, CO2 e HC) foram determinadas simultaneamente, estando o motor em regime de trabalho constante. O analisador de gases Discovery G4 - ALFATEST foi utilizado para a análise e determinação das emissões do motor ao utilizar os diferentes combustíveis.

3 - Resultados e Discussão

No quadro 1, pode-se analisar a emissão do gás CO pelo motor, com a utilização de todas as proporções de diesel/biodiesel analisados. Os resultados para o biodiesel aparentemente não satisfizeram as expectativas de diminuição nas emissões de monóxido de carbono, já que os índices aumentaram significativamente com todas as misturas com biodiesel, com relação ao diesel S10.

Analisando os ciclos do teste que estão na rotação nominal, os níveis de CO emitidos aumentaram com o aumento da proporção de biodiesel, atingindo o nível máximo obtido nos testes nas misturas B20 e 24, sendo que os índices diminuíram até o B100. Ainda assim, seguindo os padrões como os obtidos por Koike et al. (2010) que, em seu

trabalho, apresenta uma queda nas emissões quando utilizado o biodiesel puro B100.

Ciclo Rotação Carga	Rotação na TDP (rpm)	S10	B20	B24	B50	B80	B100
1 - Marcha lenta 0%	228	0,02	0,17	0,17	0,16	0,14	0,14
2- Nominal 100%	540	0,03	0,17	0,16	0,15	0,13	0,12

Quadro 1 - Valores de CO (%) para todos os combustíveis utilizados no trabalho.

Fonte: Do autor (2017).

Analisando os dados do quadro 2, observa-se na rotação nominal que apenas na carga de 75% do torque a emissão de CO_2 do B100 permanece igual ao diesel S10 comercial. Nas demais cargas, as emissões de dióxido de carbono aumentaram com o uso do biodiesel B100 em relação ao S10, para as cargas de 100%, 50%, 25% e 10%, podendo ser explicado pela maior eficiência da queima, pois a combustão tem como produto o CO_2.

Ciclo Rotação Carga	Rotação na TDP (rpm)	S10	B20	B24	B50	B80	B100
1 - Marcha lenta 0%	228	2,10	2,00	2,20	2,10	2,10	2,00
2- Nominal 100%	540	3,70	6,40	6,80	6,50	6,70	6,70

Quadro 2 - Valores de CO_2 (%) para todos os combustíveis utilizados no trabalho.

Fonte: Do autor (2017).

De forma análoga ao CO_2, a emissão de HC (quadro 3) foi crescente de acordo com o aumento da carga na mesma rotação de trabalho.

A emissão de HC teve um decréscimo favorável independente da rotação ou carga de trabalho, pois houve diminuição dos níveis emitidos com a adição de biodiesel no diesel S10, atingindo os menores valores com as proporções de 50% e 80% de biodiesel, porém aumentando quando utilizado o biodiesel puro B100.

Ciclo Rotação Carga	Rotação na TDP (rpm)	S10	B20	B24	B50	B80	B100
1 - Marcha lenta 0%	228	4	1	1	1	1	1
2- Nominal 100%	540	10	5	4	1	1	7

Quadro 3 - Valores de HC (ppm) para todos os combustíveis utilizados no trabalho.

Fonte: Do autor (2017).

4 – Conclusões

Nos testes de gases, para monóxido de carbono, a mistura B2 foi a que menos emitiu sendo menor que o diesel S10 e a mistura B24 semelhante ao S10. No parâmetro dióxido de carbono, o Diesel comercial apresentou os menores Valores. O parâmetro HC apresentou queda nas misturas a partir do B24.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes e Finep, Fapemig, MCTIC, RBTIB, UFLA, G-ÓLEO, OLEA.

6 - Bibliografia

KOIKE, G. H. A. et al. Emissão dos gases de combustão em motor de ignição por compressão: ensaio comparativo entre diesel, biodiesel, e biodiesel com injeção de etanol. Minerva Pesquisa e Tecnologia, Ponta Grossa, v. 7, n. 1, p. 11-18, jan./abr. 2010.

Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 jan. 2005.

REIS, E. F. dos et al. Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 5, p. 565-571, maio 2013.

SILVA, M. A. A.; BORGES, A. T. D.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Desenvolvimento de ensaio para análise qualitativa de biodiesel em misturas diesel-biodiesel para aplicação em postos revendedores de combustíveis. Química Nova, São Paulo, v. 39, n. 1, p. 100-103, jan. 2016.

VOLPATO, C. E. S. et al. Performance of cycle diesel engine using Biodiesel of olive oil (B100). Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 36, n. 3, p. 348-353, jun. 2012.

The Effect of Low Sulphur Biodiesel on the Electrical Properties of Automotive Elastomeric Compound Reinforced with Bio Renewable Rice Husk Ash (RHA)

Cristiano Grings Herbert (Ford Brasil, cherbe13@ford.com), Rodrigo Polkowski (Ford Brasil, rpolkows@ford.com), Cristiane Carla Gonçalves (Ford Brasil, cgonca13@ford.com), Jodalva Guimarães Freire de Souza (Ford Brasil, jsouz161@ford.com), Helano Lima dos Santos (Ford Brasil, hsanto25@ford.com), Oberti Almeida (Ford Brasil, oalmeid1@ford.com), Angelo Aguiar (Ford Brasil, aaguiar7@ford.com)

Key-words: *Biodiesel, Conductivity, Elastomeric Compound.*

1 - Introduction

From December 2001 to 2013, ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels), that is responsible for the Brazilian diesel fuel specifications, followed some steps to which aim to guarantee the supply of diesel with reduced sulfur content and allow to the vehicles be certified according to the Brazilian Air Pollution Control Program for Automotive Vehicles (Proconve) emission standards. In 2013 the diesel regulation in Brazil have changed to reduce considerably the levels of Sulphur in the composition of diesel resulting in less characteristic of promoting electrostatic discharges, becoming more insulating.

To avoid potential risks due to this characteristic, American Petroleum Institute recommended practice (API RP, 2003) publication to protect electrostatic charges to dissipate as fast as they are generated. According to EN590 (2009), the recommended minimum value for electrical conductivity in diesel oil S10 is 50pS/m, while 25pS/m on ANP resolution 65 (2011) generating transfer speeds greater than 7 m/s. This minimum value is established to avoid problems of static electricity accumulation, especially in regions where the relative humidity is low this establishes a minimum level of 25pS/m of electrical conductivity for diesel oil.

The lack of electrical conductivity on materials used in automotive fuel systems can lead to the accumulation of electrostatic charge on the surface of the components of these systems. This accumulation energy can reach levels that exceed their capacity to withstand voltage surges, which considerably increases the risk of fire. Therefore, new formulations development on current nonconductive automotive fuel system materials have been required to achieve the conduciveness levels for safety (Herbert et al, 2018 and 2019).

Rice Husk Ash (RHA) is an agricultural by-product originated by burning of rice husks. It is widely available in Brazil in Rio Grande do Sul state. Rice husk are burned as a source of power in number of different industries. If the waste material is dump in a land field sites may rise serious environmental problems such polluting soils, rivers, streams and air. Rice husk has a high silica (SIO2) concentrations and could be used to reinforce silicone rubber and Natural Rubber.

The aim of this work is to access the effect of low Sulphur biodiesel on the electrical properties of a conductive development on a PVC/NBR containing Bio renewable rice husk ash for automotive use in diesel fuel filler pipe hose.

2 - Material e Methods

It was selected a Biodiesel resistant PVC/NBR compound with a 30/70 proportion, respectively, and 45% of acrylonitrile (ACN) in the NBR polymer and reinforced with conductive carbon black filler with 35 PHR (parts per hundred rubber) according to Ford patent US U.S. 10 160 313 (Herbert et al., 2018).

