

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**SÍNTESE DE ÉTERES E ÉSTERES DA GLICERINA  
UTILIZADOS COMO ADITIVO AO BIODIESEL: UMA  
PROPOSTA MITIGADORA COM REDUÇÃO  
NAS EMISSÕES GASOSAS**

**LETÍCIA BARBOSA CERON**

**PROF. DR. EVANDRO LUIZ DALL'OGGIO  
ORIENTADOR**

**Cuiabá, MT, agosto de 2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**SÍNTESE DE ÉTERES E ÉSTERES DA GLICERINA  
UTILIZADOS COMO ADITIVO AO BIODIESEL: UMA  
PROPOSTA MITIGADORA COM REDUÇÃO  
NAS EMISSÕES GASOSAS**

**LETÍCIA BARBOSA CERON**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental da Universidade Federal de Mato Grosso, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Ambiental.

**PROF. DR. EVANDRO LUIZ DALL'OGGIO  
ORIENTADOR**

**Cuiabá, MT, agosto de 2010**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO: SÍNTESE DE ÉTERES E ÉSTERES DA GLICERINA  
UTILIZADOS COMO ADITIVO AO BIODIESEL: UMA  
PROPOSTA MITIGADORA COM REDUÇÃO NAS EMISSÕES  
GASOSAS**

**AUTORA: LETÍCIA BARBOSA CERON**

Dissertação defendida e aprovada em \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 20\_\_,  
pela comissão julgadora:

---

**Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio**  
Orientador – ICET/UFMT

---

**Prof. Dr. Paulo Teixeira de Sousa Junior**  
Examinador Externo – ICET/UFMT

---

**Prof. Dr. Flávio Teles Carvalho da Silva**  
Examinador Externo – UNEMAT

## DEDICATÓRIA

## **AGRADECIMENTOS**

## EPÍGRAFES

"...Nem tão longe que eu não possa ver , nem tão perto que eu possa toca, nem tão longe que eu não possa crer que um dia chego lá, nem tão perto que eu possa acreditar que *O DIA JÁ CHEGOU...*"

(Humberto Gessinger)

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....	<b>iv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>vi</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 PROBLEMÁTICA .....	1
1.2 JUSTIFICATIVA .....	2
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 BIODIESEL .....	3
2.1.1 A UTILIZAÇÃO DE BIODIESEL NO MUNDO .....	3
2.1.2 HISTÓRICO NO BRASIL .....	4
2.1.3 CONCEITO DE BIODIESEL, PROCESSOS DE PRODUÇÃO E SUA APLICAÇÃO EM MOTORES .....	5
2.1.3.1 A <i>Catálise Básica</i> .....	7
2.1.3.2 A <i>Catálise Ácida</i> .....	9
2.2 GLICERINA .....	12
2.3 ESTERIFICAÇÃO DA GLICERINA .....	15
2.4 ÉTERIFICAÇÃO DA GLICERINA .....	18
2.5 MICRO-ONDAS .....	21
2.6 EMISSÕES GASOSAS .....	24
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
3.1 EQUIPAMENTOS .....	30
3.2 REAGENTES .....	30
3.3 SISTEMA REACIONAL .....	31
3.3.1 COMANDO LÓGICO PROGRAMADO (CLP) .....	31
3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG/EM) .....	32
3.5 MÉTODOS .....	32
3.5.1 MÉTODO 3032F .....	32
3.5.2 MÉTODO 3032G .....	33
3.5.3 MÉTODO 3032H .....	33
3.5.4 MÉTODO 3032GL1 .....	34
3.5.5 MÉTODO PREPDES12 .....	35



3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	35
3.7 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO DA GLICERINA COM ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL .....	35
3.8 REAÇÕES DA GLICERINA COM ANIDRIDO ACÉTICO.....	37
3.8.1 MEIO ÁCIDO.....	37
3.8.2 MEIO BÁSICO.....	39
3.9 REAÇÕES DA GLICERINA COM IODETO DE METILA.....	39
3.10 REAÇÕES DA GLICERINA COM SULFATO DE DIETILA .....	40
3.10.1 EM MEIO ÁCIDO .....	40
3.10.2 EM MEIO BÁSICO .....	41
3.11 SÍNTESE DO SULFATO DE DIETILA.....	42
3.12 ANÁLISES DE EMISSÕES.....	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1 SISTEMA REACIONAL.....	44
4.2 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO DA GLICERINA.....	45
4.3 REAÇÕES DE ÉTERIFICAÇÃO DA GLICERINA .....	64
4.4 ANÁLISES DE EMISSÕES .....	79
4.4.1 Análises Físico-Químicas.....	80
4.4.2 Análises de Emissões.....	83
4.4.2.1 Emissões em % de CO.....	83
4.4.2.2 Emissões em % de CO <sub>2</sub> .....	84
4.4.2.3 Emissões em ppm de HC.....	85
4.4.2.4 Emissões em % de O <sub>2</sub> .....	86
4.4.2.5 Emissões em ppm de NO <sub>x</sub> .....	88
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>90</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>
6.1 BIBLIOGRAFIAS CITADAS .....	92
6.2 BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS .....	101
<b>ANEXOS.....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Fluxograma da Produção de Biodiesel por Via Alcalina. ....	9
<b>Figura 2:</b> Principais aplicações da glicerina. ....	13
<b>Figura 3:</b> Espectro Eletromagnético. ....	21
<b>Figura 4:</b> Variação das emissões de poluentes em função da adição de biodiesel. ....	26
<b>Figura 5:</b> Sistema de micro-ondas utilizado na realização dos experimentos, composto de bomba, banho, cavidade monomodo e agitador. ....	44
<b>Figura 6:</b> (a) Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>(1)</b> , 300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C; (b) área expandida do espectro de 5,1 a 5,3 ppm; (c) área expandida do espectro de 4,0 a 4,3 ppm; (d) estrutura proposta para triacetina <b>(1)</b> . ....	48
<b>Figura 7:</b> (a) Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>(1)</b> , 300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C. ....	50
<b>Figura 8:</b> Espectro de massa de <b>(1)</b> . ....	51
<b>Figura 9:</b> Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com ácido acético induzida por micro-ondas. ....	57
<b>Figura 10:</b> Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com ácido acético e anidrido acético induzida por micro-ondas. ....	58
<b>Figura 11:</b> Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com anidrido acético com e sem irradiação de micro-ondas. ....	59
<b>Figura 12:</b> Espectro de massa de <b>(2)</b> . ....	59
<b>Figura 13:</b> Espectro de massa de <b>(3)</b> . ....	60
<b>Figura 14:</b> Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com anidrido acético e utilizando como catalisador a trietilamina. ....	62
<b>Figura 15:</b> Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador o carbonato de sódio. ....	62
<b>Figura 16:</b> Cromatograma do produto da acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador a piridina. ....	63
<b>Figura 17:</b> Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico sob radiação de micro-ondas. ....	67
<b>Figura 18:</b> Espectro de massa do 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano <b>(5)</b> . 67	

<b>Figura 19:</b> Espectro de massa de <b>(4)</b> .....	68
<b>Figura 20:</b> Espectro de massa do 2,3-dimetoxi-1-propanol <b>(6)</b> .....	69
<b>Figura 21:</b> Cromatograma dos produtos da reação entre glicerina e sulfato de dietila sob radiação de micro-ondas. ....	71
<b>Figura 22:</b> Espectro de massa do 2,3-dimetoxi-1,4-dioxolano <b>(10)</b> .....	72
<b>Figura 23:</b> Espectro de massa do 1,2,3-trietoxi-propano <b>(7)</b> .....	73
<b>Figura 24:</b> Espectro de massa do 2,3-dietoxi-1-propanol <b>(8)</b> .....	74
<b>Figura 25:</b> Espectro de massa do 3-etoxi-1,2-propanodiol <b>(9)</b> .....	75
<b>Figura 26:</b> Cromatograma do sulfato de dietila padrão. ....	77
<b>Figura 27:</b> Espectro de massa do sulfato de dietila padrão. ....	77
<b>Figura 28:</b> Cromatograma da reação de síntese do sulfato de dietila <b>(11)</b> . 78	
<b>Figura 29:</b> Espectro de massa para a reação de síntese do sulfato de dietila <b>(11)</b> . ....	78
<b>Figura 30:</b> Análise de Emissão em % de CO.....	84
<b>Figura 31:</b> Análise de Emissão em % de CO <sub>2</sub> .....	85
<b>Figura 32:</b> Análise de Emissão em ppm de HC. ....	86
<b>Figura 33:</b> Análise de Emissão em % de O <sub>2</sub> . ....	88
<b>Figura 34:</b> Análise de Emissão em ppm de NO <sub>x</sub> . ....	89

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Condições reacionais dos experimentos de acetilação da glicerina. .....	56
<b>Tabela 2:</b> Condições das reações da glicerina com Iodeto de Metila.....	64
<b>Tabela 3:</b> Condições das reações da Glicerina com Sulfato de Dietila. ....	65
<b>Tabela 4:</b> Análises Físico-Químicas do Biodiesel, Biodiesel Aditivado e Triacetina. ....	80

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b> Equação Geral para a Reação de Transesterificação. ....	6
<b>Esquema 2:</b> Mecanismo Proposto para a Reação de Transesterificação Catalisada por Base.....	8
<b>Esquema 3:</b> Mecanismo Proposto para Reação de Transesterificação Catalisada por Ácido.....	11
<b>Esquema 4:</b> Diagrama esquemático das principais rotas de conversão química da glicerina. ....	15
<b>Esquema 5:</b> Esquema reacional da eterificação da glicerina com etanol. ...	18
<b>Esquema 6:</b> Esquema reacional da eterificação do glicerol com isobutileno. ....	20
<b>Esquema 7:</b> Produtos das reações de acetilação da glicerina sob irradiação de micro-ondas. ....	45
<b>Esquema 8:</b> Proposta de fragmentação para <b>(1)</b> . ....	51
<b>Esquema 9:</b> Mecanismo de Acetilação da Glicerina em Meio Ácido. ....	53
<b>Esquema 10:</b> Mecanismo de Acetilação da Glicerina em Meio Básico.....	54
<b>Esquema 11:</b> Acetilação da glicerina com ácido acético induzida por micro-ondas. ....	57
<b>Esquema 12:</b> acetilação da glicerina com ácido acético e anidrido acético induzida por micro-ondas.....	58
<b>Esquema 13:</b> acetilação da glicerina com anidrido acético com e sem irradiação de micro-ondas. ....	58
<b>Esquema 14:</b> Proposta de fragmentação de <b>(2)</b> . ....	60
<b>Esquema 15:</b> Proposta de fragmentação de <b>(3)</b> . ....	61
<b>Esquema 16:</b> Acetilação da glicerina com anidrido acético e utilizando como catalisador a trietilamina. ....	61
<b>Esquema 17:</b> Acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador o carbonato de sódio. ....	62
<b>Esquema 18:</b> Acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador a piridina. ....	63

<b>Esquema 19:</b> Produtos da reação da glicerina com iodeto de metila em meio básico. ....	66
<b>Esquema 20:</b> Proposta de fragmentação de <b>(5)</b> . ....	68
<b>Esquema 21:</b> Proposta de fragmentação de <b>(4)</b> . ....	69
<b>Esquema 22:</b> Proposta de fragmentação de <b>(6)</b> . ....	70
<b>Esquema 23:</b> Proposta de mecanismo de formação de <b>(6)</b> . ....	70
<b>Esquema 24:</b> Produtos da reação da glicerina com sulfato de dietila (DES). .....	71
<b>Esquema 25:</b> Proposta de mecanismo para formação dos compostos <b>(7)</b> , <b>(8)</b> e <b>(9)</b> . ....	72
<b>Esquema 26:</b> Proposta de fragmentação para <b>(10)</b> . ....	73
<b>Esquema 27:</b> Proposta de fragmentação para <b>(7)</b> . ....	74
<b>Esquema 28:</b> Proposta de fragmentação para <b>(8)</b> . ....	75
<b>Esquema 29:</b> Proposta de fragmentação para <b>(9)</b> . ....	76
<b>Esquema 30:</b> Reação de síntese de DES <b>(11)</b> . ....	76
<b>Esquema 31:</b> Proposta de fragmentação para <b>(11)</b> .....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CG/EM	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa
CI	Comitê Intermistrial
CLP	Comando Lógico Programado
CNG	Gás Natural Comprimido
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAG	Diacilglicerídeos
DCM	Diclorometano
DEC	Carbonato de Dietila
DES	Sulfato de Dietila
DMSO	Dimetilsulfóxido
DOU	Diário oficial da União
EPA	Environmental Protection Agency
EtOH	Etanol
GD	Grupo Diretor
GTI	Grupo de Trabalho Interministerial
HC	Hidrocarbonetos
IB	Isobutileno
LNG	Gás Natural Liquefeito
LPG	Gás Liquefeito de Petróleo
LSD	Diesel de baixo Enxofre
MAG	Monoacilglicerídeos
MAHs	Monoaromáticos
MO	Micro-ondas
PAHs	Políciclosaromáticos
PNPB	Programa Nacional de Produtos e Uso de Biodiesel
PROALCOOL	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins

	Carburantes
PROCONVE	Controle da Poluição do Ar
RMN	Ressonância Magnética e Nuclear
TAG	Triacilglicerideos
ULS	Diesel de Enxofre Ultra-Baixo
$\delta C$	Deslocamento Químico de Carbono
$\delta H$	Deslocamento Químico de Hidrogênio



## RESUMO

Desde 1º de janeiro de 2010, foi estabelecido o aumento de 4% para 5% a mistura de biodiesel ao óleo diesel comercializado no Brasil, promovendo um aumento no consumo de 1,3 bilhão de litros até junho/2010 gerando 130 milhões de toneladas de glicerina. Neste contexto este trabalho buscou estudar a transformação química da glicerina induzida por micro-ondas e sua utilização como um aditivo para combustíveis, bem como, a determinação da redução nas emissões gasosas destes combustíveis aditivados, preferencialmente biodiesel, contribuindo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) apresentando uma alternativa para o uso de toda a glicerina produzida, na própria da cadeia produtiva do biodiesel. As reações de acetilação foram realizadas com ácido acético e anidrido acético, e as reações de eterificação foram realizadas com sulfato de dietila e iodeto de metila. Estas reações foram feitas utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos, com e sem a adição de solventes, com agitação direta e com e sem irradiação de micro-ondas (direta e alternada), com variação no tempo de exposição e a concentração dos reagentes e catalisadores. A determinação das estruturas dos produtos e o monitoramento das reações foram realizados por espectrometria de massa CG/EM e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e de Carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ). As reações de acetilação produziram uma mistura de triacetina **(1)**, diacetina **(2)** e monoacetina **(3)**, respectivamente. Já nas reações de eterificação, foram obtidos os produtos metilados e etilados, respectivamente 3-metóxi-1,2-propanodiol **(4)**, 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano **(5)**, 2,3-dimetóxi-1-propanol **(6)**, 1,2,3-trietoxi-propano **(7)**, 1,3-dietóxi-2-propanol **(8)**, 3-etóxi-1,2-propanodiol **(9)**, 2,3-dimetóxi-1,4-dioxano **(10)**. De acordo com as análises físico-químicas das amostras de biodiesel aditivado com triacetina, os valores de viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de água, massa específica e número de acidez estão em conformidade com a legislação vigente com exceção das proporções 15 e 20% de aditivo que apresentaram valores de não-conformidade nos parâmetros de massa específica e número de acidez. As análises de emissões das amostras de biodiesel aditivado mostram resultados promissores para o uso da triacetina como aditivo em combustível em relação ao diesel. Estes resultados mostram uma redução significativa de 50% em % de CO, 25% em % de CO<sub>2</sub>, 60% em % de O<sub>2</sub>, 30% em ppm de HC e 50% em ppm de NO<sub>x</sub>, nas emissões gasosas oriundas da queima, observando melhores valores de redução, nas amostras contendo 5 e 10% de aditivo.

## ABSTRACT

Since January 1<sup>st</sup>, 2010 the 4% to 5% increase of biodiesel in the biodiesel/Diesel blend sold in Brazil was established, promoting an increase in consumption of 1.3 billion liters by June 2010 and generating 130 million tons of glycerin. Therefore, this work aimed to study the chemical transformation of glycerine induced by microwave and its use as a fuel additive and, in determining the gas emission reduction of those fuels containing additives, preferably biodiesel, contributing to the *Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)* presenting an alternative to the use of all the glycerin produced in the production chain of biodiesel. The acetylation reactions were performed with acetic acid and acetic anhydride, and etherification reactions were performed with diethyl sulfate and methyl iodide. These reactions were carried out using acid or basic catalysts, with and without the addition of solvents with stirring directly and with and without microwave irradiation (direct and alternating), with variation in exposure time and concentration of reagents and catalyst. The determination of products' structures were done by means of mass spectrometry (GC/MS) and Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR). The acetylation reactions yielded a mixture of triacetin (1), diacetin (2) and monoacetin (3) respectively. In etherification reactions, the obtained products were methyl and ethyl, respectively: 3-methoxy-1,2-propanediol (4), 4-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolane (5), 2,3-dimethoxy-1-ol (6), 1,2,3-propane-triethoxy (7), 1,3-diethoxy phosphate-2-ol (8), 3-ethoxy-1,2-propanediol (9), 2,3-dimethoxy-1,4-dioxane (10). According to the physical-chemical analysis of biodiesel samples added with triacetin, the values of kinematic viscosity, flash point, water content, density and acid number are in accordance with current legislation except for the additive proportions of 15:20 %, which showed non-conformity to the current parameters of specific mass and acid number. Analyses of biodiesel samples with additive show promising results for the use of triacetin as additives for fuel, compared to diesel. These results showed a significant reduction of 50% in CO emission, 25% in CO<sub>2</sub>, 60% O<sub>2</sub>, 30% in HC ppm and 50% in ppm of NO<sub>x</sub> emissions arising from burning gas. The best values were observed in the samples containing 5 and 10% of additive.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 PROBLEMÁTICA

São inúmeros os fatores responsáveis pela readequação da matriz energética atual buscando uma melhor eficiência energética aliada à uma política ambiental correta. Dentre esses fatores podemos citar as mudanças climáticas oriundas, sobretudo do uso indiscriminado do carbono fossilizado na forma de petróleo e seu lançamento na atmosfera através da queima dos combustíveis derivados desse mineral.

Um exemplo de medidas que podem reduzir as emissões de CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HC, SO<sub>2</sub> e material particulado é a utilização de biocombustíveis, tais como etanol, biogás e biodiesel. Esses combustíveis são menos poluentes que os de origem fóssil por não interferirem no balanço de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

Dentre as inúmeras formas de obtenção de energia por biomassa, o biodiesel possui posição privilegiada no Brasil, devido suas condições edafoclimáticas favoráveis para um largo espectro de oleaginosas. Porém, o aumento da produção e do uso de biodiesel no Brasil a partir do estabelecimento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, trouxe em seu bojo a crescente oferta de glicerina, formada como co-produto no processo químico de conversão de óleos em biodiesel, em torno de 10% em volume de biodiesel produzido, quantidades que não possuem mercado, gerando um passivo ambiental. Assim, a incorporação de toda a glicerina produzida na cadeia produtiva do biodiesel é o grande desafio do momento.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias alternativas com o uso de micro-ondas (2,45 GHz) como fonte indutora para a conversão da glicerina em derivados, surge como uma alternativa para sua incorporação como aditivo a combustíveis em especial ao biodiesel, como também diminuindo as emissões produzidas na queima do biodiesel aditivado, de forma a minimizar os impactos ambientais provocados pelo descarte inapropriado, agregando valor a este co-produto e a toda cadeia produtiva do biodiesel.

Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a transformação química da glicerina induzida por micro-ondas e sua utilização como um aditivo para combustíveis, bem como, a determinação da redução nas emissões gasosas destes combustíveis aditivados, preferencialmente biodiesel, contribuindo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) apresentando uma alternativa para o uso de toda a glicerina produzida, na própria da cadeia produtiva do biodiesel.

Os objetivos específicos para este trabalho são:

- a. Estudar rotas sintéticas alternativas com o uso de micro-ondas (2,45 GHz) como fonte indutora para a produção de éteres e ésteres da glicerina;
- b. Avaliar as propriedades do biodiesel aditivado com derivados da glicerina segundo especificações da Resolução N° 42 da ANP.
- c. Avaliar emissões gasosas oriundas de misturas de biodiesel e derivados da glicerina;

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 BIODIESEL**

#### **2.1.1 A UTILIZAÇÃO DE BIODIESEL NO MUNDO**

A utilização de óleos vegetais como combustível, em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Em 1900, Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001).

Segundo Teixeira (2005), a produção de biodiesel, vem alcançando seu espaço, principalmente na Europa, onde sua utilização na forma pura (B100) tem sido viabilizada. Na Alemanha, a flexibilidade da produção é visível, com plantas industriais que variam em capacidade produtiva de 2 mil a 120 mil toneladas anuais, e, esta condição é muito interessante, pois permite aos empreendedores diversas opções de investimento em projetos industriais de pequena, média e grande escala.

Segundo o Swchartz et al. (2005), multiplicam-se no mundo as iniciativas de utilização de óleos vegetais transesterificados como combustível ecológico auto-sustentável, ou renovável. Na Europa existe a possibilidade de se encontrar biodiesel nas bombas em postos de abastecimento comuns. Na Alemanha, o biodiesel é 12 % mais barato que o diesel comum, demonstrando uma forma de incentivo ao uso. Nos Estados Unidos, mais de 200 frotas rodam com biodiesel.

De acordo com Verhaeven et al. (2005), em 2003 a União Européia adotou uma diretiva para promover os biocombustíveis para transporte. Esta diretiva estabelece objetivos para os membros de cada região da

comunidade, iniciando com uma proporção de 2 % de biocombustíveis para transporte em 2005 chegando a 5,75 % em 2010. Os autores informam que os combustíveis com o maior potencial de mercado na Europa são o álcool e o biodiesel. Logo, com a alta participação de veículos diesel na frota europeia, o biodiesel se torna a alternativa com melhor propensão ao sucesso. As normas de qualidade do óleo diesel combustível foram adaptadas para permitir a presença de até 5 % de biodiesel no diesel comum, sem que fossem violadas as garantias dos fabricantes de veículos, mas atualmente o produto na forma pura (B100), vem sendo disponível em uma vasta rede de distribuidores (postos de combustíveis) (BIODIESELBR, 2010).

### **2.1.2 HISTÓRICO NO BRASIL**

O decreto presidencial de 2 de julho de 2003 instituiu o Grupo de Trabalho Interministerial – GTI composto por representantes de diferentes órgãos governamentais, a fim de se estudar a viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel como fonte alternativa de energia (BRASIL, 2003).

Embora o desenvolvimento de combustíveis alternativos no Brasil date do início do século passado, um apoio efetivo para pesquisas em biodiesel somente ocorreu na década de 1960 (DALL`OGLIO & SOUSA Jr., 2007a).

Nas décadas de 70 e 80 em resposta ao desabastecimento de petróleo o governo criou além do amplamente conhecido PROÁLCOOL, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de outubro de 1980. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986, mas, mesmo após o fim do PRO-ÓLEO como programa de governo, as pesquisas em biodiesel continuaram sendo

realizadas por pesquisadores brasileiros (SUAREZ & MENEGETTI et al., 2007).

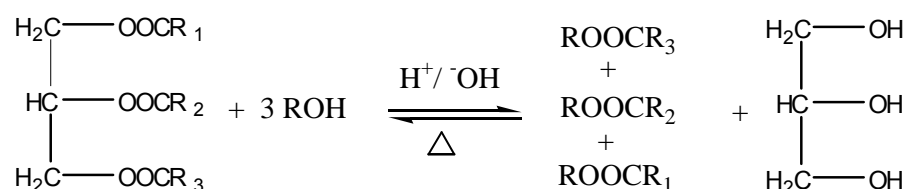
Em 2002 o Ministro de Ciência e Tecnologia do Brasil criou uma rede de instituições para estudar a produção e uso do biodiesel produzido através da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Em janeiro de 2003, após sua posse, o governo Lula estabeleceu um Comitê Interministerial (CI) para o biodiesel, com a incumbência de analisar a possibilidade de produção e uso do biodiesel no Brasil. Um Grupo Diretor (GD) subordinado ao Ministro de Minas e Energia foi criado e em 2004, este grupo apresentou e obteve a aprovação de um plano de trabalho para implementar o biodiesel no Brasil. Desde então muitas leis e regulamentações foram propostas e adotadas para colocar o plano em prática (SOUSA Jr. et al., 2007).

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta proporção foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (BRASIL, 2009a).

### **2.1.3 CONCEITO DE BODIESEL, PROCESSOS DE PRODUÇÃO E SUA APLICAÇÃO EM MOTORES**

De acordo com a resolução ANP 42/2009, o biodiesel é definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado como B100. São designadas misturas B2, B5, B10, etc. aquelas compostas de óleo diesel mineral adicionadas de 2, 5, 10 % respectivamente de biodiesel (BRASIL 2009b).

O biodiesel pode ser obtido de diferentes oleaginosas (CARAMORI et al., 2006). O processo mais utilizado para a produção de biodiesel é denominado de transesterificação (KNOTHE, et al., 2005), termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do grupo alcoxila. Na reação de transesterificação, representada no **Esquema1**, os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, formando monoalquil-ésteres e glicerina como co-produto(VOLLHARDT & SCHORE, 2004; SCHUCHARDT et al., 1998; GERIS et al. 2007).



**Esquema 1:**Equação Geral para a Reação de Transesterificação.

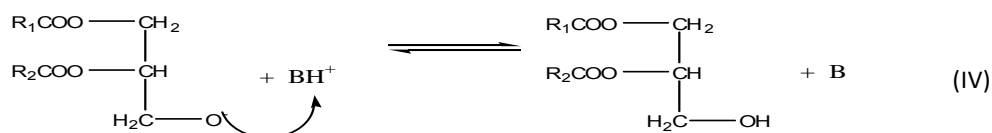
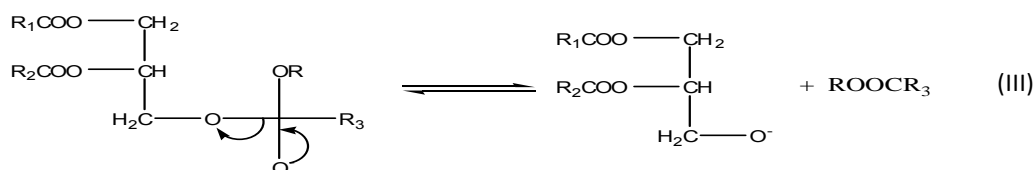
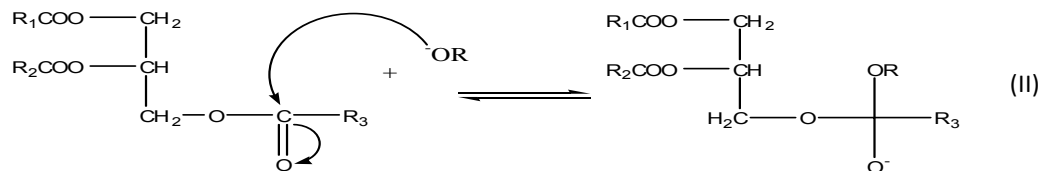
A reação de transesterificação de triacilgliceróis é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos (DAG) e monoglicerídeos (MAG), como intermediários (SCHUCHARDT et al., 1998; ALVES,2007). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento e deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois). Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos, sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (SUAREZ & MENEGHETTI et al., 2007).



### **2.1.3.1 A Catálise Básica**

É utilizada em processos que empregam matéria prima com baixo teor de acidez, geralmente com menos de 3%, pois em porcentagens elevadas diminuem a eficiência da conversão. As bases empregadas neste processo podem ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), numa razão molar variando de 1:1 a 6:1 em relação ao álcool empregado (BRANCO, et al., 2007).

O **Esquema 2** mostra o mecanismo da reação catalisada por base, onde a espécie ativa é um alcóxido, que é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (I). Então, uma carbonila de um triacilglicerídeo (TAG) sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (II), formando um intermediário tetraédrico. A partir deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion (III), o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (IV), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diacilglicerídeo (DAG). Reações similares irão ocorrer com os DAGs formados, produzindo monoacilglicerídeos (MAGs), os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina e os monoalquil ésteres (MA & HANNA, 1999 *apud* RODRIGUES, 2008).

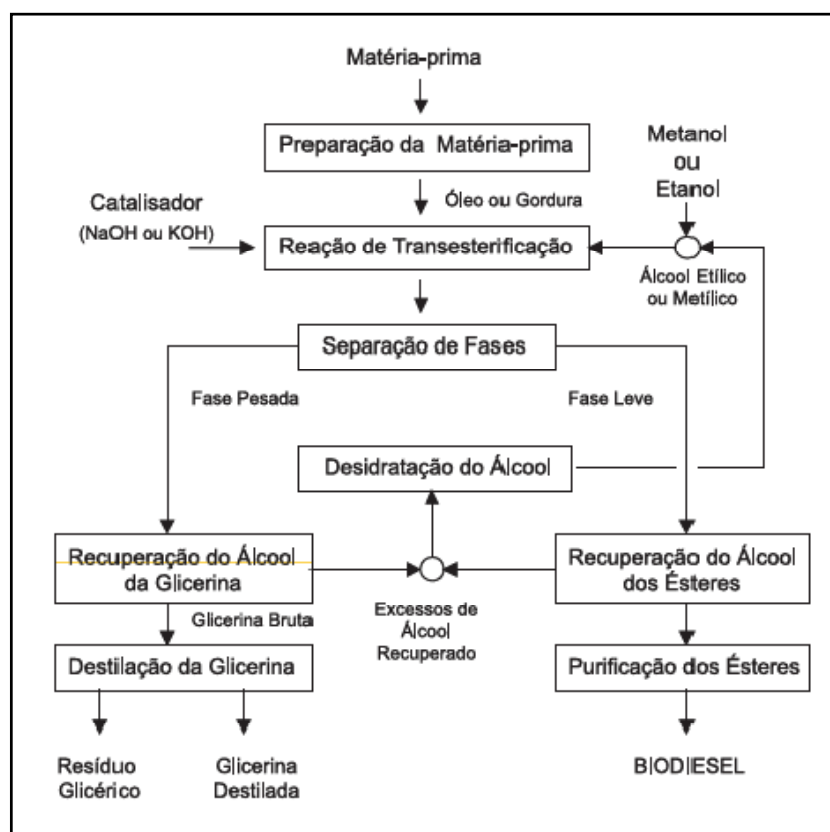


**Esquema 2:** Mecanismo Proposto para a Reação de Transesterificação Catalisada por Base.

O processo de produção, demonstrado em forma de fluxograma na **Figura 1**, é um dos mais empregados industrialmente devido ao baixo custo das bases utilizadas, é eficiente e menos corrosivo que o processo ácido, porém, apresenta problemas na separação do glicerol, com perdas elevadas no rendimento pelo uso de óleos com acidez livre superior a 3%.

É reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional que leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos

agressivos aos equipamentos, são até 4.000 vezes mais veloz que os ácidos minerais (BRANCO, et al., 2007).



**Figura 1:** Fluxograma da Produção de Biodiesel por Via Alcalina.

Fonte: Brasil (2005b).

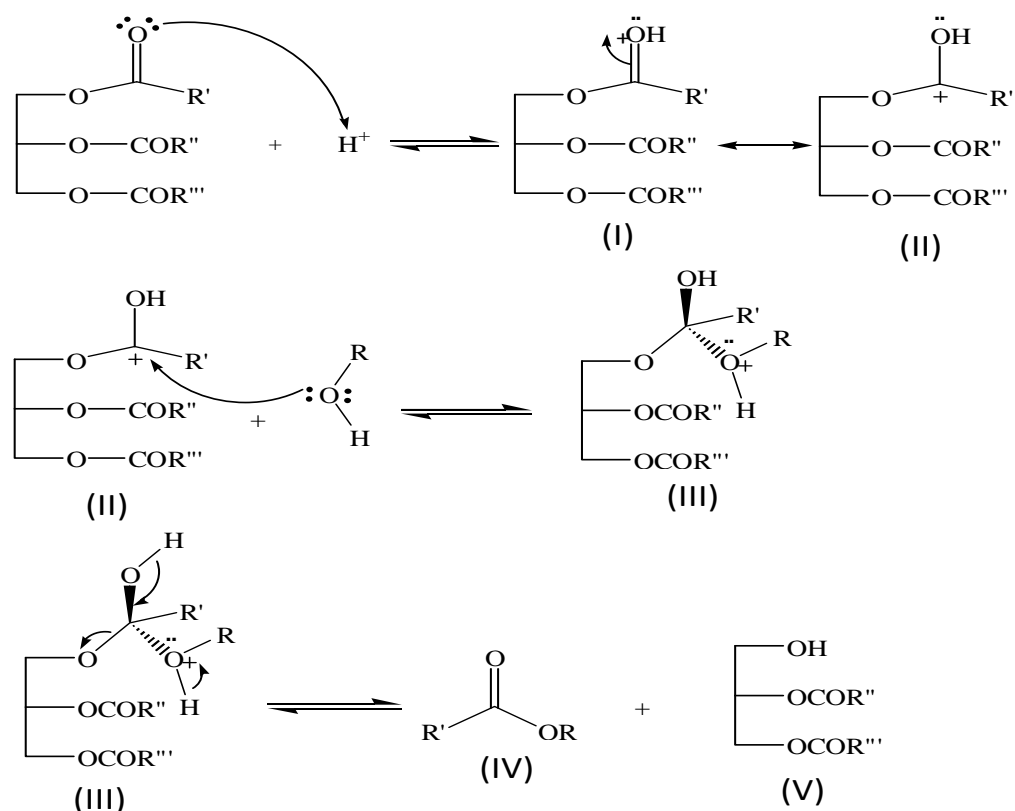
### 2.1.3.2A Catálise Ácida

Quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres este caminho de produção de biodiesel pode ser utilizado, como é o caso de óleos já utilizados para frituras, sendo o ácido sulfúrico usualmente empregado como catalisador. O processo de transesterificação é catalisado por ácidos de *Bronsted*, preferencialmente por ácidos sulfônicos e sulfúricos (LOTERO, et al., 2005). Estes catalisadores mostram alto rendimento em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, requerendo temperaturas acima de 100°C e mais de três horas para alcançar conversão completa. A

razão molar álcool / óleo vegetal é um dos muitos fatores que influenciam a transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação dos produtos (DALL'OGGIO, 2002; RIBEIRO, 2004).

