



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SERGIANE DE JESUS ROCHA MENDONÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉTERES DE GLICERINA COMO
ADITIVOS OXIGENADOS PARA O DIESEL**

São Luís
2010

SERGIANE DE JESUS ROCHA MENDONÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉTERES DE GLICERINA COMO
ADITIVOS OXIGENADOS PARA O DIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

São Luís
2010

Mendonça, Sergiane de Jesus Rocha

Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel/ Sergiane de Jesus Rocha Mendonça. – São Luís, 2010.

90 f

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2010.

1. Éteres de glicerina - Produção. 2. Glicerina - Aditivos. 3. Biodiesel - Produção. I. Título.

CDU
547.426.2

SERGIANE DE JESUS ROCHA MENDONÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉTERES DE GLICERINA COMO
ADITIVOS OXIGENADOS PARA O DIESEL**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador)
Doutor em Físico-Química - UFMA

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (Co-orientador)
Doutor em Química Analítica - UFMA

Prof. Dr. Gilvan de Oliveira Costa Dias
Doutor em Química – UFMA

Prof. Dr. Luis Presley Serejo dos Santos
Doutor em Físico-Química - IFMA

Dedico este trabalho aos meus amados pais Benedito e Maria dos Reis, pelo amor, carinho e ensinamentos durante todas as etapas da minha vida.

Ao meu querido esposo Márcio Robert pelo carinho, dedicação e amor.

Aos meus lindos filhos Tácio e Mirela, motivo que me faz crescer na minha formação profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar os meus passos permitindo a realização deste trabalho e conclusão deste curso.

Aos meus queridos pais, Benedito e Maria dos Reis, pela educação, pelo incentivo aos estudos, pela amizade e amor ao longo de toda a minha vida.

Ao meu esposo Márcio Robert pelo amor, companheirismo e apoio aos meus estudos.

Aos meus filhos Tácio e Mirela, pelo amor e carinho que me conforta.

Aos meus irmãos Cristiano, Benedito, Dilbert, Albert e Hilbert pela amizade, carinho e colaboração que sempre tive quando precisei.

A minha amiga e secretária Maria pela amizade, amor, dedicação e por estar com meus filhos nos momentos que estive ausente.

A minha prima Jocilene, pelo apoio, consideração e amizade.

Aos meus amigos de turma 2008.1 do PPGQuim: Sinara, Schalcher, Erickson, Diogo, Alielson, Waléria, Rondinelli, Leyde e Júnior pelos trabalhos realizados em grupo, pela amizade e pelos bons momentos juntos.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel pelas sugestões que sempre foram muito válidas e pela orientação ao longo dessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, por incentivar a pesquisa científica e a continuação dos alunos a alcançar outros títulos.

Ao Pedro Ivo pelas análises de cromatografia gasosa no Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES – UFG), aos técnicos do Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo (LAPQAP – UFMA) pelas análises físico-químicas das amostras de diesel aditivados.

Aos professores que muito contribuíram para o meu crescimento intelectual, em especial aos professores Celcione, Gilvan e Kátia.

Aos membros do Núcleo de Biodiesel: Hilton, Sinara, Kiany, Cássio, Mauro, Antônio Carlos, Luzenir, Aparecida, Ângela, Natividade, Karlene, Neto, Maya, Sérgio, João, Renata, Regina, Mitchell, Augusto, Rógenes, Jéssica, Rosane, Vanderson, Gisele, Djavânia e Sandro, pelo companheirismo, por nos ajudar a desenvolver um bom trabalho em equipe e pelos momentos festivos.

A todos que direta ou indiretamente, também, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.”

Albert Einstein

RESUMO

Atualmente, o crescimento da produção mundial de biodiesel está gerando um grande excedente de glicerina, desvalorizando-a no mercado, sendo necessário transformá-la em produtos de maior valor agregado. Uma das formas de valorizar a glicerina é a sua eterificação para ser aplicado como aditivos oxigenados em diesel. No presente trabalho estudou-se a produção de éteres de glicerina usando os alcoóis ciclohexanol, isoamílico, benzílico, terc-butílico, metílico e isopropílico como eterificantes, na presença de catalisadores ácidos, o ácido p-tolueno sulfônico, a resina de troca iônica Amberlyst 15 e catalisadores de nióbia e alumina modificados. As reações foram realizadas em reator de alta pressão e balão com sistema de refluxo. As análises qualitativas e quantitativas dos produtos obtidos foram realizadas usando a técnica de Cromatografia de Camada Delgada, Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas e Espectroscopia no Infravermelho. As reações que apresentaram maiores rendimentos foram àquelas processadas na presença da Amberlyst 15 com os alcoóis benzílico e terc-butílico obtendo-se 60,46% e 65,68% do mono-eterificado de glicerina, respectivamente, e ainda com o álcool terc-butílico na presença do catalisador alumina modificada com cério obtendo-se 59,45% de éteres de glicerina. As amostras de diesel puras foram aditivadas com os produtos reacionais do álcool benzílico e terc-butílico na proporção de 0,5 e 5,0%, v/v, os quais não influenciaram significativamente nas propriedades do diesel.

Palavras-chave: glicerina, eterificação, síntese, aditivos.

ABSTRACT

Currently, the growth of world production of biodiesel is generating a large surplus of glycerin, devaluing it in the market, being necessary to transform it into products of higher added value. One way of valuing the glycerin is its etherification to be used as oxygenate additives in diesel. In this work we studied the production of glycerin ethers using alcohols cyclohexanol, isoamyl, benzyl, tert-butyl, methyl and isopropyl alcohol as eterificantes in the presence of acid catalysts, acid p-toluene sulfonic acid, the ion exchange resin Amberlyst 15 and niobia and alumina catalysts modified. The reactions were performed in high-pressure reactor and flask with a reflux system. The qualitative and quantitative analysis of the obtained products were performed using the technique of Thin Layer Chromatography, Gas Chromatography with Mass Spectrometry and Infrared Spectroscopy. The reactions which have the highest incomes were those processed in the presence of Amberlyst 15 with benzyl alcohols and tert-butyl-ether yielding 60.46% and 65.68% of mono-etherified glycerin, respectively, and with the tertiary butyl alcohol butyl alcohol in the presence of alumina catalyst modified with cerium obtaining 59.45% of glycerin ethers. Samples of pure diesel were doped with the reaction products of benzyl alcohol and tert-butyl ether at a ratio of 0.5 and 5.0%, v / v, which do not significantly influence the properties of diesel.

Keywords: glycerine, etherification, synthesis, additives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Estrutura da glicerina.....	19
Figura 02 - Reação de transesterificação.....	21
Figura 03 - Esquema geral de utilização de derivados da glicerina	22
Figura 04 - Síntese de Williamson S_N2	24
Figura 05 - Eliminação Bimolecular $E2$	24
Figura 06 - Eterificação da glicerina com sulfato de metila e formação do 1,2,3-trimetoxi-propano.....	24
Figura 07 - Eterificação da glicerina com o isobutileno.....	25
Figura 08 - Eterificação da glicerina com etanol catalisada por sólidos ácidos.....	27
Figura 09 - Equipamentos para reação de eterificação.....	37
Figura 10 - CCD do produto da reação com álcool terc-butílico e A-15.....	51
Figura 11 - Seletividade dos produtos da reação com álcool terc-butílico e APTS.....	52
Figura 12 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e APTS.....	53
Figura 13 - Seletividade dos produtos da reação com álcool terc-butílico e A-15.....	54
Figura 14 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e A-15.....	55
Figura 15 - Espectro de massas da possível substância produzida 1-Butoxi,2-metoxietano, na reação do álcool terc-butílico e A-15	56
Figura 16 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e $Nb/(NH_4)_2SO_4$	57
Figura 17 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e Nb/H_2SO_4	58
Figura 18 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e Al/CeO_2	60
Figura 19 - Espectro de massas da possível substância produzida, 2-(2-hexiloxietoxi)etanol, na reação do álcool terc-butílico e Al/CeO_2	61

Figura 20 - Espectro de massas da possível substância produzida, [[(2-etilhexi)oxi]metil]-oxirano, na reação do álcool terc-butílico e Al/CeO ₂	62
Figura 21 - Espectro de massas da possível substância produzida, oxaciclododecan-2-ona, na reação do álcool terc-butílico e Al/CeO ₂	63
Figura 22 - Espectro de infravermelho dos produtos da reação com terc-butilico (TB) na presença do APTS, A-15, Nb/SO ₄ e Al/CeO ₂	65
Figura 23 - CCD do produto da reação com álcool benzílico e APTS.....	66
Figura 24 - Reações com álcool benzílico e APTS em função da temperatura.....	67
Figura 25 - Reações com álcool benzílico e APTS em função do tempo de reação.....	67
Figura 26 - Reações com álcool benzílico e APTS em função do teor de catalisador.....	68
Figura 27 - Reações com álcool benzílico e APTS em função da razão glicerina:eterificante.....	68
Figura 28 - Seletividade dos produtos da reação com benzílico e APTS.....	70
Figura 29 - Cromatograma do produto da reação com álcool benzílico e APTS.....	71
Figura 30 - Espectro de massas do pico referente a substância éter dibenzílico da reação com álcool benzílico e APTS.....	71
Figura 31 - CCD do produto da reação com álcool benzílico e A-15.....	72
Figura 32 - Seletividade dos produtos da reação com álcool benzílico e A-15.....	73
Figura 33 - Cromatograma do produto da reação com álcool benzílico e A-15.....	74
Figura 34 - Espectro de massas do pico referente a substância 2- benziloxi - etano da reação com álcool benzílico e A-15.....	74
Figura 35 - Espectro de massas do pico referente a substância éter dibenzílico da reação com álcool benzílico e A-15.....	75
Figura 36 - Espectro de infravermelho do produto da reação com benzílico na presença de A-15 e APTS.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Propriedades físico-químicas da glicerina a 20 °C.....	20
Tabela 02 - Condições reacionais das reações de eterificação da glicerina com álcool terc-butílico.....	42
Tabela 03 - Condições reacionais de eterificação da glicerina com álcool benzílico usando o APTS.....	43
Tabela 04 - Parâmetros e condições para análise GC/MS.....	46
Tabela 05 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e APTS.....	52
Tabela 06 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e A-15.....	54
Tabela 07 - Íon molecular do produto da reação com álcool terc-butílico e A-15.....	56
Tabela 08 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e Nb/(NH ₄) ₂ SO ₄	57
Tabela 09 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e Nb/H ₂ SO ₄	58
Tabela 10 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e Al/CeO ₂	59
Tabela 11 - Principais bandas do espectro de infravermelho observadas na reação da glicerina com o álcool terc-butílico.....	65
Tabela 12 - Produtos de reação com álcool benzílico e APTS.....	69
Tabela 13 - Íon molecular do produto da reação com álcool benzílico e APTS.....	71
Tabela 14 - Produtos de reação com álcool benzílico e A-15.....	72
Tabela 15 - Íon molecular do produto da reação com álcool benzílico e A-15	75
Tabela 16 - Principais bandas do espectro de infravermelho observadas na reação da glicerina com o álcool benzílico.....	77
Tabela 17 - Análises físico-químicas do diesel puro e aditivado.....	78

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A-15	- Amberlyst-15
ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APTS	- Ácido p-toluenosulfônico
ASTM	- American Society for Testing Materials
B2	- Mistura de 2% de biodiesel ao diesel
B3	- Mistura de 3% de biodiesel ao diesel
B4	- Mistura de 4% de biodiesel ao diesel
B5	- Mistura de 5% de biodiesel ao diesel
CCD	- Cromatografia de Camada Delgada
CG-MS	- Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas
CHe	- Ciclohexanol
CNPE	- Conselho Nacional de Política Energética
DTBG	- Di-Terc-Butil-Glicerina
E2	- Eliminação Bimolecular
EBG	- Éter Benzílico de Glicerina
ETBG	- Éter Terc-Butílico de Glicerina
FTIR	- Infravermelho com Transformada Fourier
G	- Glicerina
IA	- Isoamilico
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
LAMES	- Laboratório de Métodos de Extração e Separação
LAPQAP	- Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo
ME	- Metanol
MON	- Número Octano Motor
MTBE	- Éter Metil-Terc-Butil
MTBG	- Mono-Terc-Butil-Glicerina
Nox	- Número de Oxidação
PFE	- Ponto Final de Ebulição
PIE	- Ponto Inicial de Ebulição
PNPB	- Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
SN2	- Substituição Nucleofílica Bimolecular
TB	- Terc-Butílico
TTB	- Tri-Terc-Butil-Glicerina
UFG	- Universidade Federal de Goiás
UFMA	- Universidade Federal do Maranhão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	Glicerina.....	19
2.1.1	Propriedades da glicerina.....	20
2.1.2	Formação da glicerina na produção do biodiesel.....	20
2.1.3	Aplicações de derivados da glicerina.....	21
2.2	Eterificação da Glicerina.....	23
2.2.1	Síntese de Williamson.....	23
2.2.2	Eterificação com alceno.....	25
2.2.3	Eterificação com alcoóis.....	26
2.2.4	Aplicação de éteres de glicerina como oxigenados para combustíveis.....	29
2.3	Catálise.....	30
2.3.1	Catálise homogênea e heterogênea.....	30
2.3.2	Propriedades do catalisador.....	31
2.4	Óleo Diesel.....	32
3	OBJETIVOS.....	34
3.1	Geral.....	34
3.2	Específicos.....	34
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	Reagentes e Catalisadores.....	36
4.2	Equipamentos, Materiais e Vidrarias.....	37
4.3	Preparação de Catalisadores.....	38
4.3.1	Catalisadores de nióbia.....	38
4.3.1.1	Obtenção de nióbia sulfatada (H_2SO_4)	39
4.3.1.2	Obtenção de nióbia sulfatada $((NH_4)_2SO_4)$	39
4.3.2	Catalisadores de alumina.....	39
4.3.2.1	Obtenção de alumina sulfatada.....	40
4.3.2.2	Obtenção de alumina modificada com cério.....	40
4.4	Eterificação da Glicerina.....	41
4.4.1	Eterificação com álcool terc-butilíco.....	41
4.4.2	Eterificação com álcool benzílico.....	42

4.4.3	Eterificação com metanol.....	43
4.4.4	Eterificação com ciclohexanol.....	44
4.4.5	Eterificação com álcool isoamílico.....	44
4.5	Análises.....	45
4.5.1	Cromatografia de Camada Delgada (CCD)	45
4.5.2	Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas (CG/MS).....	45
4.5.3	Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR).....	46
4.6	Aplicação dos Éteres de Glicerina.....	47
4.6.1	Viscosidade.....	47
4.6.2	Densidade.....	48
4.6.3	Ponto de fulgor.....	48
4.6.4	Destilação.....	48
4.6.5	Índice de cetano.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1	Eterificação da Glicerina com Álcool Terc-butílico.....	51
5.1.1	Álcool terc-butílico e ácido p-tolueno sulfônico (APTS).....	52
5.1.2	Álcool terc-butílico e resina de troca iônica (A-15).....	54
5.1.3	Álcool terc-butílico e catalisadores de nióbia.....	57
5.1.4	Álcool terc-butílico e catalisadores de alumina.....	59
5.1.5	Espectroscopia no Infravermelho de reações de eterificação da glicerina com o álcool terc-butílico.....	64
5.2	Eterificação da Glicerina com Álcool Benzílico.....	66
5.2.1	Álcool benzílico e APTS através do método Karl Fischer.....	66
5.2.2	Álcool benzílico e ácido p-tolueno sulfônico (APTS).....	69
5.2.3	Álcool benzílico e resina de troca iônica Amberlyst-15 (A-15).....	72
5.2.4	Espectroscopia no Infravermelho de reações de eterificação da glicerina com o álcool benzílico.....	76
5.3	Eterificação da Glicerina com Metanol, Isopropanol, Isoamílico e Ciclohexanol.....	77
5.4	Aplicação dos Éteres de Glicerina ao Diesel.....	78
6	CONCLUSÃO.....	81
	SUGESTÕES	84
	REFERÊNCIAS.....	86
	ANEXO.....	90

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Em 13 de janeiro de 2005 foi sancionada a lei nº 11.097, que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, em qualquer parte do território nacional (PNPB, 2009). O governo federal autorizou o aumento na mistura obrigatória de biodiesel no óleo diesel num percentual de 2% (B2), em 2008, sendo que esse percentual vem aumentando nos últimos anos para 3% (B3), 4% (B4) e em 1º de janeiro de 2010, passou a ser obrigatória a adição de 5% (B5) de biodiesel em todo óleo diesel consumido no Brasil, exceto óleo diesel marítimo.

Para os atuais dados de mercado, a nova mistura deverá gerar economia de divisas da ordem de US\$ 1,4 bilhão/ano devido à redução das importações de óleo diesel. Segundo estudo realizado pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), cada litro da nova mistura diminui em 3% a emissão de CO₂, além de reduzir também a emissão de material particulado. Em novembro de 2009, foi realizado um leilão para atender à mistura de B5, sendo adquiridos 575 milhões de litros de biodiesel (ANP, 2010).

O Brasil já é o terceiro maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo com uma produção anual, em 2008, de aproximadamente 1,2 bilhões de litros e para o primeiro trimestre de 2010, que já está em vigor a mistura de 5% de biodiesel ao diesel (B5), será em torno de 3,3% do fornecimento nacional (ANP, 2010). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel evidencia o sucesso do PNPB e mostra que o Brasil tem condições de continuar entre os líderes na produção e no uso em larga escala de energia obtida a partir de fontes renováveis.

Portanto, um fator preocupante frente a este elevado crescimento é o destino da glicerina produzida, já que para cada tonelada de biodiesel obtido são

gerados cerca de 100 kg de glicerina, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel. Devido a esta realidade, pesquisas estão sendo desenvolvidas para buscar alternativas para a utilização deste volume excedente de glicerina (GONÇALVES et al, 2009).

A glicerina é uma matéria-prima de alto valor agregado que pode ser empregada em uma ampla variedade de produtos, tais como: cosméticos, químicos, alimentícios e farmacêuticos, embora sejam viáveis novas aplicações de grandes volumes deste produto. Dentro deste contexto, uma aplicação promissora deste triálcool seria a sua transformação em éteres, através da reação de eterificação da glicerina. Os éteres de glicerina produzidos podem ser adicionados ao diesel, gasolina ou biodiesel na forma de aditivos para melhorar a qualidade dos mesmos ou serem empregados como solventes (HUNT et al., 1998).

O presente trabalho tem como foco principal sintetizar éteres a partir da glicerina usando-se alcoóis de diferentes pesos moleculares sob ação de catalisadores. Para isso, foram feitas reações de eterificação da glicerina utilizando catálise homogênea (ácido p-toluenosulfônico) e heterogênea (Amberlyst 15, Nióbia e Alumina) e agentes eterificantes (álcool terc-butílico, álcool benzílico, álcool isoamílico e ciclohexanol), variando algumas condições reacionais como quantidade de reagentes, catalisador, tempo de reação e temperatura. As técnicas cromatográficas de Cromatografia de Camada Delgada (CCD), Gasosa (CG-MS) e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR) foram utilizadas, respectivamente, na determinação qualitativa e quantitativa dos produtos de reação.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Glicerina

O 1,2,3-propanotriol (nomenclatura IUPAC) é um composto orgânico pertencente a função álcool, com fórmula molecular $C_3H_8O_3$ e fórmula estrutural representada na Figura 1 (LOPES et al.,1999). É uma valiosa substância química identificada e batizada, em 1779, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele como “*o doce princípio das gorduras*” por estar presente em todos os óleos e gorduras naturais (PAGLIARO et al, 2008).