Rubber sheets used to immerse in biodiesel to measure the conductivity property were made in a standard internal mixer (Luxor – U. M. Cifale) according to ASTM D3182. The Table 1, in parts per hundred rubber (PHR), describes the amount of ingredients used in each composition, proportional to 1.5 kg of NBR/PVC.

Table 1. Rubber composition based in a PVC/NBR blend reinforced with conductive carbon black (Sample A) and conductive carbon black plus rice husk ash (Sample B).

Component Formulation	SAMPLE A (PHR)	SAMPLE B (PHR)
Polymer base PVC/NBR	100	100
Conductive Carbon Black	35	35
Rice Husk Ash (RHA)	-	5
Plasticizer	10	10
Cure Activator	6	6
Cure Accelerator	4	4
Cure Agent	2	2

The mixing chamber produced a pre-mix without the accelerators in about 4 minutes. PVC/NBR polymer base rubber was first masticated for 1 minute and then the fillers, plasticizers, stearic acid and zinc oxide are added to the standard internal mix. The accelerator N-tert-Butyl-2-benzothiazolesulfenamide (TBBS) and cure agent Morpholine disulfide (4, 4'-Dithio dimorpholine) (DTDM) was added only after the premix cooled for 2 hours at room temperature. Then the composition was passed through rollers at least six times and folded each time therefore there was complete dispersion of the ingredients added.

A small sample of each composition was analyzed on a moving die rheometer (MDR) series 2000 made by Alpha Technologies for 1hour at 170ºC to determine the scorch time (time to start the cross linking) and cure time. Vulcanization was conducted in a hydraulic press in order to obtain square sheets (150x150mm). The biodiesel B20 with low sulfur content (S10) was supplied by Ipiranga Produtos de Petróleo S/A. The biodiesel was obtained from soybean oil. The resistivity was measured following the instructions and ambient conditions determined by the SAE J1645 (2011)

using the equipment Megger MIT430/2 with 2.5 mm holes distance made on rubber sheets as shown in Figure 1.



Figure 1: Equipment Megger MIT430/2 and rubber sheet apparatus.

Rubber sheets sample (150x150mm) were immersed in B20 at room temperature and them removed from fuel measuring the resistivity in Mega Ohms, after different soaking time intervals.

3 – Results and Discussion

Figure 2 shown the resistivity of PVC/NBR conductive carbon black (Sample A) and conductive carbon black with RHA measured at 1000V versus time of exposure in B20. The first samples that were removed from biodiesel (soaking intervals until 8 days) presented an increase in the resistivity value. This effect of increasing resistivity in the rubber compound is notable in both samples and can be related to the B20 swelling observed in the PVC/NBR according to Herbert (2017). The resistivity in the samples "B" presented slightly higher values in comparison to the samples "A" due to the presence of Rice Husk Ash which has higher particle size in comparison to conductive carbon black.

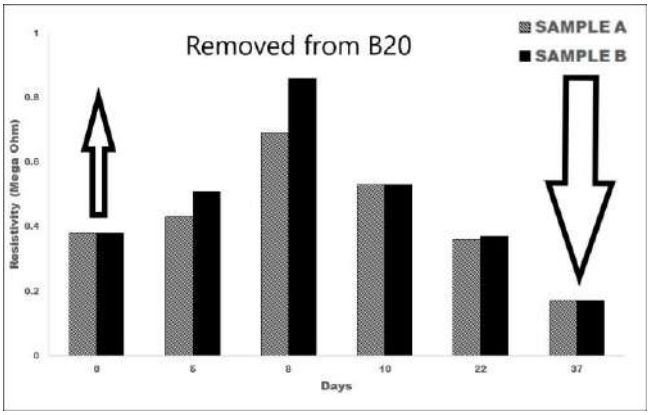


Figure 2. Resistivity change of PVC/NBR rubber reinforced with conductive carbon black (Sample A) and containing RHA (Sample B) immersed in B20 for 8 days at room temperature and then removed from immersion.

Based on the results informed above, the biodiesel (B20) can contribute to reduce the level of conduciveness due rubber fuel adsorption. Soaking intervals higher than 8 days presented a decrease in the resistivity values, reducing to the original level (0.38 Mega Ohm) in 22 days. When the test was completed (37 days of soaking time) the resistivity was reduced of about 50% (0.17 Mega Ohm) – similar value in both samples (A and B). This reduction could be explained possibly by the Biodiesel extraction of rubber plasticizers and additives reported by Herbert (2017) and Dinis (2017) during the 8 days and after removing from B20 the uptake fuel in rubber can be lost to the environment by evaporation. The compound still maintained the resistivity lower than 1 Mega Ohm over the period maintaining the minimum level required on SAE J1645 (2011)

4 – Conclusions

Nonconductive fuels such low Sulphur biodiesel (B20 S10) can change the level of rubber conductiveness due the swelling behavior. The correct type rubber selected and lower swell compound development is important to maintain the minimum requirements of SAE J1645. From the data reported we can conclude that B20 S10 increase rubber resistiveness from 0.38 to 0.69 Mega Ohms for conductive carbon black reinforced rubber and to 0,86 Mega Ohm for rice rusk ash and conductive carbon black rubber. Those values still maintained the requirement of SAE J1645 during the immersion and even after 37 days removed from B20 leading to a decrease of about 50% from original value. The Rice Husk Ash used in the rubber formulation affected the resistivity but kept in acceptable levels according to the SAE J1645 and contributed to create a more renewable compound.

5 – Acknowledgments

The authors would like to acknowledge Ford Motor Company Brasil for the contribution and support on this research.

6 - References

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Committee On Static Electricity And Stray Currents. *Protection against ignitions arising out of static, lightning, and stray currents. Department of Technical Services, American Petroleum Institute*, 1956.

DINIS, ALINE COTTA "*Contribuição da mistura diesel:biodiesel (B30) no comportamento das propriedades físico-químicas de materiais elastoméricos utilizados em componentes do sistema de combustível da indústria automotiva*", São Paulo, 2017. 158p.

EN590, B. S. *Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods*. 2009.

HERBERT, C. G., LIMA, L. R. P. and GONÇALVES, C. C. *Alternative to Phthalate Plasticizer for PVC/NBR Formulation Used in Automotive Fuel System with Biodiesel*. No. 2017-01-0482. SAE Technical Paper, 2017

HERBERT, C. G.; GONÇALVES, C. C.; POLKOWSKI, R. D. O.; AGUIAR, A. N. *Biodiesel resistant PVC/NBR rubber composition.* U.S. Patent Application n. 15/945,271, 25 Dez. 2018.

HERBERT, C. G.; GONÇALVES, C. C.; POLKOWSKI, R. D. O.; AGUIAR, A. N. *Biodiesel resistant PVC/NBR rubber composition.* U.S. Patent Application n. 10/166,863, 1 Jan. 2019.

RESOLUÇÃO, ANP. nº 50 de 23/12/2013. 2013.

RESOLUÇÃO, ANP. nº 65 de 09/12/2011. 2011.

SAE International Surface Vehicle Recommended Practice, "*Fuel Systems and Components - Electrostatic Charge Mitigation*," SAE Standard J1645, Rev. Oct. 2011

Análise preliminar de resposta permanente e transitória de um grupo gerador movido a diferentes concentrações de diesel/biodiesel

Carlos Henrique Matiolo (UFPR, carlos.matiolo@gmail.com), Wagner Cesar Da Silva Junior (UFPR, wagnercesarjr@gmail.com), Prof. Dr. Jose Viriato Coelho Vargas (UFPR, vargasjvcv2@gmail.com), Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos (UFPR, ramosluizp@gmail.com), Prof. Dr. André Bellin Mariano (UFPR, andrebmariano@ufpr.br).