Na reação de transesterificação via catálise ácida, o triacilglicerídeo reage com álcool na presença de ácido, produzindo uma mistura de monoalquil ésteres e glicerol. O processo completo é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis. O mecanismo da catálise ácida apresentado no **Esquema 3** ocorre via protonação da carbonila do triacilglicerídeo, levando à formação do carbocátion (II), que sofre ataque nucleofílico do álcool, produzindo o intermediário (III), esse por sua vez elimina uma molécula de diglicerídeo (V) e uma de mono alquil éster (IV). Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoacilglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina e os monoalquil ésteres (RODRIGUES, 2008).

O maior obstáculo para a produção de biodiesel por catálise ácida em relação à catálise básica é o tempo reacional maior. Nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma nova tecnologia para a produção de biodiesel que consiste em um processo onde se utiliza  $H_2SO_4$  como catalisador e radiação na faixa de micro-ondas (2,45 GHz) como fonte indutora das reações. O uso das micro-ondas permite uma redução considerável dos tempos reacionais quando comparados com reações de transesterificação/esterificação convencionais, catalisadas por ácido. A catálise ácida promovida por micro-ondas está associada a movimentos de orientação dipolar das moléculas e também a movimentos eletrônicos e atômicos. A absorção das micro-ondas depende da magnitude da permissividade dielétrica do meio reacional (DALL'OGGIO, et al., 2007b).



**Esquema 3:** Mecanismo Proposto para Reação de Transesterificação Catalisada por Ácido.

Canakci & Van Gerpen (2003), afirmam que o biodiesel pode ser utilizado em motores diesel com pouca ou nenhuma modificação, pois as propriedades do biodiesel são muito próximas do óleo diesel mineral.

No entanto, Saad et al. (2006) alertam que a qualidade do biodiesel está associada às propriedades dos diferentes tipos de matérias-primas, que podem ser transferidas para o combustível produzido, podendo ser inadequadas para o funcionamento do motor.

Dorado et al. (2003), afirmam que os combustíveis alternativos para motores diesel têm se tornado importantes devido a preocupações ambientais e diversos aspectos sócio-econômicos. Informam que óleos vegetais e gorduras animais representam uma alternativa promissora para o óleo diesel convencional, mas advertem que diversas propriedades químicas destes óleos e gorduras, entre eles a alta viscosidade e o alto peso molecular, pioram a atomização do combustível e reduzem à volatilidade

resultando em combustão incompleta e severos depósitos no motor, entupimento dos bicos injetores e problemas em anéis de segmento.

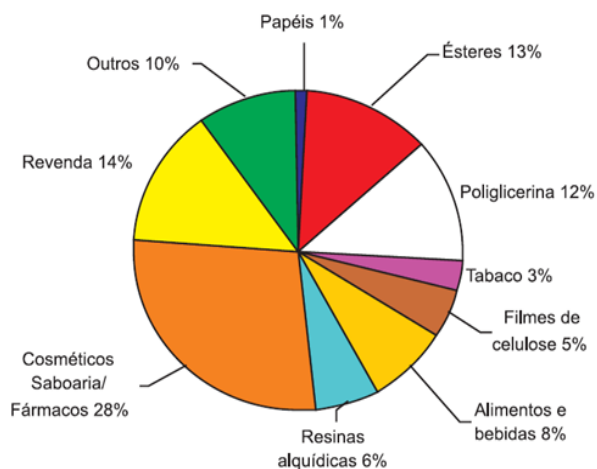
## 2.2 GLICERINA

O glicerol, também chamado de glicerina ou 1,2,3-propanotriol é um composto orgânico pertencente a função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Ocorre naturalmente em formas combinadas como glicerídeos em todas as gorduras animais e óleos vegetais, sendo recuperado como co-produto quando estes óleos são saponificados no processo de fabricação de sabão, quando óleos ou gorduras são separados na produção de ácidos graxos ou quando são esterificados com álcool para obtenção de ésteres (RIBEIRO, 2009 apud KNOTHE et al., 2005).

De acordo com Mota, et al. (2009), o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Existem diferentes níveis de glicerina que diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas. A chamada glicerina loira é geralmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos, sendo que esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos.

A glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica) possui várias aplicações, desde setores de cosméticos a alimentos e medicamentos. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas. A **Figura 5** mostra uma distribuição porcentual de aplicações mais usuais da glicerina.

Pesquisas estão sendo realizadas no mundo inteiro em busca de métodos de utilização para o excedente de glicerina no mercado, gerada como co-produto do processo de produção de biodiesel. O fato de a molécula de glicerina possuir 52 % do seu peso em átomos de oxigênio a torna uma candidata potencial para ser usada como aditivo oxigenado para combustíveis. Além disso, produtos derivados da glicerina possuem várias outras aplicações como produtos farmacêuticos, cosméticos, polímeros, plásticos, aditivos, tecidos e etc (RIBEIRO, 2009).



**Figura 2:** Principais aplicações da glicerina. [Fonte: MOTA, et al, 2009]

Conforme demonstrado no **Esquema 4**, monoésteres de glicerol podem ser preparados pela esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos bem como pela sua esterificação ou transesterificação com seus ésteres metílicos (FREITAS et al, 2008; BEHR et al, 2008; CHANG & WU, 2007). A esterificação ou acetilação com ácido acético leva a mono, di e triacetinas (MELERO, et al, 2007; GONÇALVES, et al, 2008).

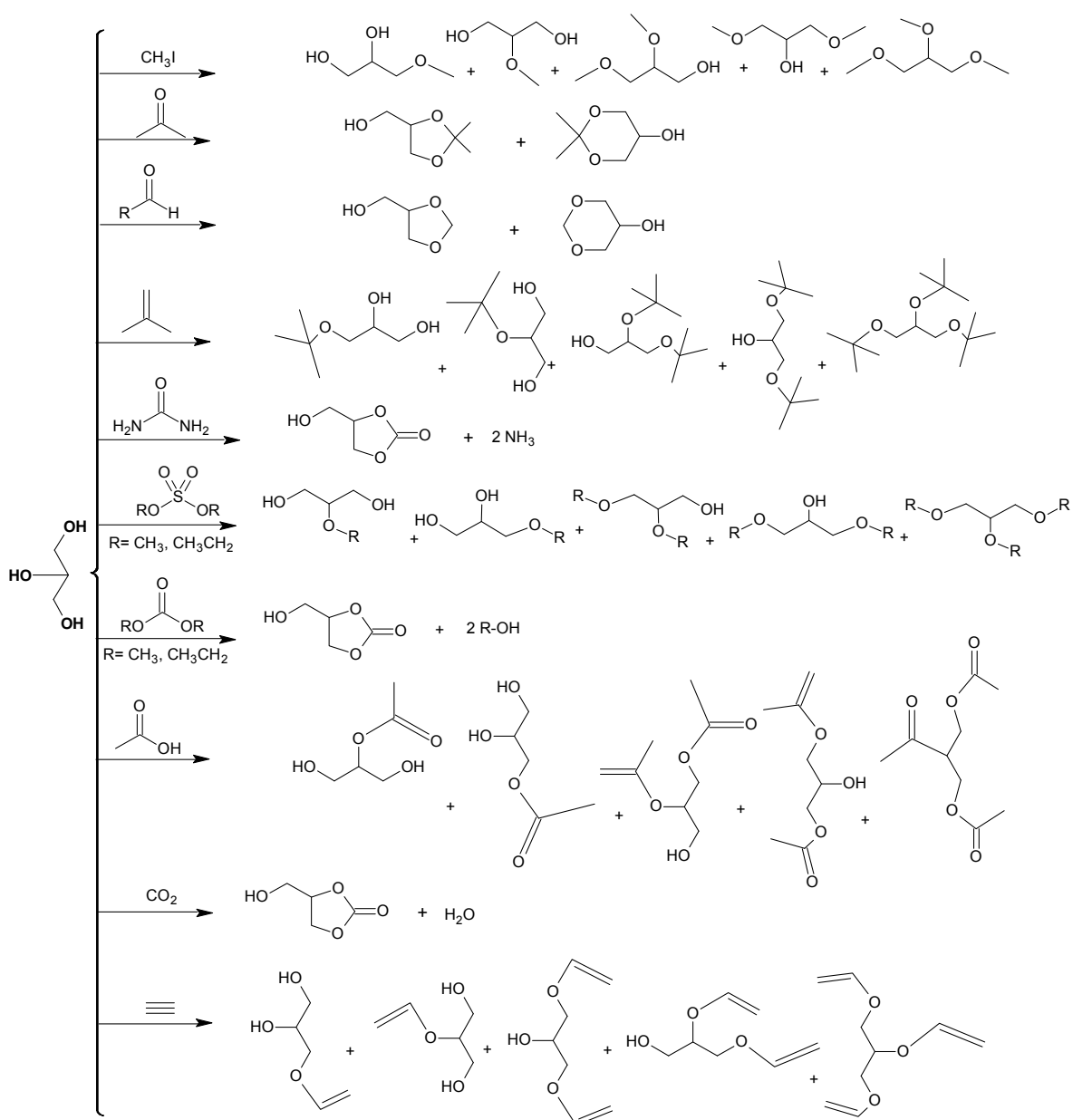
Ésteres do glicerol são usados para a obtenção de poligliceróis, que por sua vez são usados na síntese de resinas e poliésteres (CLACENS, et al, 2002; DING, et al, 2007). O glicerol pode também ser eterificado com alcoóis, olefinas e éteres (QUESTE, et al, 2006). Também pode sofrer eterificação, por exemplo, com isopropilideno e isobuteno e, dependendo da extensão da eterificação, até cinco éteres isômeros podem ser formados (KLEPÀCOVÀ, et al, 2003; KLEPÀCOVÀ, et al, 2005; GU, et al, 2008). Pode ser condensado com aldeídos e cetonas a cetais e acetais cíclicos (DELFORT, et al, 2003; GARCÍA, et al, 2008).

O glicerol pode ser convertido a 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, que são usados como produto final, e também para a produção de polímeros (PUTNAM & ZELIKIN, 2005; RAHMAN, et al, 2005). A oxidação do segundo grupo hidroxila do glicerol produz dihidroxicetona e acroleína, já do primeiro o gliceraldeído (HEKMAT, et al., 2007; ZHENG, et al, 2008). Reações do

glicerol com carbonato de dimetila, de dietila, CO<sub>2</sub>, uréia com catalisadores homogêneos e heterogêneos produzem o carbonato de glicerol, um produto relativamente novo, que tem sido estudado como aditivo para combustíveis (RIBEIRO, 2009; MOULOUGUI et al., 1999).

O reaproveitamento da glicerina, foi estudado como aditivos (MELERO, 2007) via conversão em éteres ou carbonatos, representando um grande avanço tecnológico, com possibilidade de aplicação em escala industrial, através dos principais métodos sintéticos utilizados para a obtenção de derivados da glicerina (**Esquema 4**) que possuem grande potencial de serem aprimorados no que tange os rendimentos e tempos reacionais, pela utilização de micro-ondas e ultra-som, como fontes indutoras dos processos, inclusive em termos de consumo de energia (RIBEIRO, 2009).





**Esquema 4:** Diagrama esquemático das principais rotas de conversão química da glicerina.

### 2.3 ESTERIFICAÇÃO DA GLICERINA

A esterificação do glicerol com ácido acético foi realizada com ácido dodecamolibdofosfórico (PMo) impregnado na zeólita USY. Os produtos da acetilação do glicerol foram monoacetina, diacetina e triacetina. Após 3h de reação a conversão do glicerol foi de 68%, com seletividade de 59% para

diacetinas, 37% para monoacetinas e 2% para triacetina (FERREIRA, et al., 2009).

Liao et. al (2009), propuseram um método em duas etapas para a obtenção de triacetilglicerol (TAG) com altas seletividade e conversão. As condições reacionais foram otimizadas testando-se catalisadores, temperaturas, razões de matéria-prima bem como cargas de catalisadores. A esterificação do glicerol com ácido acético foi realizada com resinas e zeólitas, como Amberlyst-15, Amberlyst-35, zeólitas HY e HZSM-5. Depois que as condições ótimas foram escolhidas, o anidrido ácido foi adicionado gota a gota quando a conversão do glicerol estava em quase 100% em 1h.

A esterificação contínua do glicerol com ácido acético foi investigada em dióxido de carbono supercrítico e Amberlyst-15 como catalisador heterogêneo. Aumentando a razão molar de ácido acético/glicerol para 24 foi alcançada seletividade de 100% em 2 h com rendimento de 41% na síntese contínua de triacetina. Quando o dióxido de carbono supercrítico foi usado sem solvente somente monoacetina com 29% de conversão foi obtida. A esterificação em fluxo contínuo do glicerol usando Amberlyst-15 com razão molar ácido acético/glicerol de 24 apresentou 100% de seletividade a triacetina em 120 minutos (REZAYAT & GHAZIASKAR, 2009).

A esterificação ou acetilação do glicerol com ácido acético forma mono, di e triacetinas. Bremus et al. (1981), inventaram um processo para produzir triacetina continuamente em três etapas, na primeira o glicerol é convertido parcialmente com ácido acético. Na segunda etapa é adicionado anidrido acético para alcançar conversão de aproximadamente 70%. Na etapa final a triacetina é separada e purificada por destilação.

Maleiro, et al. (2007), utilizou grande excesso de ácido acético para deslocar o equilíbrio para o aumento da conversão do glicerol e a seletividade através dos derivados di- e triacetilados. As condições reacionais ótimas foram encontradas a 125 °C e razão molar ácido acético/glicerol de 9:1. Sob estas condições, conversões do glicerol acima de 90 % e seletividade combinada através de di- e tri-acetil-glicerol de 85 %

foram alcançadas depois de 4 horas de reação sobre ácido sulfônico modificado.

Usai, et al. (2010), transformaram óleos vegetais, simultaneamente, em biodiesel buscando alto rendimento de triacetina. Esta reação foi catalisada por lipases (*Candida Antarctica*) com rendimentos de 80% de ambos os ésteres, ácidos graxos e triacetina. Este resultado foi atingido com o controle rigoroso de água presente no meio reacional e do nível de hidratação das macromoléculas enzimáticas.

Triacetina foi sintetizada utilizando ácido acético e anidrido acético e como catalisadores  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_3\text{O}_4\text{PW}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Os resultados mostraram que mistura de ácido acético e anidrido acético supera apenas com ácido acético. A razão molar utilizada de glicerol: ácido acético: anidrido acético foi de 1:2:1. Os rendimentos foram de 85-90% com remoção da água por destilação (HU, J. & MA, W., 2008).

Liu, et al. (2009), criaram a equação da cinética de reação depois de investigar a cinética de esterificação de ácido acético e glicerina por catálise de zircônio carregado de ácido sulfúrico. As melhores condições foram obtidos: o tempo de reação 10 h, razão molar glicerina/ácido acético 1:8, atingindo rendimento de triacetato de glicerol de 93,8%.

A triacetina foi sintetizada pela esterificação da glicerina com ácido acético e bissulfato de sódio, o tempo de reação foi de 8h, e o rendimento do triacetato de glicerol foi de 84,5% (a taxa de esterificação foi de 97,3%) (LIU, X. et al., 2008). Triacetato de glicerol foi preparado também, pela esterificação com ácido p-toluenosulfônico como catalisador. Sob condições ótimas, o rendimento do produto atingiu 92% (LIU, H. et al., 2007).

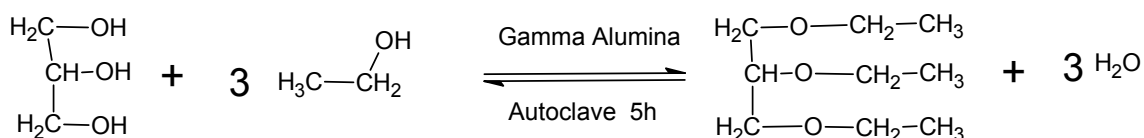
Wang, S. (2005), sintetizaram o triacetato de glicerol a partir do glicerol e ácido acético por esterificação direta, catalisada por ácido forte de resina de troca catiônica com tempo de reação de 5 h e o rendimento do produto foi de 92,30%.

A esterificação do glicerol com ácido acético para produzir triacetina foi investigado usando líquidos iônicos como catalisador. Li, L., et al. (2009), utilizaram  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$ , como catalisador, o rendimento da

triacetina foi superior a 95%. O catalisador foi usado dez vezes e o rendimento permaneceu acima de 91%. Os mesmos autores sintetizaram triacetato de glicerol utilizando ([HSO<sub>3</sub>-pmim]Cl, [HSO<sub>3</sub>-pmim][BF<sub>4</sub>], [Hpyro][HSO<sub>4</sub>] e [HSO<sub>3</sub>-pmim][PTSA]), como catalisadores, com tempo e temperatura de reação de 6 h e 120°C, respectivamente, onde o rendimento de triacetato de glicerol chegou a 90%, sob condições ótimas quando o catalisador foi repetidamente usada por 7 vezes (LI, H., et al., 2007). Hong, Y. & Fang, Y. (2007), utilizaram pyrrolidone hydrosulfate, como catalisador, nas condições otimizadas de glicerina e ácido acético glacial 1:5, e 1% de líquido iônico, a temperatura e o tempo de reação foram de 135°C 4,5 h, respectivamente, onde o rendimento dos ésteres foi de até 87,6%.

## 2.4 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA

A glicerina pode ser transformada de varias formas, uma delas é a sua eterificação etílica, onde ela é reagida com etanol utilizando-se gamma alumina como catalisador (**Esquema 5**) (SRINIVAS, et al., 2009).



**Esquema 5:** Esquema reacional da eterificação da glicerina com etanol.

Pariente, et al.(2008), também investigaram reações de eterificação do glicerol com etanol. Utilizaram uma série de catalisadores sólidos ácidos na razão molar glicerol/etanol de 9:1 e 0,3 g de catalisador. (Amberlyst A15 e A35, Nafion NR50, zeólitas ácidas e sílica enxertada) visando à produção seletiva de monoéteres. Sob estas condições a eterificação do etanol em éter dietílico ocorreu em grande quantidade, mas sua presença no meio não afetou a transformação do glicerol. O melhor resultado foi encontrado com o uso de resinas sulfônicas ácidas de poliestireno da família Amberlyst e Zeólitas com teores intermediários de alumina, correspondente a razões de Si/Al de cerca de 25. Com a resina Amberlyst, monoetoxi do glicerol

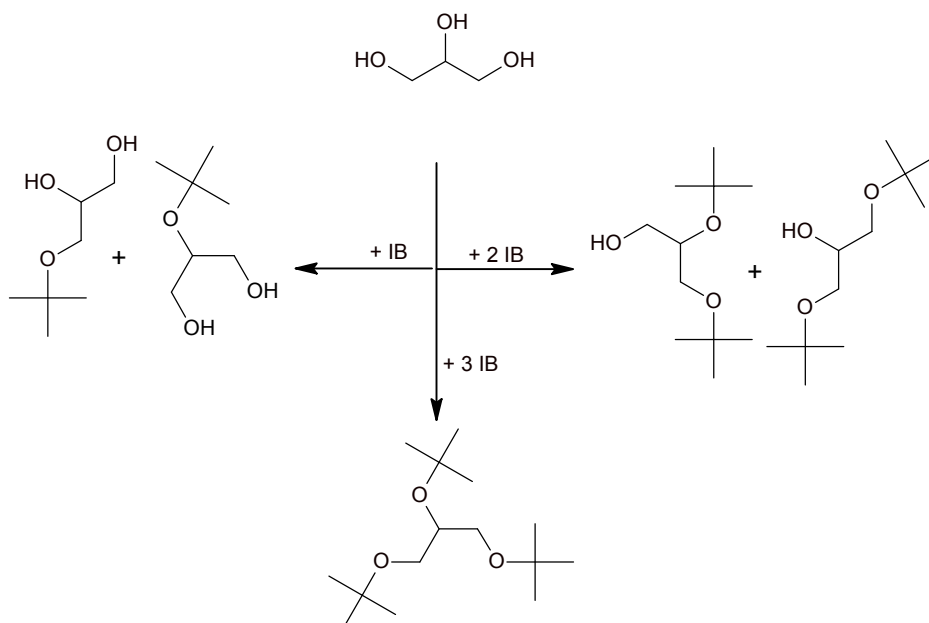
foram seletivamente produzidos com conversão de cerca de 40 % do glicerol a temperatura de 433 K. As zeólitas são ativas a altas temperaturas, 473 K, e revelaram-se menos seletivas. A reação tolera a presença de quantidade significativa de água.

Srinivas, et al. (2009), preparou um aditivo combustível a partir do glicerol, particularmente a preparação de éteres do glicerol com álcool usando catalisadores sólidos. Fez-se a reação de alcoóis primários, razão molar álcool/glicerol de 3:1 a 9:1, na presença de um catalisador ácido sólido (alumina, aluminosilicato, silicoaluminofosfato, ácido fosfórico sólido, óxido de zircônio sulfatado, sílica ácido sulfônico ou tiol-funcionalizada, resina de troca catiônica, zeólita beta, zeólita Y, modernite, Amberlyst-15), a temperatura na faixa de 60 a 300 °C, pressão de 1 a 10 bars, por períodos de 5 a 8 horas em um reator com tanque agitado contínuo ou em velocidade espacial horária de peso de 0,2 h<sup>-1</sup> em um reator fixo. Todos os catalisadores foram pré-tratados antes do uso. A conversão apresentou valores entre 60 – 95%, sendo os maiores valores obtidos com zeólita beta (> 90 %).

Não só o etanol pode ser utilizado como também outros tipos de alcoóis e outros catalisadores (FRUSTERI et al., 2009; KLEPÁCOVÁ et al., 2007; SILVA et al., 2009).

O **Esquema 6** representa a eterificação do glicerol com isobutileno (IB), ocorrendo a reação de alguns ou todos os grupos hidroxila do glicerol na molécula. Sendo assim, até cinco éteres isômeros podem ser formados: dois monoéteres monosubstituídos (3-terc-butoxi-1,2-propanodiol e 2-terc-butoxi-1,3-propanodiol), dois diéteres disubstituídos (2,3-di-terc-butoxi-1-propanol e 1,3-di-terc-butoxi-2-propanol) e um triéter trisubstituído (1,2,3-tri-terc-butoxi-propano). Devido aos dois grupos hidroxila remanescentes os mono-éteres ainda são solúveis em solventes polares, enquanto a mistura de di- e tri-éteres, os chamados “éteres maiores”, são solúveis em meio apolar, por exemplo, em hidrocarbonetos (BEHR, et al., 2008). Esta propriedade possibilita a aplicação destes éteres como aditivos para

combustível para redução das emissões de material particulado (KESLING et al., 1994).



**Esquema 6:** Esquema reacional da eterificação do glicerol com isobutileno.

Karinen & Krause (2006), em seus estudos também investigaram a eterificação do glicerol com isobutileno usando o catalisador heterogêneo Amberlyst 35 WET. Na razão isobutileno/glicerol de 2:1 foi alcançada a seletividade de 92 %, enquanto a razão molar de 4:1 alcançou 80 %. A melhor temperatura reacional foi 80 °C. Altas razões de isobutileno/glicerol levaram a pequenas frações de monoéteres, enquanto baixas razões a grandes quantidades.

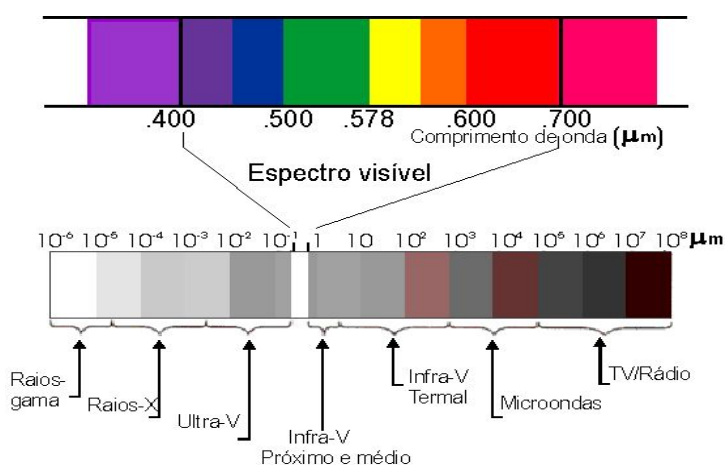
Klepáčová et al. (2005), estudaram a eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisada por resinas trocadoras de íons, Amberlyst- 15 e 30. A temperatura de reação ideal foi de 75°C, quando a conversão do glicerol foi de 87,8% utilizando o catalisador A-35 (mais ácido) e 68,4% em A-15. O maior rendimento de conversão do glicerol foi obtido quando utilizou excesso do agente de terc-butilação (butileno) e sem a presença de água.

Ruppert, et al. (2008), estudou a eterificação do glicerol a di- e triglicerol na presença de óxidos de metais alcalino-terrosos e os dados

foram comparados aos obtidos com o catalisador homogêneo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Verificou-se que a conversão do glicerol aumentou com o aumento da basicidade do catalisador. Os melhores valores de seletividade para (di- + tri-) glicerol (> 90 % a 60 % de conversão) foram obtidos com CaO, SrO e BaO, não sendo observada a formação de acroleína. A eterificação do glicerol a temperatura de até 200 °C na ausência de solventes representam condições experimentais severas para a catálise heterogênea do material.

## 2.5 MICRO-ONDAS

A radiação eletromagnética não ionizante, as micro-ondas (MO), possuem uma frequência de 300 a 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região de micro-ondas, apresentada na **Figura 3**, situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético(LIDSTROM, 2001).



**Figura 3:** Espectro Eletromagnético

[Fonte: [www.dpi.inpe.br](http://www.dpi.inpe.br) (Acesso em: 12/02/2010)]

Diferentemente do aquecimento convencional, que é realizado por condução, irradiação e convecção, o aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico. Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo e relaciona-se com o

alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação é dissipada na forma de calor. O aquecimento por rotação dipolo é extremamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação) (BARBOZA, 2001).

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. O fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) da substância é uma medida que indica a sua polaridade. Já a razão  $\epsilon''/\epsilon'$ , é numericamente igual a tangente  $\delta$ , sendo chamada de fator de dissipação. Este fator indica a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor, onde quanto maior este valor, mais a substância é aquecida pelas micro-ondas (SANSEVERINO, 2002).

O uso da energia eletromagnética em processos de aquecimento por micro-ondas tem sido muito utilizado nas mais variadas áreas do conhecimento, tais como: na Metalurgia - redução de minérios de ferro (CARVALHO Jr, 2002) e tratamento de minerais (KINGMAN & ROWSON, 1998), engenharia química, na engenharia de alimentos, na medicina, no meio ambiente, entre outras. Dentre as aplicações destacam-se: a desidratação e digestão de amostras (MORAES, et al, 2007 ; KRUG, 2003), secagem (tecido, madeira, papel), fabricação de biodiesel (RODRIGUES, 2008) e também na transformação química da glicerina (RIBEIRO, 2009), tratamento de lixos hospitalares, processos químicos (sinterização de cerâmicas (FLIFLET, et al, 1996) , cura de polímeros (ROGERS, et al., 1998).

Pesquisas foram desenvolvidas em escala de bancada e piloto, utilizando micro-ondas (2,45 GHz) e ultra-som (25 KHz) para a conversão da glicerina em aditivo ao biodiesel e para a produção de biodiesel a partir de



óleos vegetais e etanol, em meio ácido e ou básico, homogêneo ou heterogêneo com excelentes resultados (DALL'OGGIO, et al, 2006; DALL'OGGIO, et al, 2004b), evidenciando a produção de biodiesel etílico via rota ácida, homogênea em protótipo de 100L com indução por micro-ondas e operando por batelada com conversão superior a 98%, em 1 hora de tempo global (reação e decantação), utilizando como matéria prima óleos/gorduras residuais de frigoríficos (RODRIGUES, 2008), e também o desenvolvimento de protótipo de bancada de 40 à 500 mL em batelada para conversão da glicerina em derivados (RIBEIRO, 2009).

Ainda em nosso grupo de pesquisa, estudou-se a possibilidade de conversão simultânea (*one pot synthesis*) de óleo em biodiesel e da glicerina em aditivo do tipo carbonato. Tendo como resultado a produção de biodiesel com conversão de 99,6%, mas não havendo consumo total da glicerina após a adição do DEC, atingindo, contudo 95% de conversão, em carbonato de glicerol. Após purificação este biodiesel foi analisado novamente, onde não foi mais detectado a presença do carbonato de glicerina, deixando claro que no caso de transformação da glicerina simultaneamente à produção de biodiesel, deve-se adotar uma forma de purificação sem o uso de água. Mostra também que o uso de carbonato de glicerina como aditivo ao biodiesel só será possível mediante a mistura dos mesmos purificados.

Este tipo de reação, em uma única etapa, também foi estudada por Morin et al., 2007; Essayem, N., 2009. A transesterificação e eterificação para a produção de biodiesel e aditivos utilizando óleo de colza e/ou girassol na presença de catalisador ácido foram desenvolvidas a 200°C durante 6h, com razão molar etanol/éster de 6, e velocidade de agitação de 500 rpm. O produto final teve 82,5% e 45% de rendimento para transesterificação e eterificação, respectivamente. Estas reações em uma única etapa mostram-se promissoras, mostrando resultados que podem contribuir com novas tecnologias na produção de biocombustíveis industrialmente viáveis e com plena adequação à química verde.

## 2.6 EMISSÕES GASOSAS

Segundo a resolução 001 de 23/01/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, impacto ambiental é toda e qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, segurança e bem-estar da população, atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do ambiente e a qualidade dos recursos ambientais. Emissões de gases de escapamento têm sido consideradas como uma das mais importantes fontes de impacto ambiental no país e no mundo (BRASIL, 1986).

De acordo com a Resolução nº 418/2009 de 25/11/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, a inspeção veicular da frota brasileira de veículos tornou-se obrigatória. . A inspeção terá por objetivo identificar irregularidades nos veículos em uso. Entre elas, as falhas de manutenção e alterações do projeto original que provoquem aumento na emissão de poluentes. A regra vai abranger todos os veículos automotores, motocicletas e veículos similares, independentemente do tipo de combustível que utilizem (BRASIL, 2009c).

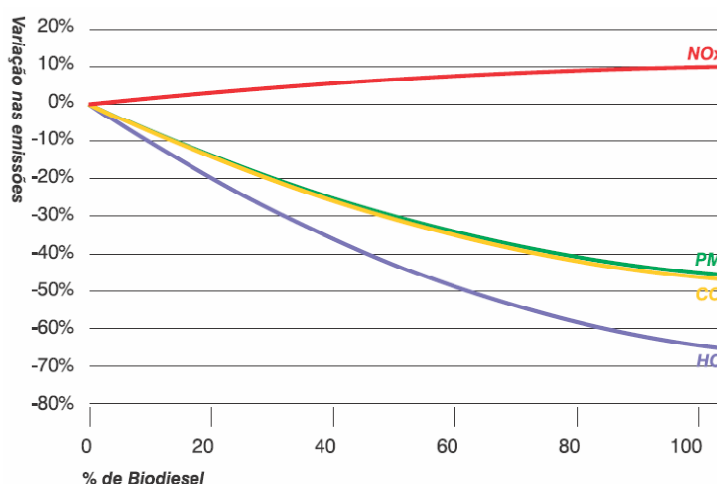
O aumento acelerado do consumo de combustível fóssil vem aumentando aceleradamente a demanda por este, sendo assim os pesquisadores foram em busca de combustíveis alternativos para suprir tal demanda. Um dos problemas associado ao combustível de petróleo é o aumento de emissões de poluentes como CO<sub>2</sub>, HC, NO<sub>x</sub> dentre outros. Esses gases afetam o sistema respiratório, sistema nervoso e gera doenças de pele. Também causam danos à saúde dos animais e afetam as plantas (SHAHID & JAMAL, 2007). Portanto, é de grande necessidade o estudo de novas alternativas para combustíveis, destacando-se o uso de biodiesel para motores de ignição por compressão (MCDONNELL et al., 1999), pois além de ser um combustível de fonte renovável, não-tóxico e biodegradável o biodiesel absolutamente não tem emissões de escape de SO<sub>x</sub> e uma quantidade consideravelmente menor de NO<sub>x</sub>.

Segundo Walsh et al. (2005), apesar do progresso e de novas tecnologias, a qualidade do ar com relação à presença de material particulado e ozônio continua ruim. Os autores relatam que durante a década de 70, a região metropolitana de São Paulo iniciou o monitoramento da qualidade do ar e encontrou quantidades altas de dióxido de enxofre, monóxido de carbono e fumaça. E na década de 80, por meio de 23 estações automáticas de coleta e monitoramento, constatou-se que os níveis de material particulado inalável e ozônio eram também altos, freqüentemente ultrapassando os limites prescritos em normas.

Embora estes limites tenham sido estabelecidos na Organização Mundial de Saúde - OMS, no Brasil, somente mais tarde, eles tomaram forma de lei, por meio do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE.

Um ponto importante relacionado ao biodiesel é a redução da emissão de poluentes para a atmosfera, assim como a transformação de óleo residual de frituras em combustível, minimizando o efeito deste sobre o solo e cursos d'água (LOPES, 2004). Embora Ripoli & Ripoli (2004) alertem para o fato de que a atmosfera é um sistema dinâmico, e que não se pode considerar “saldo positivo ou negativo na contribuição para um ambiente”, o protocolo de Kioto considera “saldo de carbono”, e aplica o balanço final para cada combustível. Por ser um combustível de origem vegetal, e composto adicionalmente de etanol (no caso do Brasil), este combustível pode oferecer balanços positivos de carbono para o Brasil.