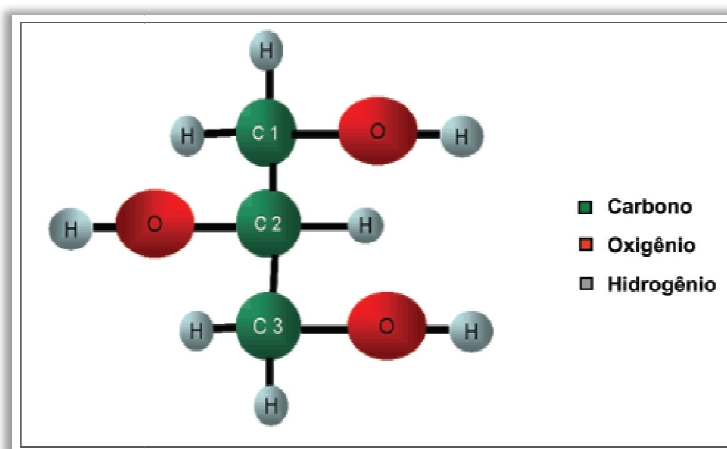


Figura 1 - Estrutura da glicerina

O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente contendo pelo menos 95% de glicerol. O nome glicerol origina-se da palavra grega *glykos*, que significa doce (LOPES et al.,1999). Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (MOTA et al., 2009). A glicerina loira apresenta contaminantes oriundos do processo de produção do biodiesel, que podem influenciar nas reações de conversão em compostos oxigenados. Desse modo, é necessário algum tipo de tratamento prévio da glicerina.

2.1.1 Propriedades da glicerina

A glicerina é um líquido oleoso à temperatura ambiente (25 °C), incolor, inodoro, viscoso, higroscópico e de sabor doce. É solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LOPES et al., 1999).

No seu estado puro, a glicerina tem uma densidade de 1,261 g.cm⁻³, ponto de fusão de 18,2 °C e ponto de ebulição de 290 °C sob pressão atmosférica. Em baixas temperaturas, a glicerina pode formar cristais que fundem a 17,9 °C. É bastante estável em condições normais de armazenamento, é compatível com muitas outras matérias-primas, possui baixa toxicidade e não apresenta impactos ambientais negativos conhecidos. Os três grupos hidroxilas da glicerina são responsáveis pela sua solubilidade em água e por sua natureza higroscópica (PAGLIARO et al., 2008). A Tabela 1 ilustra algumas propriedades físico-químicas da glicerina a 20 °C.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da glicerina a 20 °C (PAGLIARO et al, 2008)

Características	Valores
Massa Molecular	92.09382 g mol ⁻¹
Densidade	1.261 gcm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 ⁰ C
Ponto de ebulição (1 atm)	290 ⁰ C
Energia alimentar	4,32 Kcal g ⁻¹
Tensão superficial	64.00 mN m ⁻¹
Coeficiente de temperatura	-0.0598 mN (mK) ⁻¹
Ponto de fulgor	160 ⁰ C
Índice de refração (20 ⁰ C)	1,4723 min
pH	6,5 – 7,5

2.1.2 Formação da glicerina na produção do biodiesel

A glicerina é um co-produto do processo de obtenção do biodiesel por transesterificação, que gera em média para cada 9 Kg de biodiesel cerca de 1Kg de glicerol bruto (CHIU, 2006), por consequência estão sendo pesquisados novos

processos para o aproveitamento deste co-produto de acordo com Karinen & Krause (2006), pois a crescente produção do biodiesel faz com que a glicerina se torne um recurso abundante, sendo necessário transformá-la em produtos de maior valor agregado.

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas em que um éster reage com um álcool e é transformado em outro, esse processo é denominado alcoólise. Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na Figura 2. O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas, na qual mono- e di-acilglicerídeos são formados como intermediários. Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) é adicionado em excesso, contribuindo para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação da glicerina formada (GERIS, 2007).

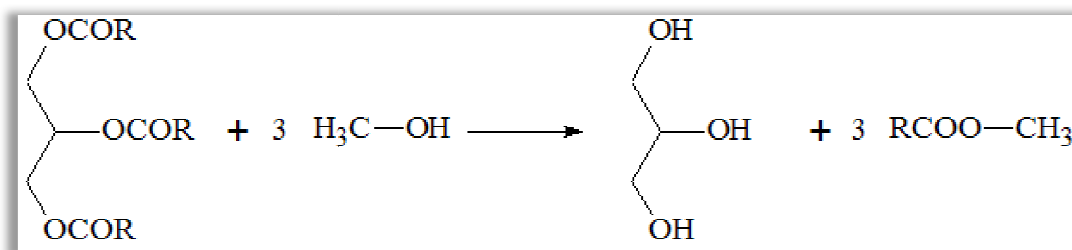


Figura 2 - Reação de transesterificação

2.1.3 Aplicações de derivados da glicerina

A glicerina apresenta muitas utilizações conhecidas, seus derivados são de grande aplicação para diversas indústrias (PAGLIARO et al, 2008). Na Figura 3 observa-se que há uma diversidade de aplicações, desde a indústria cosmética (NABESHIMA, 1997) até a indústria petroquímica (TAGUCHI, 2000) e utilização como aditivo para combustíveis (HOFMANN, 1986).

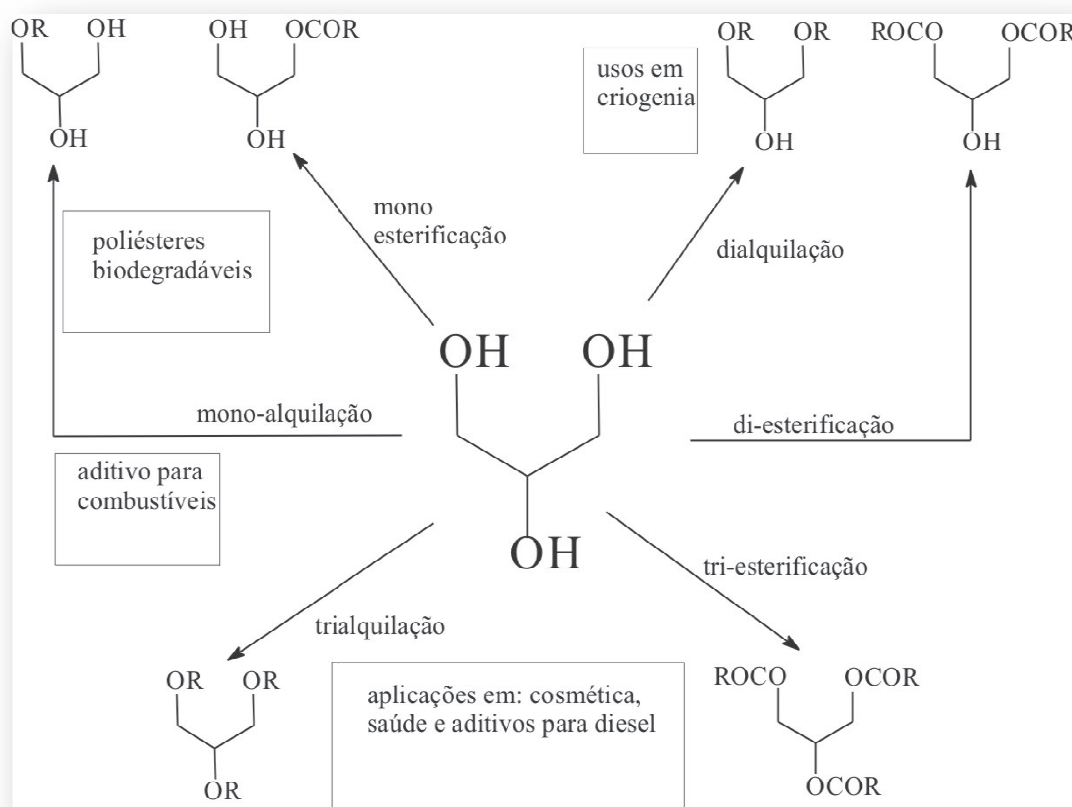


Figura 3 - Esquema geral de utilização de derivados da glicerina
Fonte: GONÇALVES, 2006

Os derivados de glicerina têm aplicações, principalmente como lubrificantes e aditivos para combustíveis (KNOTH et al., 2006). O metil-terc-butil-éter (MTBE), aditivo mundialmente conhecido, que já chegou a um mercado mundial de 19 milhões de ton/ano com a utilização de 11% na gasolina, ou seja, 2% de oxigênio vêm sendo drasticamente reduzido, devido a questões ambientais, abrindo espaço para outros aditivos oxigenados. Se considerarmos o mesmo percentual e levando-se em conta que na molécula de glicerina o oxigênio corresponde a 52% do peso total, teríamos um mercado potencial em todo o mundo da ordem de 7 milhões de toneladas para a glicerina, considerando somente sua utilização como aditivo para combustível (PAGLIARO et al., 2008).

Houve um aumento considerável na produção de biodiesel no Brasil de 644 toneladas em 2005 para 1.183.368,768 toneladas em 2009 (ANP, 2010), com o acréscimo de 5% de biodiesel ao diesel a quantidade de glicerina

consequentemente será maior. Partindo dessa análise a eterificação da glicerina é uma proposta viável para o aproveitamento deste excedente de glicerina.

2.2 Eterificação da Glicerina

A eterificação da glicerina produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade em comparação à glicerina pura (MOTA, 2009). Adição direta da glicerina em combustíveis não é recomendável, no entanto, éteres de glicerina têm potencial para utilização como aditivos em gasolina e diesel misturado ao biodiesel (HUNT et al., 1998). Estudos de solubilidade comprovaram que esses aditivos são compatíveis com o diesel e biodiesel (NOUREDDINI, 1998).

Existem vários métodos para obtenção desses éteres de glicerina, como a síntese de Williamson, eterificação com alcenos e eterificação com alcoóis.

2.2.1 Síntese de Williamson

A síntese de Williamson é muito usada para obtenção de éteres alquil-árilicos em escala industrial. Em laboratório apresenta uma extensa gama de possibilidades, constituindo um importante processo de preparação dos éteres: pode-se utilizar tanto para preparar éteres assimétricos, como simétricos (MORRISON, 2005).

O mecanismo da síntese de Williamson envolve o deslocamento de um íon haleto por um íon alcóxido, normalmente via substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), veja Figura 4. Os haletos de alquila primários e os tosilatos funcionam melhor, uma vez que pode haver a competição com a reação de Eliminação Bimolecular ($E2$), como ilustra a Figura 5, sobretudo em substratos mais impedidos. Os éteres assimétricos podem então ser preparados pela reação entre um íon alcóxido mais impedido e um haleto menos impedido e vice-versa. Por exemplo, o MTBE, uma substância usada como agente antidetonante da gasolina, é mais bem preparado pela reação do íon t-butóxido com o iodometano em vez da reação do íon metóxido

com o 2-cloro-2-metilpropano. Neste último caso, o haleto terciário não reage via S_N2 , ocorrendo preferencialmente eliminação (MUSGUEIRA, 2006).

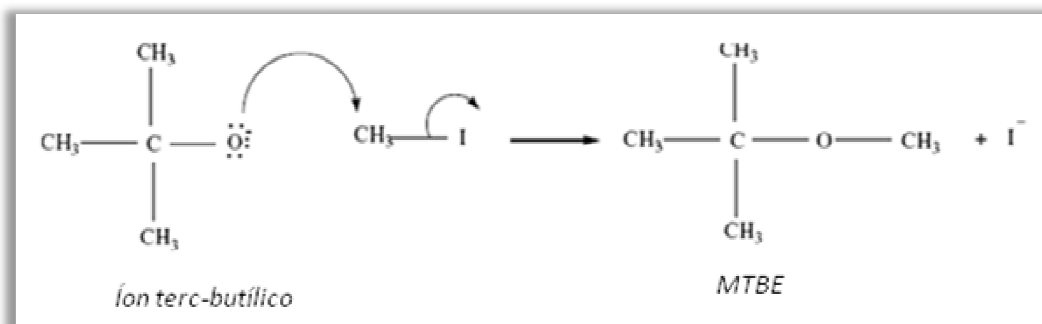


Figura 4 - Síntese de Williamson S_N2

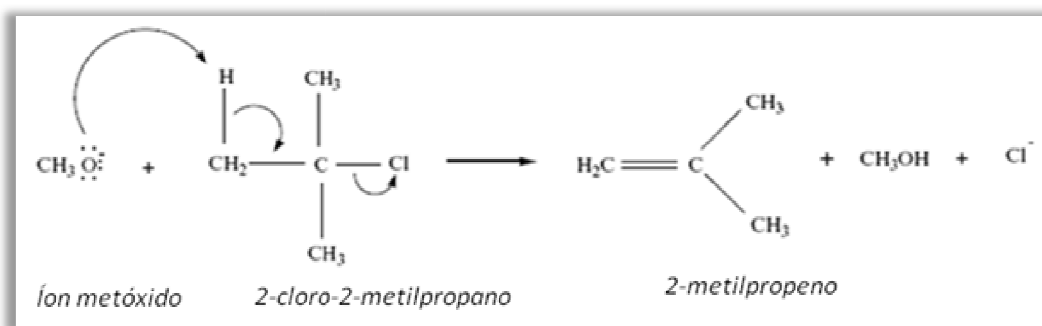


Figura 5 – Eliminação Bimolecular E2

Mota e colaboradores (2009) estudaram a metilação do glicerol com cloreto e sulfato de metila, otimizando a preparação do 1,2,3-trimetóxi-propano (Figura 6). O procedimento consistiu na reação do glicerol com solução alcalina para remover os prótons ácidos ligados à hidroxila, e na sequência adicionados ao cloreto ou sulfato de metila, sendo usadas quantidades molares para a trimetilação. Nesse estudo foi utilizado o glicerol bruto, vinda da produção de biodiesel e sem qualquer tratamento prévio, levando à formação de 1,2,3-trimetoxi-propano após 20 min de reação.

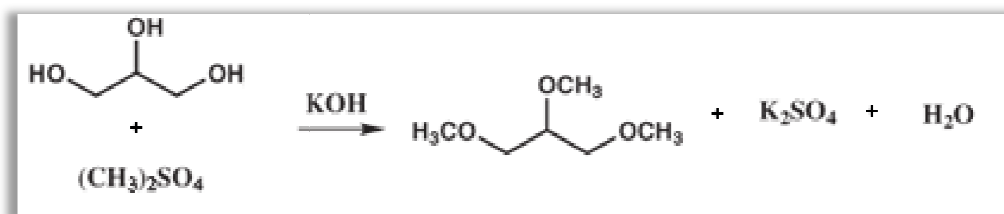


Figura 6 - Eterificação do glicerol com sulfato de metila e formação do 1,2,3-trimetoxi-propano. **Fonte:** MOTA, 2009

2.2.2 Eterificação com alceno

A eterificação da glicerina com alquenos, catalisada por ácidos é o principal método para obtenção de mono-, di- e tri-alquil éteres de glicerina, sendo di- e tri- os mais adequados aditivos oxigenados para combustíveis de motores a diesel (KLEPÁCOVA et al., 2007).

Melero et al. (2008) representou a eterificação da glicerina com isobutileno (Figura 7) na presença de catalisadores ácidos, mostrando os principais produtos: mono-terc-butilglicerina (MTBG), di-terc-butilglicerina (DTBG), e tri-terc-butilglicerina (TTBG). As experiências foram executadas na fase líquida nas temperaturas entre 60 °C e 90 °C em reator autoclave com controlador de temperatura e pressão por um período de 4 horas.

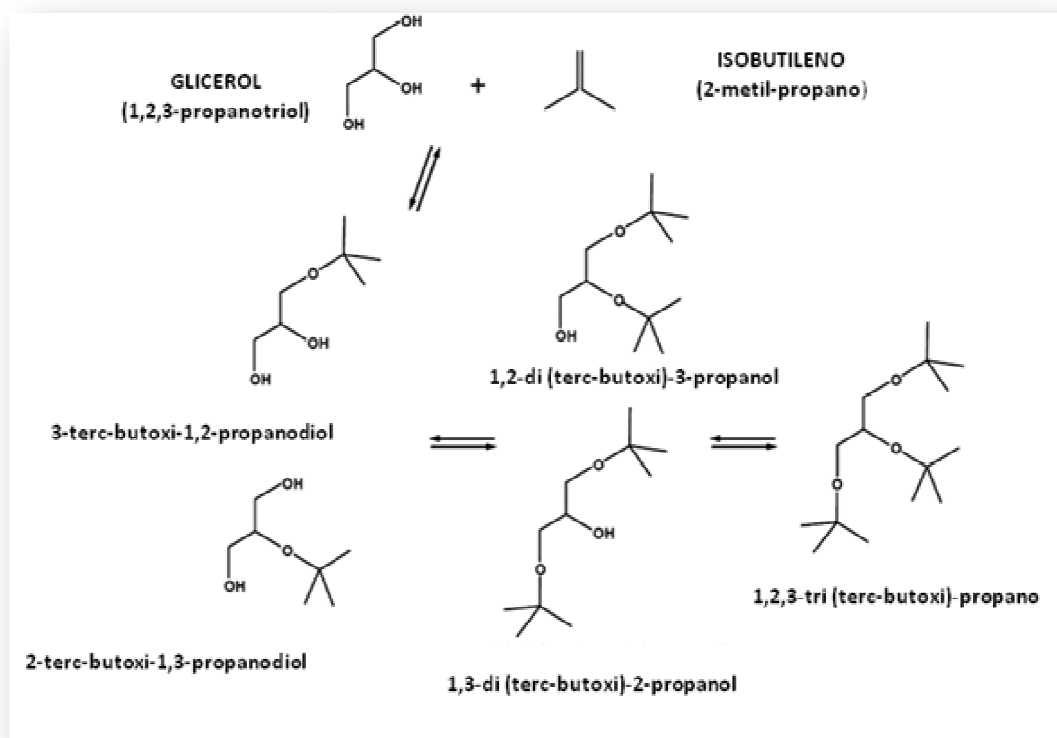


Figura 7 - Eterificação da glicerina com isobutileno

Fonte: MELERO, 2008

Hunt e colaboradores (1998) estudaram a produção de éteres de glicerina com isobutileno, sendo que as melhores condições foram determinadas a 80 °C, tempo de reação de 1 a 2 horas com a resina de troca iônica Amberlyst-15, realizada em um Reator Parr, resultaram em uma maior concentração de di- e tri- éteres e baixa concentração de co-produtos. Foram medidas propriedades físicas desses éteres de glicerina em diferentes misturas com diesel e biodiesel, como solubilidade, pressão de vapor, efeito de éteres no ponto de nuvem, ponto de fluidez, gravidade específica e viscosidade. Os estudos de solubilidade determinaram que esses aditivos são compatíveis com combustíveis do diesel e do biodiesel.

Jamróz et al. (2006) aplicou técnicas de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, de Infravermelho, Raman e Espectrometria de Massa para caracterizar os principais produtos da reação de esterificação da glicerina, o 3 terc-butoxi-propano-1,2-diol, 1,3 di-terc-butoxi-propan-2-ol, e o 1,2,3 tri-terc-butoxi-propano, que podem ser usados como aditivos oxigenados para o diesel.

