



DESENVOLVIMENTO DE COMBUSTÍVEL LÍQUIDO DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DA GLICERINA.

Maria Cláudia Rodrigues Brandão¹; Emmely Oliveira Trindade²; Wandson Lukas do Nascimento Amorim³; Felipe Charles Barbosa Xavier⁴, João Galdino Lucena Neto⁵.

¹ Instituto Federal da Paraíba, Curso Técnico em Petróleo e Gás – claudiabrandao.quimica@gmail.com

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química – emmelyquimica@gmail.com

³ Instituto Federal da Paraíba, Curso Técnico em Petróleo e Gás – lukasnasci14@hotmail.com.

⁴ Instituto Federal da Paraíba, Curso Técnico em Petróleo e Gás – lp-charles@hotmail.com

⁵ Instituto Federal da Paraíba, Curso Técnico em Petróleo e Gás – jgaldinoln@gmail.com

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 esterificação. O objetivo do presente trabalho foi sintetizar éteres de glicerina com álcoois butílicos e amílicos via Síntese de Williamson, que funcionem como biocombustíveis líquidos de segunda geração. Estas novas formulações apresentam a vantagem de utilizar resíduos da indústria de primeira geração, minimizando gastos com matéria-prima e reduzindo danos ambientais ocasionados pelo destino inadequado de tais resíduos. Os biocombustíveis de segunda geração foram obtidos e suas estruturas química caracterizadas por IV e RMN e algumas normas técnicas segundo a ANP foram avaliadas. Os valores apresentados para os parâmetros Ponto de Entupimento, Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa são bastante satisfatórios, indicando que podem ser aplicados sem problemas em veículos utilizados em regiões frias, ao contrário da maioria das formulações de biodiesel. Os parâmetros viscosidade cinemática e densidade específica também corroboram para a eficiência do biocombustível aplicável a motor do ciclo diesel, pois assemelham-se aos parâmetros do próprio óleo diesel. O processo para a obtenção dos compostos é de baixo custo e o produto foi obtido com excelente rendimento (>90%). A avaliação dos combustíveis em um motor diesel mostrou que são capazes fazer funcionar satisfatoriamente o equipamento. Os estudos também mostraram que a eficiência do biocombustível é similar ao óleo diesel mineral cujo consumo médio foi de 0,70 L/h.

Palavras-chave: Biocombustíveis de segunda geração, glicerina.

1. INTRODUÇÃO

Biocombustíveis de segunda geração envolvem uma mudança na bioconversão e livram-se do aparente dilema combustível *versus* alimentos. Em vez de só usar açúcares facilmente extraíveis, amidos ou óleos como na

primeira geração, a segunda geração permite o uso de todas as formas de biomassa.

A glicerina é um co-produto do processo de obtenção de biodiesel, cuja produção está aumentando consideravelmente. Só para atender a demanda interna para a adição obrigatória



de 5% ao diesel comum, o Brasil produziu 3,5 milhões de metros cúbicos do biocombustível em 2014 [ANP, 2014], gerando quase 350 mil toneladas de glicerina, constituindo um montante não absorvível pela indústria atual. A solução para este gargalo tecnológico está na criação de novos produtos à base de glicerina.

Amon e colaboradores [2001] propuseram para a glicerina um aproveitamento na utilização como parte de matérias de um digestor de metano para produzir biogás, uma queima limpa e eficiente. Mas, segundo Knothe *et al.* [2005] a principal aplicação de derivados da glicerina é como lubrificantes e aditivos para combustíveis.

A glicerina não deve ser adicionada diretamente ao combustível devido algumas características físicas como alta polaridade e por ser 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 e ROSSI, 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 e ROSSI, 2008]. Os éteres di- e tri-álquil-glicerina obtidos da esterificação da 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 [KLEPÁCOVÁ *et al.*, 2007].

Éteres de glicerina terc-butílicos são excelentes aditivos e oferecem um potencial considerável para o diesel e o biodiesel. A mistura 1,3-di e 1,2-di e 1,2,3-tri-terc-butil de glicerina, que é solúvel em combustíveis apolares, pode ser incorporada dentro do padrão de combustíveis diesel contendo 30 a 40% de aromáticos. Isso proporciona redução significativa de emissões.

Assim como o etanol, que mostrou-se como excelente aditivo oxigenado para a gasolina e um excelente combustível para motores do ciclo Otto, estima-se que éteres de glicerina possam incorporar misturas com o óleo diesel ou mesmo serem utilizados puros em motores do ciclo Diesel, na forma de combustíveis de segunda geração.