Segundo o ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA, proporcionalmente a seu teor em uma mistura com diesel, o biodiesel promove uma redução das principais emissões associadas ao derivado de petróleo, com a exceção dos NO<sub>x</sub> (ESTADOS UNIDOS, 2002) de acordo com a **Figura 4**.



**Figura 4:** Variação das emissões de poluentes em função da adição de biodiesel.

Fonte: UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY (2002).

Pesquisadores estudaram a influência nas emissões de poluentes para biodiesel, misturas de biodiesel/diesel. Os resultados mostraram que a combustão de biodiesel, contribui para uma redução significativa de CO, HC e material particulado, se comparados ao diesel comum. As emissões de NOx apresentaram-se maiores para todos os testes. (Clark & LYONS (1999); TRAPEL (2005); PAYRI et al. (2005); XIOAMING et al. (2005)).

Estudos foram realizados para caracterização, desempenho em bancada dinamométrica e de emissões atmosféricas de biodiesel metílico, obtido a partir do óleo de soja. Os resultados obtidos para as emissões gasosas como teor de fumaça, hidrocarbonetos e particulados, foram significativamente inferiores em relação ao óleo diesel padrão, enquanto que os obtidos para as emissões de gases NOx foram superiores, em torno de 14% (WILHELM, et al., 2007).

O uso do biodiesel em motores produz alguns benefícios ambientais, tais como a redução da emissão de material particulado (MP), hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO), além da redução da emissão do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), importante gás que contribui para o agravamento do efeito estufa. Entretanto, dependendo do tipo de biodiesel e do tipo de motor, pode ocorrer um aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NOx), redução na potência do motor e aumento no consumo de combustível (SANTOS& MATAI, 2008).

Santos, et al.(2007), analisaram o desempenho e as emissões provenientes da operação de um motor bicilíndrico. Os testes foram realizados em diferentes regimes de trabalho, com diesel mineral e biodiesel proveniente de óleos residuais (OGR) e óleo de soja, na proporção de 100%. Os resultados mostram um aumento de 5,73% nas emissões de CO<sub>2</sub> para o biodiesel de OGR enquanto que o biodiesel de soja apresentou uma diminuição de 1,85% comparados ao diesel mineral. As emissões de CO do biodiesel de OGR apresentaram um aumento de 56,24% frente ao diesel mineral. As emissões de NO<sub>x</sub> do biodiesel de OGR apresentou uma diminuição de 0,22% em relação ao diesel mineral. Este valor indica a igualdade entre as emissões do NO<sub>x</sub> do diesel mineral e do biodiesel de OGR. Já o biodiesel de soja apresentou um aumento de 10,45% nos índices de NO<sub>x</sub>.

Um estudo do Governo Federal (BRASIL, 2003a) afirma que para uma avaliação mais precisa dos benefícios ambientais do biodiesel, é necessário levar-se em conta todo seu ciclo fenológico. O uso do biodiesel metílico reduz a emissão de gases causadores do efeito estufa em 95%, onde a redução do biodiesel etílico foi de 96,2%, havendo, portanto, diferença pouco significativa (1,2%) entre os dois ésteres. Tomando-se por base o biodiesel puro (B100), produzido com óleo de soja, seu uso reduziu as emissões do monóxido de carbono em 48%, de material particulado em 47%, do óxido de enxofre em, praticamente, 100% e dos hidrocarbonetos totais em 67%.

Beer et al. (2002) estudaram os diversos combustíveis e sua influência na geração de CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, o efeito estufa. Os combustíveis examinados foram: diesel de baixo enxofre (LSD), diesel de enxofre ultra-baixo (ULS), gás natural comprimido (CNG), gás natural liquefeito (LNG), gás liquefeito de petróleo (LPG), etanol de celulose, biodiesel e óleo reaproveitado. Concluíram que o biodiesel e o etanol apresentaram a menor geração de CO<sub>2</sub> composto, reduzindo os gases de efeito estufa entre 41 e 51% e 49 e 55%, respectivamente. O estudo confirmou que os combustíveis renováveis, biodiesel e etanol, foram menos agressivos ao ambiente, mesmo quando considerando seu ciclo de vida.

Combustíveis alternativos são uma das muitas possibilidades para controlar e reduzir as emissões gasosas. Estes incluem os combustíveis para motores diesel contendo oxigenados (éteres em geral) e biodiesel, tanto como o único componente do combustível ou combinado com o combustível diesel convencional (BRADIN, 1996).

Corrêa & Arbilla (2006), realizaram testes de emissões de hidrocarbonetos mono- e policíclicos aromáticos (MAHs e PAHs, respectivamente) em motores diesel com diesel puro e misturas de biodiesel (v/v), B2, B5, B20 investigando assim o efeito da adição do biodiesel no perfil destas emissões. As amostras foram coletadas em cartuchos e teflon, identificadas por CG-EM e quantificadas por CG-FID. A média das reduções de MAHs foi de 4,2% (B2), 8,2% (B5) e 21,1% (B20), a média das reduções para PAHs foi de 2,7% (B2), 6,3% (B5) e 17,2% (B20).

Estudos foram realizados em relação das propriedades físico-químicas do biodiesel e misturas de biodiesel e etanol em relação ao combustível fóssil, diesel. Os combustíveis foram testados o biodiesel puro (B100), 5, 10 e 15% (v/v) mistura etanol-biodiesel, Provou-se que, para misturas de etanol-biodiesel, os aditivos não são necessárias para garantir a estabilidade em condições de baixa temperatura. O teste comprovou o excesso de oxigênio, que terá um efeito benéfico sobre o perfil de emissões em comparação com o uso de combustível diesel direto, pois melhora o processo de combustão, levando à menor concentração de fuligem no perfil de emissões (Torres-Jimenez, et al. 2009).

Keskin et al., 2008, investigaram as influências no desempenho do motor e emissões de biodiesel com aditivos baseados em metais (Mg e Mo). Estes aditivos foram adicionados ao biodiesel (B60), em proporções de 4  $\mu\text{mol/L}$ , 8  $\mu\text{mol/L}$ , e 12  $\mu\text{mol/L}$ , estes testes foram feitos em um motor diesel. Em geral, ambos os aditivos melhoraram o ponto de fulgor, ponto de fluidez e viscosidade do biodiesel. Já os valores de desempenho do motor não sofreram alterações significativas, mas o perfil de emissões de escape foi melhorado, onde emissões de CO e opacidade de fumaça diminuíram

56,42% e 30,43%, respectivamente. Em geral, baixas emissões de  $\text{NO}_x$  e emissões de  $\text{CO}_2$  foram medidos.

Delfort, et al. (2003), realizou testes de emissões utilizando combustível diesel e diesel aditivado com acetais de glicerol. Este aditivo é solúvel em diesel e pode ser adicionado em proporções de 1 a 40 % (v/v), e na maioria das vezes 1 a 20% (v/v), são utilizados. As emissões do combustível aditivado foram comparadas com emissões apenas de diesel, onde as reduções das partículas variaram entre 16,7 a 23% sobre todas as condições testadas.

Foi realizado uma série de testes com uma mistura de combustível diesel, biodiesel e aditivos. Um dos aditivos utilizados foi 1% de triacetina, em mistura com 4% de biodiesel adicionados ao combustível fóssil padrão (v/v). Essa mistura reduziu 25% em cinzas com economia de 13,8 e 9,7% de combustível. Resultados similares foram obtidos quando biodiesel normal não foi adicionado (GROENEVELD, et al, 2010).

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 EQUIPAMENTOS

- ✓ Balança semi-analítica Gehaka;
- ✓ Banho termostaticado Dist;
- ✓ Bomba de vácuo J/B;
- ✓ Comando Lógico Programável interligado a microcomputador;
- ✓ Cromatógrafo Gasoso com detector de massa Shimadzu QP5050A;
- ✓ Evaporador rotatório Yamato;
- ✓ Reator de micro-ondas monomodo (2,45 GHz);
- ✓ Cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massa - Shimadzu QP5050A;
- ✓ Espectrômetro Varian-Mercury 300 MHz.

### 3.2 REAGENTES

Reagente	Marca	Lote
Ácido acético glacial P.A.	Dinâmica	27076
Ácido sulfúrico ACS	Spectrum	SG2069
Anidrido Acético P.A.	Synth	42656
Bicarbonato de sódio	Control	97ISO474
Carbonato de Potássio Anidro P.A.	Cinética Química Ltda	1995
Carbonato de sódio Anidro	Control	98ISO0504
Clorofórmio	Tedia	508105R
Diclorometano	Tedia	906173R
Dietilsulfato	Fluka	-
Dimetilsulfóxido P.A.	Synth	39187



Etanol ACS	Tedia	601207
Metanol	Tedia	912365
Glicerina P.A.	Nuclear	08040538
Hexano	Tedia	803404R
Iodeto de Metila	Aldrich	545639-507
Piridina P.A	Reagen	
Sulfato de Sódio Anidro P.A.- A.C.S.	Synth	78032
Trietilamina	Cromoline Química	21445/09
	Fina	
Triacetina Comercial	B & L	-

### 3.3 SISTEMA REACIONAL

As reações foram realizadas em um reator de teflon acoplado em um aplicador de micro-ondas tipo monomodo normalizado WR 340, composto por magnetron de 800 W, trocador de calor e guia de onda. Este aplicador possui um comprimento total de 519,00 mm referentes a três comprimentos de onda, para um comprimento de onda de 127,70 mm em 2,45 GHz e propagação no ar.

O trocador de calor também em inox é composto por duas secções de troca de calor, uma do tipo camisa e outra tipo serpentina, que é introduzida na câmara interna do reator de teflon através de uma rosca de acoplamento. (RIBEIRO, 2009).

#### 3.3.1 COMANDO LÓGICO PROGRAMADO (CLP)

Nos experimentos realizados utilizando-se o reator de micro-ondas, utilizaram-se também programações elaboradas em um CLP, controladas por um microcomputador e conectadas à cavidade reacional. Nestas programações foram definidos o tempo de irradiação de micro-ondas em segundos, o tempo sem irradiação em segundos compondo assim um ciclo. Sendo desta forma possível o controle e modificação tanto do tempo de irradiação quanto do tempo total, alterando-se o número de ciclos em cada programação de forma independente. Utilizou-se uma simbologia para

expressar os ciclos, como por exemplo, 10'': 20'', que significa 10 segundos com irradiação e 20 segundos sem irradiação, ambos com agitação mecânica.

### **3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG/EM)**

O comportamento reacional foi acompanhado por análises em CG/EM. Devido à variedade de produtos obtidos foram desenvolvidos métodos cromatográficos adequados para cada reação, descritos abaixo.

## **3.5 MÉTODOS**

### **3.5.1 MÉTODO 3032F**

Tipo de coluna: coluna capilar de 60,0 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 µm de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura da coluna (°C): 200,0

Temperatura do vaporizador (°C): 300,0

Temperatura do detector(°C):310,0

Fluxo inicial do gás de arraste (mL/min):1,3

Pressão inicial (KPa): 110,0

Volume de injeção (µL): 0,5

Split:44

Rampa de aquecimento da coluna: 200,0 °C (1min), 40,0 °C/min até 250,0 °C (1min), 20,0 °C/min até 255,0 °C (1 min), 10,0 °C/min até 260,0 °C (2min), 10,0°C/min até 265,0 °C (1min), 10,0°C/min até 270,0 °C ( 1min).

Rampa de pressão da coluna: 110,0 KPa (1min), 37,0 KPa/min até 163,0KPa (1 min), 20,0 KPa/min até 166,0 KPa (3,20 min), 20,0 KPa/min até 167,0 KPa (3,18 min).

Faixa de massas registradas: 18 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica: 10,01 minutos

Tipo de ionização: impacto eletrônico

### 3.5.2 MÉTODO 3032G

Tipo de coluna: coluna capilar de 60,0 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25  $\mu\text{m}$  de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura da coluna ( $^{\circ}\text{C}$ ): 200,0

Temperatura do vaporizador ( $^{\circ}\text{C}$ ): 300,0

Temperatura do detector( $^{\circ}\text{C}$ ): 310,0

Fluxo inicial do gás de arraste (mL/min):1,3

Pressão inicial (KPa): 110,0

Volume de injeção ( $\mu\text{L}$ ): 0,5

Split:44

Rampa de aquecimento da coluna: 200,0  $^{\circ}\text{C}$  (1min), 40,0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 235,0  $^{\circ}\text{C}$  (1min), 20,0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 239,0 $^{\circ}\text{C}$  (3 min), 1,0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 240,0  $^{\circ}\text{C}$  ( 7,93 min).

Rampa de pressão da coluna: 110,0 KPa (1min), 55,0 KPa/min até 163,0 KPa (1 min), 20,0 KPa/min até 166,0 KPa (3,20 min), 20,0 KPa/min até 167,0 KPa (8,64 min).

Faixa de massas registradas: 18 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica: 15,0 minutos

Tipo de ionização: impacto eletrônico.

### 3.5.3 MÉTODO 3032H

Tipo de coluna: coluna capilar de 60,0 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25  $\mu\text{m}$  de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura da coluna ( $^{\circ}\text{C}$ ): 200,0

Temperatura do vaporizador ( $^{\circ}\text{C}$ ): 300,0

Temperatura do detector( $^{\circ}\text{C}$ ): 310,0

Fluxo inicial do gás de arraste (mL/min):1,3

Pressão inicial (KPa): 110,0

Volume de injeção ( $\mu\text{L}$ ): 0,5

Split:44

Rampa de aquecimento da coluna: 200,0 °C (1min), 40,0 °C/min até 235,0 °C (1min), 20,0°C/min até 239,0 °C (3 min), 1,0 °C/min até 240,0 °C ( 2,93 min).

Rampa de pressão da coluna: 110,0 KPa (1min), 55,0 KPa/min até 163,0 KPa (1 min), 20,0 KPa/min até 166,0 KPa (3,20 min), 20,0 KPa/min até 167,0 KPa (3,65 min).

Faixa de massas registradas: 18 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica: 10,01 minutos

Tipo de ionização: impacto eletrônico.

#### **3.5.4 MÉTODO 3032GLI1**

Tipo de coluna: coluna capilar de 60,0 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 µm de fase estacionária composta de 100% de polietilenoglicol;

Temperatura da coluna (°C): 100,0

Temperatura do vaporizador (°C): 300,0

Temperatura do detector(°C): 310,0

Fluxo inicial do gás de arraste (mL/min):1,8

Pressão inicial (KPa): 100,0

Volume de injeção (µL): 0,5

Split:31

Rampa de aquecimento da coluna: 100,0 °C (1min), 10,0 °C/min até 270,0 °C (1min).

Rampa de pressão da coluna: 100,0 KPa (1min), 4,0 KPa/min até 167,0 KPa (1,25 min).

Faixa de massas registradas: 18 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica: 19,00 minutos

Tipo de ionização: impacto eletrônico.

### 3.5.5 MÉTODO PREPDES12

Tipo de coluna: coluna capilar de 30m de comprimento, 0,53 de diâmetro e 3,0  $\mu\text{m}$  de fase estacionária composta de 6% de cyanopropylphenil e 94% de methylpolysiloxane;

Temperatura da coluna ( $^{\circ}\text{C}$ ): 100,0

Temperatura do vaporizador ( $^{\circ}\text{C}$ ): 320,0

Temperatura do detector( $^{\circ}\text{C}$ ): 300,0

Fluxo inicial do gás de arraste (mL/min): 7,2

Pressão inicial (KPa): 2,0

Volume de injeção ( $\mu\text{L}$ ): 0,5

Split: 4

Rampa de aquecimento da coluna: 100,0  $^{\circ}\text{C}$  (1min), 40,0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 260,0  $^{\circ}\text{C}$  (1,69min).

Rampa de pressão da coluna: 2,0 KPa (1min), 300,0KPa/min (5,12 min).

Faixa de massas registradas: 15 – 500 uma

Tempo total da corrida cromatográfica: 6,19 minutos

Tipo de ionização: impacto eletrônico.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Utilizou-se um espectrômetro 300 MHz para obtenção dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Foram feitas soluções com 50,0  $\mu\text{L}$  de amostras em 650,0  $\mu\text{L}$  de solvente (clorofórmio deuterado), a 25 $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.7 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO DA GLICERINA COM ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL

Transferiu-se 12,50 mL (171,23 mmol) de glicerina para um béquer, adicionou-se o ácido acético variando-se os volumes 30,00 mL (524,15 mmol), 58,70 mL (1026,11 mmol) e 64,70 mL (1130,42 mmol). Adicionou-se ácido sulfúrico em proporções que variaram de 1% a 2%(v/v), as razões molares glicerina/ácido acético variaram de 1:4, 1:6 e 1:9, sob agitação magnética por cerca de 4 minutos. Transferiu-se a mistura reacional para o reator de teflon e este foi introduzido na cavidade monomodo para irradiação

de micro-ondas, sob agitação mecânica de 280 rpm, em exposição direta à irradiação variando de 30, 60 e 120 minutos.

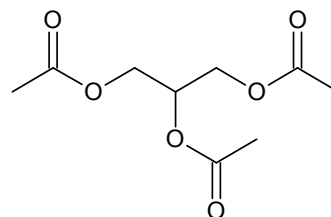
Após o tempo reacional estipulado a mistura reacional foi neutralizada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , diluída em metanol, filtrada a vácuo (o produto ficou com aparência gelatinosa). Evaporou-se o metanol num evaporador rotativo a  $60^\circ\text{C}$ , adicionou-se diclorometano, e sulfato de sódio para remoção da água. Filtrou-se, então o produto foi novamente para o evaporador rotativo para remoção do solvente.

Os produtos obtidos **(1)**, **(2)** e **(3)** foram detectados por CG/EM (método 3230F) cujos tempo de retenção e espectros de massa são descritos abaixo.

### Triacetina (1)

**Tempo de Retenção ( $T_r$ ):** 4,5 minutos

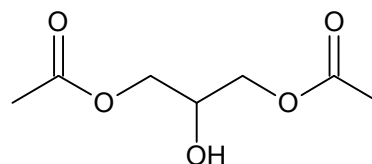
**EM m/z (%):** 28(2), 29(1), 43(100),  
44(2), 61(1), 73(1), 74(1), 86(1), 103(5),  
115(1), 116(1), 145(3).



### Diacetina (2)

**Tempo de Retenção ( $T_r$ ):** 5,3 minutos

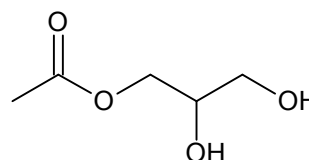
**EM m/z (%):** 27(2), 28(6), 29(4), 31(3), 43(100),  
44(4), 45(3), 57(1), 61(2), 73(1), 74(3), 86(1),  
103(7).



### Monoacetina (3)

**Tempo de Retenção ( $T_r$ ):** 5,778 minutos

**EM m/z (%):** 27(3), 28(2), 29(10), 31(16),  
43(100), 44(17), 45(4), 61(9), 74(5), 103(3).



### **Em algumas reações foi realizada uma segunda etapa:**

Após 30 minutos de irradiação a mistura reacional foi transferida para um béquer e adicionou-se 50,00mL (528,89 mmol) de anidrido acético, sob banho de gelo e agitação magnética, para que a acetilação da diacetina e monoacetina fossem completadas e também para eliminação de água gerando ácido acético.

A mistura de encontrava em 15,0 °C e após adição de anidrido acético aqueceu até 110,0 °C em um tempo de 1,5 minutos. Neutralizou-se a mistura reacional com NaHCO<sub>3</sub> e destilou-se. O produto foi purificado com celite, solubilizado em metanol e este foi evaporado em um evaporador rotatório.

Os produtos **(1)** e **(2)** foram analisados por CG/EM, (método 3230H).

## **3.8 REAÇÕES DA GLICERINA COM ANIDRIDO ACÉTICO**

Foram realizados experimentos com glicerina e anidrido acético tanto em meio ácido quanto em meio básico, com ou sem irradiação de micro-ondas, com agitação mecânica, variando-se as concentrações e o tipo de catalisador. O comportamento químico das reações foi acompanhado por CG/EM (métodos 3230H e 3230G).

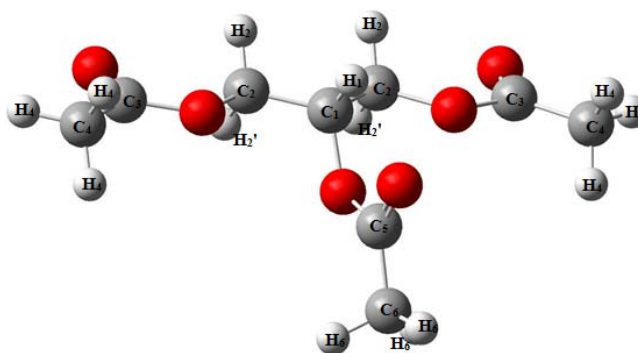
### **3.8.1 MEIO ÁCIDO**

Transferiu-se 12,50 mL (171,23 mmol) de glicerina para um béquer, adicionou-se 65,00 mL (687,56 mmol) de anidrido acético e logo após foi adicionado 0,04 mL (0,75 mmol) de ácido sulfúrico, gota a gota, em banho de gelo e agitação magnética. A temperatura da mistura reacional chegou a 120,0 °C em um tempo de 2 minutos, o sistema ficou sob agitação até atingir uma temperatura de 40,0 °C. Este processo reacional foi realizado com e sem irradiação de micro-ondas.

### **Sem irradiação de micro-ondas**

Logo após o término da reação e o abaixamento da temperatura o produto foi neutralizado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , seco com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ficando sob forma gelatinosa (formação de acetato de sódio), diluído em DCM e filtrado. Em seguida evaporou-se o solvente no evaporador rotativo. O produto **(1)** foi analisado por CG/EM (métodos 3230H e 3032G) e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

$\delta_{\text{H}}$  (ppm): 5,20 (1H, m,  $\text{H}_2$ ),  
4,25 (2H,  $\text{H}_3$ , dd,  $J_{3,2}=4,44$  Hz;  
 $J_{3,2}=4,07$  Hz), 4,11 (2H,  $\text{H}_1$ , dd,  
 $J_{1,2}=6,11$  Hz;  $J_{1,2}=5,74$  Hz),  
2,05 (3H,  $\text{H}_5$ , s) e 2,03 (6H,  $\text{H}_4$ ,  
s).



$\delta_{\text{C}}$  (ppm): 170,76 ( $\text{C}_4$ ), 170,37  
( $\text{C}_6$ ), 69,22 ( $\text{C}_2$ ), 62,44 ( $\text{C}_1$  e  
 $\text{C}_3$ ), 21,07 ( $\text{C}_7$ ), 20,88 ( $\text{C}_5$ ).

### **Com irradiação de micro-ondas**

Após o abaixamento da temperatura em  $40,0$  °C transferiu-se a mistura reacional para o reator de teflon para irradiação de micro-ondas por 30 minutos.

O produto foi neutralizado com  $\text{NaHCO}_3$  e filtrado. Destilou-se a vácuo para a remoção do ácido acético transferindo a mistura para um balão de fundo redondo em banho de óleo a  $60,0$  °C acoplado a trapping com banho de gelo (para condensação do ácido acético).

O produto **(1)** formado foi analisado por CG/EM (método 3230H e 3032G) e ressonância magnética de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .



### 3.8.2 MEIO BÁSICO

Realizou-se experimentos utilizando-se 5,00 mL (68,49 mmol), 6,25 mL (85,61 mmol) e 12,50 mL (171,23 mmol) de glicerina com anidrido acético variando-se em quantidades de 32,50 mL (344,78 mmol), 26,00 mL (275,02 mmol) e 65,00 mL (687,56 mmol), variou-se também o tempo de irradiação em ciclos de 5' e 30' (irradiação contínua), bem como a natureza e concentração do catalisador: 30,00 mL (215,43 mmol) de trietilamina, 0,78 mL (9,68 mmol) e 28,17 mL (347,57 mmol) de piridina 2,30 g (21,70 mmol) de carbonato de sódio.

A mistura reacional foi neutralizada com água acidificada, seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada e diluída em DCM, este solvente foi evaporado no evaporador rotatório. Os produtos **(1)** e **(2)** foram analisados por CG/EM.

### 3.9 REAÇÕES DA GLICERINA COM IODETO DE METILA

Transferiu-se quantidades variadas como: 7,50 mL (102,74 mmol) e 3,75 mL (51,37 mmol) de glicerina para um béquer, adicionou-se  $\text{CH}_3\text{I}$  variando-se as proporções em 4,00 mL (64,25 mmol), 11,00 mL (176,68 mmol) e 22,00 mL (353,36 mmol), em seguida adicionou-se o catalisador básico como 2,08 g (15,05 mmol) e 0,45 g (3,26 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ou 15,77 g (154,61 mmol) de alumina básica, o solvente utilizado foi variado quanto a proporções e natureza: 15,00 mL (211,26 mmol) de dimetilsulfóxido, 5,00 mL (48,02 mmol) e 10,00 mL (96,05 mmol) de ciclohexanol, 50,00 mL (514,95 mmol) de tetracloreto de carbono e (5,00 mL; 85,65 mmol) etanol com agitação magnética por cerca de 4 minutos.

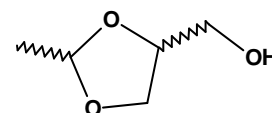
A mistura reacional foi transferida para o reator de teflon e este acondicionado na cavidade monomodo, submetido à irradiação de micro-ondas, com variação de 80 ciclos (13":17") e 40, 60, 80, 120 ciclos (10":20") e agitação mecânica de 280 rpm. O comportamento químico das reações foi acompanhado por CG/EM (método 3032gli1.met).

Os cromatogramas revelaram a presença de 3 produtos cujos tempos de retenção e respectivos espectros de massa são descritos a seguir.

#### 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano (5)

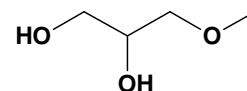
Tempo de Retenção ( $t_r$ ): 7,9 minutos

EM m/z (%): 29 (62), 31 (88), 43 (100), 44 (18), 45 (44), 57 (52).



#### 3-metóxi-1,2- propanodiol (4)

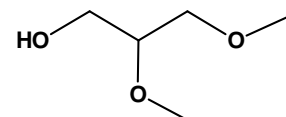
Tempo de Retenção ( $t_r$ ): 10,4 minutos



#### 2,3-dimetóxi-1-propanol (6)

Tempo de Retenção ( $t_r$ ): 11,7 minutos

EM m/z (%): 31 (52), 43 (79), 45 (92), 58 (40), 75 (100).



### 3.10 REAÇÕES DA GLICERINA COM SULFATO DE DIETILA

Realizaram-se experimentos de glicerina e sulfato de dietila (DES), com variação de suas proporções, com e sem adição de solvente (DMSO; EtOH), variando-se a concentração do catalisador, bem como o tempo de exposição às micro-ondas. O comportamento das reações foi acompanhado por CG/EM (método 3032gli1.met).

#### 3.10.1 EM MEIO ÁCIDO

Adicionou-se 0,38 mL (5,21 mmol) de glicerina, 4,00 mL (30,54 mmol) de DES,  $H_2SO_4$ , cujas quantidades e concentrações variaram entre 0,001 mL (0,19 mmol) e 0,002 mL (0,37 mmol), em um béquer, sob agitação magnética, transferiu-se para o reator de teflon que foi acondicionado a cavidade monomodo onde permaneceram sob irradiação de micro-ondas por 5 ciclos (15": 5").

### 3.10.2 EM MEIO BÁSICO

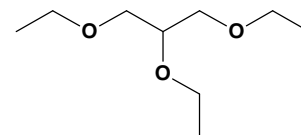
Transferiu-se a glicerina 0,38 mL(5,21mmol), logo após 4,00 mL (30,54 mmol) de DES e o  $K_2CO_3$  variando em proporções de 0,23g(1,66 mmol) e 0,023g (0,17mmol) para um béquer sob agitação magnética por 3 minutos. A mistura reacional foi transferida para o reator de teflon que foi adicionado a cavidade monomodo e submetido à irradiação de micro-ondas com agitação mecânica de 280 rpm, em sistema de irradiação alternada em 15 ciclos (15:5).

Os cromatogramas revelaram a presença de 4 produtos cujos tempos de retenção e respectivos espectros de massa são descritos a seguir.

#### 1,2,3-trietoxi-propano (7)

Tempo de Retenção ( $t_r$ ):6,7 minutos.

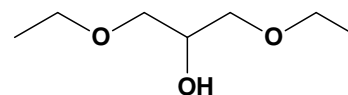
EM m/z (%): 29 (37), 31 (36), 45 (26), 59 (13), 61 (100),73 (35), 86 (18), 89 (18).



#### 1,3-dietóxi-2-propanol (8)

Tempo de Retenção ( $t_r$ ): 7,6 minutos.

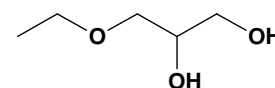
EM m/z (%): 29 (52), 31 (80), 43 (27), 59 (71), 61 (100),86 (23), 89 (15).



#### 3-etóxi-1,2-propanodiol (9)

Tempo de Retenção ( $t_r$ ): 8,5 minutos.

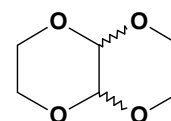
EM m/z (%): 29 (31), 31 (29), 43 (28), 61 (100), 73 (11),89 (14).



#### 2,3-dimetóxi-1,4-dioxano (10)

Tempo de Retenção ( $t_r$ ): 5,0minutos.

EM m/z (%):28, 45, 59, 61, 73, 88 e 117



### 3.11 SÍNTESE DO SULFATO DE DIETILA

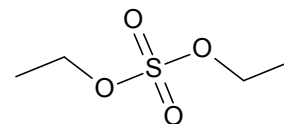
Adicionou-se 100 mL de etanol em um balão de fundo redondo de 4 vias. Um funil de adição com 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi acoplado em uma das vias deste balão. O controle de temperatura foi feito sob banho de gelo. Adicionou-se então o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ao álcool, gota a gota, sob agitação mecânica de 280 rpm. Após adição, manteve-se a mistura reacional sob agitação e banho de gelo por 20 minutos. Transferiu-se então, o produto para outro balão de fundo redondo, adicionou-se mais 100 mL de etanol previamente seco com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aqueceu-se o sistema sob uma chapa de aquecimento mantendo a temperatura em 95°C, sob agitação mecânica. Resfriou-se o sistema a temperatura ambiente, filtrou-se a vácuo. O comportamento químico das reações foi acompanhado por CG/EM (método prepdes12.met).

Os cromatogramas revelaram a presença do produto Sulfato de dietila.

#### Sulfato de dietila (11)

**Tempo de Retenção (t<sub>r</sub>):** 2,5 minutos.

**EM m/z (%):** 27, 29, 31(100), 41, 43, 45, 46, 59, 64, 83, 99, 111, 125, 127, 139.



### 3.12 ANÁLISES DE EMISSÕES

Para realizar as análises físico-químicas e ensaios de emissões utilizou-se B5 (combustível misturado com 5% de biodiesel e 95% de diesel destilado de petróleo), biodiesel puro (fornecido pela Central Analítica de Biocombustíveis - CEANC, Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT) e misturas de biodiesel aditivado com triacetina comercial (B & L) que foram preparadas em proporções que variaram em 5, 10, 15 e 20% (v/v).

As análises físico-químicas do biodiesel puro e aditivado foram realizadas pela CEANC, de acordo com as normas do padrão de qualidade do biodiesel estabelecidas pela Resolução ANP N°07/2008.

As análises de quantificação das emissões gasosas foram realizadas no Laboratório de Motores, Campus da Universidade Estadual de Mato Grosso – UNEMAT/Barra do Bugres pelo Prof. Dr. Flávio Telles. Para isto, utilizou-se o equipamento MODAL 2010- AO da Napro Eletrônica. O referido equipamento realiza a medição de CO, CO<sub>2</sub>, HC pelo sistema de infravermelho não dispersivo e a medição de O<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> através de células eletroquímicas.