Palavras Chave: *Biodiesel, diesel, motogerador, regime transitório e regime permanente.*

1 - Introdução

Os Motores de Combustão Interna (MCI) são utilizados em larga escala tendo como principal combustível o diesel, que é um derivado do petróleo líquido, formado por hidrocarbonetos com cadeias carbônicas de 8 a 16 carbonos (Fahim, 2012). Contudo, já está comprovado que o uso do diesel está acarretando diferentes problemas pela emissão de gases nocivos. Sendo assim, nas duas últimas décadas, estudos foram feitos para implementar o uso de biocombustíveis nestes MCI, de forma parcial ou total (Ferreira, 2008).

Para este trabalho, especificamente, será tratado sobre o biodiesel, um combustível renovável substituto do diesel, que tem sua geração da seguinte forma: os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário (metanol ou etanol), gerando éster e a glicerina, sendo este processo químico denominado transesterificação (ANP, 2016). A partir disso, o biodiesel está apto para ser aplicado nos MCI com ignição por compressão. Entretanto, não se tem claro quais são as mudanças nas taxas de emissão de gases nocivos e qual será o desempenho do motor a diesel a partir do uso deste novo combustível.

O objetivo deste trabalho é analisar misturas de biodiesel no diesel (B10, B20, B50 E B100) feitas para serem usadas como combustível num gerador diesel, obtendo resultados pertinentes aos parâmetros elétricos em regime permanente e transitório

2 - Material e Métodos

O grupo gerador é de fabricação da Maquigeral, modelo 12W, e possui potência nominal de 55kVA, com fator de potência 0,8, totalizando 44kW de potência ativa. O motor a diesel é de fabricação da MWM, modelo 229 de 4 cilindros, do tipo aspirado, ou seja, sem turbina. O alternador utilizado no grupo gerador possui excitação brushless, 4 polos, possui fator de potência nominal 0,8 indutivo e fornece tensão trifásica 220/127V em estrela.

O biodiesel utilizado para fazer as misturas com o diesel foi doado pela empresa Potencial Biodiesel, da cidade Lapa-PR, região metropolitana de Curitiba-PR. Este biodiesel tem em sua composição 80% de óleo soja e 20% de sebo animal.

Para medir a resposta elétrica do gerador foi utilizado um analisador de redes, fabricação Fluke, modelo 435 série I. Configurado para o tempo de amostragem do analisador de 0,5 segundos a cada leitura, o Fluke 435 disponibiliza o valor mínimo, máximo e médio medidos entre o intervalo. O analisador de rede foi programado para gravar os valores de tensão, corrente, potência (ativa, reativa e aparente), frequência e fator de potência.

A carga utilizada nos testes de regime permanente e transitório no gerador foi construída a partir de chuveiros residenciais com potência de 5400 W cada, sendo a tensão nominal de 127 V. O conjunto total deu uma quantia de 32.600 W, sendo utilizados 6 chuveiros da marca Stylo, ligados em estrela, ou seja, dois chuveiros por fase.

No regime permanente, primeiramente, ligou-se sem carga durante um período de 5 minutos, para que o combustível tivesse tempo necessário para homogeneizar o gerador. Em seguida, ligou-se meia carga por um período de 10 minutos, durante este tempo foram coletados a partir do Analisador de Redes dados de tensão, corrente média, corrente de pico, frequência e potências, ativas e reativas. Por final, realizou-se o mesmo experimento com a carga total.

No regime transitório, foi colocado novamente sem carga até atingir a estabilidade. Após esse procedimento, ligou-se na carga total, para medir sua resposta. Desta forma, pode-se captar a máxima variação possível dos parâmetros supracitados.

3 - Resultados e Discussão

Nos resultados dos testes com regime permanente não houve grandes discrepâncias, visto que os valores de tensão, corrente, potência se mantiveram sem variações significativas. Durante o decorrer do procedimento, os valores de potência medidos se alteraram de acordo com as particularidades de cada chuveiro.

Já no regime transitório, parâmetros que variaram significativamente, pode-se destacar a tensão e corrente de pico. Onde ocorreu uma diminuição de seus valores com o aumento da porcentagem de biodiesel no diesel. Por exemplo, no teste para B10 a variação de tensão de pico foi de 10,6 V na fase A. Para o teste realizado com o B100, na mesma fase, essa variação foi de apenas 6,1 V. Conforme apresentado pela tabela 1.

Tabela 1. Tensão regime transitório em carga total.

	B10		B100	
	Max	Min	Max	Min
Tensão	132,0	122,6	131,5	124,4
Corrente	82,0	76,4	83,7	75,2

Outro valor analisado foi o tempo de estabilização do sistema, ou seja, o tempo que demorou para chegar em *overshot* da resposta em degrau. Observou-se que com o aumento da concentração de biodiesel teve como consequência uma diminuição no tempo para chegar a constância, o que confirma a diminuição da variação de tensão, conforme apresentado na figura 1.

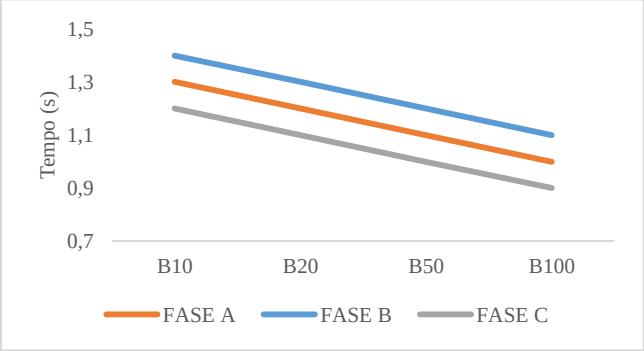


Figura 1. Tempo estabilização da tensão

A temperatura dos gases de saída foi o parâmetro que obteve uma maior mudança para cada mistura, como pode ser visto na figura 2. Com o aumento da proporção de biodiesel nos blends, verificou-se um aumento na temperatura de exaustão. Feito a análise com o gerador funcionando com carga total, apresentou uma diferença de 40ºC entre o B10 e B100.

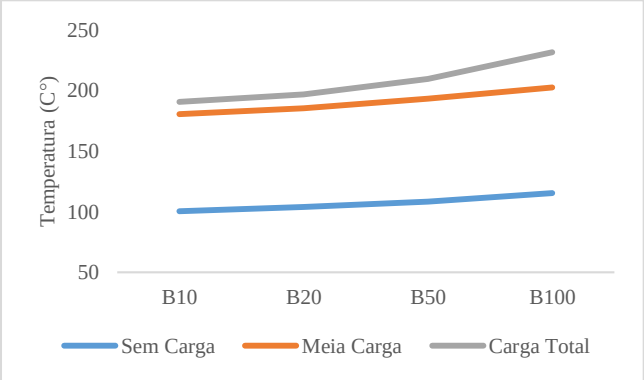


Figura 2. Temperatura de exaustão

4 – Conclusões

Com o aumento da temperatura algumas características do biodiesel (Viscosidade, Poder Calorifico e Densidade) se alteram, assim o biodiesel se aproxima das características do diesel, fazendo com que o funcionamento do motogerador seja próximo do habitual.

Foi possível concluir que com o aumento da porcentagem do biodiesel sucederam alterações significativas no que diz respeito às operações em regime transitório. Houve queda na variação de tensão de pico para todas as fases analisadas, cerca de 4V por fase. Podendo-se assim, afirmar que, com o aumento da porcentagem do biodiesel, melhoraram as condições de funcionamento do gerador em regime transitório.