O objetivo deste trabalho é desenvolver biocombustíveis de 2ª geração por aproveitamento de glicerina oriunda da produção de biodiesel, aplicáveis a motores a combustão interna.

2. METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Química do IFPB – *Campus* Campina Grande.

O processo consiste em três etapas de síntese (Figura 1). Inicialmente o álcool é convertido em alcóxido pela reação com sódio metálico (hidróxido de sódio ou de potássio também pode ser usado). Paralelamente a glicerina é convertida em dicloridrina (1,3-dicloropropan-2-ol) pelo borbulhamento com HCl. A terceira etapa ocorre à reação da dicloridrina com o alcóxido de sódio para formar o 1,3-dialcoxipropan-2-ol que é o biocombustível proposto (Figura 1).

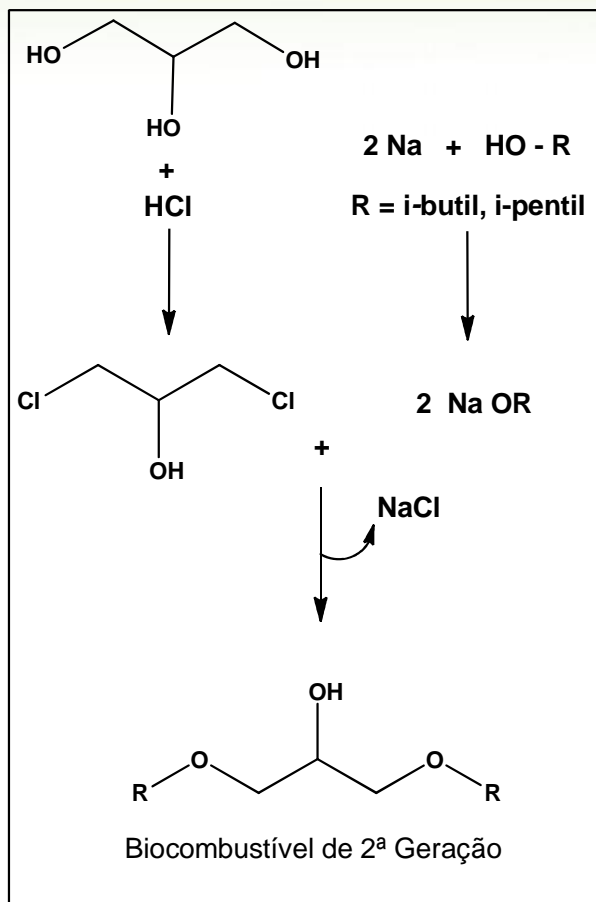


Figura 1: Esquema para a obtenção do biocombustível de segunda geração.

Os reagentes e solventes comerciais, sódio metálico (Aldrich), álcool isobutílico (Aldrich PA) e álcool isobutílico (Vetec PA), foram utilizados como fornecidos. Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro Bruker IFS66. A viscosidade cinemática foi determinada no viscosímetro cinemático Julabo, (ASTM D 445); o ponto de entupimento foi determinado no equipamento Tanaka AFP-102 (ASTM D 6371); o ponto de névoa e fluidez foram determinados pelo equipamento de Ponto de Névoa (PN) e Fluidez (PF) – MPC- 102L, marca Tanaka (ASTM D 2500 e ASTM D 97); o ponto de fulgor pelo equipamento Flash Point Test HFP380 da marca Pensk Martens; as propriedades reológicas das amostras foram avaliadas utilizando um Viscosímetro, LV-DVII, Brookfield, com adaptador para pequenas amostras e

banho isotérmico 25°C; e os testes preliminares de ignição foram realizados em um gerador de energia de marca/modelo Toyana-T6000-CXE3/ Rot. 6000/ 60Hz.

A 1,3-dicloridrina foi obtida pela reação da glicerina com $\text{HCl}_{(g)}$. Inicialmente a glicerina foi aquecida a 80°C por duas horas para eliminar toda umidade, em seguida através de um sistema tubular protegido contra umidade foi borbulhado o HCl. O HCl gasoso foi gerado pelo gotejamento de ácido sulfúrico concentrado sobre uma massa pastosa de cloreto de sódio e ácido clorídrico (12N). A reação foi encerrada quando não se observou mais a absorção de HCl pela glicerina.