Estas análises foram realizadas através do Método dos 13 pontos, estabelecido pela norma NBR14489. Utilizou-se um motor estacionário da Marca Yanmar modelo NSB 95 com 6,5 KW (com 1.800 RPM) ou 9 KW (com 2.400 RPM); Grupo Gerador Marca Bambozzi modelo 46535/04 - saída 6,0 KW, utilizando:

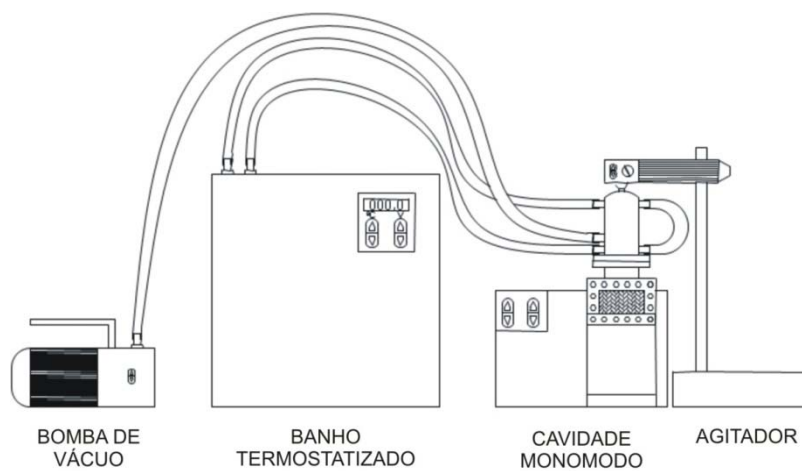
Carga 01 - 2 KW (ligado em 220 V);

Carga 02 - 4 KW (ligado em 220 V).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SISTEMA REACIONAL

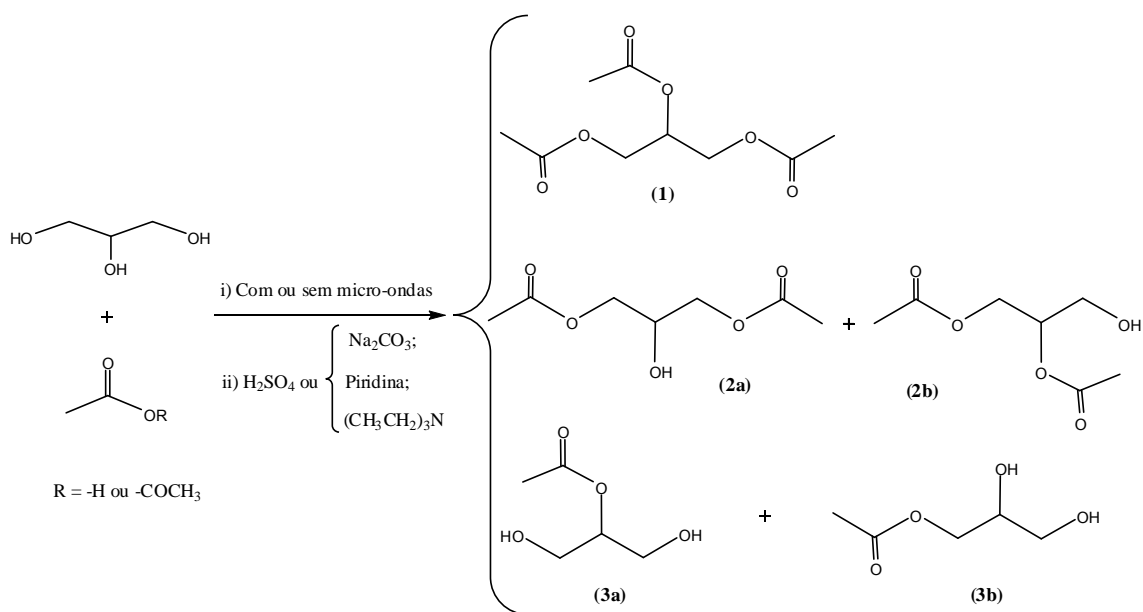
O sistema reacional utilizado é composto de um reator de teflon acoplado a um trocador de calor, adaptado a um guia monomodo WR 340 através de um flange tipo DIN, usinados em inox e teflon. O trocador de calor possui um sistema duplo de refrigeração, para aumentar a eficiência da condensação dos reagentes e a manutenção dos mesmos na secção útil do reator quanto à irradiação (**Figura 5**).



**Figura 5:** Sistema de micro-ondas utilizado na realização dos experimentos, composto de bomba, banho, cavidade monomodo e agitador.

## 4.2 REAÇÕES DE ACETILAÇÃO DA GLICERINA

A acetilação da glicerina foi estudada através de três tipos de reações, i) com ácido acético em ácido sulfúrico e com adição de anidrido acético, ii) com anidrido acético e iii) com anidrido acético em meio ácido e em meio básico. Foram estudados as variações nas proporções dos reagentes, do ácido, das bases e os efeitos da irradiação de micro-ondas e em todos os casos os produtos das reações foram triacetina **(1)**, diacetinas **(2)**, e monoacetinas **(3)** (**Esquema 7**).



**Esquema 7:** Produtos das reações de acetilação da glicerina sob irradiação de micro-ondas.

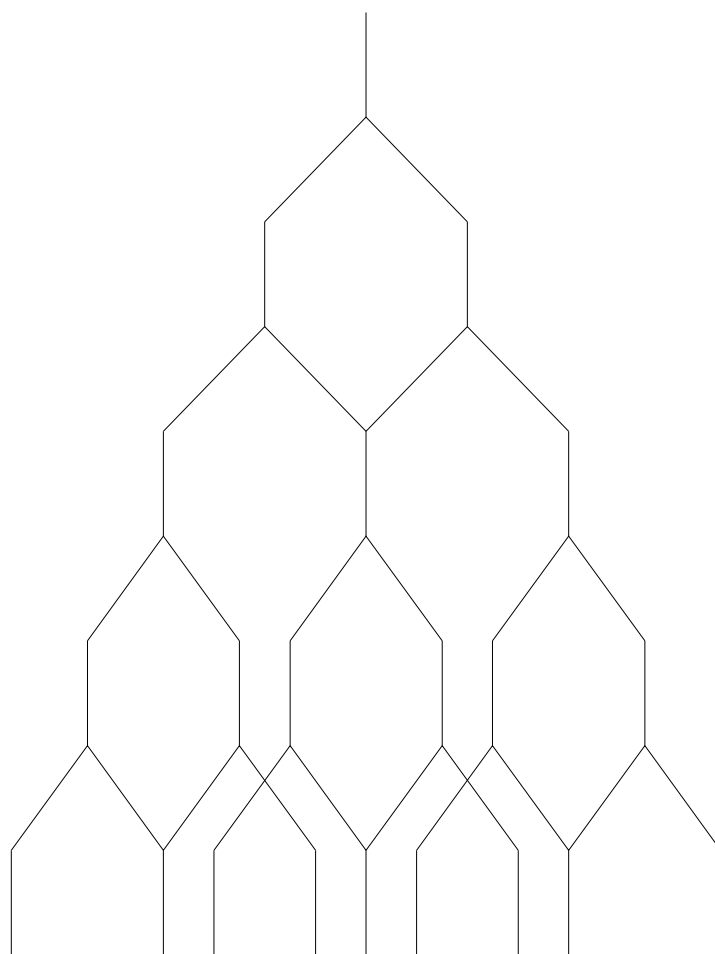
A determinação estrutural dos produtos foi realizada por análises dos espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e de massas.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  com regiões ampliadas são apresentados na **Figura 7**, onde são observados cinco sinais. Dois simpletos em  $\delta$  2,03 e  $\delta$  2,05 ppm relativos à 6 Hs e 3 Hs, atribuídos aos hidrogênios de metilas  $\text{H}_4$  e  $\text{H}_6$  do tipo  $\alpha$  carbonila de acetatos, influenciados em ambos os casos por dois grupos acetatos vizinhos em  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_2$ , porém com distâncias diferentes, o que justifica a pequena desblindagem observada em  $\text{H}_6$  com relação à  $\text{H}_4$ . Um multipletto de

nove linhas centrado em  $\delta$  5,20 ppm, (1H), atribuído ao hidrogênio  $H_1$  de carbono metínico ligado à oxigênio de acetato ( $O_1$ ) e sob influência de dois acetatos em  $C_2$ ; dois duplo dupletos centrados em  $\delta$  4,11 ppm, (2H) e em  $\delta$  4,25 ppm, (2H), atribuídos aos hidrogênios  $H_2$  e  $H_{2'}$ , respectivamente, de metilenas ligadas em oxigênios de acetato ( $O_2$  e  $O_3$ ) e influenciados por  $C_1$  e  $C_2$ . A estrutura da triacetina possui um plano de simetria passando por  $H_6$ ,  $C_6$ ,  $C_5$ ,  $O_1$ ,  $C_1$  e  $H_1$ . Como consequência era esperado a equivalência química dos hidrogênios e carbonos a direita e a esquerda deste plano. Este fato foi observado para  $H_4$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$ , mas não para  $H_2$  que ao invés de um duplete de integral quatro, ressonaram como dois duplo dupletos de integral dois. Esta observação é atribuída à presença de anisotropia da carbonila do acetato ligado em  $C_1$  sobre os hidrogênios das metilenas, tornando-os diastereotópicos, blindando  $H_2$  com relação à  $H_{2'}$ , apresentando em ambos os casos, acoplamento geminal de 12,0 Hz e vicinal com  $H_1$ , e assim, ressonando como duplo dupletos.  $H_2$  e  $H_{2'}$  apresentam ainda diferenças em suas influências sobre o spin nuclear de  $H_1$ , com valores de J de 6,0 e 4,5, compatíveis com uma estrutura onde os ângulos diedros, obtidos das equações de Karplus (WILLIAMS, 1987), são de  $47^\circ$  e  $129^\circ$  entre  $H_1$  e os hidrogênios  $H_2$  e  $56^\circ$  e  $121^\circ$  entre  $H_1$  e os hidrogênios  $H_{2'}$ .

As atribuições feitas para  $H_2$  e  $H_{2'}$  são comprovadas também na análise do padrão de acoplamento apresentado pelo sinal em  $\delta$  5,20 ppm, atribuído à  $H_1$ , que mostra 9 linhas, distribuídas de forma simétrica e com valores de J de  $H_{2',1} = 4,5$  e  $H_{2,1} = 6,0$  Hz, de acordo com **Figura 6**. Este padrão de sistema de acoplamento somente é possível num desdobramento spin-spin de  $H_1$  por dois hidrogênios  $H_2$  iguais e por dois hidrogênios  $H_{2'}$  também iguais, representando um sistema  $A_2B_2X$ .





**Figura 6:** Padrão de acoplamento spin-spin de  $H_2$ ,  $H_2'$  com  $H_1$ .

**Figura 7:** (a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **(1)**, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C; (b) área expandida do espectro de 5,1 a 5,3 ppm; (c) área expandida do espectro de 4,0 a 4,3 ppm; (d) estrutura proposta para triacetina representação estrutural de **(1)** em modelo de bolas e varetas.

No espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (**Figura 8**), observam-se 6 sinais, atribuídos aos dois carbonos das metilas  $\text{C}_4$  em  $\delta = 20,88$  ppm e  $\text{C}_6$  em  $\delta = 21,07$  ppm, os

carbonos metilênicos  $\alpha$  oxigênio de éster C<sub>2</sub> em  $\delta = 62,44$  ppm, o carbono metínico  $\alpha$  oxigênio de éster C<sub>1</sub> em  $\delta = 69,22$  ppm, os carbonos carbonílicos de éster C<sub>3</sub> em  $\delta = 170,76$  ppm e C<sub>5</sub> em  $\delta = 170,37$  ppm. Designações compatíveis com a estrutura proposta em função do plano de simetria da molécula, tornando os carbonos dos grupos acetil em C<sub>2</sub> idênticos, mas com uma pequena diferença em  $\delta$  com os carbonos do acetil em C<sub>1</sub>, atribuída ao fato de que os acetil em C<sub>2</sub> sentem a influência de um grupo substituinte em  $\alpha$ , enquanto o acetil em C<sub>1</sub> possui dois grupos substituintes em  $\alpha$ . Efeitos também responsáveis pelas diferenças nos deslocamentos observados para C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>.

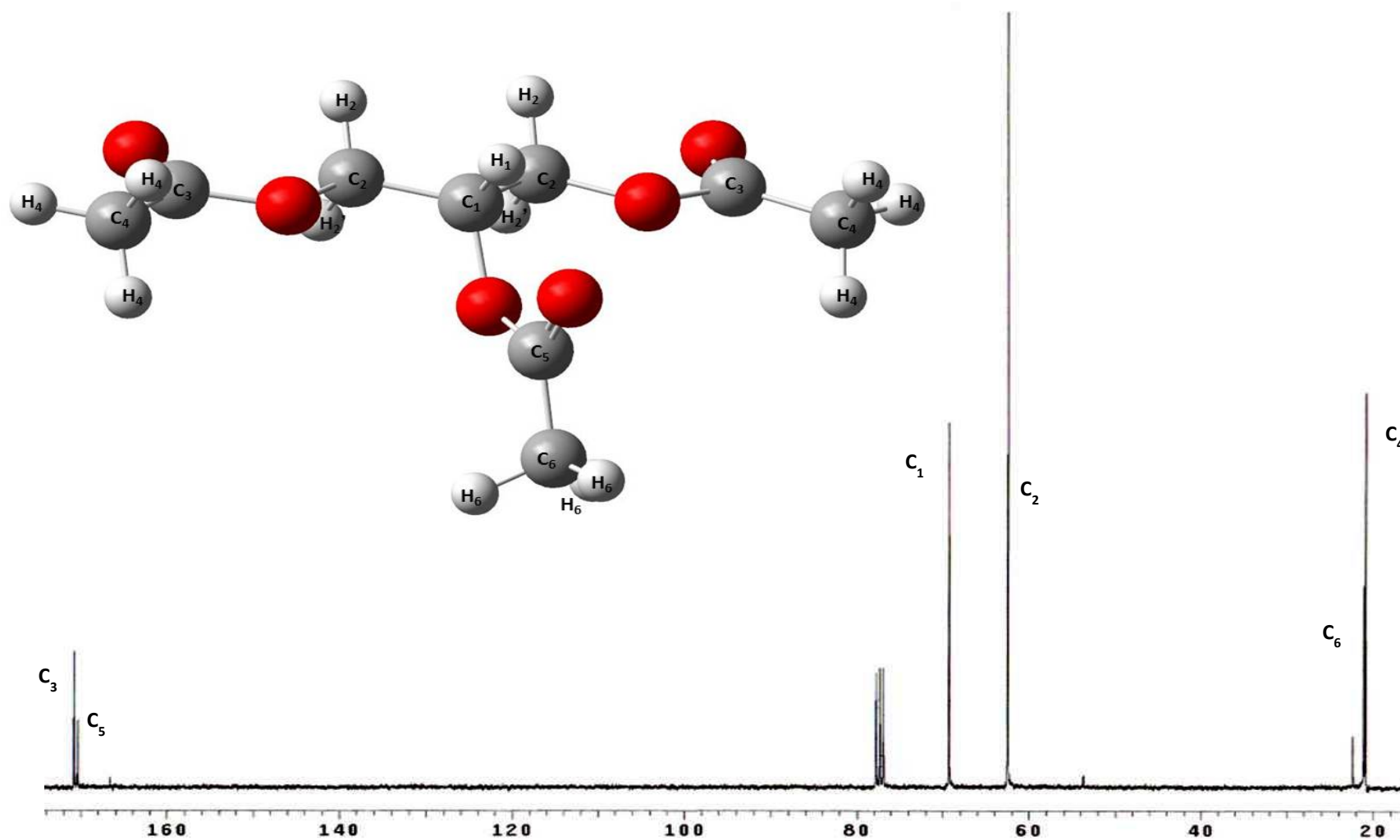
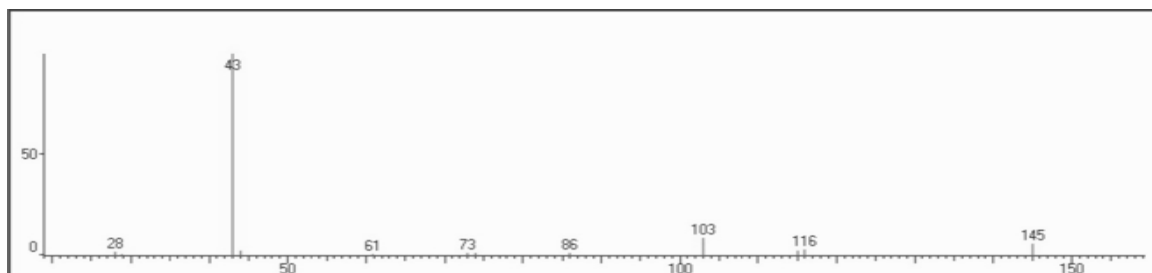
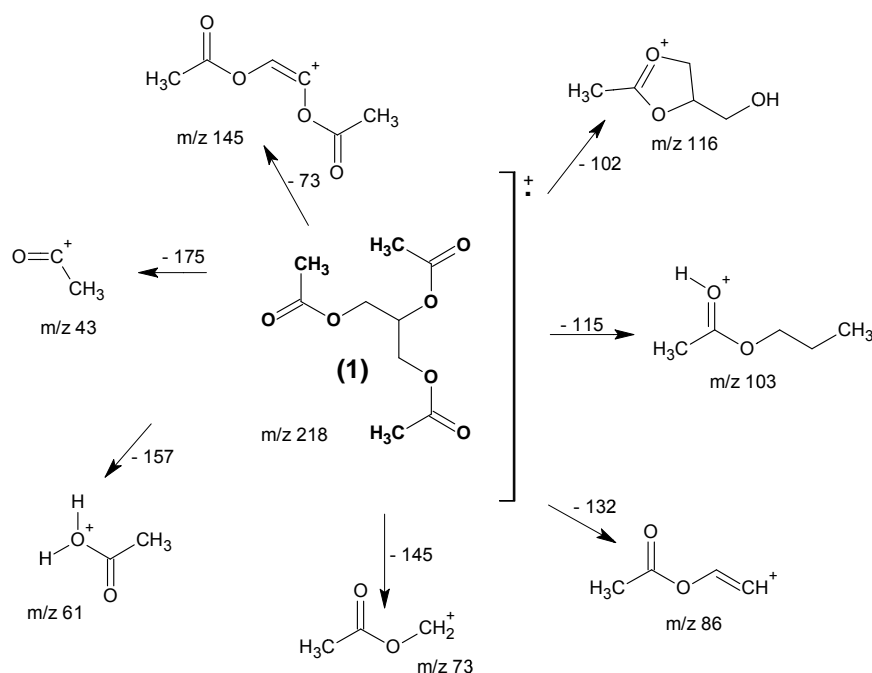


Figura 8: (a) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de (1), 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C.

A análise do espectro de massa atribuído a **(1)** é apresentado na **Figura 9**, e a proposta de fragmentação no **Esquema 8**, onde é observada a formação de fragmentos tipo acetil (pico base,  $m/z$  43), ácido etanóico protonado ( $m/z$  61), e os fragmentos 1,3-dioxolano ( $m/z$  116) e o cátion etenil-(1,2) diacetato ( $m/z$  145) que comprovam a estrutura de **(1)**, visto que estes se formam apenas para a triacetina, não sendo formados para **(2)** e **(3)**.



**Figura 9:** Espectro de massa de **(1)**.



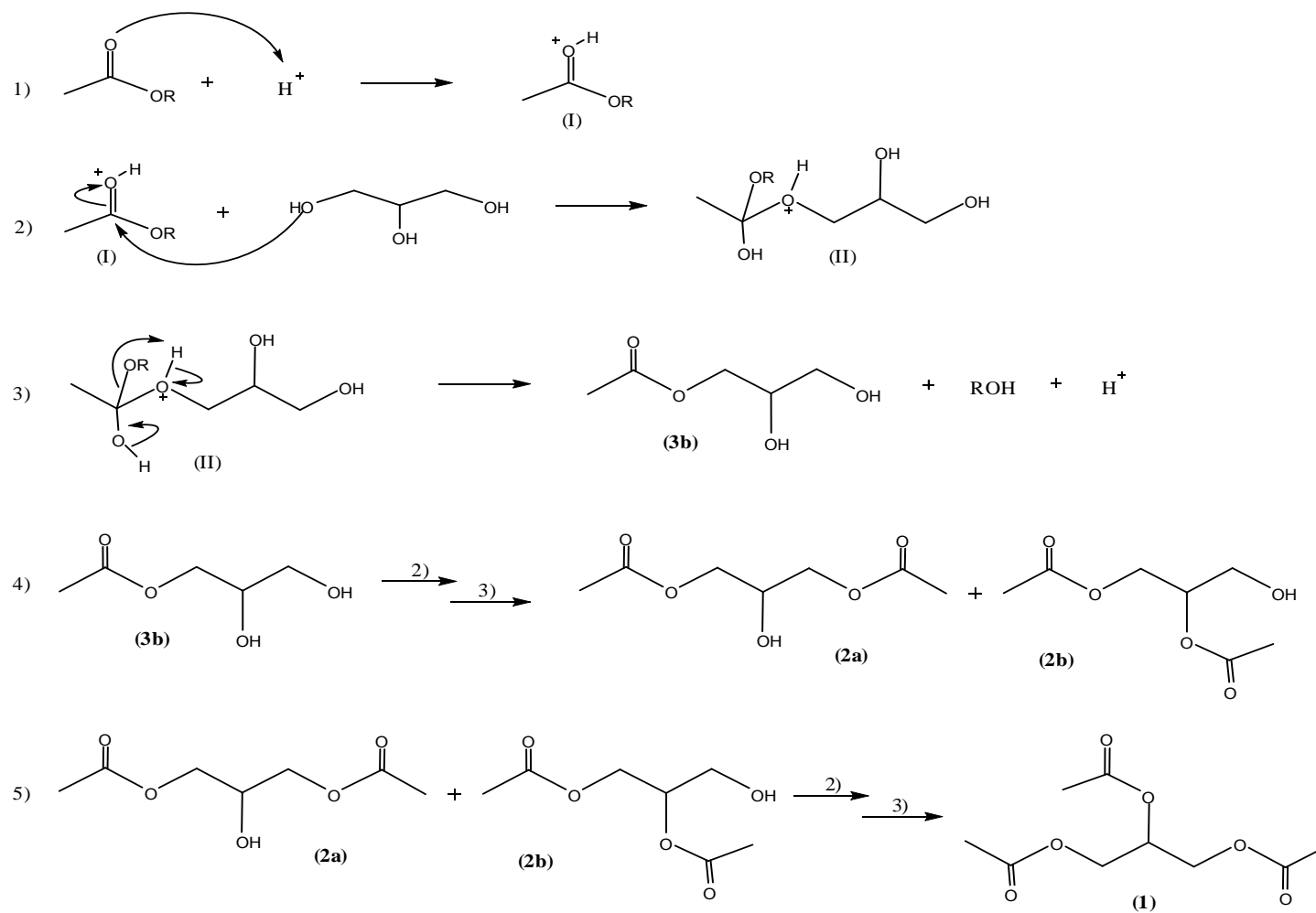
**Esquema 8:** Proposta de fragmentação para **(1)**.

Uma proposta de mecanismo, para reação de acetilação da glicerina em meio ácido (**Esquema 9**) e básico (**Esquema 10**), mostra a formação dos produtos acetilados através de sucessivas adições nucleofílicas à carbonila.

Em meio ácido, primeiramente, ocorre a protonação do reagente (ácido acético ou anidrido acético), havendo formação de um íon do reagente (I), este

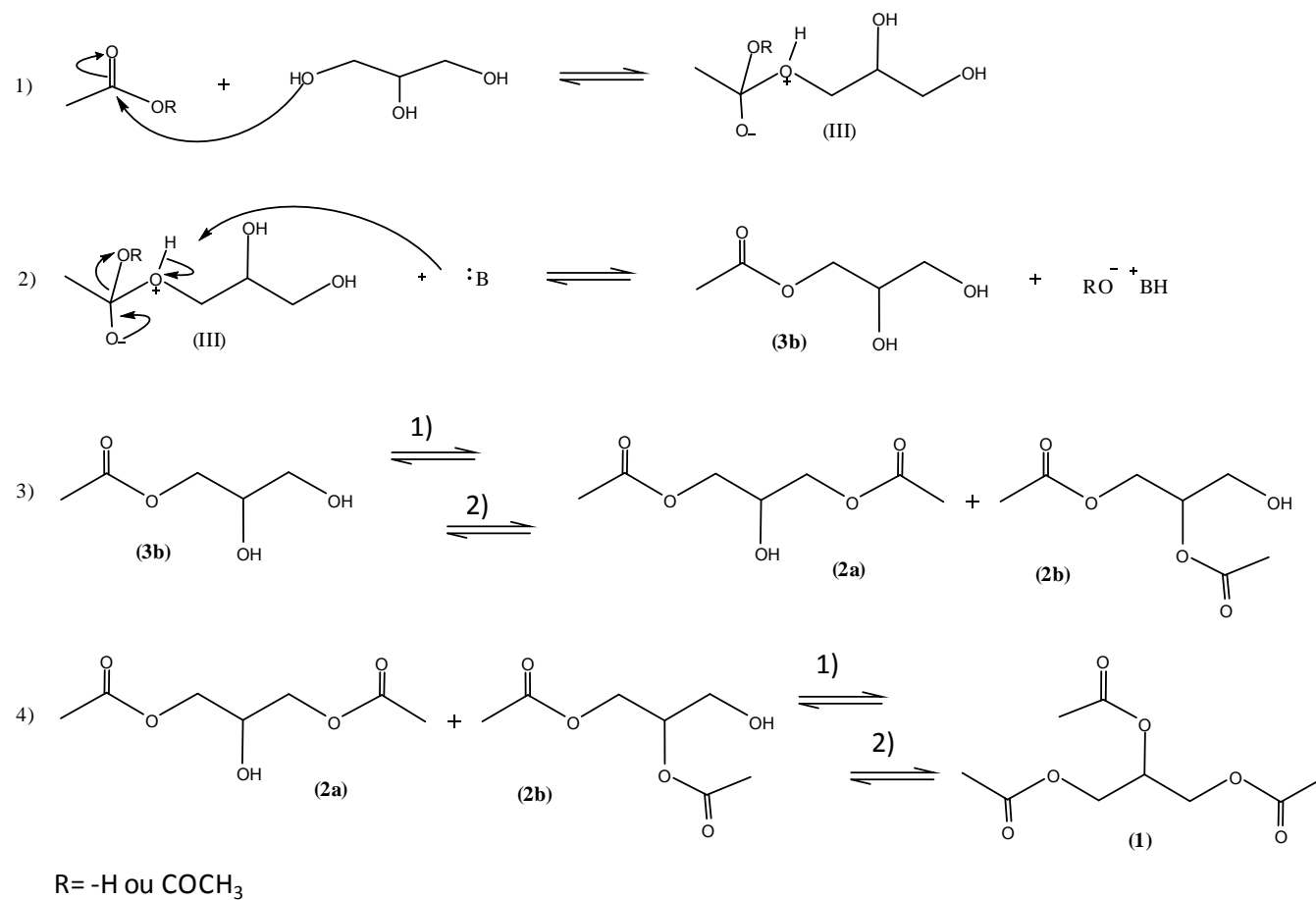
íon sofre ataque nucleofílico por uma das hidroxilas da glicerina formando outro íon (II); este composto por sua vez sofre, simultaneamente, a desidratação e desprotonação de um oxigênio formando uma dupla ligação (carbonila do éster), produto intermediário (monoacetina) (3b). O processo se repete com o reagente em quantidades adequadas com as hidroxilas restantes da glicerina até a obtenção do composto triacetilado **(1)**.

Porém, em meio básico o primeiro passo é o ataque nucleofílico de uma das hidroxilas da glicerina ao carbono carbonílico do reagente, havendo a ruptura heterolítica da ligação  $\pi$  entre C=O formando um ânion (III). Posteriormente refaz-se a dupla ligação formando uma carbonila e eliminando uma hidroxila, simultaneamente ocorre a desprotonação do oxigênio pelo ânion da base. Este processo se repete com o reagente em quantidades adequadas com as hidroxilas restantes da glicerina até a obtenção do composto triacetilado **(1)**.



R = -H ou -COCH<sub>3</sub>

**Esquema 9:** Mecanismo de Acetilação da Glicerina em Meio Ácido.



**Esquema 10:** Mecanismo de Acetilação da Glicerina em Meio Básico.



As reações de acetilação foram realizadas com o sistema de irradiação direta de micro-ondas, onde se variou a quantidade do catalisador (ácido ou básico) e o tempo de exposição (**Tabela 1**). Foi observado, principalmente nas reações com anidrido acético e  $H_2SO_4$  como catalisador, a formação exclusiva de **(1)**, atingindo conversão de 100% sem necessidade de irradiação de micro-ondas.

Os resultados revelaram que, em geral, para as reações utilizando-se  $H_2SO_4$  como catalisador a conversão foi maior para **(1)** em torno de 63 %, seguida de, 27% em média, para **(2)** e 10 % para **(3)**. Nas reações utilizando catalisadores básicos a melhor conversão foi com o catalisador piridina, onde o produto **(1)** formado foi obtido a partir de 45 minutos de irradiação de micro-ondas. A conversão utilizando o carbonato de sódio e a trietilamina foram similares, com valores aproximadamente de 41% para **(1)** e 59% para **(2)**.

Os rendimentos obtidos para **(1)** variaram entre 80 e 95%, resultados inferiores comparados aos de conversão da glicerina, fato este explicado por perdas durante o processo de purificação do produto final, como nas etapas de neutralização e filtração.

A melhor condição para a acetilação da glicerina foi com a utilização de anidrido acético, visto que, neste meio reacional obteve-se como produto final apenas **(1)**, não sendo necessária a utilização de micro-ondas para acelerar o processo, mas necessário a utilização de banho de gelo para controle da temperatura, devido esta reação ser extremamente exotérmica.

Um dos problemas detectados para a obtenção de **(1)**, foi encontrado durante sua purificação, onde ocorre a degradação do produto em temperaturas elevadas, no processo de evaporação do solvente.

**Tabela 1:** Condições reacionais dos experimentos de acetilação da glicerina.

Glicerina (mL;mmol)	Ácido Acético Glacial (mL;mmol)	Anidrido Acético (mL;mmol)	Ácido Sulfúrico ( $\mu$ L;mmol)	Ciclos	(%) de Conversão de (1)
12,5; 171	58,7; 1026		1425; 26	3 <sup>a</sup>	41
12,5; 171	30,0; 524		425; 7,9	1 <sup>a</sup>	50
12,5; 171	64,7; 1130		40; 0,75	3 <sup>a</sup>	41
12,5; 171	64,7; 1130		772; 14,5	3 <sup>a</sup>	63
12,5; 171	88,5; 1546		2020; 37,1	3 <sup>a</sup>	58
12,5; 171	30,0; 524	50; 529	425; 7,9	1 <sup>a</sup>	68
12,5; 171		65; 684	40; 0,75	-	100
12,5; 171 <sup>c</sup>		65; 684		1 <sup>a</sup>	100
06,3; 86 <sup>d</sup>		32; 344		2 <sup>a</sup>	100
05,0; 68 <sup>e</sup>		26; 275		2 <sup>a</sup>	41
12,5; 171 <sup>f</sup>		65; 684		3 <sup>b</sup>	40

<sup>a</sup> Irradiação contínua 30';

<sup>b</sup> Irradiação contínua 5';

<sup>c</sup> Piridina 0,775mL (9,620 mmol);

<sup>d</sup> Piridina 28 mL (348 mmol);

<sup>e</sup> Trietilamina 30 mL (215,4 mmol);

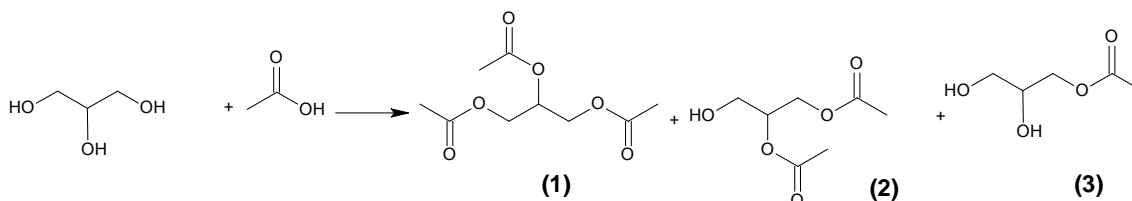
<sup>f</sup> Carbonato de Sódio 2,3g (21,90 mmol).

Primeiramente a transformação da glicerina foi efetuada com ácido acético glacial, em proporções que variaram de 1:4, 1:6 e 1:9, com adição de catalisadores ácidos ou básicos sob radiação de micro-ondas como fonte indutora, tendo como produtos uma mistura de **(1)**, **(2)** e **(3)**.

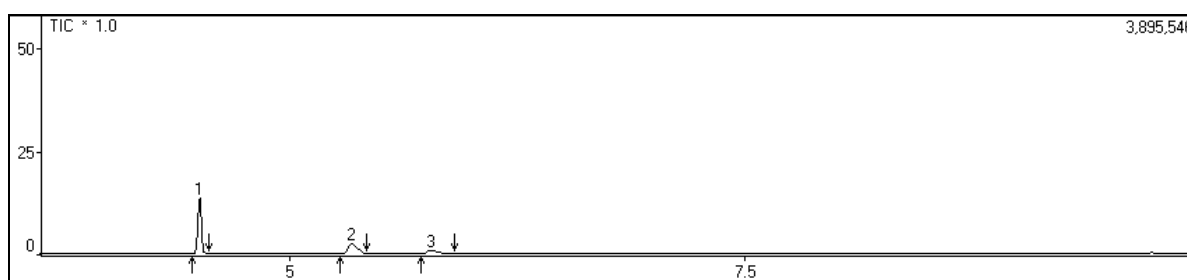
Neste primeiro tipo de reação, utilizando glicerina e ácido acético glacial, em alguns experimentos uma segunda etapa foi realizada, onde após 30 minutos de irradiação de micro-ondas, adicionou-se anidrido acético (50 mL; 528,9 mmol), completando a acetilação da reação, obtendo como produto triacetina **(1)** e diacetina **(2)**.

Nos experimentos com glicerina e anidrido acético, e catalisador ácido ( $H_2SO_4$ ), com e sem irradiação de micro-ondas obteve-se como produto triacetina **(1)**. Nas reações da glicerina com anidrido acético, utilizando catalisadores básicos como piridina, trietilamina ou carbonato de sódio, sob radiação de micro-ondas, o resultado obtido foi uma mistura de triacetina **(1)**, diacetina **(2)**.

A conversão observada para a glicerina foi de 100% com proporção relativa entre **(1)**, **(2)** e **(3)** de 63, 27 e 10%, respectivamente. Estes produtos foram formados a partir da acetilação da glicerina com ácido acético,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador, induzida por micro-ondas (**Esquema 11**), representados pelos picos 1, 2 e 3 respectivamente através do cromatograma da reação (**Figura 10**).