2.2.3 Esterificação com alcoóis

A produção de éter de glicerina também pode ser realizada com alcoóis primários e secundários. Arredondo et al. (2007) obteve resultados satisfatórios nas reações de esterificação da glicerina com o metanol, a temperatura de 150 °C por 4 horas usando a resina de troca iônica Amberlyst-15, com cerca de 46% de éter mono-metil de glicerina, 7% de éter di-metil glicerina, menos de 1% de éter tri-glicerina e 47% de glicerina que não reagiu.

Arredondo et al. (2007), também estudou as reações de esterificação da glicerina com o 2-propanol na presença da resina de troca iônica Amberlyst-35 a 150 °C por 6 horas onde obteve cerca de 43% do éter mono-isopropil glicerina, 14% do éter di-isopropil glicerina e 43% não reagiu.

A esterificação de glicerina com o álcool terc-butílico foi realizada por Klepáčova et al. (2007) na presença de diferentes resinas de troca iônica Amberlyst (15, 35, 31 e 119). As reações foram realizadas sem solvente em um reator autoclave (100 cm³) com agitação magnética com temperatura de 45 a 110 °C, sendo o máximo de conversão de glicerina 87,8% a 75 °C com o catalisador

Amberlyst-35 e 68,4% em Amberlyst-15. A maior formação do éter di-terc-butilglicerina (DTBG) foi a 90 °C, em torno de 12,6% e o éter tri-terc-butilglicerina (TTBG) com média de 0,5%.

Foram realizados estudos da reação da glicerina com o etanol sobre uma série de catalisadores sólidos ácidos com o objetivo de produzir mono éteres. Com a resina de troca iônica Amberlyst-15 a uma temperatura de 433 K e após 10 h de reação houve a produção de éteres de glicerina monoetoxi, uma mistura de 3-etoxi-1,2-propanodiol e 2-etoxi-1,3-propanodiol e em maior conversão, em torno de 40%, a produção de éter de glicerina dietoxi, uma mistura de 1,3-dietoxi-2-propanol e 1,2-dietoxi-3-propanol (Figura 8), além da formação do éter dietílico, através da desidratação do álcool. As zeólitas também foram testadas, embora sendo mais ativas a temperaturas mais altas, a 473 K, se revelaram menos seletiva. (PARIENTE et. al., 2009).

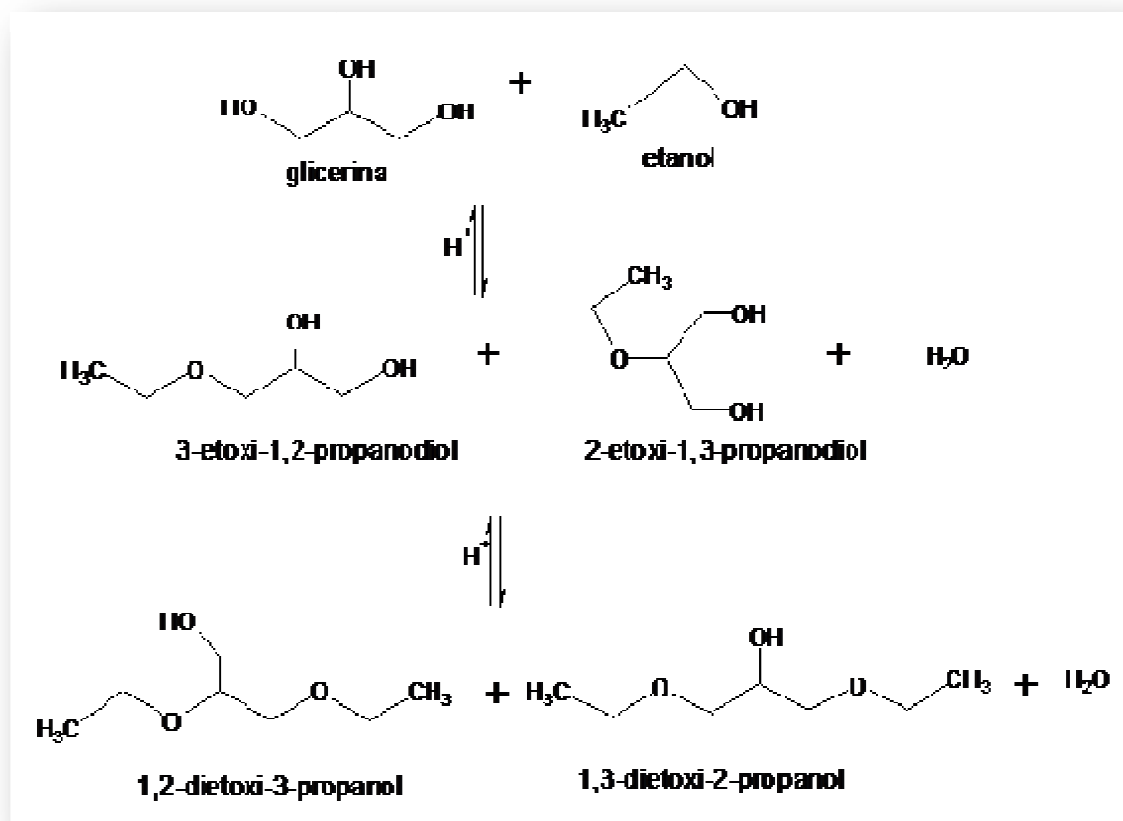


Figura 8 - Eterificação da glicerina com etanol catalisada por sólidos ácidos

Mota e colaboradores (2009) realizaram um estudo da reação de eterificação da glicerina com álcool benzílico catalisada por ácido. A atuação do ácido p-toluenossulfônico, como catalisador homogêneo, converteu toda a glicerina e observaram, por CG-MS, a formação de mono-, di- e tri- éteres de glicerina, além do éter dibenzílico, produzido pela auto eterificação do álcool benzílico. Nas reações catalisadas por sólidos ácidos, em meio heterogêneo, a conversão da glicerina foi total quando se utilizou resina Amberlyst-35 e a resina K10. A zeólita β apresentou conversão de 80% e ao produto principal foi o produto mono-eterificado.

Klepáčová et al. (2003) estudaram a eterificação da glicerina com terc-butanol na presença da Amberlyst 15 e obtiveram uma conversão de 96%, usando 90 °C, razão molar terc-butanol/glicerina 4:1 e 180 min. A reação usando resina H-BETA apresentou maior reatividade (duas vezes a quantidade de di-éteres formado usando a Amberlyst), porém com maior tempo de reação, 360 min. Eles afirmam que os éteres de tert-butil de glicerina podem ser usados como aditivos oxigenados em diesel combustível.

Klepáčová et al. (2007) avaliaram a influência de catalisadores, solventes (dioxano, sulfóxido dimetílico e sulfolano) e temperatura (de 50 a 90 °C) na eterificação da glicerina e do etilenoglicol. A maior conversão foi alcançada usando o catalisador H-Beta, no entanto esta foi dificultada devido à formação de tri-terc-butil glicerina. A maior quantidade de di- e tri-éteres foi obtido usando a Amberlyst-35. Para a Zeólita H-Y a reação foi mais lenta, devido à sua baixa acidez. O ácido p-toluenossulfônico forneceu resultados satisfatórios quando utilizou o solvente sulfolano.

2.2.4 Aplicação de éteres de glicerina como oxigenados para combustíveis

A glicerina não deve ser adicionada diretamente ao combustível devido algumas características físicas como alta polaridade e por se higroscópico, ou seja, facilidade em absorver água. Quando aquecido a temperaturas em torno de 260 °C, a glicerina se decompõe em acroleína, aldeído muito inflamável que pode polimerizar a altas temperaturas colaborando para entupir motores de combustão, não sendo viável como aditivo para combustíveis (PAGLIARO, 2008).

A adição de éteres de glicerina no óleo diesel pode melhorar a eficiência da combustão, assim como reduzir emissões de fuligem, gases poluentes, óxidos de carbono e de compostos carbonílicos. A adição de éter terc-butílico de glicerina diminui o ponto de nuvem do diesel. (PAGLIARO, 2008).

Os éteres di- e tri-alkil-glicerina obtidos da eterificação do glicerina com alquenos são os mais adequados aditivos oxigenados para combustíveis de motores a diesel, pois tem efeito positivo sobre a qualidade final do diesel (alto número de cetano), além de que o éter oxigenado de glicerina pode diminuir o ponto de névoa do diesel, quando combinado com o biodiesel (KLEPÁCOVA *et al*, 2007).

Éteres de glicerina terc-butílicos são excelentes aditivos e oferecem um potencial considerável para o diesel e biodiesel. A mistura 1,3-di- e 1,2-di e 1,2,3-tri-terc-butil de glicerina, que é solúvel em combustíveis não polares, pode ser incorporada dentro do padrão de combustíveis diesel contendo 30 a 40% de aromáticos. Isso proporciona redução significativa de materiais particulados, hidrocarbonetos e monóxido de carbono. O éter terc-butílico de glicerina produz altos números de octanos nos combustíveis, mas sendo uma molécula ramificada causa uma queda no índice do cetano (PAGLIARO, 2008).

2.3 Catálise

Catálise é o processo em que ocorre a mudança de velocidade de uma reação química devido à adição de uma substância, que não é consumida no processo. As reações de interesse industrial têm que ser rápidas, o que se faz necessário o uso de um catalisador, sendo que, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Isto quer dizer que, o uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Catalisadores químicos comerciais são extremamente importantes; sabe-se que os mesmos têm sido utilizados pela humanidade há muitos anos. Os primeiros usos mencionados de catalisadores foram na produção do vinho, queijo e pão. Descobriu-se que era sempre necessário adicionar uma pequena quantia da batelada anterior para fazer a nova batelada (FOGLER, 2002).

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade para se atingir o equilíbrio químico, e as reações levadas a efeito em presença de tais substâncias são chamados reações catalíticas (CIOLA, 1981).

2.3.1 Catálise homogênea e heterogênea

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogênea. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é heterogênea. Neste caso a reação química ocorre na interface ou superfície, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área respectiva (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Catálise heterogênea é um termo químico que descreve a catálise na qual o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do

catalisador que então irá adsorvê-los. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação. É importante entender a natureza desse transporte, a química na superfície, assim como a dispersão, que são as áreas mais importantes no estudo da catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes (SMITH, 1999).

2.3.2 Propriedades do catalisador

A propriedade mais importante de um catalisador é a seletividade, que consiste na capacidade de conversão de um reagente segundo um mecanismo de reação específico obtendo-se o(s) produto(s) desejado(s). A seletividade é tanto maior quanto menor é a formação de produtos secundários. (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987)

A seletividade está ligada diretamente à funcionalidade do sistema catalítico, isto é, o catalisador apresenta mais de um tipo de sítio, podendo apresentar dupla ou múltiplas funcionalidades, favorecendo a seletividade de alguns compostos importantes. Os fatores que determinam a seletividade intrínseca do catalisador são de natureza eletrônica e geométrica, sabendo-se que o fator eletrônico está relacionado à força da ligação de adsorção química, que é governada pelas características eletrônicas dos átomos envolvidos, se muito fraco não há adsorção, se muito forte, a dessorção é lenta (Princípio de Sebastier) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987),

A maioria dos catalisadores não mantém sua atividade nos mesmos níveis por períodos indefinidos. Eles estão sujeitos à desativação, ao declínio na atividade do catalisador à medida que o tempo passa. A desativação catalítica pode ser causada por um fenômeno de envelhecimento, tal como uma mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, ou pelo depósito de um material estranho sobre as porções ativas da superfície do catalisador. (REGALBUTO, 2007).

2.4 Óleo Diesel

Atualmente, no Brasil, existem três tipos de óleo diesel comercializados que se diferenciam basicamente pelo teor de enxofre. Essa diferenciação visa diminuir a emissão de gases derivados de enxofre na atmosfera de grandes centros urbanos.

A PETROBRAS (2010) coloca a disposição do mercado os seguintes tipos de Óleo Diesel:

Óleo Diesel Rodoviário Metropolitano: possui um teor de enxofre de no máximo 0,05% (500ppm), visando reduzir ainda mais as emissões de material particulado, não é corado e é comercializado para uso nas regiões metropolitanas das seguintes capitais: Porto Alegre, Curitiba, São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Salvador, Recife, Fortaleza e Aracaju.

Óleo Diesel Rodoviário Interior: Esse produto é comercializado nas regiões do país onde não há venda do diesel metropolitano. Para diferenciá-lo do diesel metropolitano, o óleo diesel rodoviário interior recebe um corante de cor vermelha. O teor de enxofre desse produto é de no máximo 0,18% (1800ppm). Da mesma forma que o óleo diesel metropolitano, ele pode ser comercializado pelas distribuidoras aditivado ou não.

Óleo Diesel marítimo: produzido especialmente para utilização em motores de embarcação marítima, se caracteriza pelo fato de possuir um ponto de fulgor em, no mínimo, 60° C, enquanto o óleo diesel automotivo (Metropolitano e Interior) tem o valor mínimo de 38° C para esta mesma propriedade. O óleo diesel marítimo possui teor de enxofre máximo de 1,0% (10000ppm).

Uma das propriedades que ditam a qualidade e eficiência do diesel é o número ou o índice de cetano, que tem seus valores mínimos estipulados pela ANP, sendo que quanto maior é o valor de cetano, menor é o retardo da ignição.

O petróleo nacional tem composição mais pesada e aliando o diesel da destilação a um dos produtos oriundos processo de craqueamento catalítico, acaba-se gerando um diesel com compostos mais estáveis e, conseqüentemente, com um menor valor de cetano (YAMAMOTO, 2007).

Capítulo 3

Objetivos

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

- Sintetizar éteres a partir da glicerina usando-se alcoóis de diferentes pesos moleculares sob ação de catalisadores e aplicar como aditivo para o diesel.

3.2 Específicos

- Usar alcoóis terc-butílico, benzílico, metílico, isoamílico e ciclohexanol como agentes eterificantes para eterificação da glicerina;
- Determinar as propriedades catalíticas do ácido p-tolueno sulfônico para eterificação da glicerina via catálise homogênea e da resina de troca iônica Amberlyst-15 e Catalisadores de Nióbia e Alumina para catálise heterogênea;
- Caracterizar os éteres de glicerina por Cromatografia de Camada Delgada e Cromatografia a Gás para quantificar os éteres de glicerina;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos éteres de glicerina,
- Aplicar os éteres de glicerina como aditivos em diesel.

Capítulo 4

Parte Experimental

4 METODOLOGIA

Neste capítulo estão relacionados os equipamentos, materiais, reagentes, métodos de análise dos éteres de glicerina, análise das amostras e algumas propriedades físicas das misturas de éteres de glicerina com o diesel.

Os ensaios de bancada para obtenção de éteres de glicerina foram realizados no Laboratório de Combustíveis, Catálise e Ambiental (Núcleo de Biodiesel – UFMA) assim como análises no Espectrômetro na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier Médio. As análises de cromatografia gasosa no Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES – UFG) e as análises físico-químicas das amostras de diesel e gasolina aditivados no Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo (LAPQAP – UFMA).

4.1 Reagentes e Catalisadores

- ❖ Acetona 99,5% CHEMCO
- ❖ Acetato de etila 99,5% QUIMEX
- ❖ Ácido acético 99% ISO FAR
- ❖ Ácido cítrico 99,5% NUCLEAR
- ❖ Ácido p-toluenosulfônico 98,5% CROMOLINE
- ❖ Ácido sulfúrico 95,98% QUIMEX
- ❖ Álcool benzílico 99% NUCLEAR
- ❖ Álcool isopropílico 99,5% CROMOLINE
- ❖ Álcool metílico 99,8% CROMOLINE
- ❖ Álcool terc-butílico 99% LAFAR
- ❖ Alumina comercial, cedida pela ALUMAR
- ❖ Amberlyst 15 (wet) íon-exchange Aldrich
- ❖ Ciclo hexanol 99% VETEC
- ❖ Diesel puros, cedido pela Granel Química LTDA.
- ❖ Éter de petróleo CROMOLINE
- ❖ Éter etílico 96% NUCLEAR
- ❖ Etileno glicol 99% NUCLEAR
- ❖ Glicerina 99,5% CROMOLINE

- ❖ Hexano 98,5% BURDICK
- ❖ Oxalato amoniacal de nióbio CBMM
- ❖ Sulfato de sódio 99% QUIMEX

4.2 Equipamentos, Materiais e Vidrarias

As reações de eterificação da glicerina foram realizadas utilizando um reator de alta pressão, marca Parr modelo 4560 (Figura 9a), e balão de vidro utilizando aparelhagem típica de refluxo com agitação magnética, banho-maria com óleo, marca Quimis (Figura 9b), Forno de Mufla e outras vidrarias e acessórios como: pipetas graduadas, béqueres, cadinho de porcelana e Balança Analítica Shimadzu.



Figura 9 - Equipamentos para reação de eterificação:
(a) Reator de alta pressão, (b) Balão de vidro com sistema de refluxo, agitação magnética e aquecimento em banho-maria

Antes de ser utilizado as reações de eterificação, o catalisador ácido p-tolueno sulfônico (APTS) foi pré-tratado para remoção de água adsorvida usando uma Estufa Fanem Orion 512 e os catalisadores de Nióbia e Alumina foram levados a Mufla a 200° C por 1 hora. O catalisador Amberlyst-15 foi lavado com metanol e seco a 100° C a vácuo utilizando papel de filtro qualitativo.

Em particular para as reações de eterificação utilizando o álcool benzílico determinou-se a quantidade de água produzida como subproduto da reação pelo uso de um equipamento Karl Fisher Volumétrico marca Schott Instruments Modelo Tiroline KF.

Os éteres de glicerina obtidos foram analisados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) usando placas cromatográficas, TLC Sílica Gel suportada em alumínio 60 F₂₅₄ Merck, e por Cromatografia Gasosa utilizando um Cromatógrafo da marca *Shimadzu* modelo *GC-17A* acoplado em espectrômetro de massas modelo *GCMS-QP5050A* com uma coluna de separação LM-5 (5% fenil-dimetilpolisiloxano) com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,35 µm.

As misturas de éter de glicerina com diesel foram caracterizadas utilizando os seguintes equipamentos: Densímetro Digital Atom Paar, Viscosímetro Herzog, Destilador Automático Optidist PAC e Ponto de Fulgor Automático HFP360 Herzog.

4.3 Preparações de Catalisadores

4.3.1 Catalisadores de nióbia

Na busca de novos catalisadores, que apresentem eficiência e baixo custo, os materiais contendo nióbio têm despertado grande interesse nas últimas décadas devido às suas características especiais, tais como: propriedade redox, fotosensibilidade e elevada acidez (PETRE, 2003). Assim, os catalisadores à base de nióbio são eficazes em processos de controle de poluição, oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, desidratação, hidratação, fotoquímica, eletroquímica e polimerização (NOWAK, 1999). Além disso, sua ocorrência natural e sua abundância relativamente elevada na crosta terrestre (aproximadamente 20 mg kg⁻¹) propiciam seu uso como um material de baixo custo (OLIVEIRA, 2008). No Brasil, o nióbio vem ganhando lugar de destaque no campo de pesquisa como suporte catalítico ou mesmo como catalisador.

Neste trabalho modificou-se a superfície do óxido visando elevar sua acidez e então empregá-lo na eterificação da glicerina.