Estas pequenas diferenças que foram notadas nos testes em Regime Transitório são acarretadas pela composição do biodiesel. Por ser um combustível mais viscoso em temperaturas baixas, ele proporciona uma queima mais lenta do que o diesel. Com isso, o gerador irá operar de forma mais lenta, porém somente no regime transitório. Visto que, ao chegar no regime permanente de operação, os dois combustíveis têm seus funcionamentos iguais em termos de geração de energia. Esta similaridade alcançada entre as viscosidades também pode explicar o aumento da temperatura, uma vez que com um combustível mais viscoso o sistema tende a esquentar mais para manter o bom rendimento do motor. O fato de ser um combustível com menor poder calorífico também contribuí para o aumento da temperatura, já que ele irá demandar uma quantidade maior de combustível para operar nas mesmas condições.

Pelo aumento de temperatura sendo proporcional ao aumento do biodiesel, conforme já apresentado. Tal elevação para ambientes fechados com pouca ventilação, pode causar danos ao gerador e o resfriamento natural do bloco do motor não seria suficiente.

5 – Agradecimentos

NPDEAS, UFPR e PROJETO MINIREDES COPEL

Este trabalho foi apoiado pelo programa de pesquisa e desenvolvimento tecnológico Companhia Paranaense de Energia - COPEL, por meio do projeto PD 2866-0470 / 2017, regulamentado pela ANEEL.

6 - Bibliografia

BRASIL. Agencia Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis (ANP). Biodiesel. Brasília. **2015**. Publicado em 16/08/2016. Última atualização 02/10/2018.

CHAPMAN, S. J. Fundamentos de Maquinas Elétricas. Porto Alegre: AMGH, **2013**.

FAHIM, M., ALSAHHAF, T. A., & ELKILANI, A. Introdução ao Refino do Petróleo. Rio de Janeiro: Elsevier **2012**

FERNANDES, F. S. Análise de consumo de combustível em um motor diesel 4t utilizando óleo diesel, biodiesel e mistura diesel/biodiesel. Artigo Científico. Universidade de Rio Verde. Rio Verde. **2015**.

FERREIRA, S. L. et al. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **2008**. vol.31. n.3. 539-545.

ROCHA, J. E. Qualidade da energia elétrica. Curitiba: UTFPR, **2016**.

Análise de viabilidade de sistemas de geração de energia elétrica com biodiesel para Geração Distribuída

Rodrigo Latuf de Andrade (Alsol Energias Renováveis/UFU, rodrigolatuf@alsolenergia.com.br), José Vieira Neto (Alsol Energias Renováveis, neto@alsolenergia.com.br), Remington Phelipe da Silva Correa (Alsol Energias Renováveis, remington.correa@alsolenergia.com.br), Gustavo Malagoli Buiatti (gustavo@alsolenergia.com.br).

Palavras Chave: *Biodiesel., fontes alternativas de energia, geração distribuída.*

1 - Introdução

É difícil imaginar uma sociedade atual sem energia. Tem-se hoje uma infinidade de aparelhos, máquinas, sistemas de transporte, inovações tecnológicas e de comunicações que transformaram profundamente o modo de interagir do homem com a sociedade e sua própria vida, incorporando hábitos e comportamentos jamais imaginados pelas gerações passadas.

Como consequência, o homem, em sua necessidade cada vez maior de consumir energia, tem provocado alterações relevantes na estrutura ambiental do planeta. Sabe-se que os combustíveis fósseis, como os derivados do petróleo e gás natural, por exemplo, provocam emissão de gases altamente poluentes na atmosfera, como os óxidos de carbono (COx) e óxidos de enxofre (SOx). Sendo assim, a procura por fontes de energia renováveis, que agridam o mínimo possível o planeta, tem se tornado um assunto prioritário. Algumas transformações já são realidade como é o exemplo da eletrificação dos veículos. Estima-se que veículos elétricos (EV) representem um terço do mercado rodoviário mundial até 2035, fator que causará efeitos em relação aos recursos energéticos distribuídos. O custo da bateria deverá ter uma redução acelerada, o que já deve acontecer em curto prazo, afinal os custos das baterias despencaram em mais de 50% em 5 anos e espera-se que caiam ainda mais, chegando a um décimo do que custavam em 2018.

A avaliação da diversidade de fontes e da distribuição de energia nunca foi tão atual e necessária, e no Brasil existem políticas como a regulação da Geração Distribuída (GD) pela ANEEL, através das Resoluções 482/2012 e 687/2015 que permitem a geração descentralizada, com fontes renováveis de energia, pelo sistema de compensação. Nesse sistema, e na atual regra vigente, trona-se possível injeção de energia elétrica nas redes de distribuição pertencentes ao Sistema Interligado Nacional (SIN), onde os prosumidores podem gerar energia 100% compensada, ou seja, considerando a tarifa cheia composta por parcelas de energia, custos de distribuição e transmissão, encargos e impostos.

Os estímulos à geração distribuída se justificam pelos potenciais benefícios que tal modalidade pode proporcionar ao sistema elétrico, por outro lado, as regulações vigentes estão sob revisão, muito em função da alegação das distribuidoras de energia que fazem parte do SIN, alegarem arcar integralmente com alguns custos que compõe a tarifa de energia. O modo como os agentes promoverão a próxima transição, prevista para o 1º semestre de 2020 será determinante para direcionar essa modalidade (GD), afinal, a GD apesar de seus inúmeros benefícios, pode aumentar a complexidade operativa, além de impactar outros custos como o da distribuição.

O objetivo desse trabalho foi analisar se o biodiesel pode ser uma fonte a ser inserida na matriz energética de sistemas de geração distribuída, de forma sustentável em todos os seus pilares, social, ambiental e economicamente.

2 - Material e Métodos

Uma das formas de inserir uma nova fonte de energia a um sistema de regulação já existente, é montar uma planta experimental, assim o conceito pode ser validado e os resultados podem embasar tomadores de decisão e empresas viabilizarem projetos de maior relevância. Os benefícios atribuídos a GD são vários e não devem conflitar com interesses das distribuidoras, que visam preservar seu mercado, além de sentirem-se ameaçadas, pela atratividade da GD. O que se deve buscar é o equilíbrio, fator que de certa forma provoca as instituições do setor a se adaptarem, agindo propondo soluções inovadoras e benéfica para ambos os lados.

O experimento deste trabalho, baseia-se no estudo da combinação de fontes de energia em um sistema de geração elétrica distribuída. Foi instalado na sede da empresa Alsol Energias Renováveis, localizado em Uberlândia, MG situada a 18°52'07.51" S e 48°17'25.52" W. No local, a intenção principal é o controle total do despacho de energia, através da combinação de fontes de geração, onde o quesito inovação já trabalhado por um projeto de P&D existente, que combina as fontes solar fotovoltaica e armazenamento com baterias, torna-se ainda mais inédito com a adição de um sistema de geração com grupo gerador à combustão, abastecido com biodiesel B100, ou seja, 100% de biodiesel, sem adição do diesel de origem fóssil.

Utilizou-se no projeto, um grupo gerador de potência 260kW, em regime principal, que será utilizado para complementar, flexibilizar e garantir um despacho de energia contínuo, *"flat"* e com qualidade.