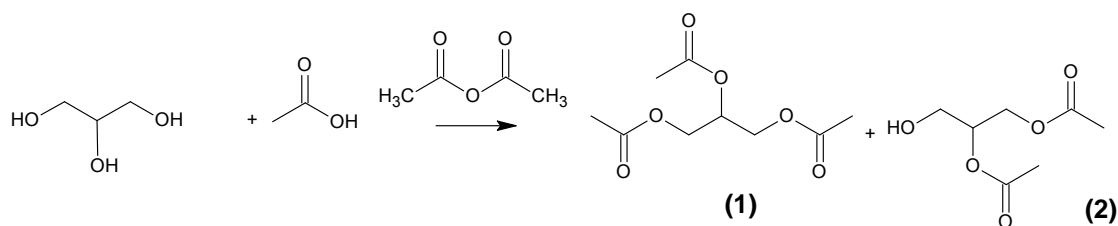


**Esquema 11:** Acetilação da glicerina com ácido acético induzida por micro-ondas.

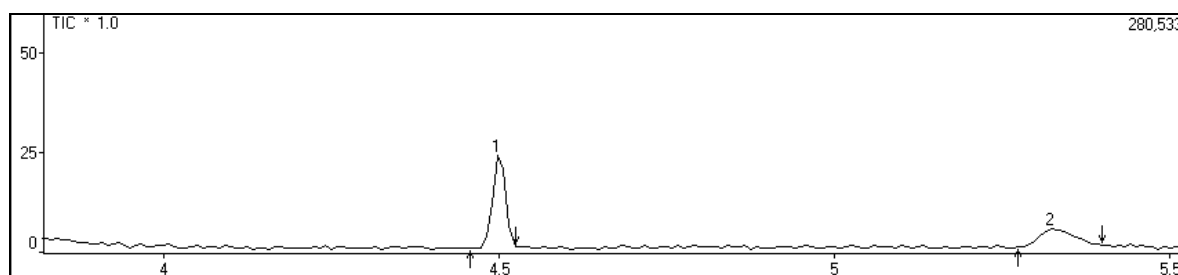


**Figura 10:** Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com ácido acético induzida por micro-ondas.

A conversão observada para a glicerina foi de 100% com proporção relativa entre **(1)** e **(2)** de 68 e 32%, respectivamente. Nas reações de acetilação da glicerina com ácido acético e anidrido acético, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador, sob radiação de micro-ondas formaram dois produtos **(1)** e **(2)** (**Esquema 12**), representados pelo cromatograma da reação (**Figura 11**) através dos picos 1 e 2, respectivamente.

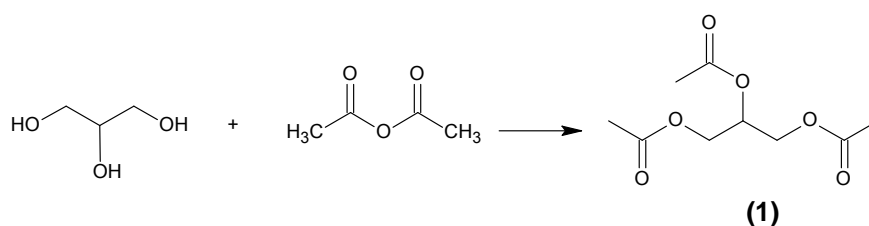


**Esquema 12:** Acetilação da glicerina com ácido acético e anidrido acético induzida por micro-ondas.

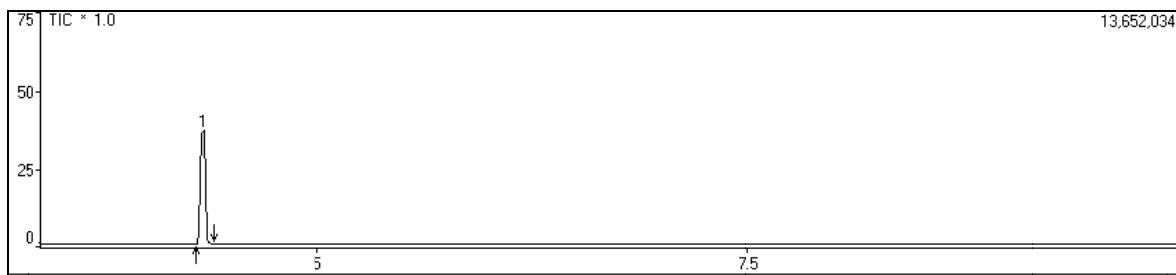


**Figura 11:** Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com ácido acético e anidrido acético induzida por micro-ondas.

Nas reações de acetilação da glicerina com anidrido acético, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador houve a formação de apenas um produto, **(1)** (**Esquema 13**), com conversão observada para a glicerina de 100%, representado pelo pico 1 (**Figura 12**).

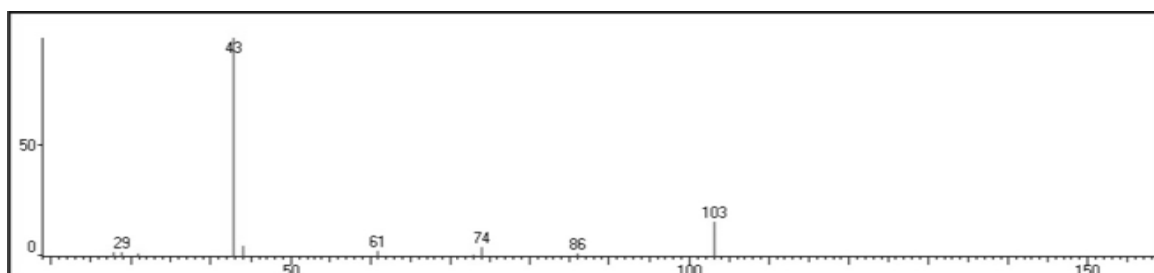


**Esquema 13:** acetilação da glicerina com anidrido acético com e sem irradiação de micro-ondas.

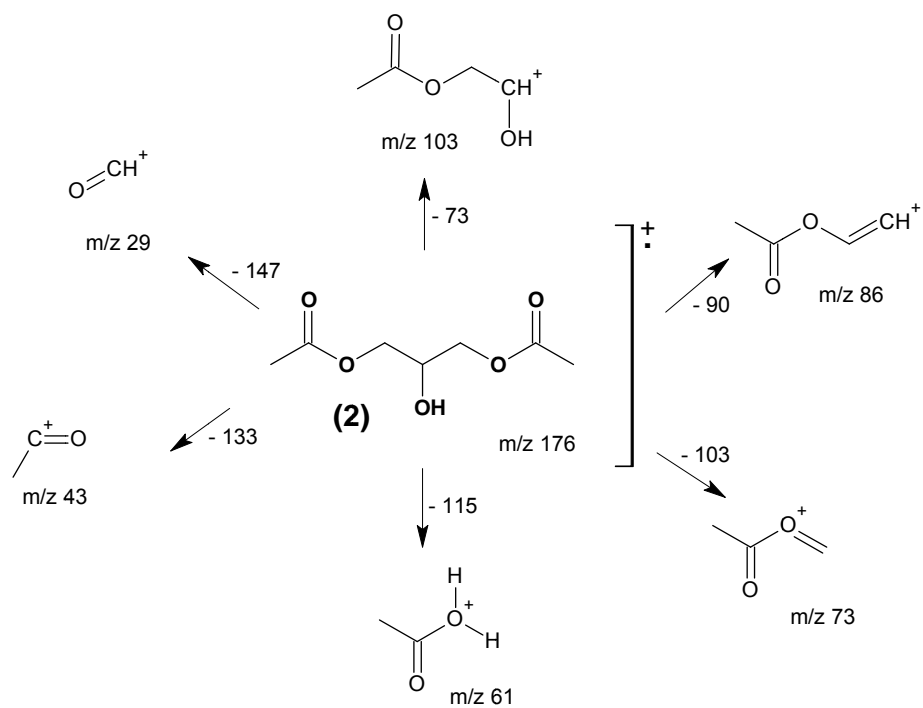


**Figura 12:** Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com anidrido acético com e sem irradiação de micro-ondas.

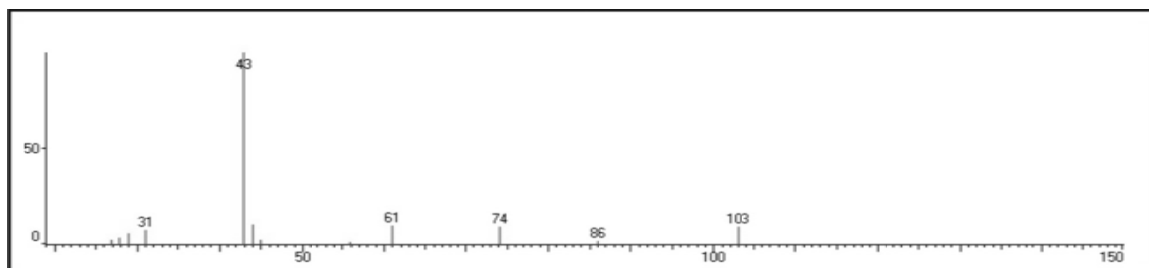
De acordo com o cromatograma representado pela **Figura 10**, os picos 2 (tempo de retenção de 5,3 minutos) e 3 (tempo de retenção de 5,8 minutos), são atribuídos aos produtos **(2)** e **(3)**, onde os espectros de massa estão mostrados nas **Figuras 13** e **14**, respectivamente, bem como as propostas de fragmentação nos **Esquemas 14** e **15**.



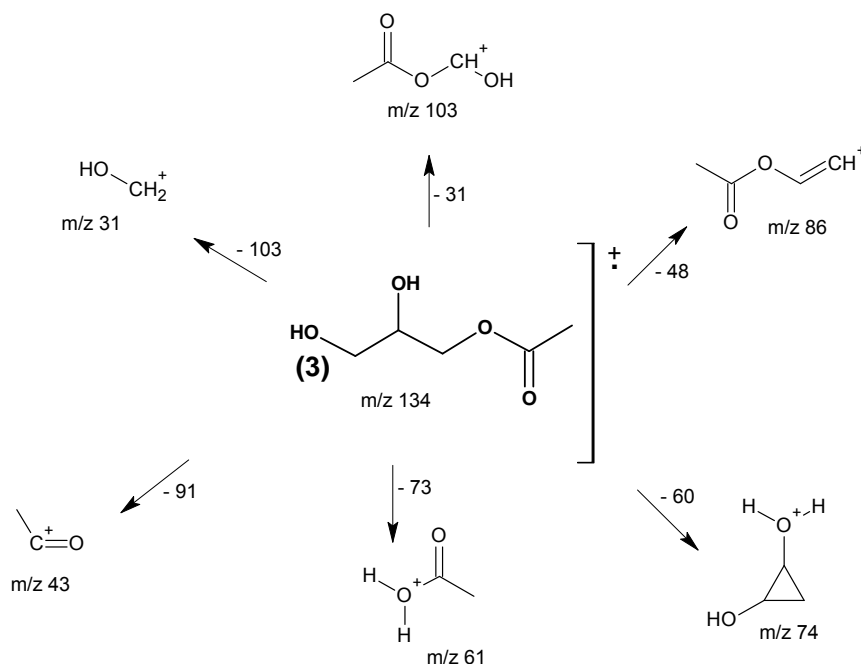
**Figura 13:** Espectro de massa de **(2)**.



**Esquema 14:** Proposta de fragmentação de (2).



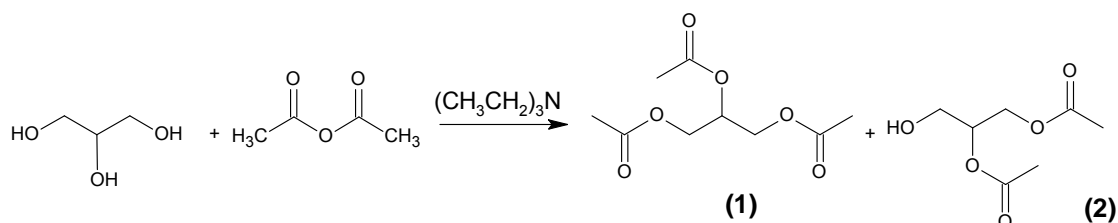
**Figura 14:** Espectro de massa de (3).



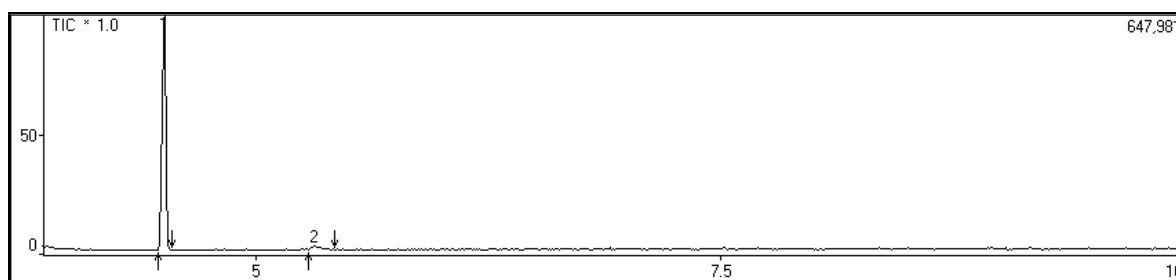
**Esquema 15:** Proposta de fragmentação de (3).

As **Figuras 15, 16 e 17**, apresentam os cromatogramas das reações da glicerina com anidrido acético em meio básico. Nestas reações foram obtidos como produtos (1) e (2).

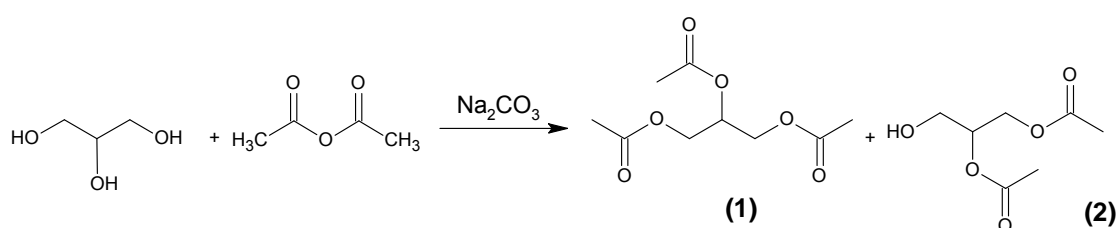
As reações de acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador básico a trietilamina (**Esquema 16**) ou carbonato de sódio (**Esquema 17**) produziram os mesmos produtos (1) e (2), com conversão total da glicerina e proporção relativa entre estes produtos de 98 e 2%, respectivamente. Os cromatogramas são representados nas **Figuras 15 e 16**, respectivamente.



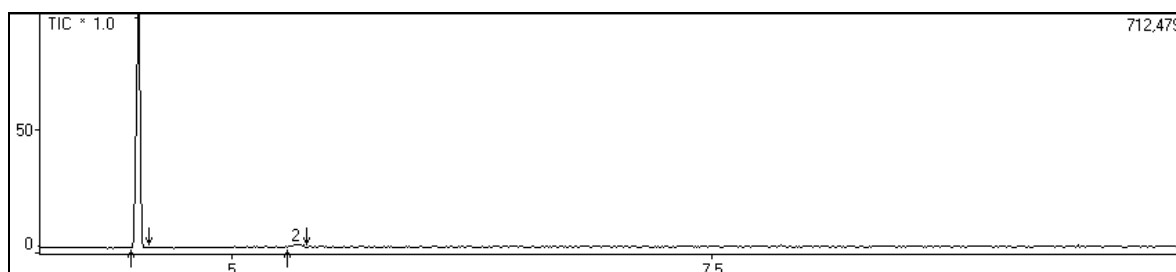
**Esquema 16:** Acetilação da glicerina com anidrido acético e utilizando como catalisador a trietilamina.



**Figura 15:** Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com anidrido acético e utilizando como catalisador a trietilamina.



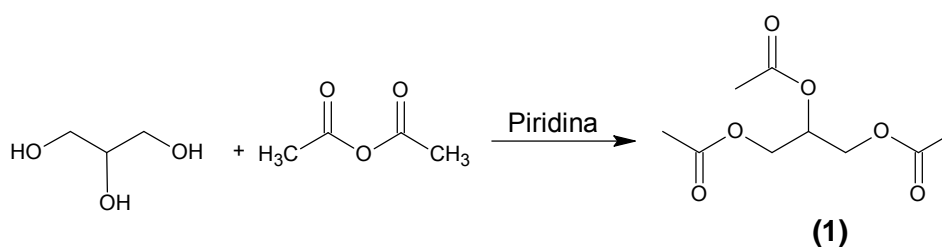
**Esquema 17:** Acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador o carbonato de sódio.



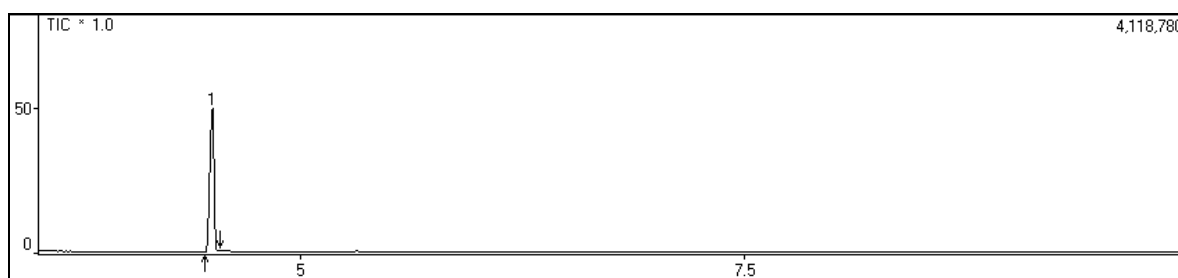
**Figura 16:** Cromatograma dos produtos da acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador o carbonato de sódio.

Nas reações da glicerina com anidrido acético utilizando piridina como catalisador básico, com conversação de 100% para a glicerina e a formação de apenas um produto **(1)** (**Esquema 18**), representado pelo cromatograma da reação (**Figura 17**).





**Esquema 18:** Acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador a piridina.



**Figura 17:** Cromatograma do produto da acetilação da glicerina com anidrido acético utilizando como catalisador a piridina.

### **Inserir parágrafo comparando meus resultados com a literatura**

Nestas reações de acetilação da glicerina com ácido acético ou uma mistura de ácido acético/anidrido acético, utilizando catalisadores ácidos ou básicos apresentaram ótimos valores tanto de conversão (100%) quanto de rendimento (entre 80 e 95%) comparados aos da literatura, apresentando como uma boa alternativa de rota sintética para a triacetina, visto que o maior valor atingido de conversão para a triacetina, por Liao, et al. (2009), foi de 100%, mas com 1 hora de reação e utilizando catalisadores heterogêneos. Liu et al. (2009), também utilizou catalisador heterogêneo e atingiu 85% de conversão com 10h de reação. Bons valores de conversão (entre 80 e 95%) também foram atingidos utilizando líquidos iônicos, mas com tempo reacional entre 4 e 6h (Li, H., 2007; Li, L., 2009; Hong & Fang, 2007). Alguns autores utilizaram

lipases (*Candida Antarctica*) como catalisador do processo reacional e atingiram em torno de 80% de conversão (Usai, et al., 2010).

### 4.3 REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA

A eterificação da glicerina foi estudada através de dois tipos de reações, utilizando-se iodeto de metila ou sulfato de dietila como reagentes.

Nas reações de eterificação da glicerina com iodeto de metila (**Tabela 2**), a conversão observada para a glicerina foi de 56% com proporção relativa entre **(4)** e **(5)**, **(6)** de 4,5, 72 e 1,5%, respectivamente. Os resultados de conversão da glicerina em éteres metílicos foram baixos, bem como, uma seletividade para o composto trimetilado que nem foi observado, foi analisada devido ao baixo ponto de ebulição do iodeto de metila. Isto torna difícil de mantê-lo no meio reacional, mesmo em suporte sólido, no caso da alumina básica utilizada, além de facilitar a decomposição da glicerina. Além disso, a glicerina e o iodeto de metila são imiscíveis, estes problemas encontrados durante as reações impossibilitaram a realização dos cálculos dos rendimentos.

Uma possível solução é a realização de experimentos em sistema fechado, sob pressão, mas para isto é necessário o desenvolvimento de um reator específico adaptado ao uso de micro-ondas e que suporte pressões positivas e com segurança na realização do processo, pois são grandes as possibilidades de explosão em sistemas fechados com o uso de micro-ondas.

**Tabela 2:** Condições das reações da glicerina com Iodeto de Metila

Glicerina (mL;mmol)	CH <sub>3</sub> I (mL;mmol)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g;mmol)	ciclos	(%) de Conversão de (6)
7,50; 102,74 <sup>d</sup>	22,00; 353,36	0,45; 3,26	80 <sup>a</sup>	1,5
3,75;51,37 <sup>g</sup>	11,00; 176,68	2,08; 15,05	120 <sup>b</sup>	7,4
3,75;51,37 <sup>h</sup>	4,00; 64,25	2,42; 15,51	40 <sup>b</sup>	5,6

3,75;51,37 <sup>f</sup>	4,00; 64,25	0,45; 3,26	60 <sup>b</sup>	-
3,75;51,37 <sup>e</sup>	4,00; 64,25	0,45;3,26	40 <sup>b</sup>	-
3,75;51,37 <sup>c</sup>	4,00; 64,25	-	80 <sup>b</sup>	-
3,75;51,37	4,00; 64,25	26,00;	80 <sup>b</sup>	-
		188,13		

<sup>a</sup>13":17";

<sup>b</sup>10":20";

<sup>c</sup> Alumina Básica 15,77g (154,61 mmol);

<sup>d</sup>DMSO 15,00 mL(211,26 mmol);

<sup>e</sup>CCl<sub>4</sub>50,00 mL (514,95 mmol);

<sup>f</sup>EtOH 5,00 mL (85,65 mmol);

<sup>g</sup> Ciclohexanol 10,00mL(96,05mmol);

<sup>h</sup> Ciclohexanol 5,00mL (48,02 mmol).

Nas reações da glicerina com sulfato de dietila (**Tabela 3**) foi possível a obtenção dos produtos mono-, di- e trietilados, conforme desejado. Embora eles tenham sido formados com baixos valores de conversão, em torno de 10% para o produto **(7)**, 12% para **(8)**, 68% para **(9)** e 10% para **(10)**. Não foi possível calcular os rendimentos destas reações devido à quantidade limitada do reagente e inúmeros produtos formados durante a etapa reacional.

**Tabela 3:** Condições das reações da Glicerina com Sulfato de Dietila.

Glicerina (mL;mmol)	DES (mL;mmol)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g;mmol)	Ciclos (5:10)	(%) de Conversão de (7)
0,75; 10,27	8,00; 61,09	-	15	10
0,75; 10,27 <sup>d</sup>	28,00; 213,81	-	45	10
0,38; 5,21	4,00; 30,54	0,23; 1,66	15	-
0,38; 5,21 <sup>a</sup>	4,00; 30,54	0,023; 0,17	15	-
0,38; 5,21 <sup>b,e</sup>	4,00; 30,54	-	5	10
0,38; 5,21 <sup>c</sup>	4,00; 30,54	-	5	-

<sup>a</sup> DMSO 0,50mL (7,04 mmol);

<sup>b</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01mL(0,19 mmol);

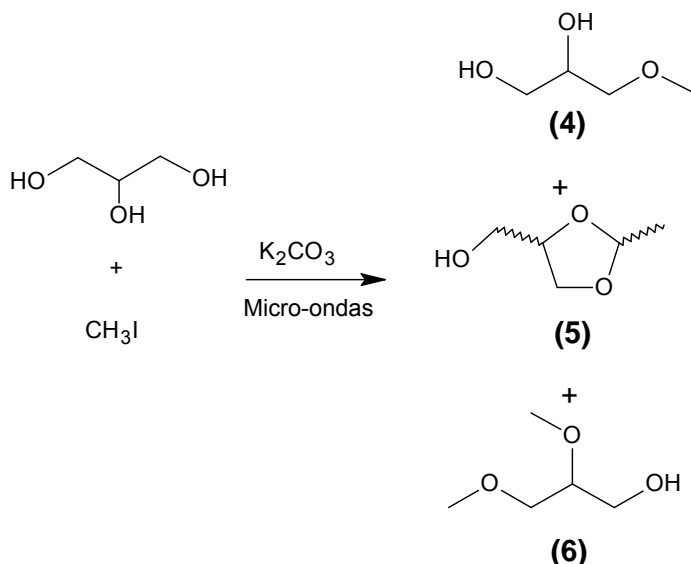
<sup>c</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 mL(0,37 mmol);

<sup>d</sup> EtOH 6 mL (102,78mmol);

<sup>e</sup> EtOH 5mL (85,65mmol)

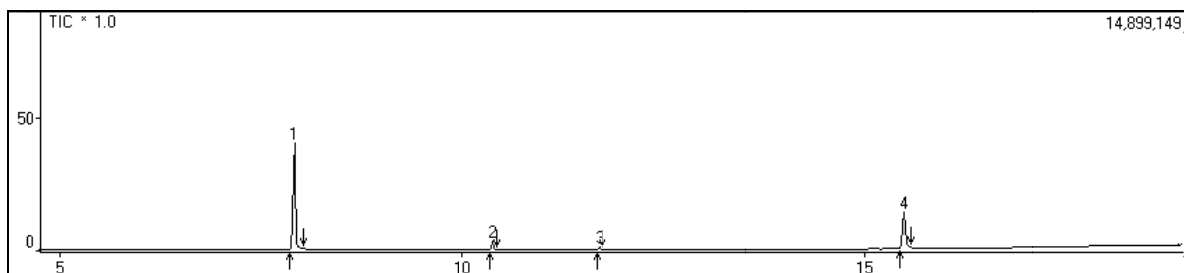
Nas reações da glicerina com iodeto de metila em meio básico foi observado a formação de três compostos (**Esquema 19**). A determinação

estrutural foi realizada por espectrometria de massa, através de propostas de fragmentação durante as corridas, índice de similaridade dos produtos com consultas a biblioteca do equipamento e comparações com os espectros de massa do banco de dados da biblioteca *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, obtido via *SCI Finder*.



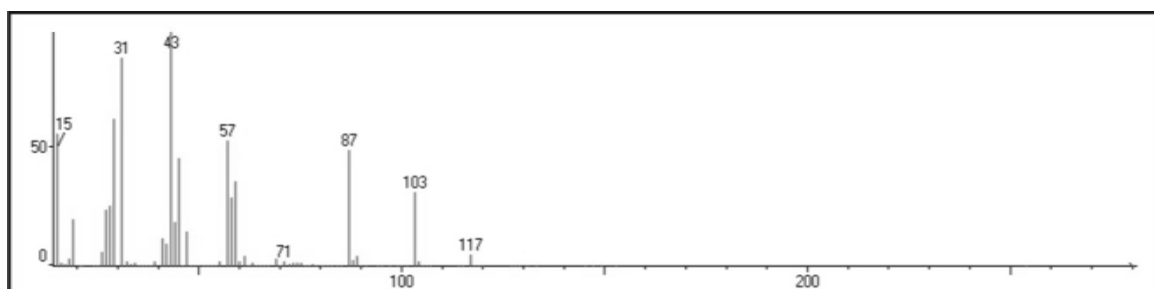
**Esquema 19:** Produtos da reação da glicerina com iodeto de metila em meio básico.

O cromatograma da reação de eterificação da glicerina com iodeto de metila está representado na **Figura 18**, onde o pico 1 em 8,0 minutos foi atribuído ao composto 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano **(5)**. O pico 2 em 10,4 minutos foi atribuído ao composto 3-metoxi-1,2 propanodiol **(4)** e o pico 3 em 11,7 minutos é do 2,3-dimetoxi-1-propanol **(6)**. A glicerina que não reagiu aparece em 15,5 minutos (pico 4).

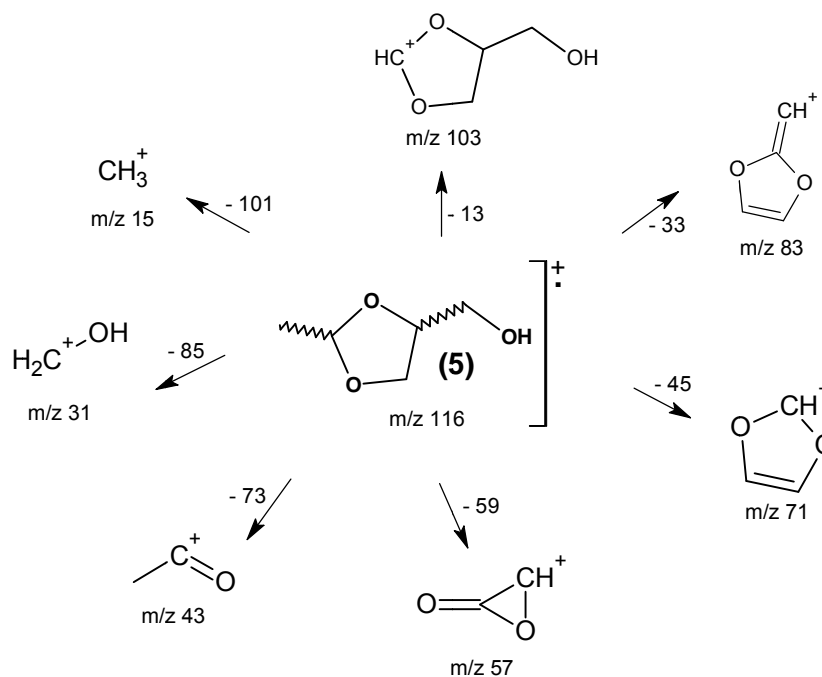


**Figura 18:** Cromatograma da reação entre glicerina e iodeto de metila em meio básico sob radiação de micro-ondas.

O espectro de massa do pico 1 (**Figura 18**), no tempo de retenção de 7.9 minutos, apresenta como principais fragmentos os picos de  $m/z$  15, 31, 43 (pico base), 57, 71, 87, 103 e 117 (**Figura 19**). Uma fragmentação foi proposta no **Esquema 20** onde se apresentam sinais relativos ao composto 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolanos, cuja estereoisomeria não foi possível definir (**5**).

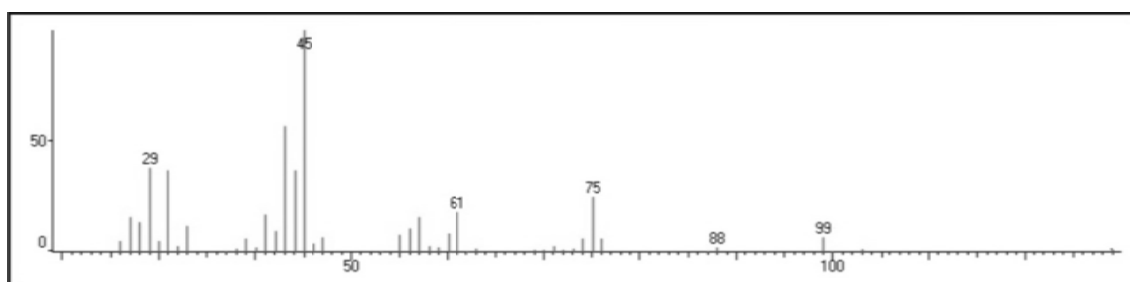


**Figura 19:** Espectro de massa do 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano (**5**).

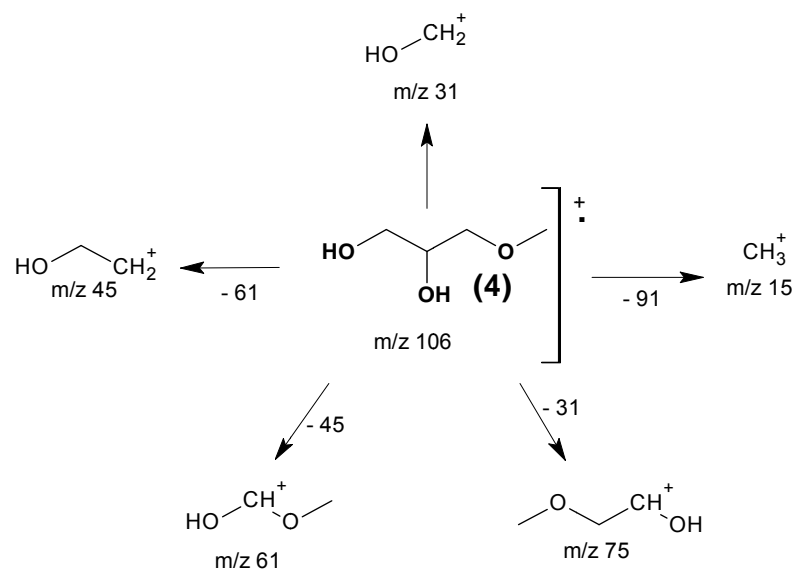


**Esquema 20:** Proposta de fragmentação de **(5)**.

No espectro de massa do pico 2 (**Figura 18**), tempo de retenção de 10,4 minutos, observa-se como principais fragmentos os picos de  $m/z$  15, 31, 45 (pico base), 61, 75 e 88, atribuídos ao composto 3-metoxi-1,2-propanodiol **(4)**, apresentado na **Figura 20**. Uma fragmentação foi proposta no **Esquema 21**.