4.3.1.1 Obtenção de nióbio sulfatado (H_2SO_4)

O nióbio sulfatado foi preparado misturando a 70° C, 300 mL de solução de ácido cítrico 1 mol/L, 20 mL de etilenoglicol e 30 g de oxalato amoniacal de nióbio. Em seguida foi adicionado 21,2 mL de ácido sulfúrico aos poucos sob agitação constante. Depois foi aquecido à 100° C por 5 h em banho de óleo. Foi feito a pirólise a 400° C por 4 h e calcinado à 600° C por 2 h.

4.3.1.2 Obtenção de nióbio sulfatado ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

A homogeneização do oxalato com sulfato foi feito misturando-se 30 g de oxalato amoniacal de nióbio, 50,688 g de sulfato de amônio em almofariz por 30 minutos. Depois a mistura foi mantida em repouso por 24 horas e então se calcinou a 600° C por 2 h e finalmente desagregado em um almofariz.

4.3.2 Catalisadores de alumina

A alumina é um suporte catalítico bastante utilizado por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável (SANTOS, 2007). É um material cerâmico que se apresenta em diversas formas alotrópicas (estruturais) sendo a mais estável a forma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corundum, com diversas aplicações industriais por apresentar alta dureza e estabilidade química. (MACIEL, 2005)

A literatura diverge muito quanto ao mecanismo de ação das aluminas como catalisador da reação de desidratação de alcoóis, cujo desempenho é excelente. Em estudos já realizados com adsorção de algumas bases, como piridina e quinolina, ela revelou propriedades ácidas acentuadas. Alguns pesquisadores afirmam que somente sítios de Bronsted participam do processo reacional, porém,

outros acham que os sítios de Lewis que são ativos, e ainda há outra linha de pesquisadores que defende que a responsável pela atividade catalítica é a acidez total (CIOLA, 1981).

4.3.2.1 Obtenção de alumina sulfatada

Em 100 mL de água destilada foram dispersas 10 g de alumina e em seguida acrescentado 0,50 g de sulfato de amônio. A mistura foi agitada com o auxílio de um agitador mecânico por 2 horas e seco em banho-maria a 90° C por 24 horas. Finalmente a alumina sulfatada foi calcinada a 700° C por 4 horas.

4.3.2.2 Obtenção de alumina modificada com cério

Em um béquer de 250 mL foram adicionados 3 g de alumina em 100 mL de água destilada e feita a agitação com um dispersor ultra-sônico por 30 minutos. Em seguida acrescentou-se 25 mL da resina de cério 3% cedida, agitou-se por alguns minutos, secou-se em banho-maria, o sólido foi pulverizado e então colocado para calcinar a 700° C por 1 hora.

4.4 Eterificação da Glicerina

Considerando o objetivo da presente proposta, além de novos materiais à base de nióbio e alumina, catalisadores tradicionais, tais como a resina de troca iônica Amberlyst-15 (A-15) e o ácido p-toluenosulfônico (APTS), também foram empregados na reação de Eterificação da Glicerina pura utilizando como agente eterificante o álcool terc-butílico, álcool benzílico, álcool isoamílico, álcool metílico e o ciclohexanol. Foram realizadas várias reações, modificando as condições reacionais, como a razão molar glicerina:eterificante, o tempo de reação e a quantidade de catalisador, com o objetivo de obter um maior rendimento de mono-, di- e tri-alquil éteres de glicerina. O produto das reações foi acompanhado por Cromatografia de Camada Delgada (CCD) e analisados quantitativamente por Cromatografia Gasosa (CG-MS) e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

4.4.1 Eterificação com álcool terc-butílico

As reações de eterificação com o álcool terc-butílico foram realizadas em Reator de alta pressão utilizando catalisadores comerciais como a resina de troca iônica Amberlyst-15 e o ácido p-tolueno sulfônico na razão glicerina:eterificante 1:6 e 1:4, e catalisadores de nióbio e alumina na razão 1:4, variando quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação apresentadas na Tabela 2 .

Tabela 2 - Condições reacionais das reações de eterificação com álcool terc-butílico

Exp	A-15 (g)	APTS (g)	Nb/SO ₄ * (g)	Nb/SO ₄ ** (g)	Al/ CeO ₂ (g)	T (°C)	t (h)
1	0,25	-	-	-	-	80	3
2	0,25	-	-	-	-	70	6
3	-	0,25	-	-	-	70	6
4	-	-	0,375	-	-	60	12
5	-	-	0,375	-	-	80	6
6	-	-	0,375	-	-	70	16
7	-	-	-	0,375	-	60	12
8	-	-	-	0,375	-	80	16
9	-	-	-	1,125	-	80	16
10	-	-	-	-	1,125	60	16
11	-	-	-	-	2,002	60	16

A-15: Amberlyst 15

Nb/SO₄*: Nb₂O₅/H₂Al/CeO₂: Alumina/CeO₂

APTS: Ac. p-toluenosulfônico

Nb/SO₄**: Nb₂O₅/(NH₄)₂SO₄

T: Temperatura

t: tempo de reação

4.4.2 Eterificação com álcool benzílico

Realizou-se varias reações com condições reacionais variáveis, na presença do catalisador homogêneo APTS, objetivando alcançar rendimentos maiores de reação, em balão de vidro sob refluxo, como ilustra a Tabela 3. Sabendo-se que as reações de eterificação formam água como subproduto e que este por sua vez desativa o catalisador, foi adicionado o ciclohexanol (0,7 mL) que forma com a água uma mistura azeotrópica na proporção 1:2,5. Os produtos das reações foram acompanhados por CCD, em seguida foi determinado o teor de umidade do produto final, pelo equipamento Karl Fisher Volumétrico e então os compostos foram identificados por CG-MS.

Tabela 3 - Condições reacionais de eterificação com álcool benzílico usando o ácido p-tolueno sulfônico (APTS)

Exp	G:B	APTS (g)	T (°C)	t (h)
1	1:3	0,8	140	3
2	1:3,5			
3	1:4			
4	1:4,5			
5	1:4	0,8	140	2
6				3
7				4
8				5
9	1:4	0,7	140	3
10		0,8		
11		0,9		
12		1,0		
13	1:4	0,9	100	3
14			120	
15			140	
16			160	

G:B: Glicerina:Benílico
 APTS: Ac. p-toluenosulfônico

T: Temperatura
 t: tempo de reação

As reações de eterificação com o álcool benzílico também foram realizadas na presença do catalisador heterogêneo resina de troca iônica Amberlyst 15 (0,25 g), temperatura de 110° C por 2 horas numa razão glicerina:eterificante 1:4 em um balão de vidro sob refluxo e em um reator de alta pressão .

4.4.3 Eterificação com metanol

As reações de eterificação com o metanol, na presença da A-15, foram realizadas em um reator de alta pressão utilizando a razão glicerina:eterificante 1:2,5, temperatura de 150 °C por 4 horas de reação.

4.4.4 Eterificação com ciclohexanol

Gu e colaboradores (2008) estudaram a eterificação da glicerina usando os alcoóis 1-fenil-1-propanol, 1,3-difenil-2-propanol, 2-octen-1-ol, n-dodecanol, metanol e etanol na presença de catalisadores sólidos ácidos, obtendo melhores resultados com sílica funcionalizada com grupos sulfônicos. Com o objetivo de testar outros alcoóis escolheu-se o álcool secundário ciclohexanol. As reações foram realizadas no reator de alta pressão, na razão glicerina:eterificante 1:4, utilizando 0,1 g e 0,2 g do catalisador ácido p-toluenosulfônico e temperaturas de 100 °C e 150 °C, além da adição do sulfato de magnésio (1,0 g) para absorção da água produzida na reação.

4.4.5 Eterificação com álcool isoamílico

O álcool isoamílico também foi testado como eterificante da glicerina, sendo realizados ensaios utilizando razão de glicerina:isoamílico 1:3, temperatura de 90 °C por 5 horas de reação em um reator de alta pressão na presença de 0,25 g dos catalisadores comerciais A-15 e APTS, além da adição do ciclohexanol (0,7 mL) para absorção da água produzida na reação.

4.5 Análises

4.5.1 Cromatografia de Camada Delgada (CCD)

A Cromatografia em Camada Delgada (CCD) foi utilizada, para acompanhar o curso das reações de eterificação da glicerina, por ser uma técnica de fácil execução, rápida, versátil, alta reprodutibilidade e baixo custo. Ela consiste na separação dos componentes de uma mistura, fundamentada principalmente no fenômeno de adsorção, através da migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana (AZEREDO et al., 2004).

Os produtos obtidos nas reações de eterificação foram aplicados na parte inferior da placa de sílica, com um pequeno capilar, e submerso verticalmente na cuba cromatográfica contendo o eluente éter de petróleo e acetato de etila 9:1 (JOLL, 1990) de até meio centímetro de altura e manteve-se a tampa fechada com papel de filtro nas paredes internas da cuba para que a saturação fosse mais eficiente. Após o término da análise a placa foi seca e revelada com vapor de iodo.

4.5.2 Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas (CG/MS)

As reações de eterificação da glicerina que apresentaram êxitos nas análises qualitativas por CCD foram analisadas quantitativamente por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-MS).

A cromatografia gasosa é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos na fase estacionária (coluna cromatográfica) e na fase móvel (gás) (HARRIS, 2005). A Espectrometria de Massa acoplada ao cromatógrafo gasoso possibilita uma quantificação dos analitos pela relação massa/carga (m/z). Desta maneira, as substâncias químicas são identificadas, separando os íons gasosos em campos elétricos e magnéticos (BONATO, 1995).

As condições de análises utilizadas no GC-MS estão de acordo com a Tabela 10. O injetor operou a temperatura de 310° C e a interface operou em 300°

C. A programação de temperatura do forno foi de 80° C até 200° C com razão de aquecimento de 10° C.min⁻¹, seguindo por outra rampa de aquecimento de 200 °C a 300 °C e mantendo uma isoterma final por 11,33 min.

O gás de arraste utilizado foi o Hélio à velocidade linear média de 25 cm/s e razão de split de 1:100. A amostra foi injetada na forma bruta (sem diluição em solvente) e a limpeza da seringa foi feita com acetato de etila entre uma análise e outra.

Tabela 4 - Parâmetros e condições para análise GC/MS

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	310° C
Temperatura da interface	300° C
Temperatura inicial	80° C
Rampa e aquecimento	10° C/min
Temperatura final 1	200° C
Rampa de aquecimento 2	10° C/min
Temperatura final 2	300° C
Tempo final Isoterma	11,33 min

4.5.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho - FTIR é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. O objetivo do FTIR é a determinação dos grupos funcionais do material em estudo. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. (RYCZKOWSKI, 2001).

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A porção de maior utilização para o químico orgânico está situada entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹. As regiões do infravermelho próximo situam-se em torno de 14290-4000 cm⁻¹ e do infravermelho distante 700-200 cm⁻¹. (BRUICE, 2006)

A análise consiste em adicionar a amostra de éteres de glicerina, sobre uma pastilha de Brometo de Potássio (KBr), atravessar um raio monocromático de

luz infravermelha pela amostra, e registrar a quantidade de energia absorvida. Repete-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse.

As amostras de éteres de glicerina foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) para confirmar a presença do grupo funcional éter, que mostra uma absorção de aproximadamente 1100 cm^{-1} , o que indica a presença de uma ligação C-O (BRUICE, 2006).

4.6 Aplicação dos Éteres de glicerina

Os produtos de maior rendimento obtidos na eterificação da glicerina pura foram adicionados nas proporções de 0,5% ou 5000 ppm (limite exigido pela ANP por meio da Portaria nº 41, 1999, que estabelece a regulamentação para a comercialização de aditivos para combustíveis automotivos e de combustíveis automotivos aditivados), ou seja, 0,5% e 5,0%, v/v, dos éteres de glicerina ao diesel puro, ou seja, sem aditivos, e suas características avaliadas segundo ensaios físico-químicos, como viscosidade, densidade, ponto de fulgor, destilação e índice de cetano.

4.6.1 Viscosidade

Esse método consiste em medir o tempo de um volume de líquido fluindo, sob gravidade, através do viscosímetro Herzog, submerso em um banho termostático Visco Bath HVB – 438. O procedimento foi realizado de acordo com o método da American Society for Testing Materials - ASTM D 445. As amostras de combustíveis puros e aditivados foram introduzidas no capilar e posteriormente imersas no banho estabilizado na temperatura de 40°C . O capilar com a amostra permanece no banho por cerca de 30 min, a fim de que a amostra fique estável naquela temperatura. Em seguida mede-se o tempo de escoamento da amostra e multiplica-se esse valor pela constante de calibração do capilar. Tal procedimento foi feito em triplicata para todas as amostras: $v = t.C$, sendo t = tempo de escoamento em segundos e C = constante inerente as dimensões do viscosímetro utilizado.

4.6.2 Densidade

A densidade é uma propriedade fluidodinâmica e está relacionada diretamente ao funcionamento de motores diesel, pois exerce influência na injeção e circulação de combustíveis. A densidade das amostras foi determinada injetando-a por meio de uma seringa no densímetro digital, segundo o método ASTM D 1298, sendo medidas em triplicata a 15° C e 20° C.

4.6.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor indica a temperatura mínima na qual o combustível forma com o ar uma mistura inflamável. Sua importância reflete na segurança dos transportes, manuseio e no armazenamento. Foi determinado o ponto de fulgor do diesel conforme o método ASTM D 93, que consiste na adição do combustível em um copo de bronze de dimensões especificadas. O recipiente é fechado, aquecido e agitado a taxas específicas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com a interrupção da agitação, até que se perceba a ignição dos vapores, registrando-se, então o ponto de fulgor.

4.6.4 Destilação

Mede as características de volatilidade do combustível, seguindo padrões de ensaio para destilação, que consistem basicamente em realizar uma destilação atmosférica em batelada de uma amostra de 100 mL, com observações sistemáticas de temperatura e de volume destilado (TAKESHITA, 2006). Um balão volumétrico com a amostra de gasolina ou diesel é colocado em um destilador automático, que é aquecido até a sua destilação, mantendo uma taxa de destilação média 4,5 mL.min⁻¹ e monitorando-se a temperatura durante o processo, de acordo com o método ASTM D 86.

4.6.5 Índice de cetano

O índice de cetano é obtido segundo a norma ASTM D 4737 que leva em conta a densidade e pontos da curva de destilação do diesel em 10%, 50% e 90% de volume de líquido destilado, calculado de acordo com a seguinte equação:

$$CCI = [45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)] [T_{50N}] + [0,0532 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2]$$

$$B = [e^{(-3,5)(DN)}] - 1$$

$$DN = D - 0,85$$

Sendo que:

CCI = índice de cetano calculado por equação variável

D = densidade a 15 °C (g.cm⁻³)

B = temperatura da destilação de 50% do produto,(°C)

T₁₀ = Temperatura de destilação a 10% de recuperado, com correção barométrica

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

T₅₀ = Temperatura de destilação a 50% de recuperado, com correção barométrica

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

T₉₀ = Temperatura de destilação a 90% de recuperado, com correção barométrica

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados foi dividida em sub-capítulos, iniciando com a eterificação da glicerina utilizando alcoóis e a aplicação dos éteres de glicerina ao diesel.

5.1 Eterificação da Glicerina com Álcool Terc-butílico

As reações de eterificação da glicerina com o álcool terc-butílico usando a resina de troca iônica Amberlyst-15 (A-15), o ácido p-toluenosulfônico (APTS), e os catalisadores de nióbia e alumina modificados foram acompanhadas por Cromatografia de Camada Delgada (CDD). Observou-se que com o decorrer do tempo de reação a mancha correspondente ao produto éter de glicerina foi mais intenso usando a Amberlyst 15, como ilustra a Figura 10. As reações catalisadas pelo APTS as manchas eram mais clara, não muito perceptível.



Figura 10 - CCD do produto da reação com álcool terc-butílico e A-15

O eluente éter de petróleo:acetato de etila (9:1) promoveu uma separação dos analitos de forma efetiva devido a diferença de polaridade existente entre a glicerina e os éteres de glicerina formado na reação. A glicerina por ser mais polar (possui três hidroxilas na sua constituição) fica retida na base enquanto os éteres de glicerina são deslocados com a fase móvel (eluente).

Para confirmação da conversão da glicerina em éteres nas reações de eterificação da glicerina com o álcool terc-butílico, catalisada por APTS, Amberlyst-15 e catalisadores de nióbia e alumina, utilizou-se a Cromatografia Gasosa acoplada

a Espectrometria de Massa (CG-MS) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR). Devemos ressaltar que o produto da reação com APTS foi destilado antes da injeção com o objetivo de retirar o catalisador homogêneo ácido que poderia danificar a coluna capilar.

5.1.1 Álcool terc-butílico e ácido p-tolueno sulfônico (APTS)

A Tabela 5 fornece os compostos identificados no produto da terc-butilação do glicerina catalisada pelo APTS, o tempo de retenção de cada um, bem como seus percentuais (%), sendo que a quantificação foi determinada pelo método de normalização (integração da área do pico correspondente).

Tabela 5 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e APTS

Pico	Possível Substância	Tempo de retenção	Total (%)
1	1-Buteno	2,018	17,07
3	Acetato de etila	2,209	78,31
4	Éter di-terc butílico	2,659	2,02
5	1,2 di-terc butoxi etano	7,049	2,60

A Figura 11 corresponde à seletividade dos produtos da reação com álcool terc-butílico e APTS, observando que a seletividade para o éter de glicerina foi de apenas 4,62%, obtendo-se no produto uma quantidade maior do acetato de etila, 78,31%, que foi usado na limpeza da seringa entre uma análise e outra. O cálculo da seletividade foi feita em cima da área total dos produtos obtidos retirando o rejeito, ou seja, o álcool terc-butílico não reagido.