Para a preparação do biocombustível foi adicionado em um balão de vidro, contendo álcool em excesso, 30 g de sódio metálico em pequenos pedaços, sob eficiente agitação magnética. Quando todo o sódio foi consumido, a agitação foi prolongada por mais 60 minutos e a esta solução foi adicionado lentamente 60 ml de dicloridrina, ocorrendo quase que imediatamente a precipitação de cloreto de sódio. A solução obtida foi agitada mecanicamente por mais seis horas, o cloreto de sódio foi retirado por filtração e a solução restante foi submetida a uma destilação fracionada a pressão reduzida. O produto é obtido por destilação à pressão reduzida. Inicialmente o excesso de álcool usado é recolhido e em seguida é coletado o biocombustível.

O excesso de isobutanol foi recolhido a pressão reduzida, a 70°C e em seguida foi coletado 62mL do biocombustível na faixa de 180°C, que se apresentou como um líquido incolor, pouco viscoso e com odor característico. O procedimento para obtenção do derivado do álcool isoamílico foi similar, cujo produto foi destilado na faixa de 200°C. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de RMN ^1H , ^{13}C .



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando as estruturas dos biocombustíveis verifica-se que se trata de di-éter-álcoois com cadeia cujo número de átomos, quantitativamente, não difere muito do óleo diesel e de alguns biodieseis de oleaginosas. Ainda do ponto de vista químico, a hidroxila presente no biocombustível proposto pode ser convertida no grupo nitrato, gerando novas perspectivas para usos como novos aditivos ou como substâncias com bioatividade. Outra particularidade refere-se ao fato de que o biocombustível possui boa miscibilidade com o etanol. Desta forma, a mistura binária poderá ser usada como combustível nos motores de ignição por compressão interna.

Os estudos mostram que a glicerina retirada dos óleos fixos no processo do biodiesel pode ser novamente inserida na forma de um biocombustível de segunda geração. A metodologia empregada para o processo foi satisfatória gerando os dois compostos (Figura 2) combustíveis com rendimento superior a 90%.

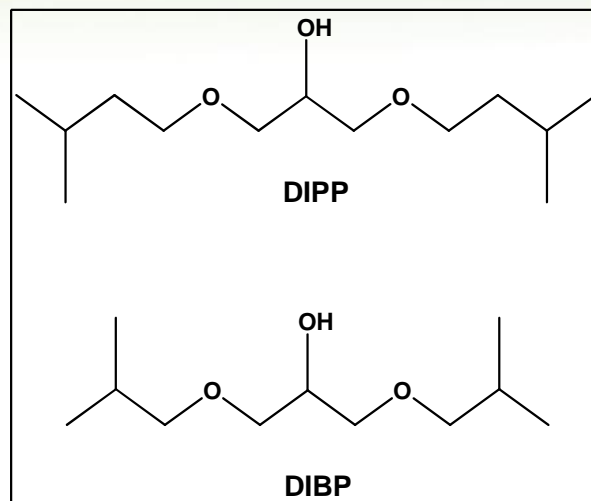


Figura 2: Formulações dos diéteres preparados.

Os estudos de RMN ^1H e de ^{13}C caracterizam as estruturas de DIBP. Os dupletos ao redor de 0.8 ppm acoplado com o multipeto próximo a 2.0 ppm são característicos para a função de isoalcanos. Os multipetos desblindados ao redor de 3.3 e 4.0 ppm são característicos de hidrogênios desblindados pelo oxigênio. A Figura 3 mostra o espectro em 2D/HETECOR de DIBP.