Os itens que precedem o funcionamento do sistema à biodiesel são o foco deste trabalho, onde foram analisados quesitos quantitativos da fonte biomassa utilizada como GD no país, análise jurídica se há algum impeditivo para utilização desse tipo de combustível, consulta à órgãos regulamentadores – ANEEL E ANP e análise crítica sobre a utilização e viabilidade econômica do sistema. A Figura 1 mostra o grupo gerador mencionado, assim como um tanque de combustível externo com capacidade estimada para consumo mensal com bacia de contenção, sistema de interligação entre tanque externo e grupo gerador, e abrigo do painel de sincronismo e proteção da rede elétrica, painel esse desenvolvido pela própria empresa.



Figura 1. Sistema de geração de energia instalado na sede da Alsol Energias Renováveis.

3 - Resultados e Discussão

O biodiesel oferece uma série de benefícios técnicos e ambientais quando comparado com combustíveis fósseis, tornando-o atraente como combustível alternativo para os setores de transporte e geração de energia. Por outro lado, não só esse tipo de combustível, mas todos os outros que fazem parte do grupo biomassa, como o biogás ainda são pouco representativos tanto em potência quanto em quantidade de plantas instaladas frente à grande popularidade dos sistemas fotovoltaicos.

Tabela 1. Registro das Unidades Consumidoras com Geração Distribuída por tipo de geração.

UNIDADES CONSUMIDORAS COM GERAÇÃO DISTRIBUÍDA			
Tipo	Quantidade	Quantidade de UCs que recebem os créditos	Potência Instalada (kW)
CGH	93	7.677	88.022,60
EOL	57	100	10.314,40
UFV	109.376	137.874	1.177.326,53
UTE	171	3.935	48.055,54

O gráfico da ANEEL mostra uma representação de 0,15% do segmento biomassa (usinas termelétricas) frente as 109.697 usinas conectadas e registradas na ANEEL, e 3,6% em relação a potência total de 1.323.719,07kW.

Ainda é possível aprofundar a análise extrapolando o tipo UTE, e verificando quais fontes estão sendo utilizadas nas usinas já registradas, sendo:

Tabela 2. Registro das Unidades Consumidoras com Geração Distribuída por tipo de geração.

Fonte	Quantidade de usinas	Potência (kW)
Bagaço de Cana de Açúcar	4	265
Biogás - Floresta	5	249
Biogás - RA	109	14939
Biogás - RU	16	4392
Biogás - AGR	18	2682
Casca de Arroz	5	4900
Gás de Alto Forno - Biomassa	4	8511
Gás Natural	6	3931
Resíduos florestais	4	8110

Segundo a ANEEL, a contar da revisão marcada pela RES NORMATIVA 687/2015, que começara a valer em 1° de março de 2016 “é permitido o uso de qualquer fonte renovável, além da cogeração qualificada, denominando-se microgeração distribuída a central geradora com potência instalada até 75 quilowatts (KW) e minigeração distribuída aquela com potência entre 75 kW e 5 MW, conectadas na rede de distribuição por meio de instalações de unidades consumidoras”.

Em relação a ANP, foi verificado se há algum impeditivo jurídico que impeça a comercialização para o mercado, comercialização essa extra leilões da ANP, que acontecem bimestralmente.

A análise das regulações justifica-se uma vez que o biodiesel produzido e utilizado no Brasil, praticamente em sua totalidade é comercializado para utilização da mistura mínima obrigatória no diesel fóssil. A RANP 58/2014 define que, quando se tratar de óleo diesel B ou óleo diesel BX (esse caso), o cliente deve ser previamente autorizado pela ANP, observada a regulamentação pertinente. Essa regulamentação pertinente é a RANP34/2016, que autoriza a comercialização e o uso voluntário de biodiesel em quantidade superior ao percentual de adição obrigatória ao óleo diesel, ou seja, 100% apenas de biodiesel. Importante ressaltar que os clientes também têm obrigação de informar o resultado dos testes do uso experimental mediante relatório à ANP em até 60 dias após o experimento. Essa autorização prévia pode ser dispensada se o volume for inferior a 10.000 litros por mês, conforme 2º, do art. 1º da RANP 34/2016.

Foi realizada ainda uma consulta formal ao órgão em questão, disponível no site através da manifestação n° 277642, com o retorno: a produção de biodiesel no país é regulamentada pela RANP30/2013. De acordo com o art. 17 desta resolução, o Produtor de Biodiesel poderá comercializar Biodiesel com “IX - agente autorizado pela ANP para utilização de Biodiesel, B100, e de suas misturas com óleo diesel, destinados ao uso específico”.

4 – Conclusões

Dentre os benefícios da utilização do biodiesel destacam-se a redução de gases de efeito estufa, a biodegradabilidade, a diminuição da dependência de importação do diesel fóssil, a diversidade na matriz energética e a capacidade de renovação.

O uso do combustível como fonte para sistemas de GD é possível e pode ser viabilizado através da combinação de fontes, como fotovoltaica e armazenamento, porém faz-se necessário comprovar eficiência e viabilidade econômica do sistema, sendo esses temas sugeridos para próximos estudos.

5 – Agradecimentos

Alsol Energia, Energisa, ANP, ANEEL.

6 - Bibliografia

Agência Nacional de Energia Elétrica – **ANEEL**. Disponível em <http://twixar.me/YnV1>. Acesso em 14 de set. de 2019.

BRASIL. ANP. Resolução ANP n°34 de 28.7.2016 - DOU 29.7.2016. Disponível em <http://twixar.me/VnV1>.

EPE Análise da Inserção da Geração Solar na Matriz Energética Brasileira. Nota Técnica. RJ, 2012.

Avaliação da formação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) provenientes da combustão de diesel S10 e misturas de diesel S10/biodiesel em coluna de absorção em sistema piloto de descarga molhada

Luciano André Deitos Koslowski (Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, luciano.koslowski@udesc.br), Graciela Rozza (Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, Campus Ibirama, rozzagraciela@gmail.com), Dilamara Riva Sharff (Fundação Universidade Regional de Blumenau-FURB, dilaquimica@hotmail.com), Edésio Luis Simionatto (Fundação Universidade Regional de Blumenau-FURB, edesio@furb.br), Humberto Gracher Riella (Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, humberto.riella@ufsc.br)

Palavras Chave: *HPAs, biodiesel, diesel*.

1 - Introdução

No decorrer de toda a extensão do século XX, os combustíveis derivados do petróleo permaneceram baratos e abundantes. A tendência nos próximos anos indica um crescimento significativo do transporte movido a diesel e biodiesel prevalecendo como o meio mais eficiente como para os bens industriais e serviços (Knothe et al., 2005).

Os produtos resultantes da combustão incompleta do diesel apresentam potencial tóxico, sendo possível destacar a presença de alguns compostos policíclicos aromáticos (HPAs) gerados durante a combustão incompleta do diesel (Kooter et al., 2011). Os HPAs emitidos pelos motores a diesel podem ser associados à sua presença no combustível (fonte petrogênica) ou ainda serem formados durante a combustão (fonte pirogênica) (Marr et al., 1999; Rhead et al., 2003). O biodiesel tem um teor de oxigênio superior ao diesel fóssil, proporcionando uma combustão mais completa e consequente redução das emissões de fuligem e de HPAs. Adicionalmente às emissões gasosas para a atmosfera causadas por veículos automotores, geradores e câmaras de combustão em caldeiras, muitas embarcações possuem a descarga dos motores submersa, conhecida como “descarga molhada”, em que os gases provenientes da combustão são lançados diretamente na água, promovendo, de forma mais agressiva, a solubilização dos compostos da combustão no meio marinho (CO, CO_2, SO_x, NO_x e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

O objetivo desse trabalho foi elaborar a construção de uma coluna de absorção de gases, simulando a descarga de motor submersa de embarcações marítimas, visando quantificar a presença de HPAs resultantes da absorção dos gases em água provenientes da combustão de diesel S10 e blendas de diesel S10/biodiesel.