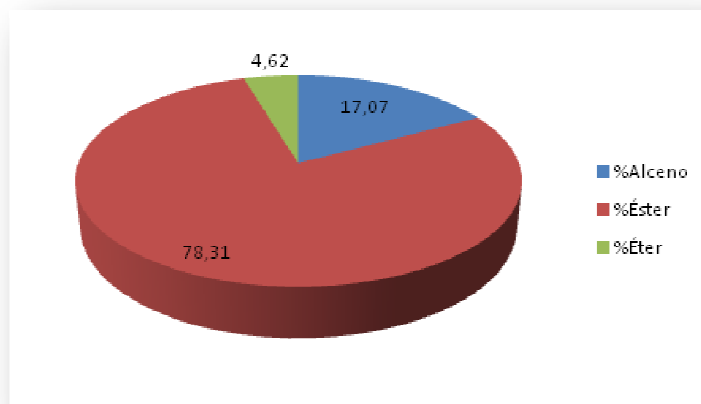


Figura 11 - Seletividade dos produtos da reação com álcool terc-butílico e APTS

A figura 12 apresenta cinco picos cromatográficos, sendo que o pico cromatográfico 1 é o 1-buteno, cujo tempo de retenção foi 2,018 min; o pico cromatográfico 2 é o álcool terc-butílico, cujo tempo de retenção foi 2,078 min; o pico cromatográfico 3 é o acetato de etila, cujo tempo de retenção foi 2,209 min; o pico cromatográfico 4 é o éter di-terc Butílico, cujo tempo de retenção foi 2,659 min e o pico cromatográfico 5 é o 1,2 di-terc butoxi etano, cujo tempo de retenção foi 7,049 min;

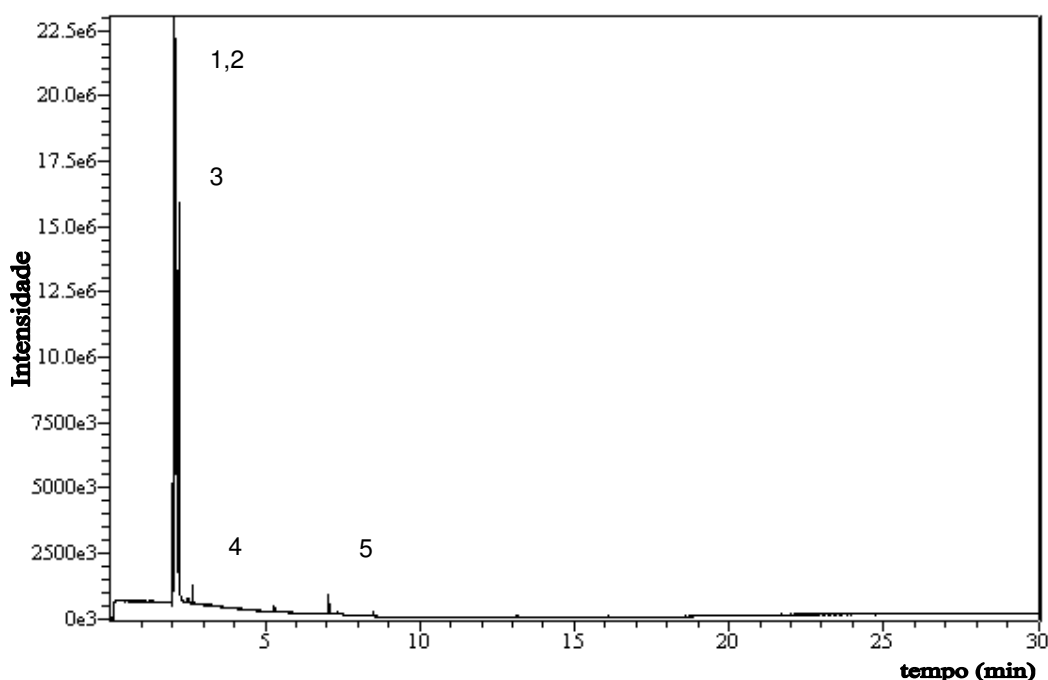


Figura 12 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e APTS

O produto de reação usando APTS apresentou maior percentual de álcool terc-butílico, representado no pico cromatográfico 2, indicando um baixo rendimento da reação, além da quantidade de álcool adicionado em excesso utilizado com o objetivo de deslocar o equilíbrio da reação para formação de éteres de glicerina. Observou-se também a formação do éter-di-terc-butílico proveniente da auto eterificação do álcool terc-butílico.

5.1.2 Álcool terc-butílico e resina de troca iônica Amberlyst-15 (A-15)

A Tabela 6 mostra a identificação dos picos apresentados na Figura 14, assim como o seu tempo de retenção e o percentual, sendo que a quantificação foi determinada pelo método de normalização (integração da área do pico correspondente). Observa-se que o 1-tercbutoxi-2-metoxietano apareceu com 65,67%, o que caracteriza ser esse éter de glicerol o componente majoritário.

Tabela 6 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e A-15

Pico	Possível Substância	Tempo de retenção	Total (%)
1	1-Buteno	1,977	2,35
5	1-Tercbutoxi,2-metoxietano	5,521	65,68
6	Ácido 2,2-Dimetilpropanóico	5,957	1,77
7,8,9	Ácido Propanóico de Terc-Butil Éster	7,099;7,369;8,499	30,20

A Figura 13 refere-se à seletividade dos produtos da reação da glicerina com álcool terc-butílico e A-15, apresentando uma alta seletividade dos éteres de glicerina, com percentual de 65,68%.

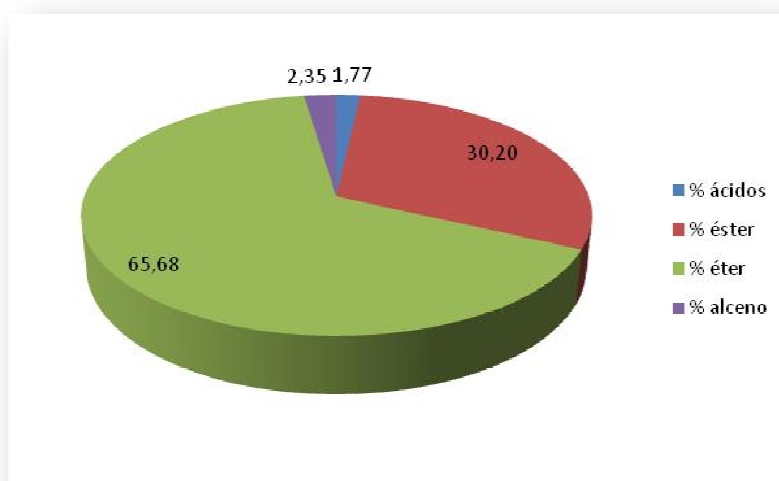


Figura 13 - Seletividade dos produtos da reação com álcool terc-butílico e A-15

O cromatograma do produto da reação da glicerina com o álcool terc-butílico na presença da A-15 está representado na figura 14, mostrando os nove picos referentes aos compostos presentes na mistura, apresentando os maiores picos cromatográfico o 5 com tempo de retenção de 5,521 min denominado tercbutoxi,2-metoxietano e os 7, 8 e 9 com tempo de retenção 7,099;7,369;8,499, respectivamente, referentes ao ácido propanóico de terc-butil éster e a presença do álcool ter-butílico não reagido nos picos 2 e 3 com tempos de retenção 2,092 e 2,171, respectivamente.

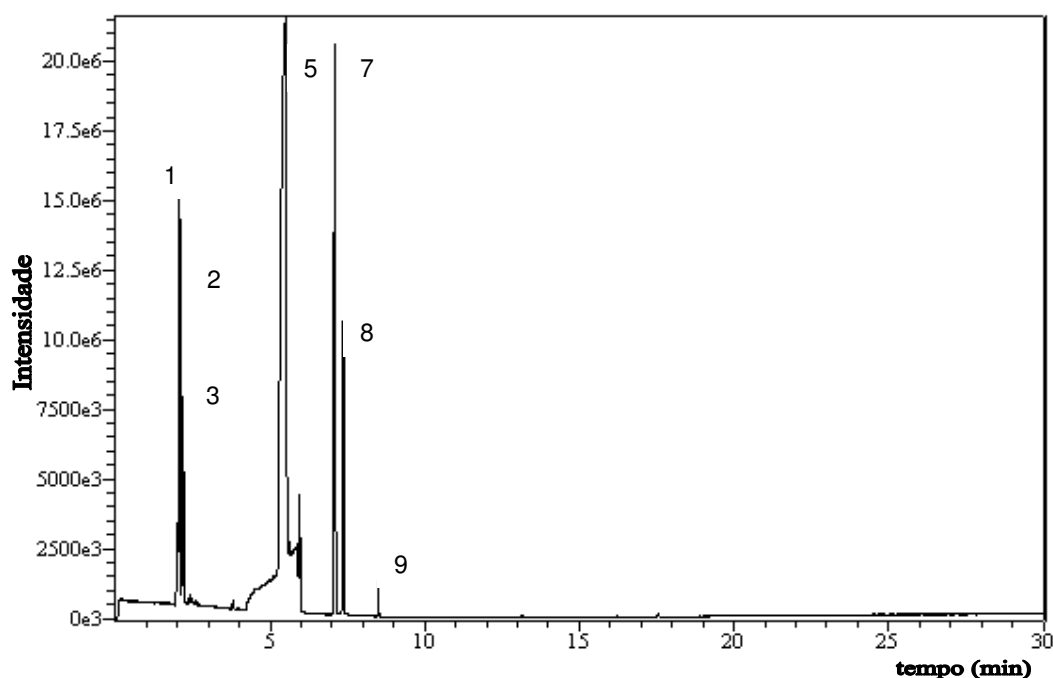


Figura 14 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e A-15

O composto majoritário obtido da reação do álcool terc-butílico e A-15 quando analisado em CG-MS, apresentou os seguintes fragmentos (M^+) com m/z de 132 (íon molecular), m/z 100, 87, 77, 57 (100%), conforme Figura 15, sugerido a fórmula molecular $C_7H_{16}O_2$ correspondente a um éter denominado 1-tercbutoxi, 2-metoxietano, conforme pesquisa realizada na biblioteca CG-MS.

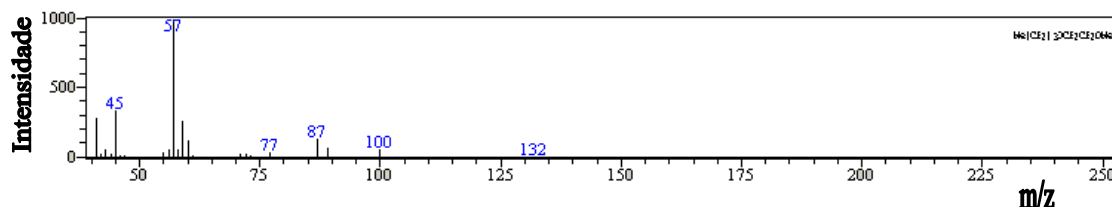


Figura 15 - Espectro de massas da possível substância produzida, 1-tercbutoxi,2-metoxietano, na reação do álcool terc-butílico e A-15

O pico do íon molecular correspondente do éter de glicerina obtido é pouco intenso com m/z 132, sendo atribuída a respectiva fórmula estrutural conforme ilustrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Íon molecular do produto da reação com álcool terc-butílico e A-15

Ion Molecular/ M^+ (m/z)	Fórmula estrutural	Atribuição
132		1-tercbutoxi-2-metoxietano

Os principais fragmentos da possível substância formada 1-tercbutoxi,2-metoxietano com sua m/z são os seguintes:

m/z = 57 (pico-base) : $(CH_3)_3 C^+$

m/z = 45 : $3 (CH_3)^+$

m/z = 87 : $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-C^+$

5.1.3 Álcool terc-butílico e catalisadores de nióbio

A Tabela 8 fornece os compostos identificados no produto da terc-butilação da glicerina catalisada pelo nióbio modificado com sulfato de amônio, o tempo de retenção de cada um, bem como seus percentuais (%) medidos pela área do pico no cromatograma.

O produto de reação usando o catalisador de nióbio modificado com sulfato de amônio apresentou maior percentual de glicerina, representado no pico cromatográfico 4, aproximadamente 57,09%, indicando um baixo rendimento da reação. A conversão da glicerina em éter foi de 6,03%, portanto constata-se que houve uma conversão em éteres de glicerina, embora ainda pequena.

Tabela 8 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e $\text{Nb}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Pico	Possível Substância	Tempo de retenção	Total (%)
1	Álcool Terc-Butílico	2,094	36,88
2	Éter dietil	2,200	4,97
3	Éter Terc-Butil Isobutil	2,665	0,28
4	Glicerina	5,475	57,09
5	Ácido Dodecanóico Metil Éter	11,345	0,78

A figura 16 refere-se ao cromatograma do produto reacional da glicerina com o álcool ter-butílico na presença do catalisador de nióbia sulfatado, mostrando os sinais correspondentes aos compostos presentes na mistura, sendo que os maiores picos cromatográficos foram o pico 1 sendo o álcool terc-butílico com tempo de retenção 2,094 min e o pico cromatográfico 4 referente a glicerina, cujo tempo de retenção foi 5,475 min, indicando uma baixa conversão em éteres de glicerina.

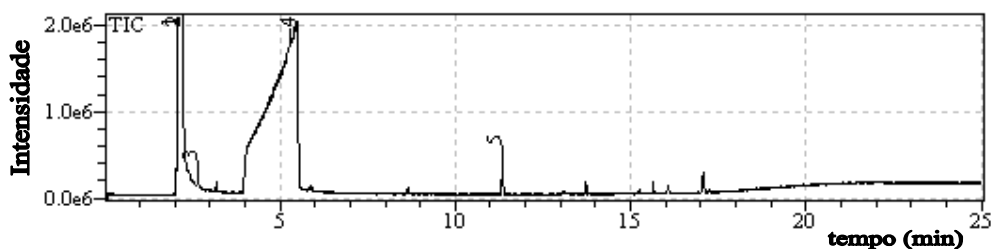


Figura 16 - Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

A Tabela 9 fornece os compostos identificados no produto da terc-butilação da glicerina catalisada pela nióbia modificada com ácido sulfúrico, o tempo de retenção de cada um, bem como seus percentuais (%) medidos pela área do pico no cromatograma, observando a produção menor que 1% de éter de glicerina.

Tabela 9 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e Nb/H₂SO₄

Pico	Possível Substância	Tempo de retenção	Total (%)
1	Álcool Terc-Butílico	2,094	36,84
2	2-Etoxietanol	2,200	0,59
3	Glicerina	2,665	60,37
4	Éter Isobutil Terc-Butil	5,475	0,20

O cromatograma do produto da reação da glicerina com o álcool terc-butílico na presença de catalisador de nióbia modificada com ácido sulfúrico está representado na Figura 17, demonstrando uma baixa conversão de éteres de glicerina, pois os maiores picos foram do álcool terc-butílico (pico 1) e glicerina (pico 3) que não reagiram.

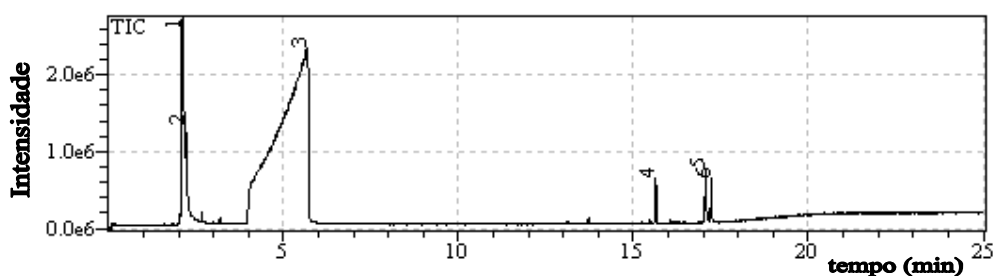


Figura 17- Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e Nb/H₂SO₄

5.1.4 Álcool terc-butílico e catalisador de alumina

A Tabela 10 fornece os compostos identificados no produto da terc-butilação da glicerina catalisada pela alumina modificada com cério, o tempo de retenção de cada um, bem como seus percentuais (%) medidos pela área do pico no cromatograma, observando maiores picos cromatográficos nos tempos de retenção 17,828 min e 21,062 min, indicando como possíveis substâncias Oxaciclododecan-2-ona, [[(2-etilhexi)oxi]metil]-oxirano e 2-(2-hexiloxietoxi)etanol.

Tabela 10 - Resultado cromatográfico da reação com álcool terc-butílico e Al/CeO₂

Pico	Possível Substância	TR (min)	Total (%)
1	Etanol, 2-(hexiloxi) e/ou Oxaciclododecan-2-ona	16,59	4,87
2	[[(2-etilhexi)oxi]metil]-oxirano e/ou 2-(2-hexiloxietoxi)etanol	17,82	33,44
3	Oxirano,[[(2-etilhexil)oxi]metil]	18,84	4,89
4	Oxirano,[[(2-etilhexil)oxi]metil] e/ou 2-(2-hexiloxietoxy)etanol	19,46	8,90
5	Octadecanoico acido,2-(2-hidroxi)etil ester	20,08	6,80
6	2-(2-hexiloxietoxi)etanol	19,46	14,84
7	Oxaciclododecan-2-ona, [[(2-etilhexi)oxi]metil]-oxirano e/ou 2-(2-hexiloxietoxi)etanol	21,06	26,01

TR: Tempo de retenção

A Figura 18 representa o cromatograma da mistura dos produtos obtidos da reação da glicerina com o álcool terc-butílico na presença do catalisador alumina modificado com cério, observando que os maiores picos foram o 2, que indica como possíveis substâncias [[(2-etilhexi)oxi]metil]-oxirano e/ou 2-(2-hexiloxietoxi)etanol e o pico 7, indicando as substâncias oxaciclododecan-2-ona e [[(2-etilhexi)oxi]metil]-oxirano e/ou 2-(2-hexiloxietoxi)etanol, substâncias presentes também no pico 2.

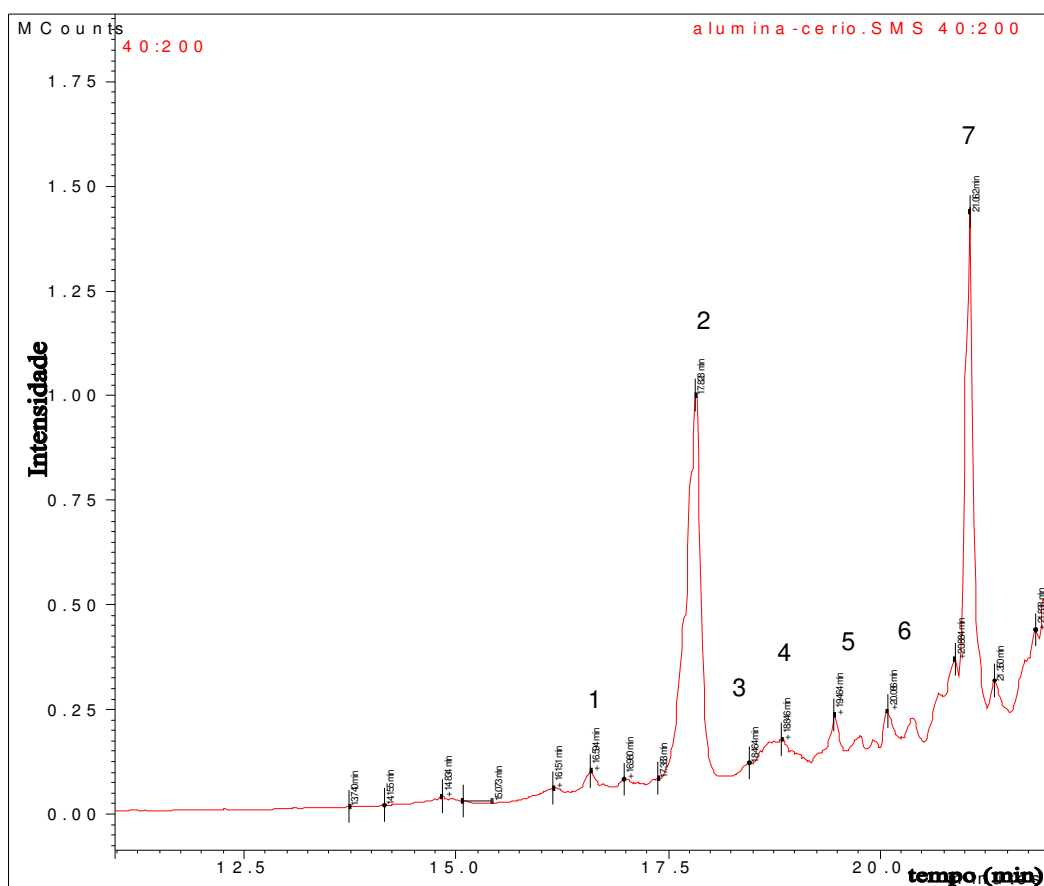


Figura 18- Cromatograma do produto da reação com álcool terc-butílico e Al/CeO_2

As Figuras 19, 20 e 21 fornece os espectros das possíveis substâncias produzidas na terc-butilação da glicerina catalisada pela alumina modificada com cério nos mesmos tempos de retenção, com uma seletividade em torno de 85%.