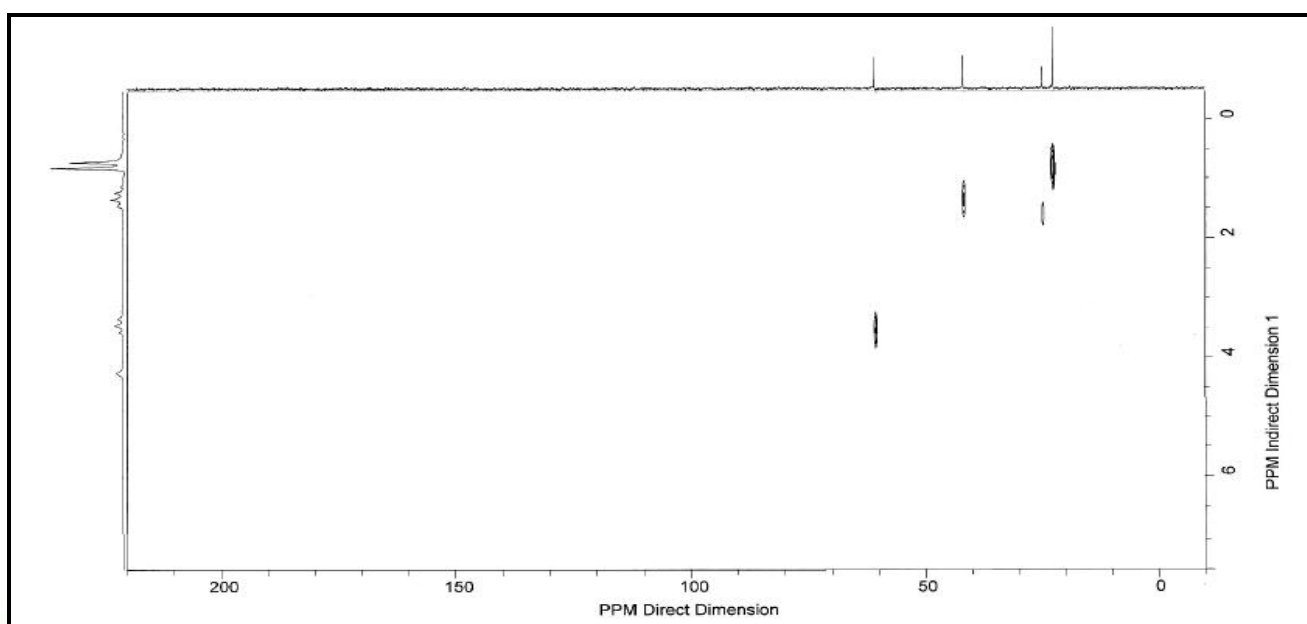


Figura 3: Espectro 2D – HETECOR, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de 1,3-diisobutóxiopropan-2-ol (DIBP) (CDCl_3 – 60 MHz).



O biocombustível DIBP foi também caracterizado por espectroscopia de infravermelho em pastilha de KBr. Observa-se bandas de absorção características para a função álcool pela banda larga em 3465 cm^{-1} , os carbonos de CH_2 e CH_3 estão caracterizados pelas bandas de absorção 2925 , 2856 , 1462 e

1374 e a função éter, que certifica o sucesso da reação, está registrada pela banda de absorção de forte intensidade em 1099 cm^{-1} . A Figura 4 exemplifica o espectro de infravermelho do biocombustível DIBP na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

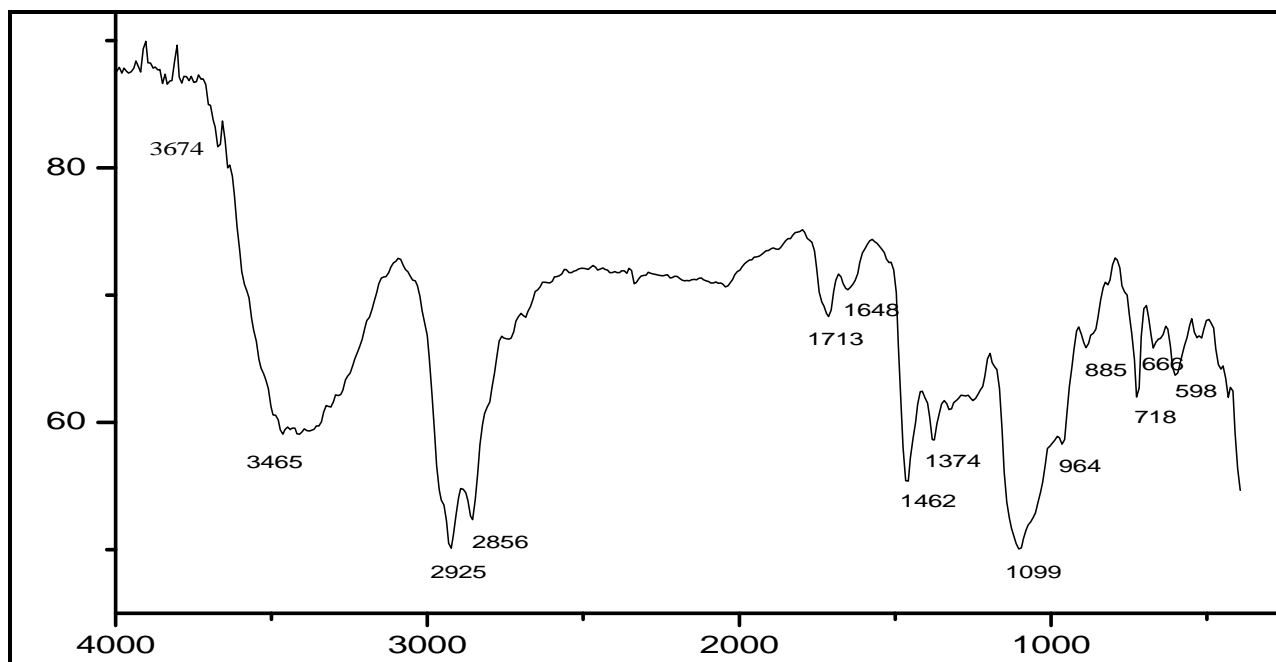


Figura 4: Espectro de IV do 1,3-diisobutóxiopropan-2-ol (DIBP) em KBr cm^{-1} .