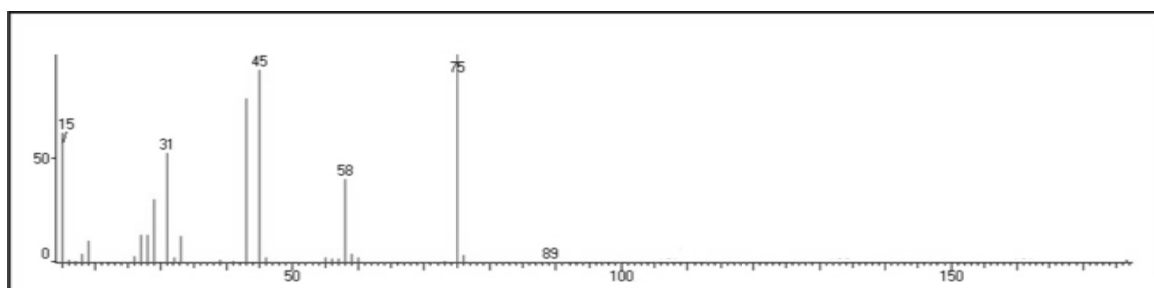


**Figura 20:** Espectro de massa de **(4)**.

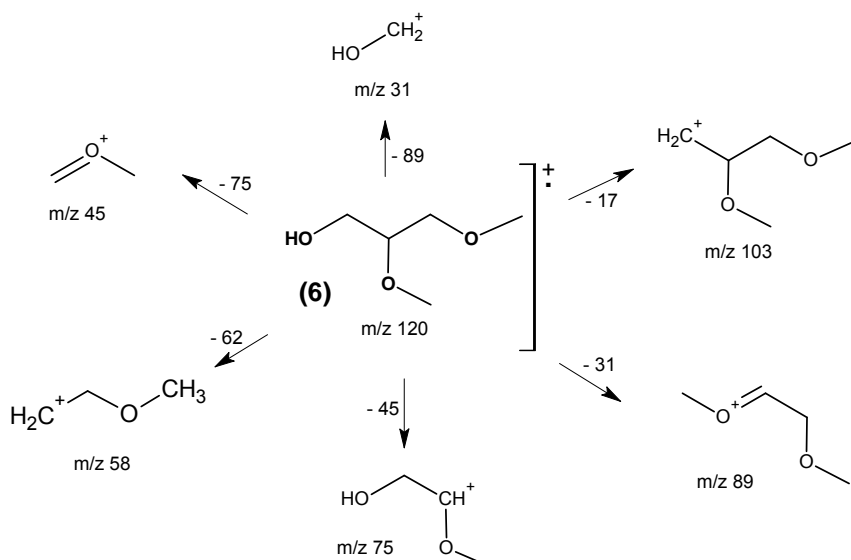


**Esquema 21:** Proposta de fragmentação de **(4)**.

Para o pico 3 (**Figura 18**), tempo de retenção de 11,7 minutos, o espectro de massa apresenta como principais fragmentos de  $m/z$  15, 31, 45, 58, 75 (pico base) e 89 (**Figura 21**). Uma fragmentação foi proposta no **Esquema 22** onde se apresenta sinais relativos ao composto 2,3-dimetoxi-1-propanol **(6)**.

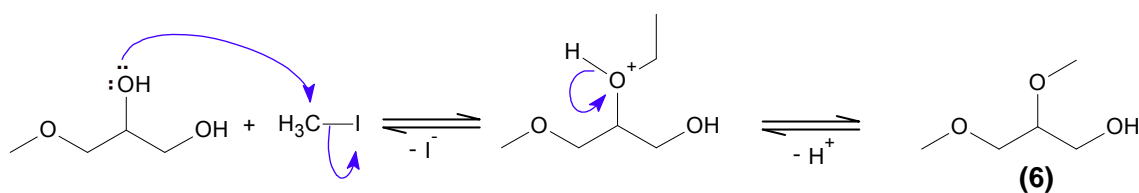


**Figura 21:** Espectro de massa do 2,3-dimetoxi-1-propanol **(6)**



**Esquema 22:** Proposta de fragmentação de (6).

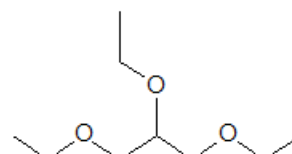
A reação do composto (4) com outra molécula de iodeto de metila formou o composto (6), que tem metiladas as hidroxilas 1 e 2 (**Esquema 23**).



**Esquema 23:** Proposta de mecanismo de formação de (6).

As reações da glicerina com sulfato de dietila em meio ácido e básico produziram os mesmos 4 produtos (**Esquema 24**).

Estas reações com sulfato de dietila não foram totalmente exploradas devido à falta do reagente, sendo este controlado pelo exército, havendo impasse na aquisição. Sendo assim, as reações foram realizadas com uma quantidade limitada de reagente, cedido por outra instituição.





(7)

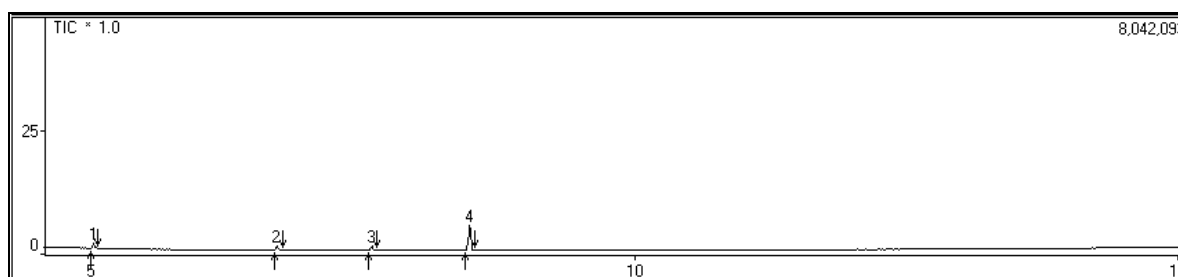
(8)

(9)

(10)

**Esquema 24:** Produtos da reação da glicerina com sulfato de dietila (DES).

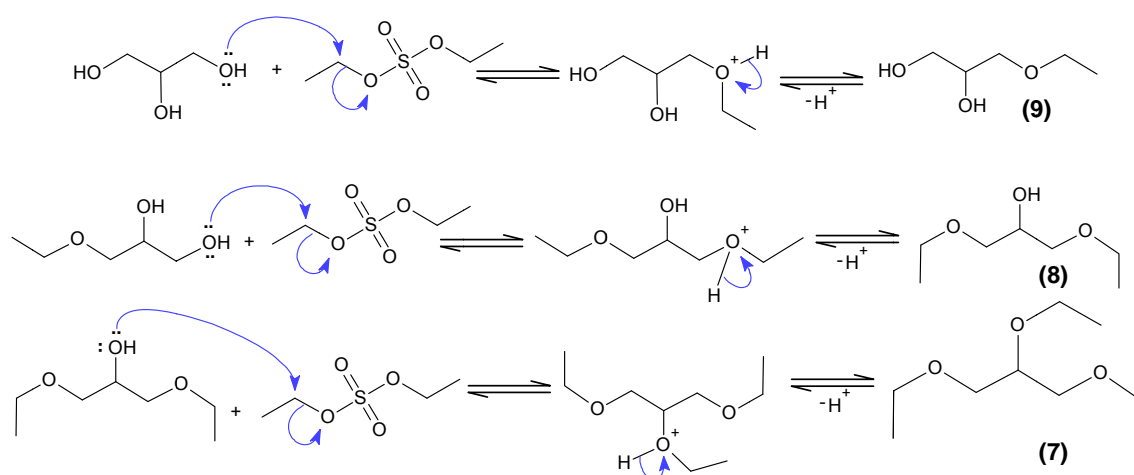
A determinação estrutural dos produtos foi realizada por análises dos espectros de massas. A **Figura 22** apresenta o cromatograma da reação de esterificação da glicerina com DES.



**Figura 22:** Cromatograma dos produtos da reação entre glicerina e sulfato de dietila sob radiação de micro-ondas.

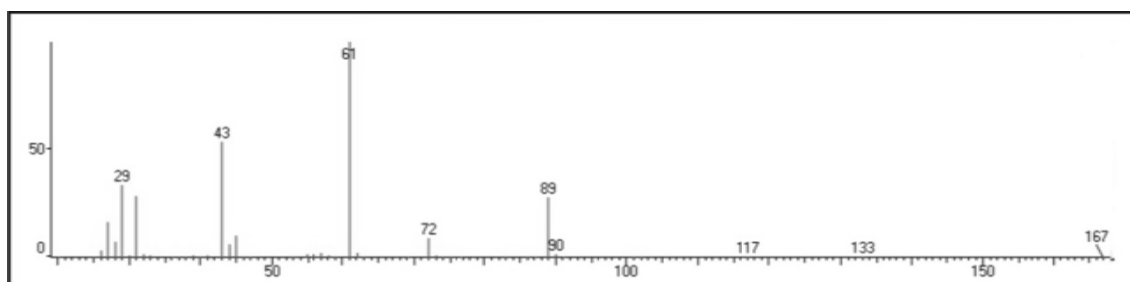
As reações da glicerina com sulfato de dietila produziram os compostos mono, di e trietilados. Uma proposta de mecanismo mostra as etapas da reação, onde o composto monoetilado é formado pela reação de uma molécula de glicerina com uma de DES. O composto dietilado é formado a partir do composto monoetilado, que sofre outra etilação, e, conseqüentemente, o

composto trietilado é formado a partir de uma terceira etilação no composto dietilado (**Esquema 25**).

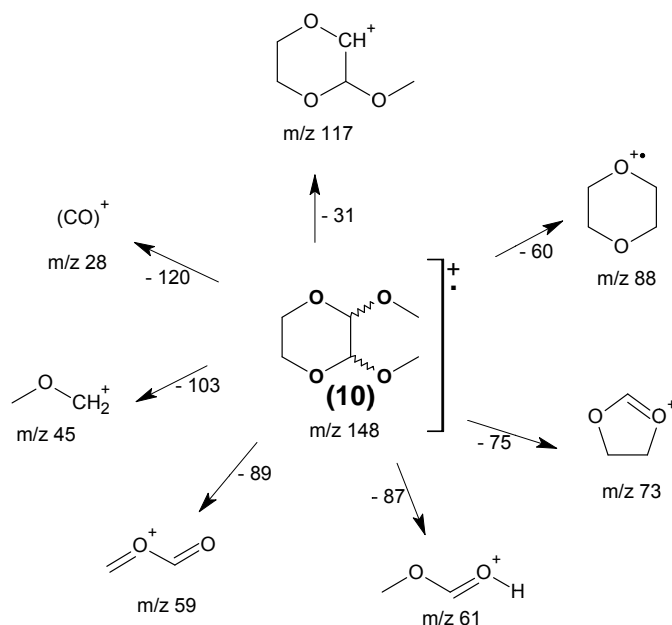


**Esquema 25:** Proposta de mecanismo para formação dos compostos **(7)**, **(8)** e **(9)**.

O composto referente ao pico 1 (tempo de retenção de 5,0 minutos) (**Figura 22**), com fragmentos de  $m/z$  28, 45, 59, 61, 73, 88 e 117 (**Figura 23**) foi caracterizado como sendo 2,3-dimetoxi-1,4-dioxano **(10)**, onde a proposta de fragmentação é apresentada no **Esquema 26**.

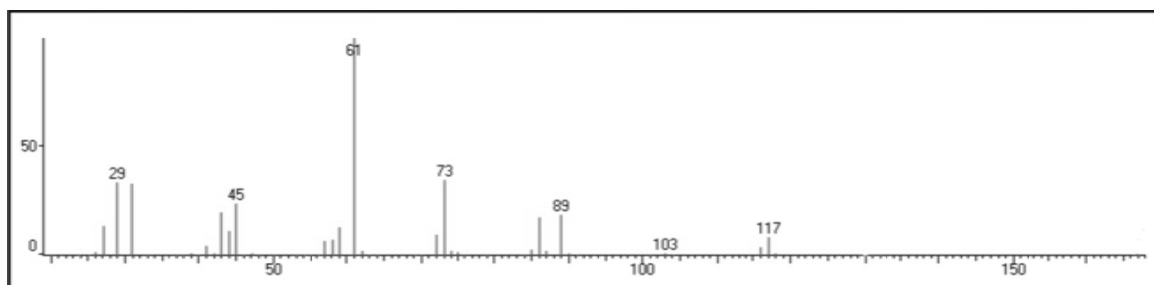


**Figura 23:** Espectro de massa do 2,3-dimetoxi-1,4-dioxolano **(10)**.

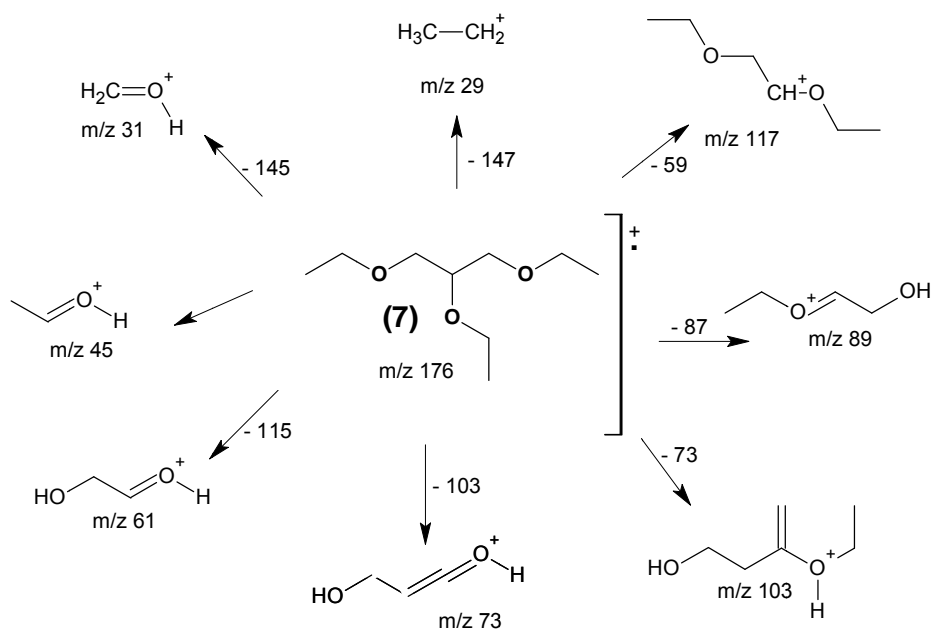


**Esquema 26:** Proposta de fragmentação para (10).

O pico 2 (tempo de retenção de 6,7 minutos) (**Figura 22**), apresentou como fragmentos de  $m/z$  29, 45, 61 (pico base), 73, 89, 103 e 117 (**Figura 24**) atribuídos ao 1,2,3-trietoxi-propano (7). Uma proposta de fragmentação está apresentada no **Esquema 27**.

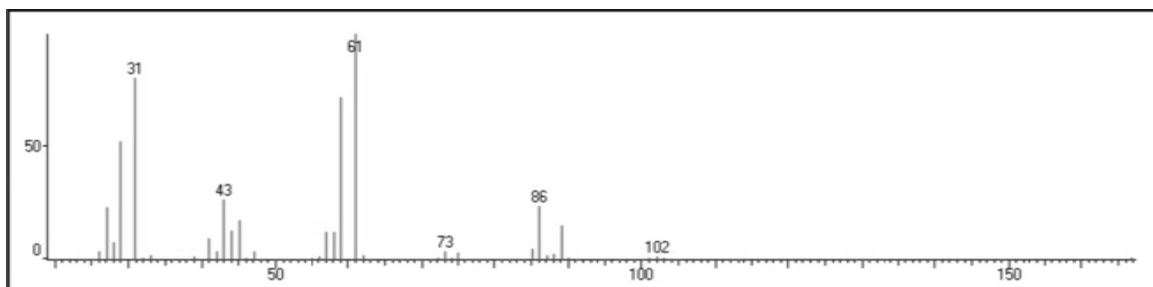


**Figura 24:** Espectro de massa do 1,2,3-trietoxi-propano (7).

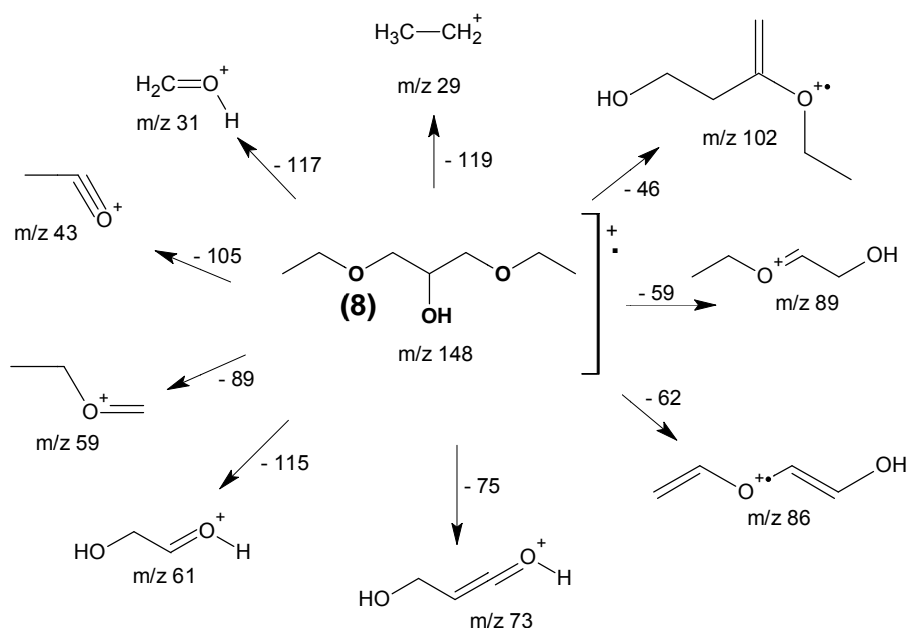


**Esquema 27:** Proposta de fragmentação para (7).

O espectro de massa do pico 3 (tempo de retenção de 7,6 minutos) (**Figura 22**) mostra os fragmentos de m/z 31, 43, 61 (pico base), 73, 86, 89 e 102 (**Figura 25**), caracterizando o 2,3-dietoxi-1-propanol (8). Uma proposta de fragmentação está apresentada no **Esquema 28**.

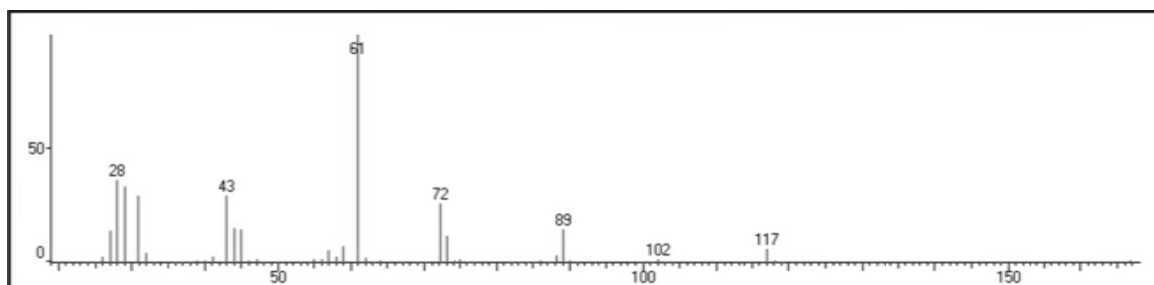


**Figura 25:** Espectro de massa do 2,3-dietoxi-1-propanol (8).

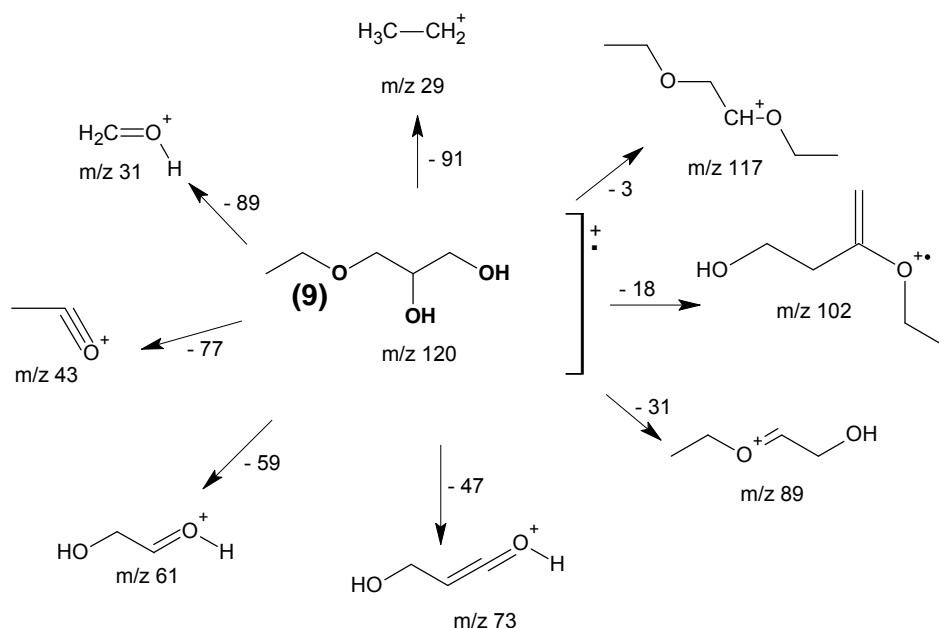


**Esquema 28:** Proposta de fragmentação para (8).

Para o pico 4 (tempo de retenção de 8,5 minutos) (**Figura 22**), os fragmentos de  $m/z$  29, 43, 61 (pico base), 72, 89, 102 e 117 (**Figura 26**) compõem a molécula do 3-etoxi-1,2-propanodiol (9). Uma proposta de fragmentação está apresentada no **Esquema 29**.

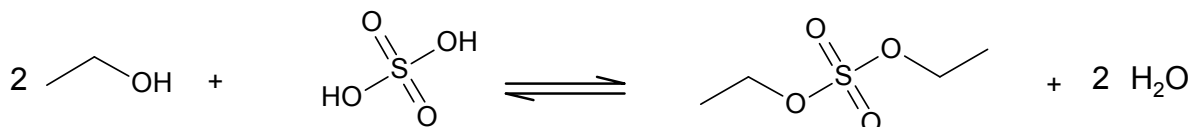


**Figura 26:** Espectro de massa do 3-etoxi-1,2-propanodiol (9).



**Esquema 29:** Proposta de fragmentação para (9).

Em busca de uma solução para as reações de esterificação da glicerina com DES, visto que se dispunha de pouca quantidade do reagente, foram realizados estudos buscando a síntese de DES (**Esquema 30**).



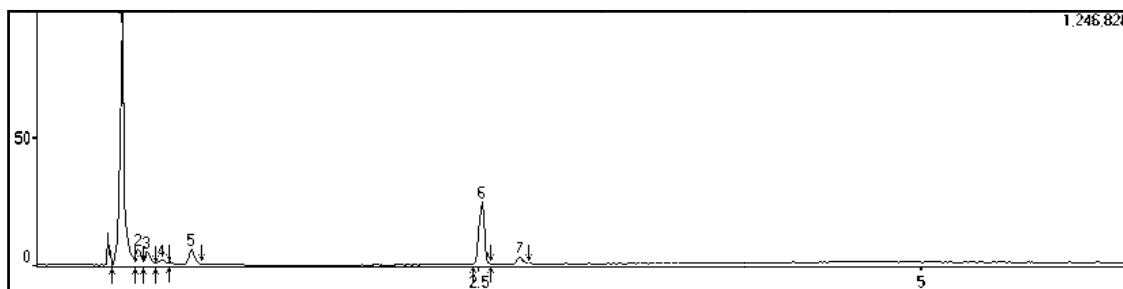
**Esquema 30:** Reação de síntese de DES (11).

A determinação estrutural do produto (DES) foi realizada por espectrometria de massa (comparando-se o resultado do DES sintetizado com DES padrão), com consultas a biblioteca do equipamento e também a biblioteca *Wiley* obtida via *SCI Finder*.

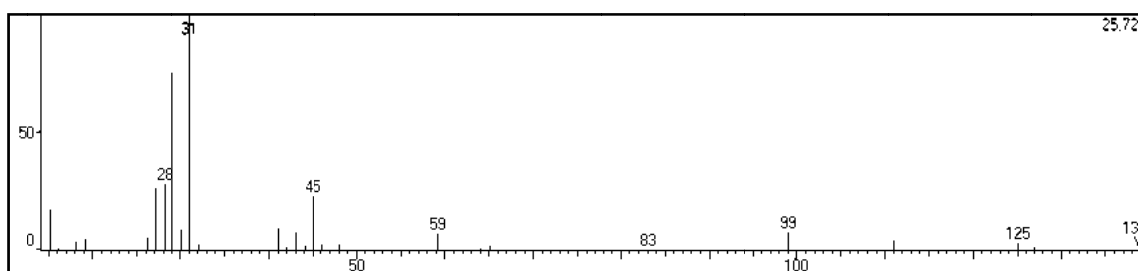
Os cromatogramas e os espectros de massa para o DES padrão e DES sintetizado são apresentados pelas **Figuras 27, 28, 29 e 30**, respectivamente.

Para se obter o método adequado para as análises cromatográficas de síntese de DES, preparou-se uma solução padrão de DES em etanol. A **Figura**

**27**, mostra o cromatograma destes produtos, sendo o pico 1 (tempo de retenção de 0,5 minutos) atribuído ao etanol, o pico 6 (tempo de retenção de 2,5 minutos) atribuído ao sulfato de dietila padrão. A **Figura 28** mostra o espectro de massa de DES padrão com fragmentos  $m/z$  28, 29, 31, 45, 59, 83, 99, 11, 125 e 139. Uma proposta de fragmentação está apresentada no **Esquema 31**.

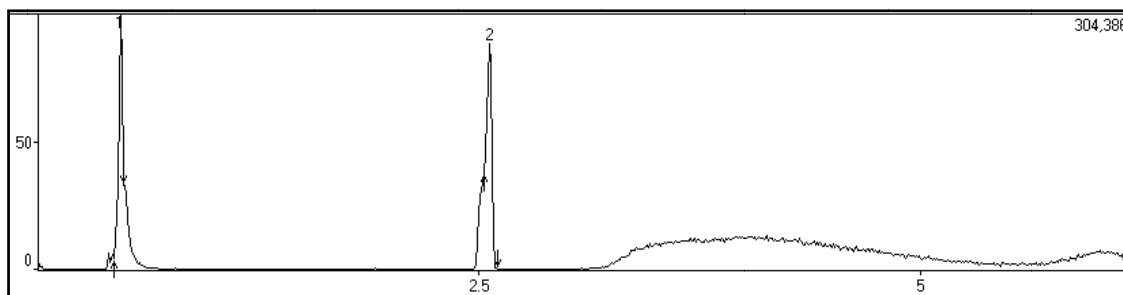


**Figura 27:** Cromatograma do sulfato de dietila padrão.

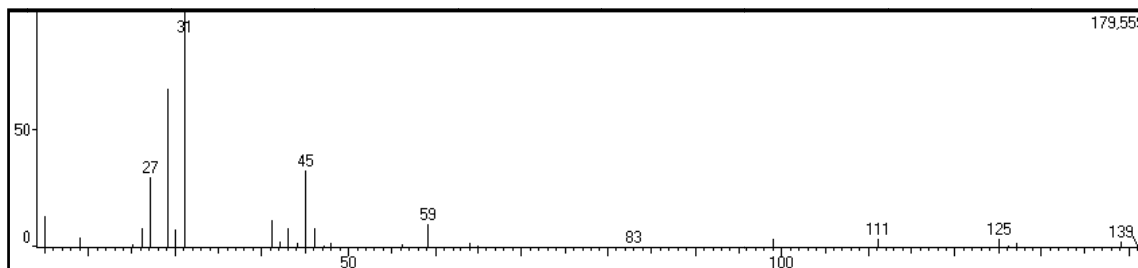


**Figura 28:** Espectro de massa do sulfato de dietila padrão.

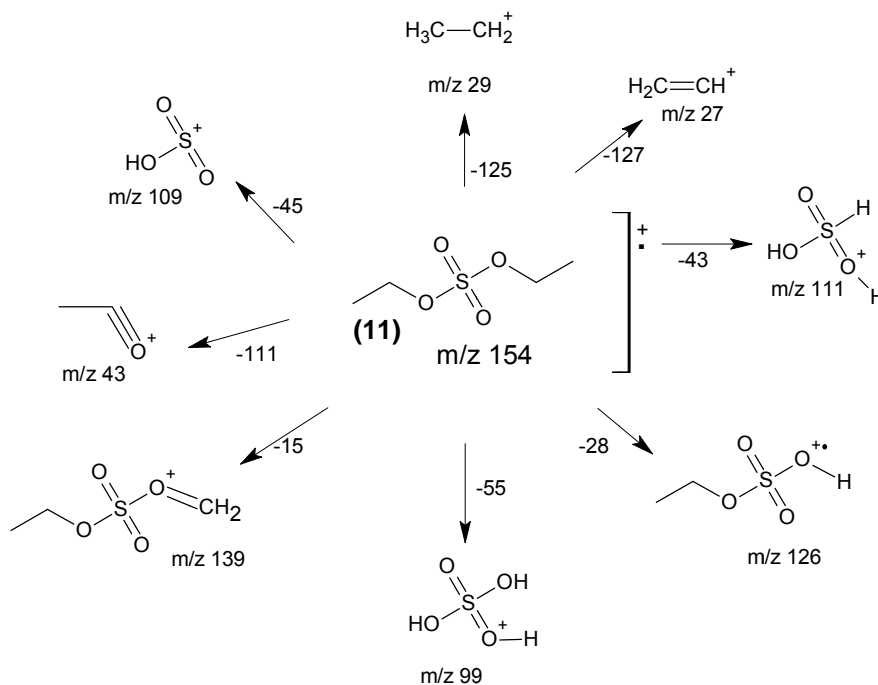
Após determinadas as condições do método cromatográfico (CG/EM) via amostra padrão, foram realizadas análises de identificação e quantificação do DES obtido no processo sintético. A **Figura 29** mostra o cromatograma da reação de síntese de DES (**11**), onde o pico 1 (tempo de retenção de 0,5 minutos) é o etanol remanescente do processo reacional e o pico 2 (tempo de retenção de 2,5 minutos) é atribuído a (**11**). Nota-se que o tempo de retenção do DES sintetizado é idêntico ao tempo de retenção do DES padrão, fato esse também observado na análise do espectro de massa, apresentado pela **Figura 30**, com os mesmos valores de fragmentos  $m/z$  para o DES padrão.



**Figura 29:** Cromatograma da reação de síntese do sulfato de dietila **(11)**.



**Figura 30:** Espectro de massa para a reação de síntese do sulfato de dietila **(11)**.



**Esquema 31:** Proposta de fragmentação para **(11)**.



Os resultados obtidos com o método proposto por Theodore & Sai (2001) foram muito ruins e atribuídos ao fato de que na segunda etapa da reação que é a esterificação do segundo OH do ácido sulfúrico, o método proposto prevê a destilação do DES de forma simultânea à sua formação para desta forma evitar sua hidrólise pela água formada na reação (reação inversa). Uma modificação do método foi por nós elaborada e testada. Basicamente busca na segunda etapa da reação, a retirada da água formada, através de sua destilação do meio reacional na forma de azeótropo com etanol usado em largo excesso (100%). Os resultados obtidos foram muito melhores, mas ainda com conversão em torno de 52%. A síntese do DES não foi melhor explorada devido a escassez de tempo para a conclusão deste trabalho, porém uma boa perspectiva de método sintético para DES foi determinada, pois a idéia de esterificação da glicerina como alternativa sintética parece mais clara agora, sobretudo quando se pensa na busca de um método de preparação do biodiesel com simultânea conversão da glicerina em derivado, já incorporado como aditivo, buscando melhorar o desempenho do biodiesel como combustível, visto que o grupo de pesquisa onde foi desenvolvido e está inserido este trabalho, possui como foco a produção de biodiesel etílico com ácido sulfúrico como catalisador e sob indução de micro-ondas, tendo portanto, em seu escopo, todos os ingredientes necessários para desenvolver as reações de forma simultânea.

#### **4.4 ANÁLISES DE EMISSÕES**

Buscando um aditivo para o biodiesel, visando minimizar emissões provenientes de sua queima, foram aprofundados os estudos das rotas sintéticas de transformação da glicerina, via eterificação e esterificação, visto que os resultados preliminares obtidos por Ribeiro (2009) apontaram para estas classes de reações com melhores resultados sob indução de micro-ondas. Porém, a quantidade de reagente (DES), para se explorar as reações de eterificação era limitada e as conversões de eterificação utilizando-se iodeto de metila foram muito baixas, foram exploradas então as reações de

esterificação buscando a obtenção da triacetina como derivado, disponível comercialmente e, portanto em quantidade suficiente para a realização dos ensaios físico-químicos e estudos das emissões de biodiesel aditivado com este derivado.

Análises físico-químicas e ensaios de emissões, de biodiesel puro e em misturas com triacetina [5,10, 15 e 20% (v/v)], foram investigados de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Resolução ANP 07/2008 e NBR14489, respectivamente, com o objetivo de determinar se a adição do aditivo triacetina em biodiesel gera alterações em suas propriedades físico-químicas e de emissões, comparados com dados de biodiesel (B100) e B5.

#### 4.4.1 Análises Físico-Químicas

A **Tabela 4** apresenta os resultados das análises físico-químicas para o biodiesel e biodiesel aditivado com triacetina, e os parâmetros de valores padrões de acordo com norma vigente para o B5 e biodiesel.

**Tabela 4:** Análises Físico-Químicas do Biodiesel, Biodiesel Aditivado e Triacetina.

	<b>Massa Específica a 20°C (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidad e a 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Teor de Água (mg/kg)</b>	<b>Ponto de Fulgor (° C)</b>	<b>Número de Acidez (mgKOH/g)</b>
<b>Norma</b>	<b>ASTM D 4052</b>	<b>ASTM D 445</b>	<b>ASTM D 6304</b>	<b>ASTM D 93 - A</b>	<b>ASTM D 664</b>
<b>Parâmetros - Biodiesel</b>	<b>850 – 900</b>	<b>3 - 6</b>	<b>Max. 500</b>	<b>Min. 100</b>	<b>Max. 0,50</b>
<b>Parâmetros – B5</b>	<b>820-880</b>	<b>2,5-5,5</b>	<b>500</b>	<b>40-360</b>	<b>-</b>
<b>Amostra</b>					
<b>1</b>	881,2	4,212	367	172,5	0,20
<b>2</b>	894,1	4,231	387	160,5	0,32
<b>3</b>	908,4	4,258	446	157,5	0,41
<b>4</b>	919,6	4,300	439	156,5	0,59

<b>5</b>	933,2	4,416	446	148,5	0,66
<b>6</b>	1153,4	6,951	346	140,5	2,25

1. Biodiesel sem aditivo
2. Biodiesel com 5% de aditivo
3. Biodiesel com 10% de aditivo
4. Biodiesel com 15% de aditivo
5. Biodiesel com 20% de aditivo
6. Triacetina

Através das análises físico-químicas observou-se que o aumento da concentração/proporção de triacetina na mistura com o biodiesel puro (B100), conforme a **Tabela 4** provocou um aumento da massa específica, viscosidade cinemática, número de acidez, diminuição do ponto de fulgor e uma pequena variação do teor de umidade.