No espectro da Figura 19 observa-se o íon molecular de m/z 190 da provável substância 2-(2-hexiloxietoxi)etanol e os outros íons moleculares com suas respectivas m/z :

$m/z = 43$ (pico-base) : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$

$m/z = 89$: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2^+$

$m/z = 57$: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$

$m/z = 75$: $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2^+$

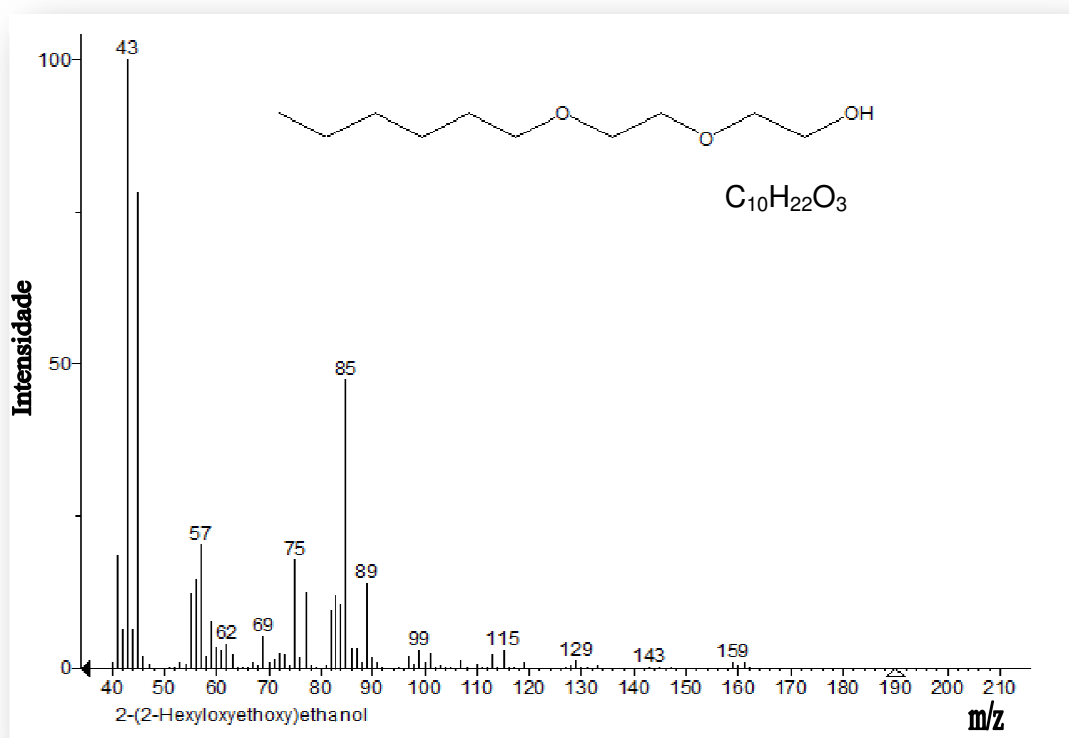


Figura 19 - Espectro de massas da possível substância produzida, 2-(2-hexiloxietoxi)etanol, na reação do álcool terc-butílico e Al/CeO_2

No espectro da Figura 20 observa-se o íon molecular de m/z 186 da provável substância $[[(2\text{-etilhexil})\text{oxi}]\text{metil}]\text{-oxirano}$ e os outros íons moleculares com suas respectivas m/z :

$m/z = 57$ (pico-base) : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$

$m/z = 43$: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$

$m/z = 70$: $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3^+$

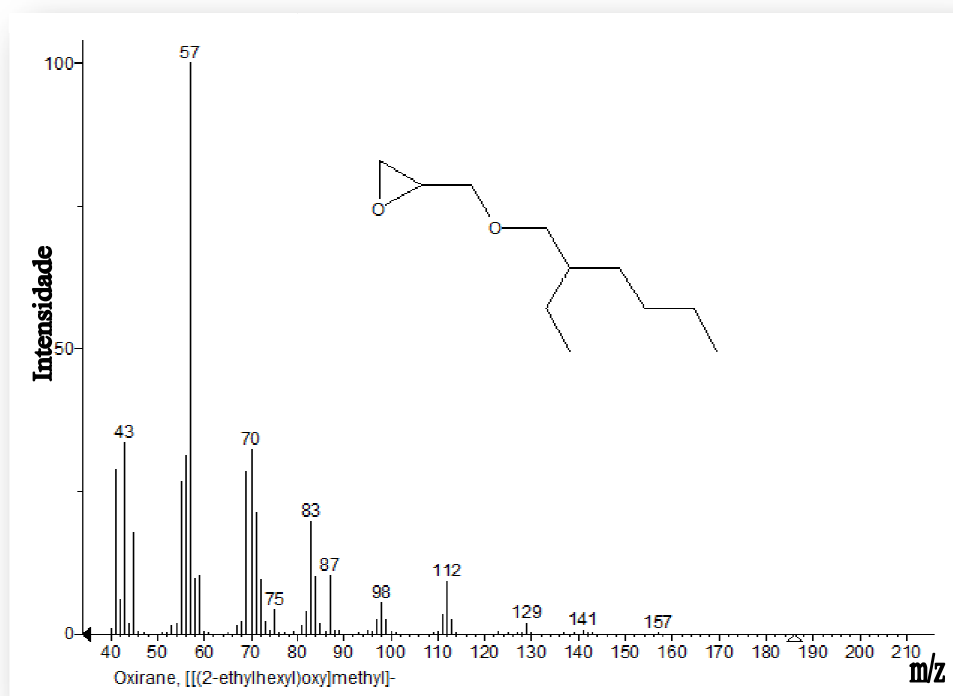


Figura 20 - Espectro de massas da possível substância produzida, $[[(2\text{-etilhexil})\text{oxi}]\text{metil}]\text{-oxirano}$, na reação do álcool terc-butilico e Al/CeO_2

No espectro da Figura 21 observa-se o íon molecular de m/z 184 da provável substância oxaciclododecan-2-ona e os outros íons moleculares com suas respectivas m/z :

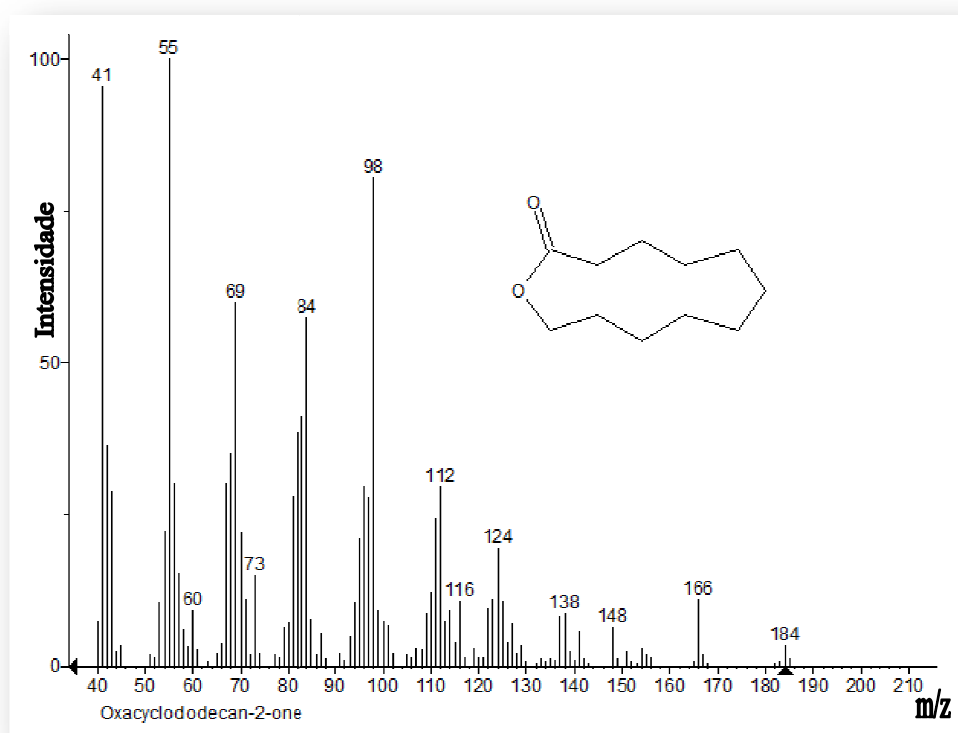
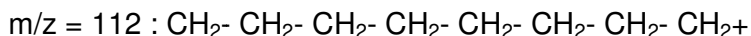
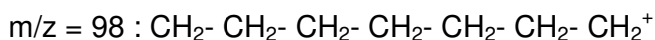
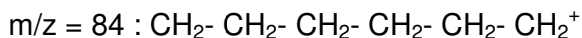


Figura 21 - Espectro de massas da possível substância produzida, oxaciclododecan-2-ona, na reação do álcool terc-butílico e Al/CeO_2

A seletividade da glicerina em éter com o eterificante álcool terc-butílico na presença do APTS foi mínima, apenas 2,60% do éter 1,2 di-terc-butoxi, comprovando que o APTS apresenta baixa seletividade para produção de éteres terc-butil glicerina, com relação à segunda tentativa de reação usando A-15 obteve-se um resultado bem melhor, com uma seletividade de 65,67% do 1-tercbutoxi, 2-

metoxi-etano. Já com os catalisadores de nióbio houve conversão da glicerina em torno de 6,03%, embora pequena devido ao grande percentual de glicerina e álcool terc-butílico não reagido. Na presença dos catalisadores de alumina modificado com cério obteve-se uma mistura dos possíveis éteres oxirano, [((2-etilhexil)oxi)metil] e 2-(2-hexiloxietoxi) etanol, com percentual em torno de 59,45%.

5.1.5 Espectroscopia no Infravermelho das reações de eterificação da glicerina com o álcool terc-butílico

A análise de infravermelho dos produtos reacionais da glicerina com álcool terc-butílico na presença de APTS, A-15, Nb/SO₄ e Al/CeO₂, respectivamente, é mostrada na Figura 22. As principais bandas observadas são mostradas na Tabela 11. O espectro de infravermelho dos produtos da reação mostra regiões de absorção que apresenta banda larga, que caracteriza a deformação axial de grupos hidroxila, em ligações de hidrogênio na região entre 3200 – 3600 cm⁻¹ presentes na glicerina e também nos éteres de glicerina, embora com menor intensidade, devido à substituição de uma das suas três hidroxilas, também deve ser considerada a interferência da banda OH da água, proveniente da reação. A região em torno de 2937 cm⁻¹ refere-se ao estiramento C-H de grupos metílicos, observando também bandas por volta de 2300 indicando a possibilidade do gás CO₂ adsorvido e uma deformação axial de C-O-C, região entre 1000-1200 cm⁻¹, correspondente à provável formação do grupo éter.

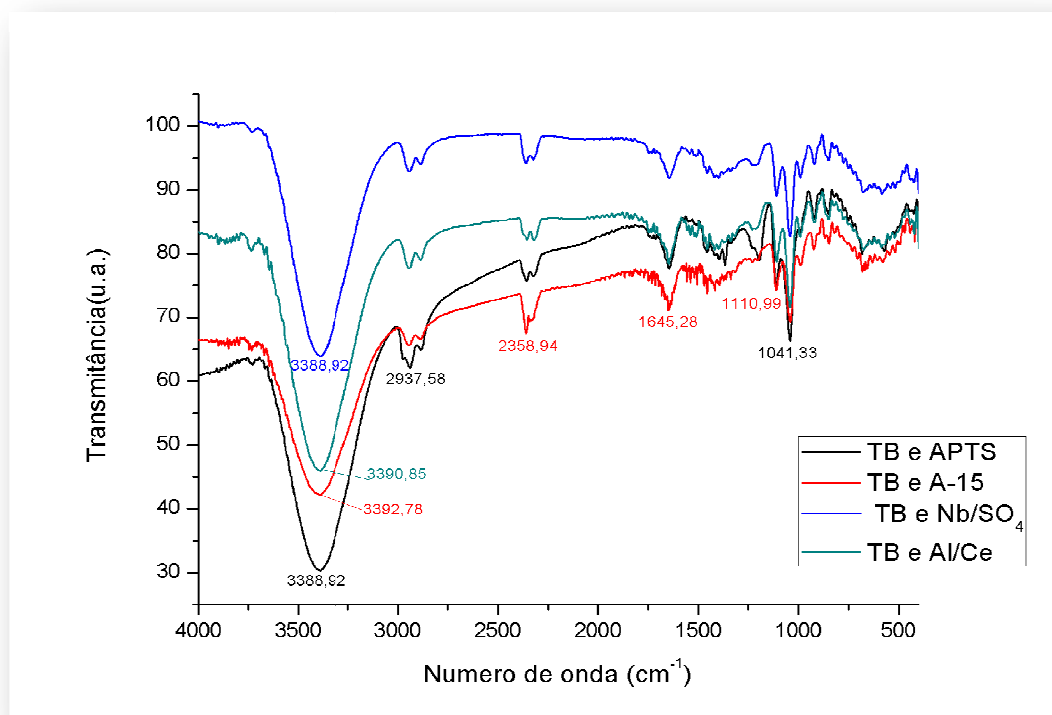


Figura 22 - Espectro de infravermelho dos produtos da reação com terc-butilico (TB) na presença do APTS, A-15, Nb/SO₄ e Al/CeO₂

Tabela 11 - Principais bandas do espectro de infravermelho observadas na reação da glicerina com o álcool terc-butilico

Número de onda (cm ⁻¹)	Fenômeno
3200 – 3600	Deformação axial de O–H
2850 – 2970	Deformação axial de C–H
1610 -1680	Deformação axial de C = C
1000 -1200	Deformação axial de C–O
1030 – 1110	Deformação axial simétrica de C-O-C

5.2 Eterificação da Glicerina com Álcool Benzílico

As reações de eterificação da glicerina com o álcool benzílico foram feitas na presença dos catalisadores comerciais Ácido p-tolueno sulfônico (APTS) e Amberlyst-15 (A-15) acompanhadas de CCD e analisadas qualitativamente por Espectrometria de massas e Espectroscopia no Infravermelho.

Na Cromatografia em Camada Delgada (CCD) foi observada a formação dos produtos de reação, segundo a Figura 23, onde o ponto A refere-se à aplicação do álcool benzílico e o B do produto da reação.



Figura 23 - CCD do produto da reação com álcool benzílico e APTS

5.2.1 Álcool benzílico e APTS através do método Karl Fischer

Os rendimentos das reações foram obtidos por meio do teor de água obtido pelo método Karl Fischer realizadas com os produtos das reações. As Figuras 24, 25, 26 e 27 são referentes às condições reacionais utilizadas nas reações da glicerina com o eterificante álcool benzílico.

A Figura 24 representa o aumento do rendimento da reação à medida que a temperatura aumenta. Observa-se que por volta de 100°C a conversão da glicerina foi em torno de 50,52% e com o aumento da temperatura para 160°C aumentou para 74,96%, pois o aumento da temperatura faz aumentar a energia cinética média das moléculas e consequentemente o número de colisões efetivas entre elas favorecendo um melhor rendimento.

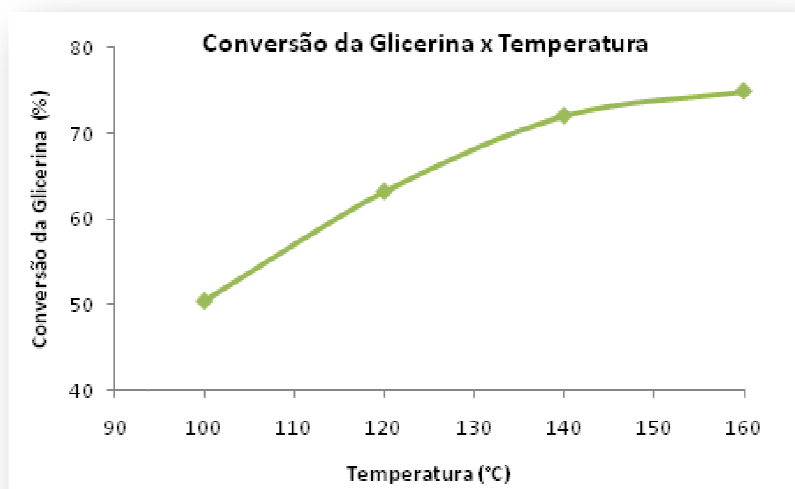


Figura 24 - Reações com álcool benzílico e APTS em função da temperatura

A variação do tempo de reação em relação à conversão da glicerina utilizada na reação pode ser observada na Figura 25, em que se observa que com duas horas de reação o rendimento ficou em torno de 54,18% e que com o aumento do tempo de reação para três horas e quatro horas obteve-se 68%, portanto o maior rendimento, já que quando aumentou-se o tempo de reação para cinco horas o rendimento baixou para 63,63%, talvez pelo fato de ter ocorrido alguma perda de reagente.

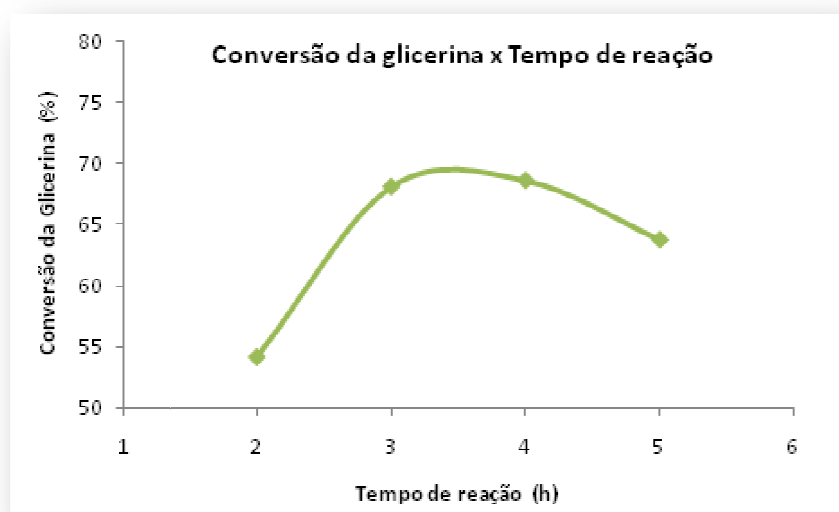


Figura 25 - Reações com álcool benzílico e APTS em função do tempo de reação

A figura 26 mostra a variação do rendimento da reação em relação à quantidade de catalisador utilizada na reação. Conforme os resultados obtidos um maior rendimento em torno de 72% utilizando 0,9 g, confirmando a atividade catalítica do APTS em estudo.

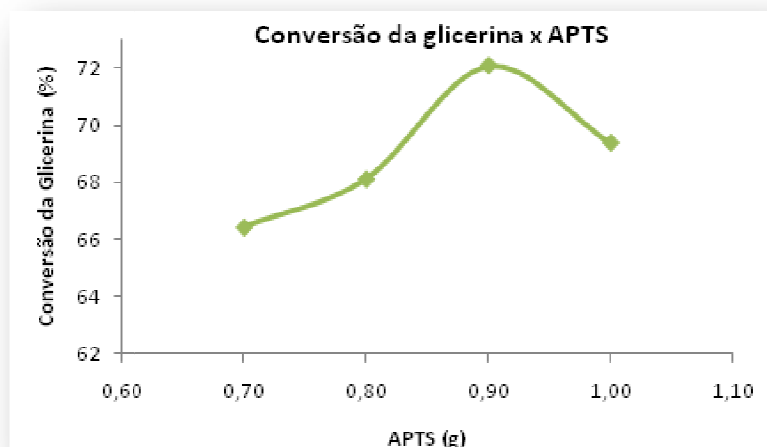


Figura 26 - Reações com álcool benzílico e APTS em função do teor de catalisador

Foram testadas as razões molar glicerina/álcool benzílico 1:3; 1:3,5; 1:4 e 1:4,5, como mostra a Figura 27, observando um melhor rendimento na razão molar 1:4 em torno de 68%.