O DIPP é um líquido incolor, pouco viscoso, com odor característico de frutas. No espectro de RMN ^1H (Figura 5) evidenciou-se a presença do grupo funcional álcool, pelo sinal alargado em $3,51\text{ ppm}$ característico de hidrogênio de hidroxila. O dubleto intenso com deslocamento químico inferior a 1 ppm caracteriza bem os seis átomos de hidrogênio das metilas dos grupos *iso* simétricos. Os sinais dos hidrogênios H-2 e H-6 não aparecem nítidos no espectro.

O espectro de infravermelho do DIPP (Figura 6) apresentou como característica uma absorção larga e intensa em 3400 cm^{-1} característico de OH e banda forte em 1111 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação C – O (equivalente a função éter). A porção alquílica é representada pela forte absorção em 2954 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} que indicam a deformação axial da ligação C – H de grupos metila, cuja intensidade indica a presença de vários grupos metila.



Os parâmetros físico-químicos dos biocombustíveis representados na Tabela 1 mostram que estão coerentes com as normas estabelecidas pela ANP.

Tabela 1: Algumas características físico-químicas dos biocombustíveis DIBP e DIPP e parâmetros da ANP.

Parâmetro	DIBP	DIPP	ANP
Ponto de entupimento °C	-10	-19	7
Ponto de fluidez (PP)°C	< -52	< -52	*
Ponto de nevoa (CP)°C	< -52	< -52	*
Ponto de fulgor (°C)	71,0	79,0	100
Visc. cinemática a 40°C	4,98	5,52	Anotar
Densidade Esp. Kg/m³	878,1	893,0	Anotar

Os valores apresentados para os parâmetros Ponto de Entupimento, Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa são bastante satisfatórios, indicando que podem ser aplicados sem problemas em veículos utilizados em regiões frias, ao contrário da maioria das formulações de biodiesel.

Os parâmetros viscosidade cinemática e densidade específica também corroboram para a eficiência dos compostos como biocombustível aplicável a motor do ciclo diesel, pois assemelham-se aos parâmetros do próprio óleo diesel.

A avaliação dos biocombustíveis em um motor diesel mostrou que esse combustível é capaz de funcionar satisfatoriamente o equipamento. Os estudos também mostraram que a eficiência do biocombustível é similar ao óleo diesel mineral cujo consumo médio foi de 0,70 L/h, sendo alcançados os valores 0,63 e 0,69L/h para DIBP e DIPP respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Os estudos mostram que a glicerina do biodiesel pode ser nova alternativa tecnológica para o desenvolvimento de um novo biocombustível alternativo ao óleo diesel, similar ao biodiesel. Também abrindo novas perspectivas para o uso racional da glicerina excedente de mercado, diminuindo os impactos de poluição ambiental e ainda podendo gerar novas possibilidades econômicas. O composto sintetizado foi satisfatoriamente caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C. O processo para a obtenção do biocombustível é de baixo custo e o produto foi obtido com bom rendimento (> 90%). Estudo em um motor estacionário do ciclo diesel mostrou que o DIBP e o DIPP possui capacidade de ignição similar ao diesel comercial. Estudos adicionais para avaliar outros itens de normas da ANP estão sendo avaliados mas os resultados obtidos são animadores e ainda há várias possibilidades de otimizações tecnológicas para o desenvolvimento de um produto tecnologicamente eficiente.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao LPBS, ao LACOM, ao IFPB e o CNPq pelo fomento a esta pesquisa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMON, B. et al. **Emissions of NH₃, N₂O and CH₄ from dairy cows housed in a**



farmyard manure tying stall (housing, manure storage, manure spreading). Nut. Cycl. Agroecosyst. v. 60, p.103, 2001.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1059, 2005.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. The future of glycerol: news uses of a versatile raw material. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico. **Produção Nacional de Biodiesel Puro – B 100 (2005 – 2014).** Disponível em: www.anp.gov.br/?dw=8740, Acesso em: 27 de Janeiro de 2015.