O aumento da massa específica com relação ao biodiesel puro (B100) ocorre porque a triacetina possui uma massa específica/densidade maior que o biodiesel puro (B100) e à medida que se aumenta a proporção/concentração de triacetina na mistura, o aumento da massa específica se intensifica ainda mais.

O aumento da viscosidade em relação ao biodiesel puro (B100) ocorre devido a um aumento da concentração/proporção de triacetina na mistura, que tem como propriedade físico-química em função do seu arranjo estrutural, uma viscosidade cinemática maior que o biodiesel puro (B100).

O ponto de fulgor é caracterizado como a menor temperatura na qual uma massa de vapores da amostra em contato com uma fonte de calor provoca uma explosão. O biodiesel puro de soja tem um ponto de fulgor característico em torno de 180 °C e a triacetina pura em vaso fechado tem ponto de fulgor cerca de 140 °C, a diminuição do ponto de fulgor em relação ao biodiesel puro (B100) através do aumento da concentração/proporção de triacetina na mistura é explicado devido a triacetina ser um composto mais oxigenado em relação ao biodiesel puro (B100) e com o seu aumento na mistura, aumenta a concentração de oxigênio diminuindo a temperatura necessária à tendência da amostra formar uma mistura inflamável com o ar, resultando num ponto de fulgor menor.

Com relação ao teor de água, foi observado que a adição de triacetina até 20% (v/v) na mistura provocou pequenas variações nas concentrações de umidade com relação ao biodiesel puro (B100), fato esse que pode ser justificado por procedimentos operacionais de análise do operador e também pela faixa de erro de análise e do equipamento.

O aumento do número de acidez está relacionado com concentração/proporção de triacetina na mistura, visto que a triacetina tem um caráter ácido e possui o número de acidez de 2,20 mg KOH/g . A elevação no número de acidez está relacionado com aumento da concentração/proporção de triacetina na mistura, devido a impurezas contidas na triacetina, como por exemplo, ácido acético livre. Uma alternativa para solucionar este problema seria neutralização seguida de uma purificação a ser estudada.

A partir de 10% de triacetina, verifica-se que o parâmetro da massa específica está em não – conformidade com a legislação vigente. Entretanto os valores de viscosidade cinemática e o ponto de fulgor permanecem em conformidades com a especificação do B5 e da certificação do biodiesel. Até 10%, o biodiesel dopado, apresenta um perfil dentro da legislação vigente, com exceção do parâmetro massa específica.

De uma maneira abrangente os valores de massa específica e viscosidade cinemática apresentaram um delineamento ascendente com aumento da dopagem com o aditivo. Os valores de viscosidade cinemática estão em conformidade com a legislação em todas as amostras dopada.

O acréscimo de triacetina diminuiu o ponto de fulgor linearmente com aumento do aditivo no biodiesel, este e suas misturas dopadas permaneceram em conformidade na legislação vigente.

Os valores de teor de água tiveram um aumento crescente com o aumento da quantidade de triacetina na mistura, estes valores estão em conformidades com a legislação.

O número de acidez do biodiesel e de até 10% de triacetina estão em conformidade com as especificações do B5 e da certificação do B100. Há um aumento ascendente neste parâmetro com o acréscimo de triacetina.

#### 4.4.2 Análises de Emissões

A partir das análises de emissões foram realizados os testes de quantificação de CO, CO<sub>2</sub>, HC, O<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> para o combustível B5, biodiesel (B100) e biodiesel aditivado com 5, 10, 15 e 20% de triacetina, com variação das cargas (livre, 1 e 2 cargas).

##### 4.4.2.1 Emissões em% de CO

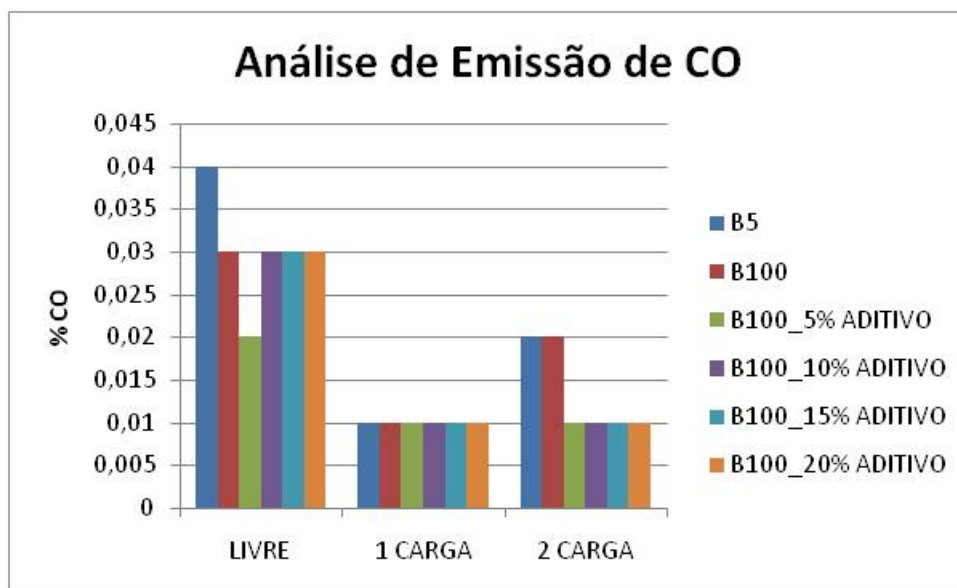
Na **Figura 31** podem ser observados os resultados das emissões em % de CO. Em condição de carga livre, houve uma redução %CO de 25% para o biodiesel (B100) e biodiesel aditivado com 10, 15 e 20%, para o biodiesel com 5% de aditivo pode ser observada a maior redução, 50%, em relação ao B5.

Comparando-se as reduções em % de CO das amostras de biodiesel aditivado com B100, em condição de carga livre, obteve-se uma redução de 33% para o biodiesel aditivado com 5% de triacetina e as amostras com 10, 15 e 20% de aditivo tiveram comportamento idêntico ao B100.

Para os resultados utilizando uma carga não houve diferença entre o biodiesel e suas misturas aditivadas em relação ao B5 e biodiesel.

Em condição de 2 cargas o biodiesel teve o mesmo comportamento do que o B5 e todas as misturas de biodiesel com a triacetina reduziram as emissões em 50% em relação ao B5 e biodiesel.

De maneira geral o B100 apresentou comportamento anômalo de carga livre pra duas cargas, pois suas emissões foram idênticas ao B5, porém as misturas de biodiesel aditivado apresentaram uma redução de 67% nas emissões de carga livre para duas cargas, mantendo os menores valores de emissões, em todas as proporções, mesmo com duas cargas, indicando uma melhor queima no biodiesel aditivado, não tendo assim, dificuldades na pulverização deste combustível aditivado na câmara de combustão, mesmo possuindo alta viscosidade, de acordo com Santos, et al. (2007).



**Figura 31:** Análise de Emissão em % de CO.

#### 4.4.2.2 Emissões em% de CO<sub>2</sub>

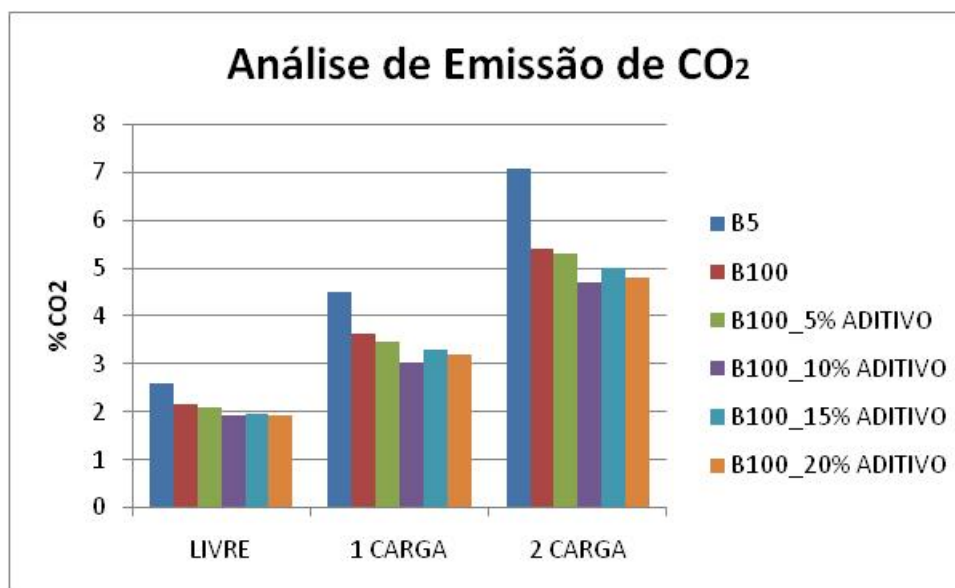
Na **Figura 32** podem ser observados os resultados das emissões em % de CO<sub>2</sub>. Em condição de carga livre, houve uma redução % de CO<sub>2</sub> de 18% para o biodiesel (B100) e para as misturas contendo 5, 15 e 20% de aditivo em torno de 24%, o melhor resultado observado foi para a amostra com 10% de triacetina obtendo uma redução % de CO<sub>2</sub> de 28%, em relação ao B5. Comparando-se os resultados das misturas com biodiesel (B100), nota-se uma redução de 8% para as misturas com 5, 15 e 20% de aditivo e para a amostra com 10% de aditivo uma redução de 12%.

Para os resultados utilizando uma carga, a redução do % de CO<sub>2</sub> em relação ao B5 foi de 19% para o B100, de aproximadamente 26% para as misturas com 5, 15 e 20% de aditivo e para a mistura com 10% de aditivo, que foi o melhor resultado, a redução foi de 33%. Para os resultados das misturas com B100, foi obtida uma redução de 9% para as misturas 5, 15 e 20% de aditivo e 18% de redução para a amostra com 10% de aditivo.

Em 2 cargas, a redução para o B100 foi de 29%, para as misturas 5, 15 e 20% de aditivo, foi de 28% e para a mistura contendo 10% de aditivo, foi de

34% em relação ao B5. As misturas 10 e 20% tiveram redução em média de 5%, a mistura com 15% de aditivo teve uma redução de 0,2% e um aumento de 6% para a mistura com 5% de aditivo, comparados ao B100.

Comparando-se todas as misturas de biodiesel aditivado, tanto livre, com 1 ou 2 cargas foi observado uma tendência média de aumento da % de CO<sub>2</sub> em relação ao B5.



**Figura 32:** Análise de Emissão em % de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4.2.3 Emissões em ppm de HC

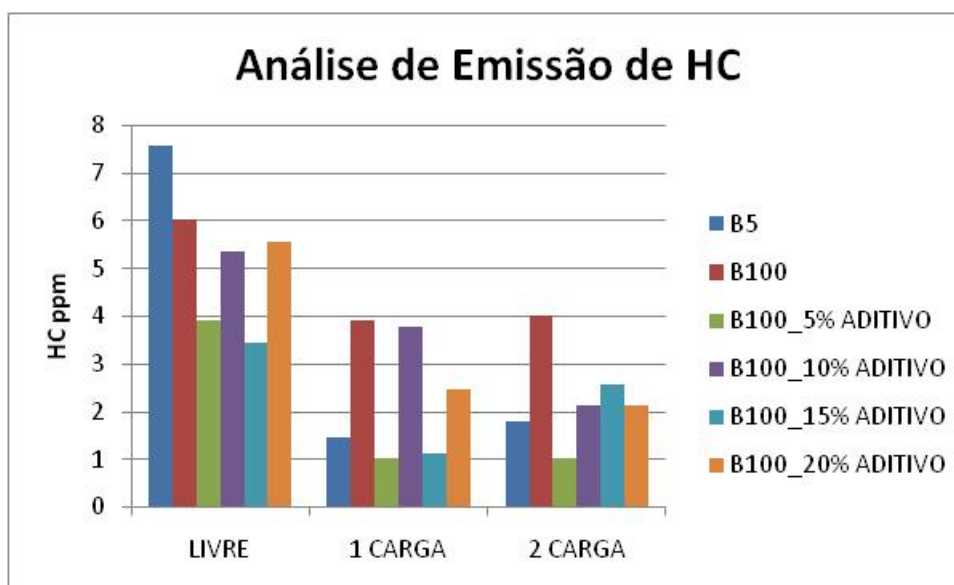
Na **Figura 33** podem ser observados os resultados das emissões em ppm de HC em relação ao B5, onde em condição de carga livre, houve uma redução em ppm de HC de 23% para o biodiesel (B100) e para as misturas com 5, 10, 15 e 20% de aditivo no biodiesel houve uma redução de 20%, 27%, 48% (sendo este o melhor resultado somente para essa condição) e 28%, respectivamente. Em relação ao biodiesel as reduções foram de 24% para a mistura com 5% de aditivo, 7% para as misturas com 10 e 20% de aditivo e 33% para a mistura com 15% de aditivo.

Nos resultados para 1 e 2 cargas, foram observadas anomalias, que não são explicadas/observadas na literatura, tais como, valores em ppm de HC

maiores para o biodiesel (B100) e para misturas de 10, 15 e 20% com aditivo, comparados ao B5. Já para mistura contendo 5% de aditivo, houve uma redução em torno de 20% para condição de 1 carga e 43% para 2 cargas, tendo esta mistura o melhor comportamento com relação ao B5.

Para os resultados em redução de emissão em ppm de HC em relação ao biodiesel, em condição de 1 carga, obteve-se 72% para as misturas com 5 e 15% de aditivo, e 45 e 5% para as misturas com 20 e 10% de aditivo, respectivamente. Em condição de 2 cargas as reduções em relação ao B100 foram de 72, 28, 11 e 39% para as misturas com 5, 10, 15 e 20% de aditivo.

Analisando dentro de uma tendência de obter menores valores de emissão de ppm de HC com relação ao B5 e biodiesel, o melhor comportamento observado foi o da mistura contendo 5% de aditivo.



**Figura 33:** Análise de Emissão em ppm de HC.

#### 4.4.2.4 Emissões em % de O<sub>2</sub>

Na **Figura 34** podem ser observados os resultados das emissões em % de O<sub>2</sub>. Em condição de carga livre com relação ao B5, houve uma redução em % de O<sub>2</sub> de 66% para o biodiesel (B100), para o biodiesel aditivado com 10, 15 e 20% houve uma redução de 62%, para o biodiesel com 5% de aditivo pode

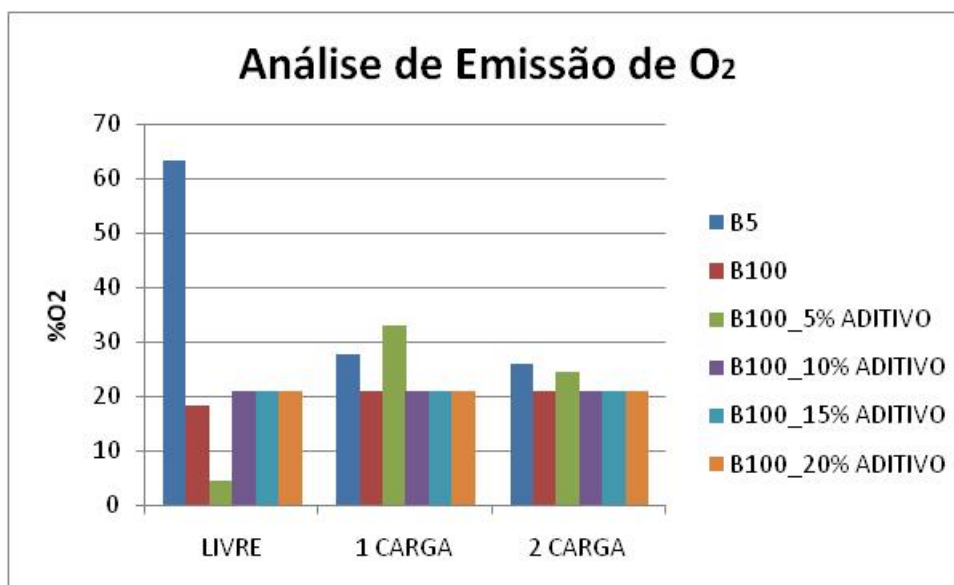


ser observada uma redução de 94%. Comparando-se os resultados de emissões das amostras aditivadas com o B100, observa-se uma redução de 84% para as mistura com 5% de aditivo, e um aumento de 13% nas amostras com 10, 15 e 10% de aditivo.

Para os resultados utilizando uma carga, com relação ao diesel, houve uma redução em % de  $O_2$  de 24% para o biodiesel (B100) e para o biodiesel aditivado com 10, 15 e 20%, para o biodiesel com 5% de aditivo foi observado um aumento de 13%. Em relação o biodiesel as amostras aditivadas com 10, 15 e 20% não tiveram reduções e a amostra com 5% de aditivo tiveram um aumento de 48% nas emissões.

Para os resultados utilizando duas cargas, com relação ao B5, houve uma redução em % de  $O_2$  de 19% para o biodiesel (B100) e para o biodiesel aditivado com 10, 15 e 20%, para o biodiesel com 5% de aditivo foi observado uma redução de 6%. Em relação ao biodiesel, os resultados das misturas aditivadas com 10, 15 e 20% não tiveram reduções de emissões e a amostra com 5% de aditivo teve um aumento de 16%.

Em todas as condições livre, 1 e 2 cargas, para todas as proporções de aditivo ao biodiesel, exceto a condição de 5% de aditivo em 1 carga, foi observado uma redução % de  $O_2$  com relação ao B5, resultados que mostram uma boa combustão do motor.



**Figura 34:** Análise de Emissão em % de O<sub>2</sub>.

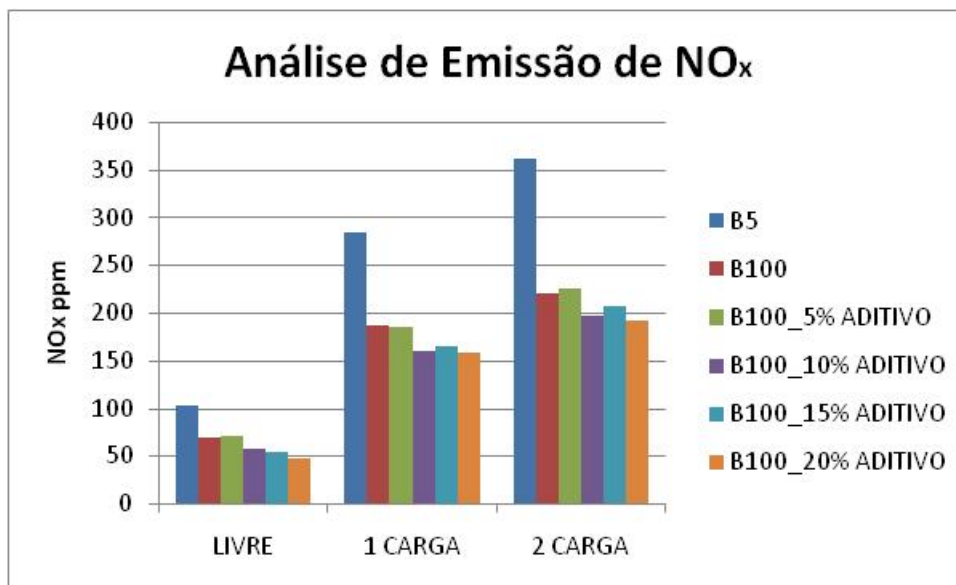
#### 4.4.2.5 Emissões em ppm de NO<sub>x</sub>

Na **Figura 35** são observados os resultados das emissões em ppm de NO<sub>x</sub>. Nele a tendência do aumento em ppm de NO<sub>x</sub> esperado para o biodiesel e suas misturas e descrito em algumas literaturas não foi observado, as variações (redução em ppm de NO<sub>x</sub> do biodiesel e suas misturas em relação ao B5), entretanto, de acordo com Santos & Matai (2008), dependendo do tipo de biodiesel e do tipo de motor, pode ocorrer um aumento emissão de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), redução na potência do motor e aumento no consumo de combustível.

Relacionando-se os resultados de emissões das amostras aditivadas, em condição de carga livre, com o B100 obteve-se uma redução de 22% para as misturas com 10 e 15% de aditivo e 34% para a mistura contendo 20% de aditivo. Já para o biodiesel aditivado com 5% de aditivo houve um aumento de 4%.

Em condição de 1 carga, as reduções foram de 1% para a mistura com 5% de aditivo e aproximadamente 14% para as amostras contendo 10, 15 e 20% de aditivo, em relação ao B100.

Em condição de 2 cargas, os resultados de emissões comparados ao B100 mostram que a amostra com 15% de aditivo teve uma redução de 4%, e as amostras com 10 e 20% de aditivo tiveram uma redução em torno de 10% e um aumento de 4% para mistura com 5% de aditivo.



**Figura 35:** Análise de Emissão em ppm de NO<sub>x</sub>.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas reações de acetilação de glicerina com ácido acético foi observado uma mistura de produtos acetilados **(1)**, **(2)** e **(3)**. As reações com anidrido acético, em meio ácido ou básico, com ou sem irradiação de micro-ondas, mostraram claramente a seletividade para apenas um produto, a triacetina **(1)**, com rendimentos entre 80 e 95%.Apresentando-se, portanto como uma boa alternativa de rota sintética.

As reações de eterificação com sulfato de dietila produziram os produtos **(4)**, **(5)** e **(6)**, mono-, di- e tri-eterificados, respectivamente. Estes produtos eram esperados, embora eles tenham sido formados com baixos valores de conversão. Nas reações com iodeto de metila observou-se a formação de **(8)**, **(9)** e **(10)** em baixas conversões e o composto trimetilado não foi observado. Sendo necessários novos experimentos buscando a seletividade ao produto tri- etilado e metilado.

Nas análises físico-químicas realizadas observou-se que o aumento da concentração/proporção de triacetina no biodiesel puro (B100), causou um aumento da massa específica, viscosidade cinemática e número de acidez, uma diminuição do ponto de fulgor e uma pequena variação do teor de umidade.As proporções 15 e 20% apresentaram valores de não-conformidade com legislação vigentes parâmetros de massa específica e número de acidez.

As emissões gasosas mostraram resultados promissores para o uso da triacetina como aditivo em combustível. As amostras de biodiesel aditivado em todas as proporções reduziram de forma significativa as emissões gasosas oriundas da queima, em relação ao combustível fóssil, B5 e também ao B100. Porém, é necessária a realização de ensaios mais detalhados e também a análise de corrosão do motor.

Com base nos resultados das propriedades físico-químicas e emissões gasosas, o derivado da glicerina, a triacetina, em mistura ao biodiesel na proporção de 10%, apresenta-se como uma alternativa de aditivo para a incorporação de 50% da glicerina produzida no processo de produção de biodiesel.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### 6.1 BIBLIOGRAFIAS CITADAS

- ✓ ALVES, M. B.. **Alcoólise de Óleo Vegetal em Sistema Multifásico Utilizando Catalisadores Ancorados no Líquido Iônico BMInCl<sub>4</sub>**. Brasília: UnB 2007. Dissertação (Pós-Graduação em Química), Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2007.
- ✓ BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. **Aquecimento em Forno de Microondas/Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais**. Química Nova, 24 (6), p. 901-904, 2001.
- ✓ BEER, T.; GRANT, T.; WILLIAMS, D.; WATSON, H. **Fuel-cycle greenhouse gas emissions from alternative fuels in Australian heavy vehicles**. Atmospheric Environment, Aspendale, v. 36, n. 4, p. 753-7633, 2002.
- ✓ BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. **Improved utilization of renewable resources: new important derivatives of glycerol**. Green Chem., 2008, 10, 13-30.
- ✓ BIODIESEL na União Européia. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-uniao-europeia.htm>>. Acesso em: 05/08/2010.
- ✓ **Bradin, D. S., U.S. 5,578,090 (1996)**.
- ✓ BRANCO, A.; NASATO S. D.; NASATO, COLPANI, G. L. **Biodiesel**. Florianópolis, Fevereiro de 2007. UFSC.
- ✓ BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. – Resolução nº 001 de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para o uso e implementação da avaliação do impacto ambiental como um dos instrumentos da política nacional do meio ambiente. Disponível em: [www.ibama.gov.br](http://www.ibama.gov.br). Acesso em 29/01/2010.

- ✓ BRASIL. Grupo de Trabalho Interministerial. Relatório final do grupo de trabalho interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel – como fonte alternativa de energia. Brasília, 2003, 15p.
- ✓ BRASIL. Resolução ANP n. 6/2009, dispõe sobre o aumento de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Brasília, 2009a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 12/05/2010.
- ✓ BRASIL. Resolução ANP n. 42, de 16 de dezembro de 2009. Dispõe sobre a especificação do Biodiesel B100. Brasília, 2009b. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em 05/03/2010.
- ✓ BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. – Resolução nº 418/2009 de 25 de novembro de 2009. “Dispõe sobre critérios para a elaboração de Planos de Controle de Poluição Veicular - PCPV e para a implantação de Programas de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso - I/M pelos órgãos estaduais e municipais de meio ambiente e determina novos limites de emissão e procedimentos para a avaliação do estado de manutenção de veículos em uso, 2009c págs. 81-84. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/noticias.cfm?cod\\_noticia=218](http://www.mma.gov.br/port/conama/noticias.cfm?cod_noticia=218)> Acesso em 26/02/2010.
- ✓ BREMUS, N.; DIECKELMANN, G.; LUTZ, J.; WOLFGANG, R.; HARTWIG, S. Process for the continuous production of triacetin. US Patent 1983/4381407.
- ✓ CHANG, C.-S.; WU, P.-L. **Synthesis of triglycerides of phenylalkanoic acids by lipase-catalyzed esterification in a solvent-free system.** Journal of Biotechnology, 127, 2007, 694-702.
- ✓ CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. H. **Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel, and soybean oil biodiesel.** Transactions of the ASAE, St. Joseph, v. 46, p. 937-944, 2003.
- ✓ CARVALHO Jr, I. P.; **Estudo da utilização de energia de micro-ondas na redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras.** Dissertação. Universidade de São Paulo, 2002, São Paulo/SP, Brasil.
- ✓ CLACENS, J.-M.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. **Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporus catalysts.** Applied catalysis A: General, 227, 2002, 181-190.

- ✓ CLARK, N. N.; LYONS, D. W. **Clas 8 Truck Emissions Testing: Effects of Test Cycles and Data on Biodiesel Operation.** Transactions of the ASAC ST. Joseph, v. 42. P. 1211-1219, 1999.
- ✓ CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. **Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust.** Atmospheric Environment, Elsevier, v. 40, p. 6821–6826, 2006.
- ✓ DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA JÚNIOR, P. T.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L. G. **Uso da Radiação de Micro-ondas para a Produção de Biodiesel.** I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília. Anais/ Resumos do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006.
- ✓ DALL'OGGIO, E. L. **Reações de hexacloroacetona com nucleófilos de nitrogênio, enxofre e oxigênio: efeitos de ultra-som e micro-ondas.** Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002, Florianópolis/SC, Brasil.
- ✓ DALL'OGGIO, E. L. & SOUSA Jr. P. T. Os **Programas Brasileiros de Biocombustíveis uma Discussão Concisa.** Curso MBA. 2007a.
- ✓ DALL'OGGIO, Evandro Luiz, GAROFALO, M. N., SOUSA JR, Paulo Teixeira de. **Biodiesel Production Process Through Transesterification/Esterification Reaction of Vegetable Oils and Animal Fats with Alcohols Induced by Microwaves,** US\_2007b-0249851 – A1.
- ✓ DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA JR, P. T.; GAROFALO, M. N. **Processo para a produção de Biodiesel utilizando micro-ondas.** PI 0403530-5, 2004b.
- ✓ DING, Z.; HAO, A.; WANG, Z. **Water-in-gasoline microemulsions stabilized by polyglycerol esters.** Fuel, 86, 2007, 597-602.
- ✓ DELFORT, B.; DURAND, I.; JAECKER, A.; LACOME, T.; MONTAGNE, X.; PAILLE, F. **Diesel fuel compositions containing glycerol acetal carbonates for particulate emission reduction.** Fr. Demande (2003), FR 2833606 A1, US 2004/0025417 A1,
- ✓ DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GOMEZ, J.; LOPEZ, F. J. **Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil.** Spain Fuel, Valencia, v. 82, p. 1311-1315, Mar. 2003.
- ✓ ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions.** Washington, 2002. (Draft technical report EPA420-P-02-001).



- ✓ ESSAYEM, N. **Method for Preparing a Mixture of Biofuels.** WO Patent 2009/141564 A2.
- ✓ FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. **Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite.** Catalysis Communications 10, 2009, 481-484.
- ✓ FLIFLET, A. W. et al. **Application of Microwave Heating to Ceramic Processing: Design and Initial Operation of a 2.45-GHz Single-Mode Furnace.** IEEE Transactions on Plasma Science, v. 24, n. 3, p. 1041-1049, jun. 1996.
- ✓ FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. **Monoglicéridos: produção por via enzimática e algumas aplicações.** Química Nova, vol. 31, No. 6, 1514-1521, 2008.
- ✓ FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; BLASI, O. **Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel.** Applied Catalysis A: General 367 (2009) 77–83.
- ✓ GARCÍA, E.; LACA, M.; PÉREZ, E.; GARRIDO, A.; PEINADO, J. **New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component.** Energy & Fuels, 2008, 22 (6), 4274-4280.
- ✓ GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A. **Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids.** Catalysis Today. 133-135, 2008, 673-677.
- ✓ GROENEVELD, et al. **A Motor Fuel Additive With Enhanced Properties, and Process for Production Thereof.** W.O. Patent 2010/053354
- ✓ GU, Y.; AZZOUZI, A.; POUILLOUX, Y.; JÉRÔME, F.; BARRAULT, J. **Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals.** Green Chemistry (Communication) 2008, 10, 165-167
- ✓ HEKMAT, D.; BAUER, R.; NEFF, V. **Optimization of the microbial synthesis of dihydroxyacetone in a semi-continuous repeated-fed-batch process by in situ immobilization of Gluconobacter oxydans.** Process Biochemistry, 42, 2007, 71-76.

- ✓ KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. **New biocomponents from glycerol.** Applied Catalysis A: General, 306, 2006, 128-133.
- ✓ KESLING, JR.; HAVEN S.; KARAS, L. J.; LIOTTA, JR.; FRANK J. **Diesel fuel containing glycerol ether additive.** U.S. Patent 1994/5308365.
- ✓ KESKIN, A.; GÜRÜ, M.; ALTIPARMAK, M. **Influence of tall oil biodiesel with Mg and Mo based fuel additives on diesel engine performance and emission.** Bioresource Technology 99, 6434–6438, 2008.
- ✓ KINGMAN, S. W.; ROWSON, N. A.; **Microwave Treatment of Minerals-A Review.** Minerals Engineering, Vol. 11, No. 11, pp. 1081-1087, 1998.
- ✓ KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, D.; HÁJEKOVÁ, E.; BAJUS, M. **Etherification of glycerol.** Petroleum and Coal, Vol. 45, 1-2, 2003, 54-57.
- ✓ KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. **tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins.** Applied Catalysis A: General, 294, 2005, 141-147.
- ✓ KLEPÁCOVÁ, K.; MRAVEC, D.; KASZONYI, A.; BAJUS, M. **Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene.** Applied Catalysis A: General, 328, 2007, 1-13.
- ✓ KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook.** Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.
- ✓ KRUG, F. J. (Org.). **Métodos de Decomposição de Amostras.** 4. ed. Salvador: Universidade Federal da Bahia, v. 01., cap. 5, 2003.
- ✓ LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S-G.; LI, Y. **Producing triacetylglycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation.** Fuel Processing Technology, 90, 2009, 988-993.
- ✓ LIDSTROM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. **Microwave assisted organic synthesis – a review.** Tetrahedron 57, n° 589, 2001, 9225-9283.

- ✓ LOPES, A. **A UNESP Jaboticabal testa biodiesel que pode garantir criação de empregos.** Diário Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, v.114, n. 9, seção II, p. 2. 15 jan. 2004.
- ✓ LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN Jr, J. G. *Engineering Chemistry Resesearch*. 2005, *44*, 5353-5363.
- ✓ MA, F; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology*, 70, p.1-15, 1999.
- ✓ MELERO, J. A.; VAN GRIEKEN, R.; MORALES, G.; PANIAGUA, M. **Acidic mesoporus silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel.** *Energy & Fuels*, 2007, 21, 1782-1791.
- ✓ MORAES, D. P.; MESKO, M. F. et. al.; **Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition.** *Spectrochimica Acta, Part B* 62, 1065–1071, 2007.
- ✓ MORIN et al. Transesterification of rapeseed oil with ethanol I. **Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids.** *Applied Cataysis A, General*, v. 330, p. 69-76, 2007.
- ✓ MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** *Química Nova*, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.
- ✓ MOULOUGUI, Z.; CLAUDE, S.; YOO, J-W.; GASET, A. **Method for preparing glycerol carbonate.** *Eur. Pat. Appl.* 1999, US Patent 2000/006025504A.
- ✓ PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. **Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalyts.** *Green Chem.*, 2008, 11, 1256-1261.
- ✓ PAYRI, F.; MACIAN, V.; ARREGLES, J.; TORMOS, B. **Heavy-duty Diesel Engine Performance ond Emission Measurements for Biodiesel (from cooking oil) Blends Used in the Ecobus Project.**In: *SAE Fuel and Lubricants*, 1., 2005, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: SAE, 2005.
- ✓ PUTNAM, D.; ZELIKIN, A. **Dihydroxyacetone-based polymers and preparation thereof.** *PCT Int. Appl.* (2005), WO 2005108457 A1, US Patent 2008/0194786 A1.