2 - Material e Métodos

Na presente pesquisa foram realizados ensaios referentes a emissão de gases em uma coluna de absorção, utilizando um motor estacionário diesel/biodiesel da marca Branco modelo Motor BD-5.0 G2, com partida manual ou elétrica. A determinação da concentração da emissão de gases (NO_x, SO_x, CO, CO_2, O_2) foi realizada com auxílio de um multi-analisador de gases de combustão modelo Confor Optima 7. As amostras da água da coluna de leito fixo foram coletadas com os gases dissolvidos da coluna de absorção provenientes da combustão do diesel e blendas de biodiesel (NBR 9898, 1987). Os combustíveis utilizados para este estudo foram: diesel S10 (Petrobrás) e biodiesel (BSBIOS Fonte Renovável). A amostra de água com os gases absorvidos foram coletados em erlenmeyer e submetidos à filtração a vácuo para retirada de material particulado. Após esta etapa, as amostras foram transferidas para um frasco reagente da cor âmbar resfriadas a temperatura de 4 °C e submetidas a ensaios de cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC-MS) para determinação da concentração de HPAs.

O sistema experimental em escala piloto, denominado de coluna de absorção de leito fixo (CLF), foi construído no Laboratório de Qualidade das Águas e Abastecimento da Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, Campus Ibirama. O equipamento constituído por um motor monocilíndrico controlado mecanicamente da marca Branco modelo BD-5.0 G2 refrigerado a ar e sistema de combustão, acionamento manual ou elétrica, movido a diesel e com sistema de injeção direta e potência máxima de 5,0 cv a 3600 rpm. A coluna de absorção foi projetada com tubo de aço inoxidável 14529 para evitar a presença de contaminantes na água de absorção bem como facilitar o procedimento de limpeza da coluna de absorção. A coluna foi construída apresentando as seguintes dimensões: 10 cm de diâmetro e 1,00 m de altura, e acoplada um deionizador (Speencer SKU: SP1650-43) com capacidade de operação de 50 L h^{-1}. As blendas de diesel e biodiesel foram preparadas no momento do ensaio, sendo armazenadas em balões volumétricos de 250 mL. As amostras foram preparadas considerando diferentes proporções de diesel e biodiesel, sendo identificados por códigos conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações de Biodiesel (B) e diesel S10.

Nomenclatura	Diesel S10 (%)	Biodiesel (%)
B100	0	100
S10	100	0
S10B5	95	5
S10B15	85	15
S10B25	75	25
S10B30	70	30

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são apresentados os resultados referentes às análises das emissões gasosas (CO, NO2, NO_x, NO, SO_x, % O_2, % CO_2), considerando as

formulações utilizadas na combustão do diesel S10 e blendas de biodiesel.

Tabela 2. Média dos valores de emissão de gases na saída da coluna com respectivo desvio padrão a partir da emissão de exaustão provenientes da combustão do diesel S10 e blendas de biodiesel.

Combustível	$\%CO_2$	CO (ppm)	NO_X (ppm)	SO_2 (ppm)
S10	$1,67\pm 0,04^{A}$	$1410,00\pm 15,09^{A}$	$55,00\pm 2,56^{A}$	$46,66\pm 1,24^{A}$
S10B5	$1,97\pm 0,04^{B}$	$1230,33\pm 16,67^{B}$	$63,66\pm 2,69^{B}$	$38,33\pm 1,25^{B}$
S10B15	$2,07\pm 0,06^{B}$	$930,66\pm 13,93^{B}$	$77,33\pm 3,74^{C}$	$31,66\pm 0,81^{C}$
S10B25	$2,21\pm 0,05^{C}$	$873,66\pm 12,65^{C}$	$97,67\pm 3,88^{D}$	$24,66\pm 0,85^{D}$
S10B30	$2,26\pm 0,06^{C}$	$859,66\pm 12,32^{C}$	$107,33\pm 4,03^{E}$	$20,66\pm 0,72^{E}$

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey (5%)
Fonte: o autor (2019)

Os dados da Tabela 2 indicam no combustível S10 a concentração de CO de 1410 ppm e temperatura média de combustão de 138°C,00 ± 0,0; para o combustível S10B30, a concentração é de 860 ppm e temperatura média de combustão, 128°C. Os dados confirmam que a porcentagem de emissão de CO é elevada quando o motor está ainda frio; à medida que ocorre o aquecimento do motor há picos de emissão de CO no início da combustão em gramas que não são acompanhadas pelo aumento na porcentagem de emissão. Baik e Han (2005) enfatizam que as reduções nas emissões específicas de monóxido de carbono (CO) podem ser explicadas pela presença de oxigênio na molécula de biodiesel, uma vez que a disponibilidade desse comburente na câmara de combustão desloca a reação de queima do combustível, no sentido de produzir maiores quantidades de dióxido de carbono (CO_2). As emissões de HC e CO, reduzidas com o uso de biodiesel, podem apresentar redução mais significativa com a definição de parâmetros de injeção (ponto de injeção e taxa de dosagem) nas diversas condições de carga e rotação de funcionamento do motor (Maziero et al., 2006). Os resultados apresentados denotam aumento da emissão de óxidos de nitrogênio para os combustíveis testados na presença de biodiesel.

A Tabela 3 sumariza as concentrações médias de HPAs na água de absorção de gases no sistema de descarga molhada, considerado o respectivo desvio padrão das análises realizadas em triplicata para cada tipo de combustível testado. Conforme dados apresentados, pode-se afirmar que concentrações maiores de biodiesel não elimina a presença de HPAs significativamente, mesmo com o incremento do conteúdo extra de oxigênio durante o processo de combustão. Deve-se considerar, a compreensão da toxicidade dos HPAs emitidos para a atmosfera e solubilizados nos corpos hídricos como sendo de suma importância, sendo necessária uma definição de políticas para o uso mais intensivo de combustíveis menos agressivos ao meio ambiente. Os valores obtidos neste estudo corroboram com os relatos apresentados na literatura, referenciando a emissão de HPAs na atmosfera devido à combustão de diesel (SERIANI, et al., 2015).

Tabela 3. Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nas diferentes formulações testadas.

Combustível	[HPAs] $\mu g\ L^{-1}$
S10	$234,6633\pm 24,36^{A}$
S10B5	$199,9533\pm 22,58^{A}$
S10B15	$124,4833\pm 6,74^{B}$
S10B25	$77,1167\pm 8,30^{C}$

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey.

4 – Conclusões

Os testes comprovam a melhoria na diminuição da concentração de HPAs a partir da adição de biodiesel, vislumbrando potencial aplicação em misturas com diesel de forma a reduzir a emissão de HPAs.

Efetivar testes junto aos fabricantes de motores de embarcações marítimas e fluviais de forma a avaliar o desempenho e a melhoria da qualidade da emissão de gases e HPAs no sistema de descarga molhada.

5 – Agradecimentos

UDESC, FURB, UNIVILLE

6 - Bibliografia

BAIK, D. s.; HAN, Y. C. The effect of biodiesel and ultra low sulfur diesel fuels on emissions in 11,000 cc heavy-duty diesel engine. Journal of mechanical science and technology **2005**, 19, p.870-876.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo. Editora Edgard Blücher, **2005**, 340p.

KOOTER, I. M.; VUGT, M. A.; JEDYNSKA, A.D. Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter. *Atmospheric Environment* **2011**, 45, 1574-1580.

MARR, C.L.; KIRCHSTETTER, W.T.; HARLEY, A.R.; MIGUEL, H.A.; HERING, V.S.; HAMMOND, K.S. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science Technology* **1999,** 33, 3091–3099.