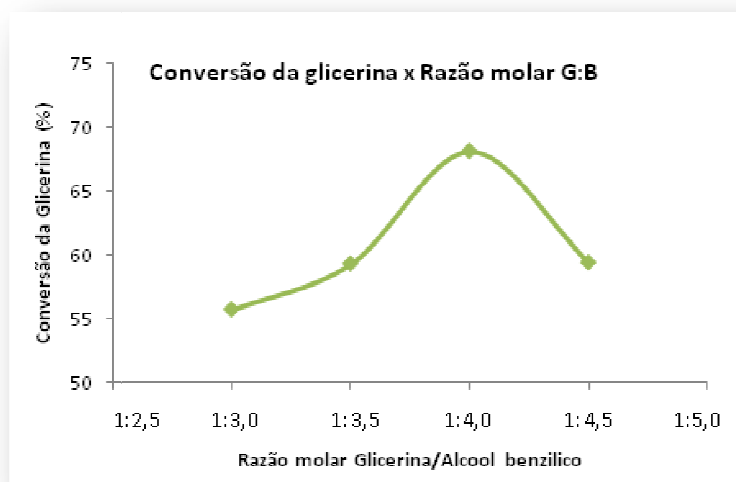


Figura 27 - Reações com álcool benzílico e APTS em função da razão glicerina:eterificante

Com base nos resultados obtidos para temperatura, tempo de reação, catalisador e razão glicerina/eterificante observou-se que a 160°C, com razão 1:4 (glicerina:eterificante), por 3 horas de reação com 0,9 g de catalisador ácido p-toluenosulfônico (APTS), o melhor rendimento da reação foi de 68%, segundo os resultados da quantidade de água, através do equipamento Karl Ficher.

5.2.2 Álcool benzílico e ácido p-tolueno sulfônico (APTS)

Foi realizada uma reação de eterificação da glicerina nas condições mais favoráveis à formação do produto, com base nas condições reacionais testadas segundo o método Karl Ficher. A Tabela 12 mostra a identificação de cada pico apresentados na Figura 29, assim como o seu tempo de retenção e respectivo percentual na mistura, sendo que a quantificação dos seus dezenove picos cromatográficos foi determinada pelo método de normalização. Nota-se que o principal produto obtido nas reações da glicerina com álcool benzílico na presença de APTS foi o éter dibenzílico, formado pela auto-eterificação do álcool benzílico, em torno de 51,26%.

Tabela 12 - Produtos de reação com álcool benzílico e APTS

Pico	Possível Substância	Tempo de retenção	Total (%)
1	Tolueno	2.723	6,82
2	Ciclohexanol	3.417	1,94
3	n-Propilbenzeno	4.057	0,34
4	Benzaldeído	4.189	15,92
6	1-Propanol, 2-Metoxi	6.005	0,41
7	Butil Benzil éter	6.415	0,84
8	Butil Benzeno	11.415	2,54
9	Éter dibenzílico	13.359	51,26
10	Benzil Benzoato	14.413	1,03
11	Benzil terc-Butil éter	17.691	1,54
12	Etil Fenilacetato	17.919	1,22
13	Etanol, 2-fenilmetoxi	18.019	7,71
14	Ácido Oxálico, Benzil Ester	18.303	0,88
15	o-Hidroximetil-Difenilmetano	19.258	1,45
16	Éter, Benzil o-Tolyl	19.312	1,98
17	Difeniletileno	20,039	1,38
19	Benzeno, (Fenoximetil)	22.492	2,71

A Figura 28 representa a seletividade dos produtos da reação da glicerina com o álcool benzílico e APTS, observando um percentual de 66,46% de misturas de éteres presentes nos picos cromatográficos 6, 7, 9, 11 13 16 e 19 sendo a maior produção de éter dibenzílico em torno de 51,26%.

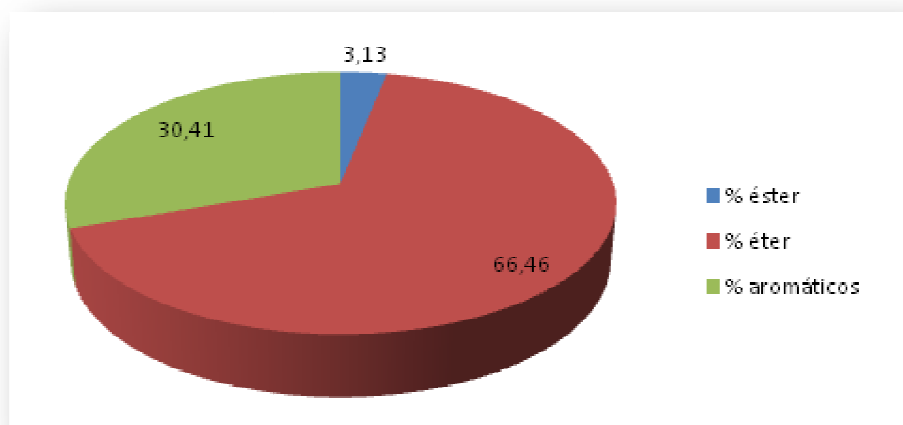


Figura 28 - Seletividade dos produtos da reação com benzílico e APTS

A Figura 29 representa o cromatograma da mistura dos produtos obtidos da reação da glicerina com o álcool benzílico na presença do catalisador ácido p-tolueno sulfônico, observando que o produto em maior quantidade é o éter dibenzílico, pico cromatográfico 9 com tempo de retenção 13,359 min e ainda uma quantidade razoável do álcool benzílico não reagido, no pico cromatográfico 5, com tempo de retenção de 5 minutos.

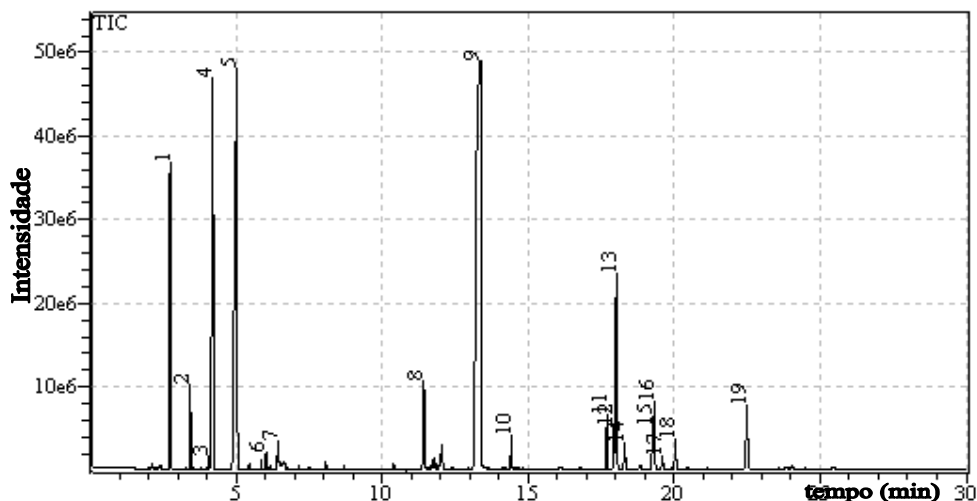
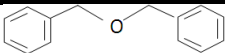


Figura 29 - Cromatograma do produto da reação com álcool benzílico e APTS

A tabela 13 mostra o íon molecular do pico cromatográfico 9 correspondente ao éter dibenzílico e a sua fórmula estrutural.

Tabela 13 - Íon molecular do produto da reação com álcool benzílico e APTS

Ion Molecular/ M^+ (m/z)	Fórmula estrutural	Atribuição
198		Éter dibenzílico

A figura 30 fornece o espectro do composto majoritário da reação do álcool benzílico com APTS quando analisado em CG-MS, apresentando os seguintes fragmentos (M^+) com m/z 198 (íon molecular), m/z 91 (100%) correspondente $Ar-CH_2^+$ e m/z 107 correspondente $Ar-CH_2-O^+$.

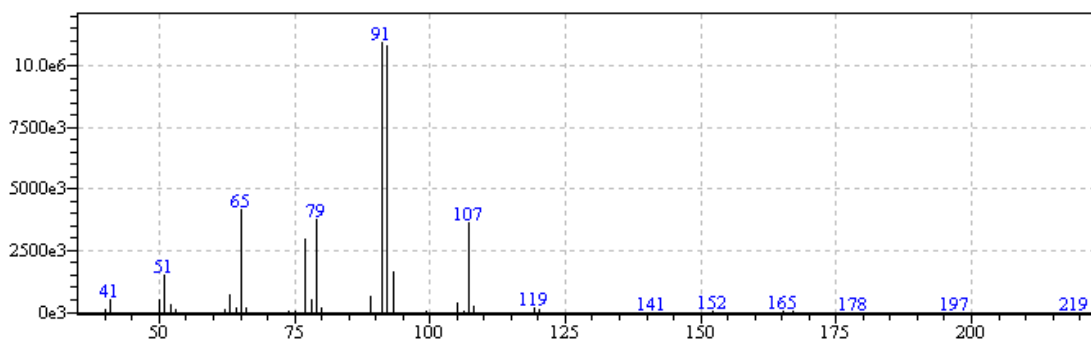


Figura 30 – Espectro de massas do pico referente a substância éter dibenzílico da reação com álcool benzílico e APTS

5.2.3 Álcool benzílico e resina de troca iônica Amberlyst-15 (A-15)

Devido à baixa seletividade do catalisador homogêneo APTS conduziu-se as reações com álcool benzílico na presença da resina de troca iônica Amberlyst-15 (A-15). Os produtos das reações foram acompanhados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), observando a formação de dois produtos, a princípio não identificado, veja Figura 31, mas posteriormente analisados por CG-MS.



Figura 31 - CCD do produto da reação com álcool benzílico e A-15

A Tabela 14 fornece os compostos identificados no produto da reação do álcool benzílico com glicerina, catalisado pelo A-15, o tempo de retenção de cada um, bem como seus percentuais (%) medidos pela área do pico no cromatograma.

Observou-se ainda uma seletividade significativa para o éter dibenzílico, em torno de 35,41%. No entanto, pode-se observar a presença 2-(benziloxi)etanol com percentual de 60,46% de seletividade.

Tabela 14 - Produtos de reação com álcool benzílico e A-15

Pico	Possível Substância	Tempo de retenção	Total (%)
4;5	2-(benziloxi)etanol	12,110;12,450	60,46
6	Éter dibenzílico	13,221	35,41
7	Benzil fenilacetato	17,983	4,12

A Figura 32 representa a seletividade dos produtos da reação com álcool benzílico e A-15, ressaltando produção dos éteres 2-(benziloxi)etanol com percentual em torno de 60,46% e éter dibenzílico 35,41%, somando um total de 95,87% de seletividade para éter.

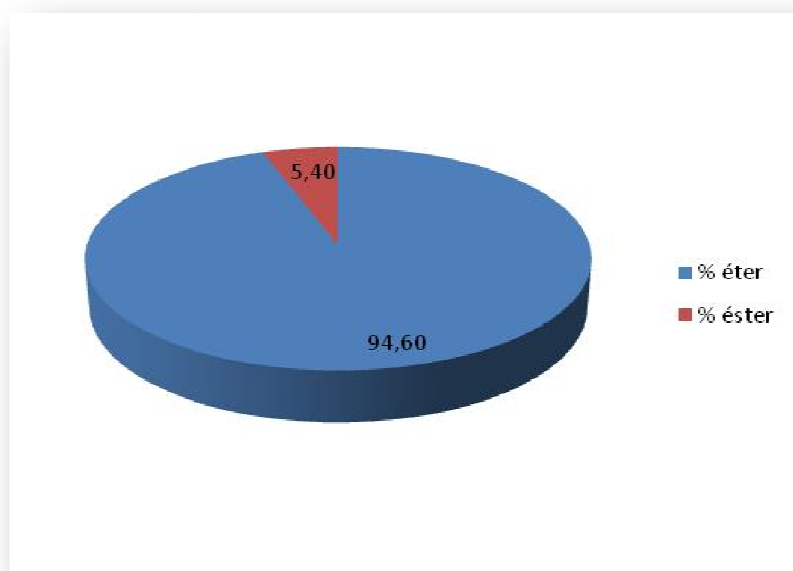


Figura 32 - Seletividade dos produtos da reação com álcool benzílico e A-15

A Figura 33 representa o cromatograma da mistura dos produtos obtidos da reação da glicerina com o álcool benzílico na presença da A-15, observando no tempo de retenção em torno de 5, 12 e 13 minutos aparecem os picos cromatográficos referente às substâncias álcool benzílico, 2-(benziloxi)etanol e éter dibenzílico, respectivamente.

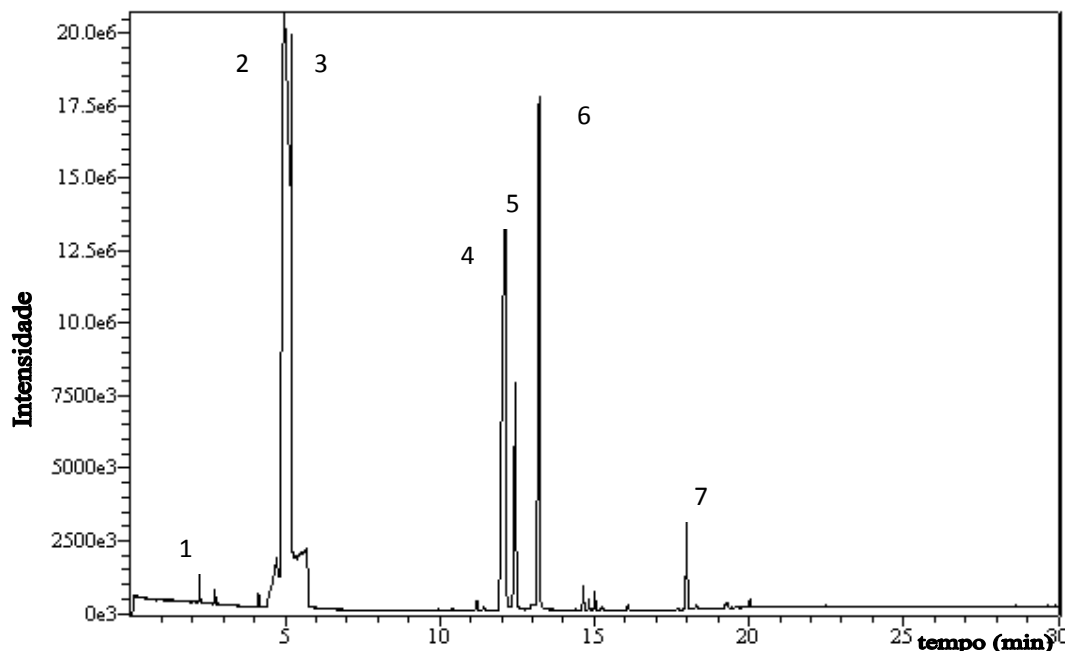


Figura 33 - Cromatograma do produto da reação com álcool benzílico e A-15

As Figuras 34 e 35 representa os espectros das possíveis substâncias 2-(benziloxi)etanol e éter dibenzílico, respectivamente.

O pico do íon molecular correspondente do éter de glicerina obtido foi caracterizado, atribuindo-se a respectiva fórmula molecular $C_6H_5CH_2OCH_2CH_2OH$, com m/z 152. O espectro da provável substância 2-(benziloxi)etanol está representado na Figura 34 com os principais fragmentos abaixo:

$$m/z = 91 : C_6H_5-CH_2^+$$

$$m/z = 107 : C_6H_5-CH_2-O^+$$

$$m/z = 45 : OH-CH_2-CH_2^+$$

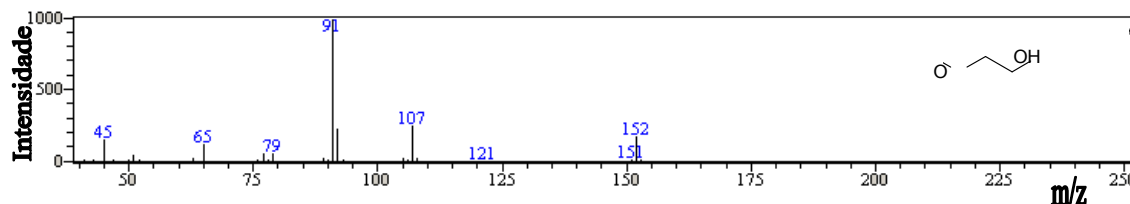


Figura 34 - Espectro de massas do pico referente a substância 2-(benziloxi)etanol da reação com álcool benzílico e A-15

O espectro da provável substância éter dibenzílico está representado na figura 35, apresentando íon molecular m/z 198 e os principais fragmentos abaixo:

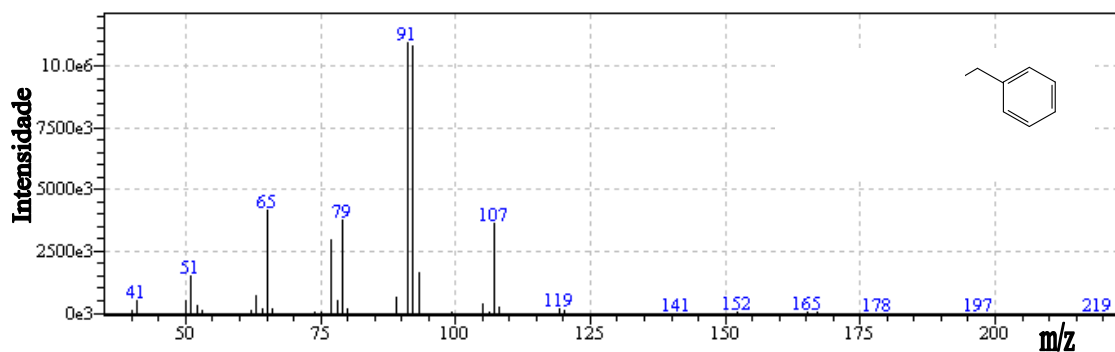
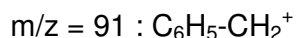


Figura 35 - Espectro de massas do pico referente a substância éter dibenzílico da reação com álcool benzílico e A-15

O pico do íon molecular correspondente do éter de glicerina obtido foi caracterizado, atribuindo-se a respectiva fórmula molecular conforme ilustrado na Tabela 15. Nesta análise observa-se a obtenção dos éteres 2-(benziloxy)etanol e éter dibenzílico.