MAZIERO, J. V., CORRÊA, I. M., Trielli, M. A., BERNARDI, J. A., & D'AGOSTINI, M. F. Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. *Engenharia na Agricultura* **2006** 14, 287-292.

RHEAD, M.; HARDY, S.A. The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions. *Fuel* **2003**, 82, 385–393.

SERIANI, R.; JUNQUEIRA, M.S.; CARVALHO-SOUSA, C. E.; ARRUDA, A.C.; MARTINEZ, D.; ALENCAR, A.M.; NEGRI, E.M.. Enriched inorganic compounds in diesel exhaust particles induce mitogen-activated protein kinase activation, cytoskeleton instability, and cytotoxicity in human bronchial epithelial cells. *Experimental and Toxicologic Pathology* **2015**, 67, 323-329.

Avaliação da formação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) provenientes da combustão de diesel S500 e misturas de diesel S500/biodiesel em coluna de absorção em sistema piloto de descarga molhada

Luciano André Deitos Koslowski (Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, luciano.koslowski@udesc.br), Graciela Rozza (Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, rozzagraciela@gmail.com), Dilamara Riva Sharff (Fundação Universidade Regional de Blumenau-FURB, dilaquimica@hotmail.com), Edésio Luis Simionatto (Fundação Universidade Regional de Blumenau-FURB, edesio@furb.br), Humberto Gracher Riella (Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, humberto.riella@ufsc.br)

Palavras Chave: *HPAs, biodiesel, diesel S500.*

1 - Introdução

As emissões causadas pela queima de diesel constituem a maior fonte de poluição atmosférica do planeta (Drumm et al., 2014). Neste contexto, uma das principais fontes causadoras de danos ao meio ambiente são os combustíveis fósseis utilizados pelo homem para os mais diversos fins energéticos, como por exemplo: transporte, indústria e geração de energia elétrica (Melo et al., 2018). Muitas doenças pulmonares estão ligadas ao material particulado emitido pelos veículos a diesel incluindo poeira, fuligem e fumaça. O biodiesel é considerado um combustível não tóxico e biodegradável, promovendo redução nas emissões de monóxido de carbono e dióxido de carbono sendo uma alternativa promissora na redução da poluição atmosférica (Sathiyagnanam e Saravanan, 2008).

Adicionalmente às emissões gasosas para a atmosfera causadas por veículos automotores, geradores e câmaras de combustão em caldeiras, muitas embarcações possuem a descarga dos motores submersa, conhecida como "descarga molhada", cujos gases provenientes da combustão são lançados diretamente na água, promovendo de forma mais agressiva a solubilização dos compostos da combustão no meio marinho (Koslowski, 2017). Esses compostos, principalmente CO, CO_2, NOx e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), possuem reconhecido potencial tóxico aos organismos marinhos mesmo em concentrações na faixa de ppt (partes por trilhão), além de alterarem o pH do meio (Moiz, 2016).

O objetivo desse estudo foi elaborar a construção de uma coluna de absorção de gases, simulando a descarga de motor submersa de embarcações marítimas, visando quantificar a presença de HPAs resultantes da absorção dos gases em água provenientes da combustão de diesel S500 e blendas de diesel S500/biodiesel.

2 - Material e Métodos

Na presente pesquisa foram realizados ensaios referentes a emissão de gases em uma coluna de absorção, utilizando um motor estacionário diesel/biodiesel da marca Branco modelo Motor BD-5.0 G2, com partida manual ou elétrica. A determinação da concentração da emissão de gases (NOx, SOx, CO, CO_2, O_2) foi realizada com auxílio de um multi-analisador de gases de combustão modelo Confor Optima 7. As amostras da água da coluna de leito fixo foram coletadas com os gases dissolvidos da coluna de absorção provenientes da combustão do diesel e blendas de biodiesel (NBR 9898, 1987). Os combustíveis utilizados para este estudo foram: diesel S500 (Petrobrás) e biodiesel (BSBIOS Fonte Renovável). A amostra de água com os gases absorvidos foram coletados em erlenmeyer e submetidos à filtração à vácuo para retirada de material particulado. Após esta etapa, as amostras foram transferidas para um frasco reagente da cor âmbar resfriadas a temperatura de 4 °C e submetidas a ensaios de cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC-MS) para determinação da concentração de HPAs.

O sistema experimental em escala piloto, denominado de coluna de absorção de leito fixo (CLF), foi construído no Laboratório de Qualidade das Águas e Abastecimento da Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, Campus Ibirama. O equipamento constituído por um motor monocilíndrico (Branco BD-5.0 G2) refrigerado a ar e sistema de combustão, acionamento manual ou elétrica, movido a diesel e com sistema de injeção direta e potência máxima de 5,0 cv a 3600 rpm. A coluna de absorção foi projetada com tubo de aço inoxidável 14529 para evitar a presença de contaminantes na água de absorção, construída apresentando as seguintes dimensões: 10 cm de diâmetro e 1,00 m de altura, e acoplada um deionizador (Speencer SKU: SP1650-43) com capacidade de operação de 50 L h^{-1}. As blendas de diesel e biodiesel foram preparadas no momento do ensaio, sendo armazenadas em balões volumétricos de 250 mL, sendo as amostras preparadas considerando diferentes proporções de diesel e biodiesel (Tabela 1).

Tabela 1. Formulações de Biodiesel (B) e diesel S500.

Nomenclatura	Diesel S10 (%)	Biodiesel (%)
B100	0	100
S500	100	0
S500B5	95	5
S500B15	85	15
S500B25	75	25
S500B30	70	30

3 - Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são apresentados os resultados referentes às análises das emissões gasosas (CO, NO2, NOx, NO, SOx, % O2, % CO2), considerando as formulações utilizadas na combustão do diesel S10 e blendas de biodiesel.

Tabela 2. Média dos valores de emissão de gases na saída da coluna com respectivo desvio padrão a partir da emissão de exaustão provenientes da combustão do diesel S500 e blendas de biodiesel.

Combustível	% CO_2	CO (ppm)	NO_X (ppm)	SO_2 (ppm)
S500	1,98± 0,08^{A}	1939,00± 21,66^{A}	56,67± 2,76^{E}	57,33± 1,21^{A}
S500B5	2,04± 0,04^{B}	16280,67± 15,5^{B}	70,00± 3,89^{D}	46,66± 1,00^{A}
S500B15	2,09± 0,06^{C}	1323,33± 13,93^{B}	85,66± 4,92^{C}	31,66± 0,90^{B}
S500B25	2,15± 0,11^{D}	1020,66± 12,65^{C}	104,66± 5,42^{B}	20,00± 0,85^{C}
S500B30	2,18± 0,10^{D}	630,00± 10,57^{C}	123,00± 7,01^{A}	18,00± 0,72^{D}

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey (5%)
Fonte: o autor (2019)

O monóxido de carbono resulta da combustão incompleta de hidrocarbonetos, ocasionando uma queda relativa da eficiência da combustão em função da razão ar-combustível e da homogeneização da mistura (Xie et al., 2014). Pela análise da variação média da concentração de biodiesel na mistura, verifica-se que as emissões de monóxido de carbono (CO) sofreram redução significativa. A variação média da concentração de biodiesel 30% (v/v) no diesel S500 apresentou redução de 67,50%. Os dados obtidos se mostraram relevantes, haja vista que há estudos que vinculam a redução das emissões de monóxido de carbono com o aumento do percentual de biodiesel na mistura (Chang et al., 1996). A Tabela 3 sumariza as concentrações médias de HPAs na água de absorção de gases no sistema de descarga molhada, considerado o respectivo desvio padrão das análises realizadas em triplicata para cada tipo de combustível testado. Conforme dados apresentados, pode-se afirmar que concentrações maiores de biodiesel não eliminam a presença de HPAs significativamente, mesmo com o incremento do conteúdo extra de oxigênio durante o processo de combustão.

Tabela 3. Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nas diferentes formulações testadas.

Combustível	[HPAs] μg L^{-1}
S500	279,52± 10,41^{A}
S500B5	228,39± 22,03^{B}
S500B15	136,01±7,65^{C}
S500B25	86,30± 1,75^{D}

Médias e desvios padrão em triplicatas. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ao nível de 5% de significância pelo Teste de Tukey.

Os valores da concentração média de HPAs para o S500 (279,5267 μg L^{-1}) e S500B25 (86,30 μg L^{-1}) apontam redução considerável na emissão de HPAs. A formação de HPAS está relacionada a mecanismos de adsorção no material particulado. Zhang e Boehman, (2007) demonstraram uma redução na concentração de HPAs a partir da adição de biodiesel ao óleo diesel. Comparativamente, uma porcentagem similar de 15%, não se mostrou significativa em relação às outras porcentagens utilizadas. A redução na produção de particulados propicia na redução da absorção de HPAs na água conforme sumarizado na Tabela 3.

4 – Conclusões

Os testes comprovam a melhoria na diminuição da concentração de HPAs a partir da adição de biodiesel, vislumbrando potencial aplicação em misturas com diesel de forma a reduzir a emissão de HPAs.

Efetivar testes junto aos fabricantes de motores de embarcações marítimas e fluviais de forma a avaliar o desempenho e a melhoria da qualidade da emissão de gases e HPAs no sistema de descarga molhada.

5 – Agradecimentos

UDESC, FURB, UNIVILLE

6 - Bibliografia

CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. E.; MARLEY, J. S. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1996**, 73, 1549-1555.

DRUMM, F. C.; GERHARDT, A. E.; FERNANDES, G. D. A.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M. S.; KEMERICH, P. D. C. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, **2014**, 18, 66-78.

KOSLOWSKI, Luciano André Deitos et al. Construção de coluna de absorção simulando descarga molhada de embarcações fluviais e marítimas para avaliação da emissão de gases e HPAs provenientes da combustão do diesel, biodiesel e suas misturas na ausência e presença de catalisador. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, **2017**.

MELO, L. S.; de ANDRADE BARROSO, F.; de SOUZA, G. H.; de SOUSA, M. F.; de LIMA CAVALCANTI, V. Y. S. Gases poluentes derivados de veículos automotores no parque sólon de Lucena. *Revista Campo do Saber* **2018**, 4, 82-105.

MOIZ, A. A. Low temperature split injection spray combustion: Ignition, flame stabilization and soot formation characteristics in diesel engine conditions. *Tese de Doutorado*. Michigan Technological University, **2016**.

SATHIYAGNANAM, A. P.; SARAVANAN, C. G. Effects of diesel particulate trap and addition of di-methoxy-methane, di-methoxy-propane to diesel on emission characteristics of a diesel engine. *Fuel* **2008,** 87, 2281-2285.

XIE, H.; LI, L.; CHEN, T.; ZHAO, H. Investigation on gasoline homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion implemented by residual gas trapping combined with intake preheating through waste heat recovery. *Energy Conversion and Management*, **2014**, 86, 8-19.

ZHANG, Y.; BOEHMAN, A.. Impact of biodiesel on NO x emissions in a common rail direct injection diesel engine. *Energy & fuels* **2007**, 21, 2003-2012.

Finep
FINANCIADORA
DE INOVAÇÃO E PESQUISA

FINANCIADORA DE INOVAÇÃO E PESQUISA – FINEP.

Em meados do século passado, cientistas juntaram os termos gregos "oikos" e "sistema" para definir um conjunto de seres vivos e elementos funcionais e interligados na natureza. Com o tempo, essa ideia foi usada para representar redes, em que diversos componentes se relacionam e se articulam. É o que acontece com a INOVAÇÃO.

Para que novos produtos, serviços ou metodologias germinem, floresçam e deem frutos, é preciso que haja condições propícias.

A finalidade da Finep é justamente criar essas condições nas universidades, no Governo e na iniciativa privada.

Nos últimos 15 anos, a Finep desembolsou mais de R$ 15 bilhões para equipar e capacitar instituições de pesquisa científica e tecnológica do País.

São projetos como o acelerador de elétrons Sirius, o reator multipropósito, o tanque oceânico para pesquisas do pré-sal, o navio polar Almirante Maximiano, e o centro de supercomputação para inovação industrial em Salvador. Também fazem parte desse grupo pesquisas em agronegócio, biocombustíveis, energias renováveis, defesa, aeronáutica e pesquisas na área de saúde, relativas ao vírus causador da Zika, Dengue, Esquistossomose e Febre Amarela.

A Finep não só tem financiado esses e demais projetos, como também tem atuado ativamente para sua conexão com o mercado e transferência ao setor privado. São mais de 700 projetos envolvendo a colaboração entre empresas e institutos de pesquisa.

A Finep é a única instituição brasileira que apoia todas as etapas de desenvolvimento de um novo negócio, desde a fase da ideia, até o desenvolvimento de protótipos, à introdução de tecnologias no mercado e a expansão e consolidação dos negócios.

Nesse esforço, apoiou mais de 3.500 empresas de pequeno e médio porte desde 2003, além de ter se tornado a principal agência para estruturação e financiamento de habitats essenciais para o desenvolvimento de novas empresas, como os principais parques tecnológicos do Brasil. Nos últimos anos foram erguidos ou reequipados cerca de 24 parques desse tipo em todo o País, além de uma rede de mais de 90 incubadoras de empresas. Tudo com o financiamento da Finep.

Simultaneamente houve o estímulo ao desenvolvimento de todo o setor de venture capital no País, voltado ao financiamento privado de negócios de alto potencial de inovação que, no entanto, não contavam com investidores dispostos a apoiar suas iniciativas. Hoje a Finep investe em 33 fundos que financiam mais de 200 startups.

A Finep investe nisso e estimula parceiros a apostar em tais projetos cruciais para o desenvolvimento de tecnologias, processos, e capacitação profissional para aplicação futura, como o satélite SGDC, os sistemas de defesa Astros 2020 e projetos nas áreas de Saúde e biocombustíveis.

Ao assumir o papel de liderança na construção e articulação do ecossistema de inovação no Brasil, a Finep segue os princípios que a criaram mais de meio século atrás: fazer com que o desenvolvimento científico e tecnológico germine, floresça e frutifique.

APOIO INSTITUCIONAL

SEBRAE SENAI UDESC UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA UFSC ACATE ASSOCIAÇÃO CATARINENSE DE TECNOLOGIA ABIPTI 15 anos epe

APOIO

CAPES CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico FAPESC

PATROCÍNIO PRATA

GRUPO POTENCIAL

PATROCÍNIO OURO

FCA FIAT CHRYSLER AUTOMOBILES

PATROCÍNIO DIAMANTE

APROBIO Associação dos Produtores de Biocombustíveis do Brasil Ubrabio União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene

PATROCÍNIO GOVERNAMENTAL

Finep FINANCIADORA DE INOVAÇÃO E PESQUISA

PROMOÇÃO

Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de BioDiesel Embrapa

REALIZAÇÃO

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO SECRETARIA DE EMPREENDEDORISMO E INOVAÇÃO MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES PÁTRIA AMADA BRASIL GOVERNO FEDERAL