Tabela 15 - Íon molecular do produto da reação com álcool benzílico e A-15

Ion Molecular/ M+ (m/z)	Fórmula estrutural	Atribuição
152		2-(benziloxy)etanol
198		Éter dibenzílico

5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho das reações de eterificação da glicerina com o álcool benzílico

A análise de infravermelho para a reação da glicerina com álcool benzílico na presença de A-15 e APTS é mostrada na Figura 36. As principais bandas observadas são mostradas na Tabela 16. O espectro de infravermelho do produto da reação mostra regiões de absorção que apresenta bandas largas que caracteriza a deformação axial de O-H de aromáticos na região entre $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, bandas da região 1471 cm^{-1} referente à deformação axial das ligações C=C do anel e na região 715 cm^{-1} deformação angular fora do plano de C-H, já o espectro dos alquil-aril-éteres mostra uma banda de deformação axial assimétrica de C-O-C em $1275\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, com a deformação axial simétrica aparecendo entre 1075 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2007), correspondente a provável formação do grupo éter de glicerol.

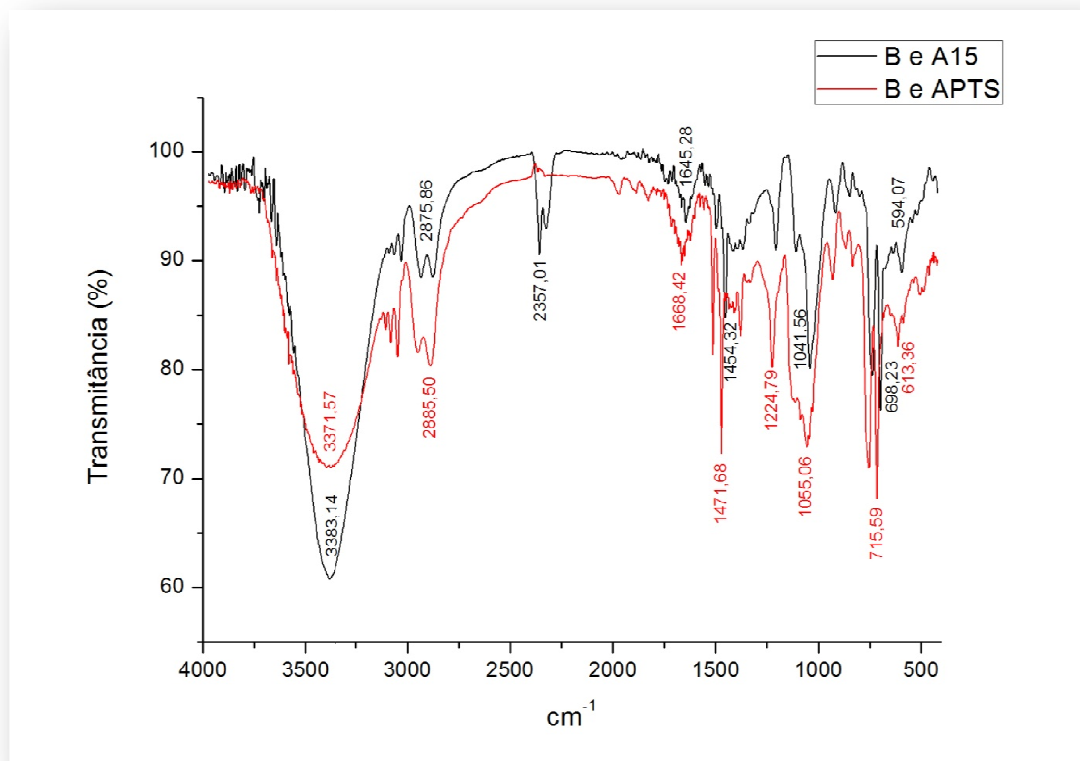


Figura 36 - Espectro de infravermelho do produto da reação com benzílico na presença de A-15 e APTS

Tabela 16 - Principais bandas do espectro de infravermelho observadas na reação da glicerina com álcool benzílico

Número de onda (cm^{-1})	Fenômenos
3200 – 3600	Alcoóis e fenóis , ligação O – H
2850 – 2970	Alcanos, C–H
1610 -1680	Alcenos, C = C
1000 -1200	Alcoóis, Éteres, Ácido Carboxílicos e Ésteres, C–O
1030 – 1110	Éteres, Ar–O–R ou Ar–O–C=
1735-1765	Ésteres, C=O

5.3 Eterificação do Glicerina com Metanol, Isopropanol, Isoamílico e Ciclohexanol

As reações de eterificação da glicerina utilizando como eterificante o ciclohexanol, álcool metílico, isopropílico e isoamílico usando o ácido p-toluenosulfônico e a resina de troca iônica Amberlyst-15, sob alta pressão não apresentaram nenhuma conversão da glicerina.

As análises cromatográficas em camada delgada não apresentaram nenhuma mancha referente a produtos de reação, apenas a glicerina retida na parte inferior da placa com sílica, devido a sua elevada polaridade. Vale ressaltar que as reações com metanol e isopropanol houve uma carbonização da glicerina.

5.4 Aplicação dos Éteres de Glicerina ao Diesel

A adição dos éteres de glicerina foi realizada com o propósito de melhorar a cetanagem do diesel, já que o seu aumento pelos aditivos causa um melhor desempenho do combustível, facilitando a partida a frio do motor, minimizando a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e reduz a formação de NO_x (SUPPES, 1997).

O índice de cetano é a medida da qualidade de combustão dos combustíveis diesel, ele está relacionado com a velocidade de ignição, que corresponde ao período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão. Uma combustão de boa qualidade ocorre com uma ignição rápida seguida de uma combustão suave e completa do combustível, sendo que o número adequado de cetano no combustível favorece um bom desempenho do motor.

Os éteres de glicerina obtidos na eterificação com álcool benzílico e terc-butílico foram adicionados ao óleo diesel interior, nas concentrações de 0,5 e 5,0%, v/v, e avaliadas as suas características físico-químicas segundo os parâmetros de Massa específica, Viscosidade, Destilação, Índice de cetano, Teor de enxofre e Ponto de fulgor, conforme resultados apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Análises físico-químicas do diesel puro e aditivado

Parâmetros	Diesel Puro	Diesel aditivado (0,5%)		Diesel aditivado (5%, v/v)	
		ETBG	EBG	ETBG	EBG
Cor	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho
Massa Específica 20 °C (kg/m ³)	861,5	861,1	861,1	859,8	863,8
Viscosidade à 40 °C (mm ² /s)	4,42	3,65	4,5	4,2	4,2
PIE	158,8	192	163,5	183,5	170,6
Destilação	10% vol. recuperado	230	230	288,8	229,4
	50% vol. recuperado	297,5	298,2	297	300,5
	85% vol. recuperado	349,7	353,6	351,7	359,3
	90% vol. recuperado	361,1	365,6	363,8	374,1
PFE	383,1	390,4	386,9	386,8	388
Índice de Cetano	47	47,4	47,1	46,4	46,6
Enxofre (mg/kg)	0,14	0,138	0,138	0,133	0,135
Ponto de Fulgor (°C)	64	51	64	28	64
PIE = Ponto Inicial de Ebulição		PFE= Ponto final de ebulição			
ETBG = Éteres terc-butílico de glicerina		EBG = Éter benzílico de glicerina			

A massa específica do óleo diesel aditivado com éteres de glicerina se encontra dentro da faixa estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, resolução ANP nº 12, de 33.03.2005, que é 820 a 880 Kg/m³, observando que o óleo diesel aditivado em 0,5% de éteres terc-butilíco de glicerina (ETBG) ficou com o valor muito próximo do óleo diesel puro, por volta de 861 Kg/m³.

O controle de viscosidade reflete numa boa atomização do óleo não podendo ficar muito a baixo da faixa, pois pode levar a um desgaste das partes lubrificantes nem muito acima, pois pode ocorrer combustão incompleta, logo percebe-se que a viscosidade está dentro das especificações, ou seja entre os valores 2,5 a 5,5 mm²/s.

Na adição de 0,5% do ETBG verificou-se um aumento do ponto inicial de ebulição e diminuição do ponto de fulgor em relação ao diesel puro, enquanto que na adição do EBG não houveram muitas alterações, observando também que a quantidade de éteres adicionados não influenciou no índice de cetano do diesel.

A presença do enxofre no óleo diesel, durante sua queima dá origem à formação de óxidos de enxofre, que reagem com o vapor de água, formando ácido sulfúrico, que pode atacar as superfícies metálicas das guias de válvulas, assim como os gases oriundos de combustíveis portadores de enxofre. Quando ocorre avaria pelo enxofre do combustível, a alteração no rendimento dos motores ocorre de forma lenta, porém constante e irreversível, acarretando, inicialmente, alteração nas folgas entre as partes móveis e terminando com a necessidade de reforma geral bastante dispendiosa. Conforme as especificações para o óleo diesel interior o teor máximo de enxofre é 0,18% (1800 ppm), observando que tanto o óleo diesel aditivado ETBG e EBG a 0,5% e 5% encontram-se dentro das especificações, estando com o teor de enxofre abaixo do óleo diesel puro que foi 0,14%.

O ponto de fulgor do ETBG adicionado a 5% diminui muito em relação ao diesel puro e estando com valor 28º C, onde o mínimo aceitável é 38º C, está fora das especificações.

Capítulo 6

Conclusão

6 CONCLUSÃO

Nesta seção serão apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

Quanto aos agentes eterificantes, pode-se verificar que:

1. Os alcoóis terc-butílico, benzílico, metanol, isopropanol, ciclohexanol e isoamílico foram selecionados para testar sua reatividade em eterificação da glicerina, obtendo-se êxito com o terc-butílico e benzílico;

Quanto aos catalisadores usados ressalta-se que:

1. As reações ocorreram na presença dos catalisadores comerciais Amberlyst-15 e Ácido p-tolueno sulfônico e dos catalisadores de Nióbia e Alumina modificados, obtendo-se melhores resultados com o A-15 e Alumina modificada com cério, cujo estudo não tem sido relatado na literatura antes desse estudo.

Quanto à produção de éteres com o eterificante terc-butílico, observou-se que:

1. Na presença de A-15 obteve-se 65,68% de seletividade do 1-terc-butoxi-metoxietano.

2. Com o catalisador APTS obteve-se 2,02% e 2,60% de seletividade dos respectivos éteres di terc butílico e 1,2-di-terc-butoxi.

3. Nas reações realizadas com o catalisador de Alumina modificado com cério foi obtido 59,45% dos possíveis éteres Oxirano,[[((2-etilhexil)oxi]metil] e 2-(2-hexiloxietoxi)etanol.

4. Nas reações com catalisadores de nióbio sulfatado obteve-se uma mistura de éteres com seletividade de 6,03%.

Quanto à produção de éteres com o eterificante benzílico, menciona-se que:

1. Usando A-15 obteve-se 60,46% do mono eterificado, além de 35,41% do éter dibenzílico resultante da auto-eterificação do álcool benzílico com APTS.

Pelas análises das características físico-químicas das amostras dos éteres como aditivos no diesel na proporção 0,5 e 5,0%, pode-se concluir que:

1. De acordo a especificação do óleo diesel, segundo a ANP, o número mínimo de cetano é 42 e sabendo-se que baixos valores causam dificuldades de partida a frio, assim como depósito nos pistões e mau funcionamento do motor, observa-se que os valores do índice de cetano estão de acordo com as especificações, o que acarreta facilidade na partida a frio do motor, aquecimento mais rápido do motor, além de minimizar a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e material particulado.

2. O enxofre é um elemento indesejável no meio ambiente e em qualquer combustível, devido à formação de gases tóxicos com dióxido e trióxido de enxofre, que ocorre durante a combustão. Os aditivos ETBG e EBG estão dentro das especificações, pois para óleo diesel interior o teor de enxofre é de no máximo 0,18% (1800ppm), enquanto que os valores obtidos destes éteres foram abaixo de 0,14%.

3. O controle da viscosidade reflete numa boa atomização do óleo e da preservação da característica lubrificante, não podendo ficar muito a baixo da faixa, pois pode levar a um desgaste excessivo nas partes auto-lubrificante do sistema de injeção e danos no pistão e nem acima da faixa, pois pode ocorrer combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado. Levando em consideração a faixa que são 2,5 - 5,5 mm²/s, comprova-se que os aditivos ETBG e EBG estão dentro da especificação.

4. Em relação ao Ponto de Fulgor, o ETBG (5% v/v) está fora da especificação, pois o seu valor foi 28°C, onde o mínimo permitido seria 38°C, já os demais estão bem acima deste valor. Faz-se uma ressalva a importância deste parâmetro, pois reflete na segurança no armazenamento e no transporte deste combustível.

Capítulo 7

Sugestões

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A obtenção de éteres a partir da glicerina se mostrou promissora no que diz respeito à obtenção de aditivos para o diesel, entretanto, apresentam-se as seguintes sugestões visando a continuidade de trabalhos futuros:

- Otimização das condições reacionais a fim de ter um produto ainda mais seletivo usando o catalisador de Alumina modificado com cério, ainda não estudado na literatura, além de uso de outros alcoóis e também de alcenos como eterificantes para conversão da glicerina.
- Preparação de catalisadores por modificação da superfície de óxidos metálicos tipo óxido de cério, lantânio e ítrio nas reações de eterificação da glicerina.
- Caracterizar as substâncias sintetizadas com técnicas mais avançadas tais como Espectroscopia de RMN de hidrogênio e de carbono¹³.

Referências

REFERÊNCIAS

Agencia Nacional do Petróleo (ANP). **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 7 de jan. 2010.

ARREDONDO, V. M. et al. **Processes for converting glycerol to glycerol ethers**. Patente WO 113776, 11 oct. 2007.

AZEREDO, F. S. et al. Validação de técnica analítica em cromatografia em camada delgada comparativa para identificação de fármacos anorexígenos sintéticos em produtos fitoterápicos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, p. 17-24, 2004.

BONATO, P. S. **Cromatografia gasosa**: Introdução a métodos cromatográficos. 6. ed. Campinas: Universidade de Campinas, 1995.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. São Paulo: Pearson, v. 2, 2006.

CHIU, C.; DASARI, M; SUTTERLIN, W. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reative distillation. **Chemical Engineering Science**. v. 52, n.10, p.3543-3548, 2006.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1987.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GERIS, Regina; SANTOS, Nadia; AMARAL, Bruno. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30 n.5, 2007.

GONÇALVES, B. R. L. et al. Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, jan/mar. 2009.

GONÇALVES, V. L. C., et al. **Biogasolina**: produção de éteres e ésteres de glicerina. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, Brasília, 2006.

GU, Yanlong. et al. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. **Green Chemical**, 164–167, 2008.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HOFMANN, P. DE patent 85-3512497, 1986.

HUNT, B. A. et al. Production of ethers of glycerol from crude glycerol the by-product of biodiesel production. Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications. **Papers in Biomaterials**. University of Nebraska. Lincoln, 1998.

JAMRÓZ, M.E. et al. **Mono-, di- and tri-tert-butyl ethers of glycerol**: A molecular spectroscopy study. *Spectrochimica Acta*, Poland, p. 980-988, 2006.

JOLL, C.A et al. **The Synthesis of Some Ethers and Mixed Ether Esters of Glycerol**. *Australian Journal of Chemistry*, v.43, n.8, p.1445 – 1448, 1990.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A.O.I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**. v. 306, p. 128–133, 2006.

KLEPACOVA, K. et al. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, p. 1–13, 2007.

KLEPACOVA, K. et al. Etherification of glycerol. **Petroleum and Coal**, v. 45, p.1-2,54, 2003.

KNOTH, G. et al.; **Manual de biodiesel**: Glicerina. São Paulo: Edgar Blücher, p. 269, 2006.

LOPES, F.D; REVILLA, J.L.G; MUNILLA, M.H. Glicerol. In: **Manual dos derivados da cana-de-açúcar**: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, Resíduos, energia. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397, 1999.

MACIEL, A. P. et al. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmica**. v. 51, n. 317, p. 52-57, 2005.

MELERO, J. A. et al. Acid-catalysed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructures sílicas. **Applied Catalysis A**, 2008.

MORRISON, L. R.; BOYD, R. **Química orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian, p. 284-286, 2005.

MOTA, C. J.et al.. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, jan.-mar. 2009.

MUSGUEIRA, C. L. **Obtenção de derivados oxigenados do glicerol de potencial uso como aditivos para combustíveis**. Trabalho de Conclusão de Curso (monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.

NABESHIMA, H.; ITO, K. JP patent 95-276787,1997.

NOUREDDINI, H.; DAILEY, W. R.; HUNT, B. A. Production of ethers of glycerol from crude glycerol- the by-product of biodiesel production. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, jan/mar. 1998.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M.; **Chemical Review**. 1999, 99, 3603.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; Ramalho, T. C.;
Os mercados da glicerina. **Revista Biodiesel**, v. 32, n. 16, nov 2008.

PAGLIARO, M. **The future of glicerol: news uses of a versatile raw material**. Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2008.

PARIENTE, S.; TANCHOUX N.; FAJULA F. Etherification of glicerol with ethanol over solid acid catalysts. **Green Chemistry**. n. 11, p. 1256-1261, 2009.

PETRE, A. L. et al. Characterization and reactivity of group III oxides supported on niobium oxide. **Catalysis Today**. Cidade, v. 78, n. 1, p. 377-386, 2003.

PETROBRAS. **Óleo diesel**. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br>>. Acesso em 5 de fev. 2010.

Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>, Acesso em 5 jun. 2009.

REGALBUTO, J. **Catalyst preparation: science and engineering**. New York: CRC Press, 2007.

RYCZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. **Today Catalysis**. n. 68, p. 263-381, 2001.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas**. Dissertação (mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SMITH, G.V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous catalysis in organic chemistry**. New

SUPPES, G. J. et al. Cetane-improver analysis and impact of activation energy on the relative performance of 2-ethylhexyl nitrate and tetraethylene glycol dinitrate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 4397, 1997.

TAGUCHI Y.; et al. JP patent 2000-298099, 2000.

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VARGAS, R. M. et. al. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 9, n. 1, p.199-210, 1998.

YAMAMOTO, C. I.; SOUZA, T. B. de; GRÖTZNER M. de B. **Identificação do óleo diesel interior e metropolitano no estado do Paraná através de “Análise de Componentes Principais”**. Trabalho apresentado no 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Campinas, 2007.

Anexo

ANEXO

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO ANP Nº 12, DE 22.3.2005 - DOU 23.3.2005

Tabela de Especificação para diesel e misturas

CARACTERÍSTICAS	UNID.	LIMITES			MÉTODOS	
		TIPOS			ABNT	ASTM
		S500 (1)	Metropolitano (D) (2)	Interior (B)		
APARÊNCIA						
Aspecto		Límpido isento de impurezas			Visual (3)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0	3,0 (4) (5)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO						
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	2.000	3.500	NBR 14875 - NBR14533 -	D 1552, D 2622, D 4294 D 5453
VOLATILIDADE						
Destilação	°C				NBR 9619	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0				
85% vol., recuperado, máx.		360,0	360,0	370,0		
Massa Específica a 20 °C	kg/m³	820 a 865	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38,0			NBR 7974 NBR 14598 -	D 56, D 93 D 3828
FLUIDEZ						
Viscosidade a 40°C,	(mm²/s) CST	2,5 a 5,5			NBR 10441	D 445
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	°C	(6)			NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO						
Número de Cetano, mín. (7)	-	42			-	D 613
Resíduo de Carbono Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	% m	0,25			NBR14318	D 524
Cinzas, máx.	% m	0,020			NBR 9842	D 482
CORROSÃO						
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1			NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES						
Água e Sedimentos, máx.	% vol	0,05			NBR 14647	D 1796