- ✓ QUESTE, S.; AUBRY, J.-M.; BAUDUIN, P.; TOURAUD, D.; KUNZ, W. **Short chain glycerol 1-monoethers – a new class of green solvo-surfactants.** Green Chemistry, 2006, 8, 822-830.
  
- ✓ RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura.** 2001. 128 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001.
  
- ✓ RAHMAN, M. A.; HUMPHREYS, R. W. R.; WU; SHANG-REN. **Method of conditioning fabrics with glyceric acid based biodegradable molecules.** Can. Pat. 2151319, 1995.
  
- ✓ REZAYAT, M.; GHAZIASKAR, H. S. **Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst-15.** Green Chem. 2009, DOI: 10.1039/b815674c.
  
- ✓ RIBEIRO, F. **O Uso de Radiação de Micro-ondas na Transesterificação/Esterificação de Óleos Vegetais/Gordura Animal para a Produção de Biodiesel.** Cuiabá: UFMT, 2004. Monografia, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, 2004.
  
- ✓ RIBEIRO, F. **Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel.** Dissertação. Universidade Federal de Mato-Grosso, 2009, Cuiabá/MT, Brasil.
  
- ✓ RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. **Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente.** 1. Ed. Piracicaba: ESALQ, 2004. 302 p.
  
- ✓ ROGERS, D. G.; BIALKOWSKI, M. E.; GEORGE, G. A. **Kinetic Study of Epoxy-Amine Microwave Cure Reactions.** Part I: Design and Operation of Single-Mode Resonant Microwave Cavity, High Performance Polymers, v. 10, p. 341-351, aug. 1998.
  
- ✓ RODRIGUES, V. **Desenvolvimento de Nova Tecnologia para a Produção de Biodiesel em Meio Ácido com Indução por Micro-ondas.** Dissertação. Universidade Federal de Mato-Grosso, 2008, Cuiabá/MT, Brasil.
  
- ✓ RUPPERT, A. M.; MEELDIJK, J. D.; KUIPERS, B. W. M.; ERNÉ, B. H.; WECKHUYSEN, B. M. **Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: new mechanistic aspects and related colloidal particle formation.** Chem. Eur. J. 2008, 14, 2016-2024.

- ✓ SAAD, E. B.; DOMINGOS, A. K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal.** In: AGRONEGOCIO DE PLANTAS OLEAGINOSAS: MATÉRIAS-PRIMAS PARA BIODIESEL, Piracicaba: ESALQ, 2006. p. 193-225.
- ✓ SANSEVERINO, A. M. **Micro-ondas em Síntese Orgânica.** Química Nova, Vol. 25, No. 4, 660-667, 2002.
- ✓ SANTOS, M. A.; MATAI, P. H. L. S. **ASPECTOS TÉCNICOS E AMBIENTAIS RELATIVOS AO USO DE BIODIESEL EM MOTORES DE COMBUSTÃO.** Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente. v.3, n.1, Artigo 7. 2008. Disponível em: < [www.interfacehs.sp.senac.br](http://www.interfacehs.sp.senac.br)>. Acesso em: 12/08/2010.
- ✓ SANTOS, D. C., PEIXOTO, L. B., TORRES, E. A. **Análise de Emissões e de Consumo Específico de um Motor Diesel Operando com Biodiesel de Soja e de Óleos e Gorduras Residuais.** Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/uso/2.pdf>>. Acesso em: 12/08/2010.
- ✓ SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. **A review of biodiesel as vehicular fuel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews (2007), doi:10.1016/j.rser.2007.06.001.
- ✓ SILVA, C. R. B.; GONÇALVES, V. L. C.; LACHTER, E. R.; MOTA, C. J. A. **Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 2, 201-204, 2009.
- ✓ SOUSA Jr, P. T.; DALL' OGLIO, E. L.; SATO, M.; AZEVEDO, R.; MARTA, J. M.. The Ethanol and Biodiesel Programmes in Brazil. Hydrogen Fuel Cells and Alternatives in the Transport Sector: Issues for Developing Countries. 99 ed. : , 2007, v. XX, p. 99-99.
- ✓ SUAREZ, P. A., MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Quím. Nova vol.30 no.3 São Paulo May/June 2007.

- ✓ SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, 9, 199.
- ✓ SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P.; SAIKIA, L. **A process for the preparation of primary alkyl glycerol ethers useful as biofuel additive from glycerol.** WO 2009/113079 A1.
- ✓ SWCHARTZ, D.; NORRGARD, L.; CHRISTENSEN, M.; HEARLE, S. Biodiesel engine testing. Columbia: University of British Columbia, 2005. 23 p. (MECH-457 Final Report submitted to Jon Mikkelsen - University of British Columbia – UBC).
- ✓ TEIXEIRA, L. C. **Produção de biodiesel.** Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 79-86, 2005.
- ✓ THEODORE, S.; SAI, P. S. T. Esterification of Ethanol with Sulfuric Acid: A Kinetic Study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 79, 55-64, 2001.
- ✓ TORRES-JIMENEZ, et al. **Physical and Chemical Properties of Ethanol-Biodiesel Blends for Diesel Engines.** *Energy Fuels*, 24, 2002–2009, 2010.
- ✓ TRAEEL, E.; MAYER, C.; SCHULZ, C.; ROTH, P. **Effects of Biodiesel Injection in a Diesel Engine on Gaseous and Particulate Emission.**In: SAE Fuel and Lubricants, 1., 2005, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: SAE, 2005.
- ✓ VERHAEVEN, E.; PELKMANS, L.; GOVAERTS, L. **Results of demonstration and evaluation projects of biodiesel from rapeseed and used frying oil on light and heavy duty vehicles.**In: SAE FUEL AND LUBRICANTS, 1, 2005, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: SAE, 2005.
- ✓ VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E.; **Química Orgânica: Estrutura e Função.** Bookman: Porto Alegre, 2004.
- ✓ WALSH, M. P.; BRANCO, G. M.; RYAN, J.; LINKE, R. R. A.; ROMANO, J.; MARTINS, M. H. R. B. **Clean diesels: the key to clean air in São Paulo.**In: SAE FUEL AND LUBRICANTS, 1. 2005. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: SAE, 2005.
- ✓ WILHELM, H. M, et al. **Avaliação do Desempenho de Misturas de Biodiesel em Motor do Ciclo Diesel para Aplicação em Geração de Energia Elétrica.** Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/8..pdf>>. Acesso em: 12/08/2010.

- ✓ WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. **Spectroscopy methods in organic chemistry**. Fourth Edition. McGraw-Hill, 1987.
- ✓ XIAOMING, L.; YUNSHAN, G.; SIJIN, W.; XIUKUN, H. **An Experimental Investigation on Combustion and Emissions Characteristics of Turbocharged diesels fueled with blends of biodiesel**. In: SAE Fuel and Lubricants, 1., 2005, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: SAE, 2005.
- ✓ ZHENG, Y.; CHEN, X. SHEN, Y. **Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock**. Chemical Reviews, 2008, 108, 5253-5277.

## 6.2 BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS

- ✓ BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Ministério da Ciência e Tecnologia. Ministério de Minas e Energia. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Diretrizes de política de agroenergia**. Brasília, 2005. 123 p.
- ✓ CARAMORI, P. H.; ZULLO JR., J.; ALFONSI, R. R.; OLIVEIRA, D.; MARIN, F. R.; ASSAD, E. D.; PINTO, H. S. **Zoneamento agroclimático das principais plantas oleaginosas do Brasil**. In: AGRONEGOCIO DE PLANTAS OLEAGINOSAS: MATÉRIAS-PRIMAS PARA BIODIESEL. Piracicaba: ESALQ, 2006. p. 25-42.
- ✓ GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação Para Aulas Práticas de Química Orgânica**. Química. Nova, Vol. 30, No. 5, 1369-1373, 2007.
- ✓ HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. **A process model to estimate biodiesel production costs**. Bioresource Technology, Wyndmoor, v. 97, p. 671-678, 2006.

- ✓ HE, B. B.; SINGH, A. P.; THOMPSON, J. C. **Experimental optimization of a continuous-flow reactive distillation reactor for biodiesel production.** Transactions of the ASAE, St Joseph, v. 48, p. 2237-2243, 2005.
- ✓ HOLSTBORG, J.; PEDERSEN, B.V.; KROG, N.; OLESEN, S.K. **Physical properties of diglycerol esters in relation to rheology and stability of protein-stabilized emulsions** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. V. 12, 15 Jan. 1999, p. 383-390.
- ✓ DEUTSCH, J.; A. MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalyzed condensations of glycerol to cyclic acetals. *Journal of Catalysis*, 245, 2007, 428-435.
- ✓ LI, L.; YU, S-T.; XIE, C-X.; LIU, F-S.; LI, H-J. **Synthesis of glycerol triacetate using functionalized ionic liquid as catalyst.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84, 1649-1652.
- ✓ MURPHY, M.J.; KETOLA, H.N; RAJ, P. K. **Summary and assessment of the safety, health, environmental and system risks of alternative fuels.** Helena: U.S. Department of Transportation, Federal Transit Administration, 1995. p.28 (Report, FTA-MA-90-7007-95-1).
- ✓ PIMENTA, V. **GT4 – Testes em motores e veículos.** In: SEMINARIO BIODIESEL: EXPANDINDO O USO, 1, 2005, São Paulo. Palestra... (s.n.) 2004, p.13.
- ✓ VIEVILLE,C.; YOO, J. W.; PELET, S.; MOULOUGUI, Z. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO<sub>2</sub> in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catalysis Letters*, 56, 1998, 245-247.



- ✓ SOUZA, W.L.; FERRARI, R.A. **Girassol como matéria-prima para produção de biodiesel.** In: AGRONEGOCIO DE PLANTAS OLEAGINOSAS: MATÉRIAS-PRIMAS PARA BIODIESEL, Piracicaba: ESALQ, 2006. p. 47-49.
  
- ✓ TELES, J. H.; RIEBER, N.; HARDER, W. **Preparation of glyceryl carbonate.** Eur. Pat. Appl. 1994, US Patent 1994/5359094.

# ANEXOS

## Boletins de Análises

Amostra de biodiesel sem aditivo

	<b>UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO</b> Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis		
Código: FORM 211	Revisão: 01	Emissão: 02/06/2010	Página 1 de 1
<b>BOLETIM DE ANÁLISE Nº 029_2010 B</b> <b>BIODIESEL B100 - RESOLUÇÃO ANP N.º 07/2008</b>			

Interessado: Evandro Luiz Dall'Oglio – Projeto CIEB/Projeto PROPEQ 069/Cap/2009		
Data de Coleta: 14/06/2010	Código da Amostra: ----	Município de Origem: Cuiabá
Nº da amostra na CEANC: 0092		Data de recebimento: 14/06/2010
Rota: Metilica ( ) Etilica ( ) Não Informado ( X )		Lacre nº: -----
Responsável pela Coleta: Letícia Ceron		
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	MÉTODO
Aspecto	----	Visual
Massa específica a 20° C, (kg/m <sup>3</sup> )	881,2	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	4,212	ASTM D 445
Teor de água (mg/kg)	367	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, °C.	172,5	ASTM D 93
Teor de éster (% massa)	----	EN 14103
Cinzas sulfatadas (% massa)	----	NBR 6294
Sódio + potássio (mg/kg)	---	NBR 15554 NBR 15555
Cálcio + magnésio (mg/kg)	---	NBR15556
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1a	ASTM D 130
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-4	ASTM 6371
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,20	NBR 14448
Glicerol livre (% massa)	0,0003	EN 14105
Glicerol (% massa)	Total	0,2481
	Mono	0,6961
	Di	0,4371
	Tri	0,0635
		EN 14105
Metanol ou etanol (% massa)	0,0225	EN 14110
Índice de iodo (g/100g)	---	EN 14111
OBS. 1- O resultado acima refere-se a amostra, sem aditivo, recebida na recepção da CEANC.		
Cuiabá, 23 de junho de 2010.		
Julio César Menezes de Oliveira Analista químico CRQ 16100098 XVI Região		Evandro José da Silva Coordenador Técnico CRQ 16300065 XVI Região

Amostra de biodiesel com 5% de aditivo

	<b>UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO</b> Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis		
Código: FORM 211	Revisão: 01	Emissão: 02/06/2010	Página 1 de 1
<b>BOLETIM DE ANÁLISE Nº 030 _ 2010 B</b> <b>BIODIESEL B100 - RESOLUÇÃO ANP N.º 07/2008</b>			

Interessado: Evandro Luiz Dall'Oglio – Projeto CIEB/Projeto PROPEQ 069/Cap/2009		
Data de Coleta: 14/06/2010	Código da Amostra: ----	Município de Origem: Cuiabá
Nº da amostra na CEANC: 0093		Data de recebimento: 14/06/2010
Rota: Metilica ( ) Etilica ( ) Não Informado ( X )		Lacre nº: -----
Responsável pela Coleta: Letícia Ceron		
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	MÉTODO
Aspecto	----	Visual
Massa específica a 20° C, (kg/m <sup>3</sup> )	894,1	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	4,231	ASTM D 445
Teor de água (mg/kg)	387	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, °C.	160,5	ASTM D 93
Teor de éster (% massa)	----	EN 14103
Cinzas sulfatadas (% massa)	----	NBR 6294
Sódio + potássio (mg/kg)	---	NBR 15554 NBR 15555
Cálcio + magnésio (mg/kg)	---	NBR15556
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1a	ASTM D 130
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-4	ASTM 6371
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,32	NBR 14448
Glicerol livre (% massa)	----	EN 14105
Glicerol (% massa)	Total	---
	Mono	----
	Di	----
	Tri	----
Metanol ou etanol (% massa)	----	EN 14110
Índice de iodo (g/100g)	---	EN 14111
OBS. 1- O resultado acima refere-se a amostra, dopada com 5% de aditivo, recebida na recepção da CEANC.		
Cuiabá, 23 de junho de 2010.		
Julio César Menezes de Oliveira Analista químico CRQ 16100098 XVI Região		Evandro José da Silva Coordenador Técnico CRQ 16300065 XVI Região

Amostra de biodiesel com 10% de aditivo

	<b>UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO</b> Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis	
Código: FORM 211	Revisão: 01	Emissão: 02/06/2010
Página 1 de 1		
<b>BOLETIM DE ANÁLISE Nº 031 _ 2010 B</b> <b>BIODIESEL B100 - RESOLUÇÃO ANP N.º 07/2008</b>		

Interessado: Evandro Luiz Dall'Oglio – Projeto CIEB/Projeto PROPEQ 069/Cap/2009		
Data de Coleta: 14/06/2010	Código da Amostra: ----	Município de Origem: Cuiabá
Nº da amostra na CEANC: 0094		Data de recebimento: 14/06/2010
Rota: Metilica ( ) Etilica ( ) Não Informado ( X )		Lacre nº: -----
Responsável pela Coleta: Letícia Ceron		
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	MÉTODO
Aspecto	----	Visual
Massa específica a 20° C, (kg/m <sup>3</sup> )	908,4	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	4,258	ASTM D 445
Teor de água (mg/kg)	446	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, °C.	157,5	ASTM D 93
Teor de éster (% massa)	----	EN 14103
Cinzas sulfatadas (% massa)	----	NBR 6294
Sódio + potássio (mg/kg)	---	NBR 15554 NBR 15555
Cálcio + magnésio (mg/kg)	---	NBR15556
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1a	ASTM D 130
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-4	ASTM 6371
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,41	NBR 14448
Glicerol livre (% massa)	----	EN 14105
Glicerol (% massa)	Total	---
	Mono	----
	Di	-----
	Tri	----
Metanol ou etanol (% massa)	-----	EN 14110
Índice de iodo (g/100g)	---	EN 14111
OBS. 1- O resultado acima refere-se a amostra, dopada com 10% de aditivo, recebida na recepção da CEANC.		
Cuiabá, 23 de junho de 2010.		
Julio César Menezes de Oliveira Analista químico CRQ 16100098 XVI Região		Evandro José da Silva Coordenador Técnico CRQ 16300065 XVI Região

Amostra de biodiesel com 15% de aditivo

	<b>UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO</b> Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis		
Código: FORM 211	Revisão: 01	Emissão: 02/06/2010	Página 1 de 1
<b>BOLETIM DE ANÁLISE Nº 032 _ 2010 B</b> <b>BIODIESEL B100 - RESOLUÇÃO ANP N.º 07/2008</b>			

Interessado: Evandro Luiz Dall'Oglio – Projeto CIEB/Projeto PROPEQ 069/Cap/2009		
Data de Coleta: 14/06/2010	Código da Amostra: ----	Município de Origem: Cuiabá
Nº da amostra na CEANC: 0095		Data de recebimento: 14/06/2010
Rota: Metilica ( ) Etilica ( ) Não Informado ( X )		Lacre nº: -----
Responsável pela Coleta: Letícia Ceron		
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	MÉTODO
Aspecto	----	Visual
Massa específica a 20° C, (kg/m <sup>3</sup> )	919,6	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	4,300	ASTM D 445
Teor de água (mg/kg)	439	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, °C.	156,5	ASTM D 93
Teor de éster (% massa)	----	EN 14103
Cinzas sulfatadas (% massa)	----	NBR 6294
Sódio + potássio (mg/kg)	---	NBR 15554 NBR 15555
Cálcio + magnésio (mg/kg)	---	NBR15556
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1a	ASTM D 130
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-5	ASTM 6371
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,59	NBR 14448
Glicerol livre (% massa)	----	EN 14105
Glicerol (% massa)	Total	---
	Mono	----
	Di	-----
	Tri	----
Metanol ou etanol (% massa)	----	EN 14110
Índice de iodo (g/100g)	---	EN 14111
OBS. 1- O resultado acima refere-se a amostra, dopada com 15% de aditivo, recebida na recepção da CEANC.		
Cuiabá, 23 de junho de 2010.		
Julio César Menezes de Oliveira Analista químico CRQ 16100098 XVI Região		Evandro José da Silva Coordenador Técnico CRQ 16300065 XVI Região

Amostra de biodiesel com 20% de aditivo

	<b>UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO</b> Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis		
Código: FORM 211	Revisão: 01	Emissão: 02/06/2010	Página 1 de 1
<b>BOLETIM DE ANÁLISE Nº 028 _ 2010 B</b> <b>BIODIESEL B100 - RESOLUÇÃO ANP N.º 07/2008</b>			

Interessado: Evandro Luiz Dall'Oglio – Projeto CIEB/Projeto PROPEQ 069/Cap/2009		
Data de Coleta: 14/06/2010	Código da Amostra: ----	Município de Origem: Cuiabá
Nº da amostra na CEANC: 0091		Data de recebimento: 14/06/2010
Rota: Metilica ( ) Etilica ( ) Não Informado ( X )		Lacre nº: -----
Responsável pela Coleta: Letícia Ceron		
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	MÉTODO
Aspecto	----	Visual
Massa específica a 20° C, (kg/m <sup>3</sup> )	933,2	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	4,416	ASTM D 445
Teor de água (mg/kg)	446	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, °C.	148,5	ASTM D 93
Teor de éster (% massa)	----	EN 14103
Cinzas sulfatadas (% massa)	----	NBR 6294
Sódio + potássio (mg/kg)	---	NBR 15554 NBR 15555
Cálcio + magnésio (mg/kg)	---	NBR15556
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1a	ASTM D 130
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-4	ASTM 6371
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,66	NBR 14448
Glicerol livre (% massa)	----	EN 14105
Glicerol (% massa)	Total	---
	Mono	----
	Di	----
	Tri	----
Metanol ou etanol (% massa)	---	EN 14110
Índice de iodo (g/100g)	---	EN 14111
OBS. 1- O resultado acima refere-se a amostra, dopada com 20% de aditivo, recebida na recepção da CEANC.		
Cuiabá, 23 de junho de 2010.		
Julio César Menezes de Oliveira Analista químico CRQ 16100098 XVI Região		Evandro José da Silva Coordenador Técnico CRQ 16300065 XVI Região

## Amostra de Triacetina

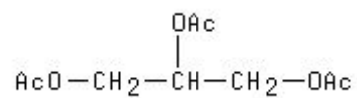
	<b>UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO</b> Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis		
Código: FORM 211	Revisão: 01	Emissão: 02/06/2010	Página 1 de 1
<b>BOLETIM DE ANÁLISE Nº 033 _ 2010 B</b> <b>BIODIESEL B100 - RESOLUÇÃO ANP N.º 07/2008</b>			

Interessado: Evandro Luiz Dall'Oglio – Projeto CIEB/Projeto PROPEQ 069/Cap/2009		
Data de Coleta: 14/06/2010	Código da Amostra: ----	Município de Origem: Cuiabá
Nº da amostra na CEANC: 0096		Data de recebimento: 14/06/2010
Rota: Metilica ( ) Etilica ( ) Não Informado ( X )		Lacre nº: -----
Responsável pela Coleta: Letícia Ceron		
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	MÉTODO
Aspecto	----	Visual
Massa específica a 20° C, (kg/m <sup>3</sup> )	1153,4	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	6,951	ASTM D 445
Teor de água (mg/kg)	346	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, °C.	140,5	ASTM D 93
Teor de éster (% massa)	----	EN 14103
Cinzas sulfatadas (% massa)	----	NBR 6294
Sódio + potássio (mg/kg)	---	NBR 15554 NBR 15555
Cálcio + magnésio (mg/kg)	---	NBR15556
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	---	ASTM D 130
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	---	ASTM 6371
Índice de acidez (mgKOH/g)	2,25	NBR 14448
Glicerol livre (% massa)	----	EN 14105
Glicerol (% massa)	Total	---
	Mono	----
	Di	-----
	Tri	----
Metanol ou etanol (% massa)	-----	EN 14110
Índice de iodo (g/100g)	---	EN 14111
OBS. 1- O resultado acima refere-se a amostra, triacetina, recebida na recepção da CEANC.		
Cuiabá, 23 de junho de 2010.		
Julio César Menezes de Oliveira Analista químico CRQ 16100098 XVI Região		Evandro José da Silva Coordenador Técnico CRQ 16300065 XVI Região

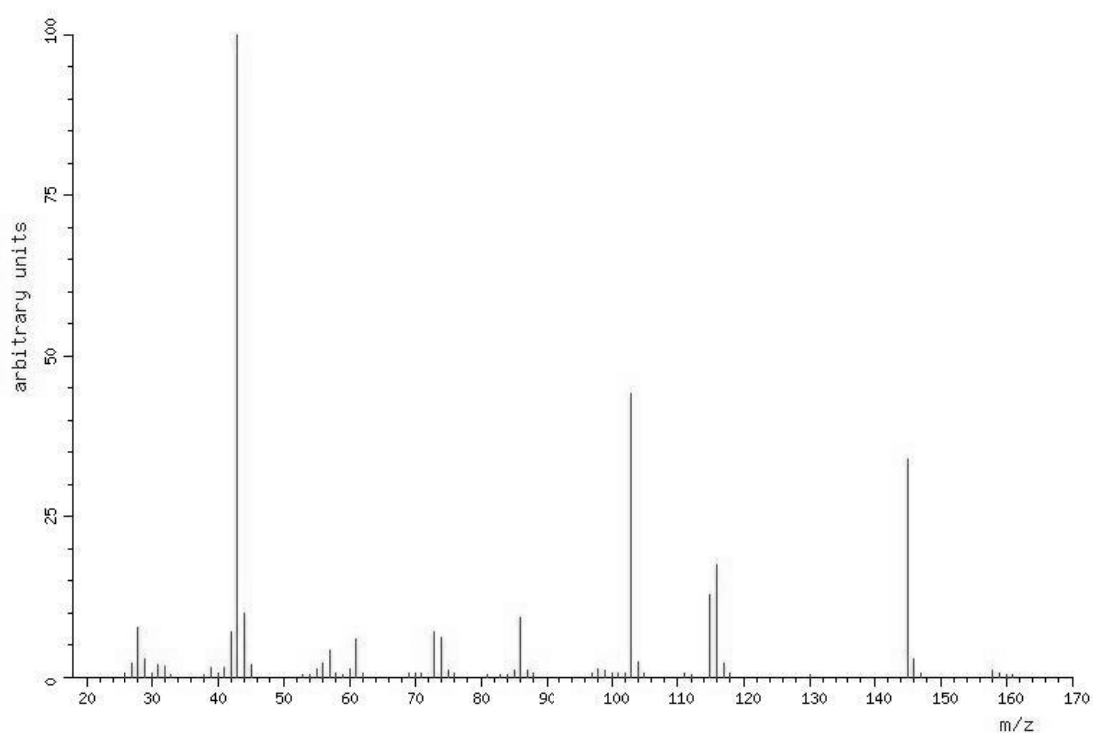
## Experimental Property Values

Registry Number: 102-76-1

Formula: C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>



CA Index Name: 1,2,3-Propanetriol, 1,2,3-triacetate



Spectrum ID: ID\_WID-DLO-075456-3

Nominal Mass: 218

Number of Peaks: 63

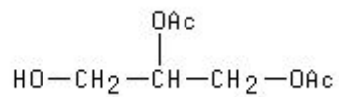
Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)



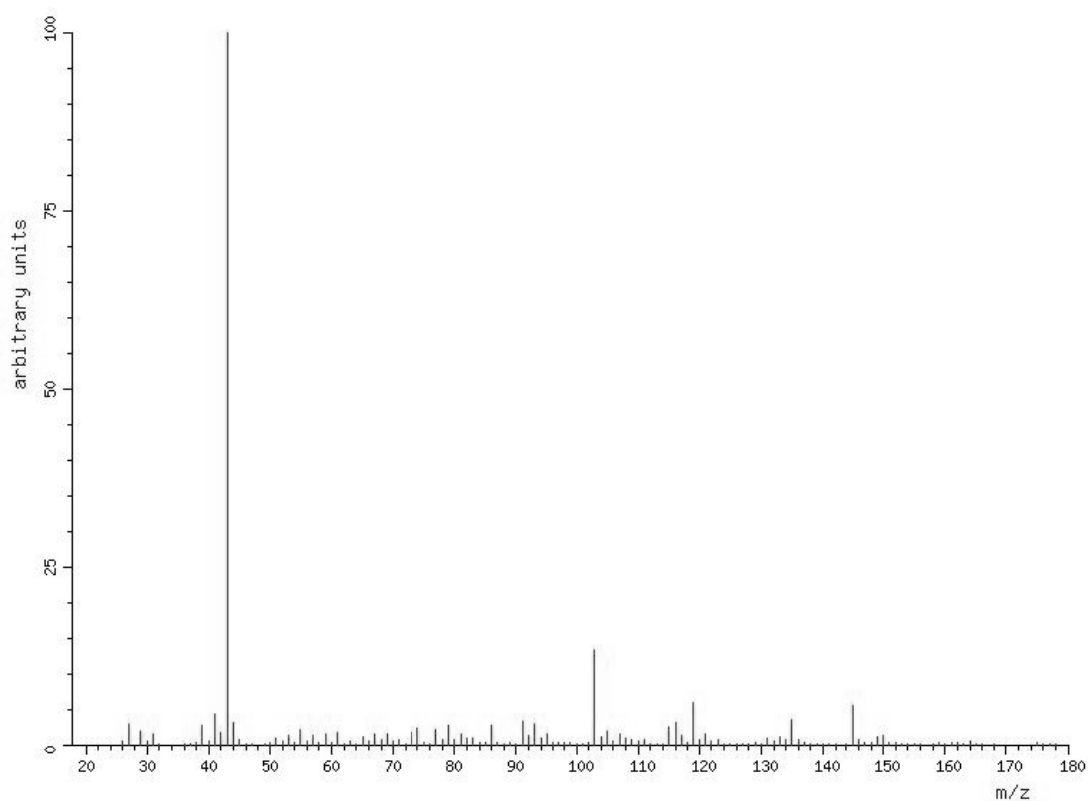
Experimental Property Values

Registry Number: 102-62-5

Formula: C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>



CA Index Name: 1,2,3-Propanetriol, 1,2-diacetate



Spectrum ID: 8\_LMCM-96168-555F

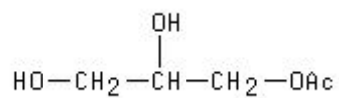
Nominal Mass: 176

Number of Peaks 140

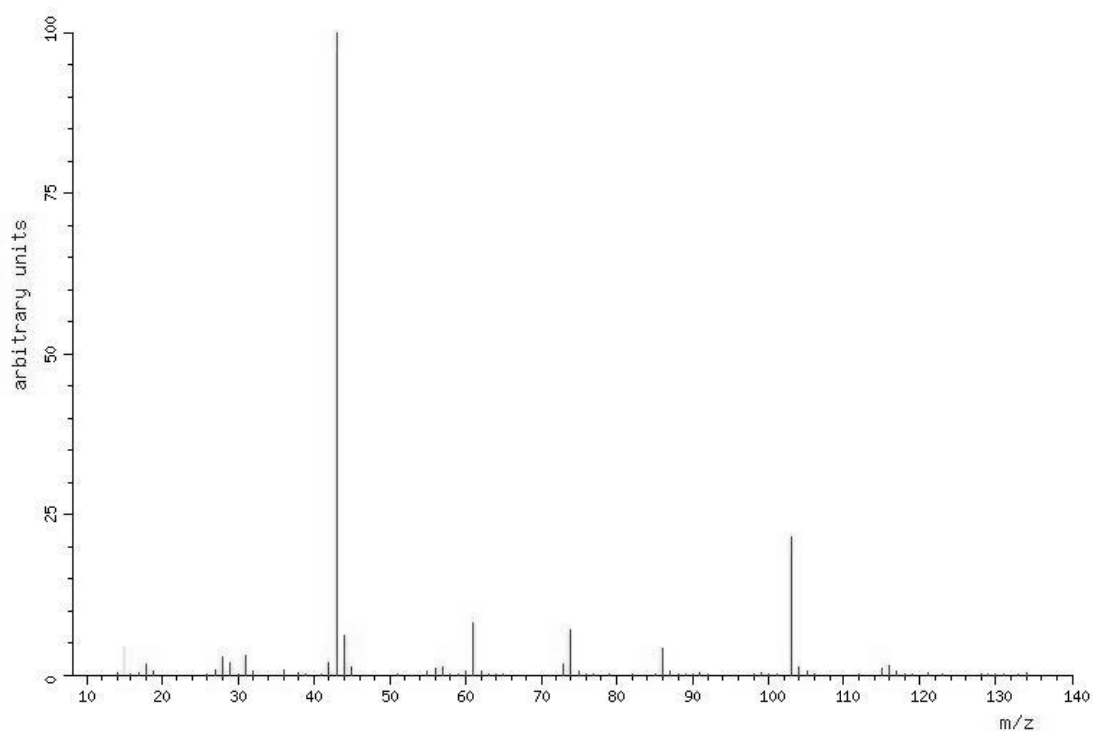
:

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

Experimental Property Values  
CAS Registry Number: 106-61-6  
Formula: C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>

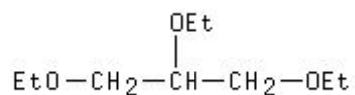


CA Index Name: 1,2,3-Propanetriol, 1-acetate

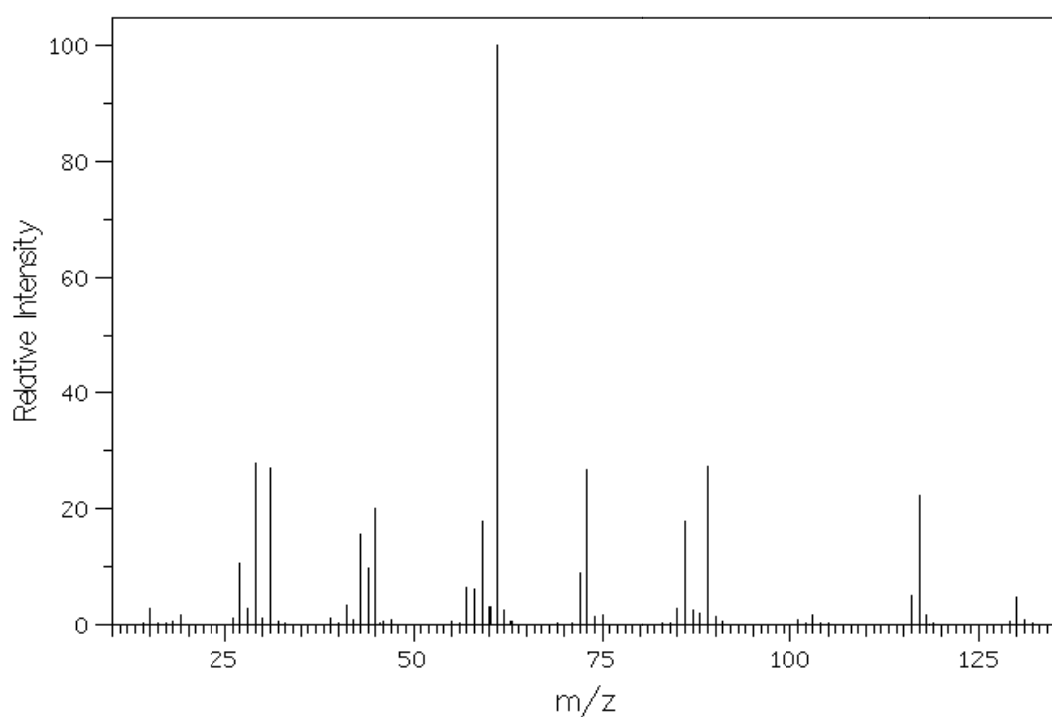


Spectrum ID: ID\_WID-DLO-006270-4  
Nominal Mass: 134  
Number of Peaks: 70  
Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

Experimental Property Values  
CAS Registry Number: 162614-45-1  
Formula: C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>

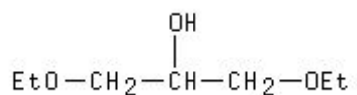


CA Index Name: Propane, 1,2,3-triethoxy-

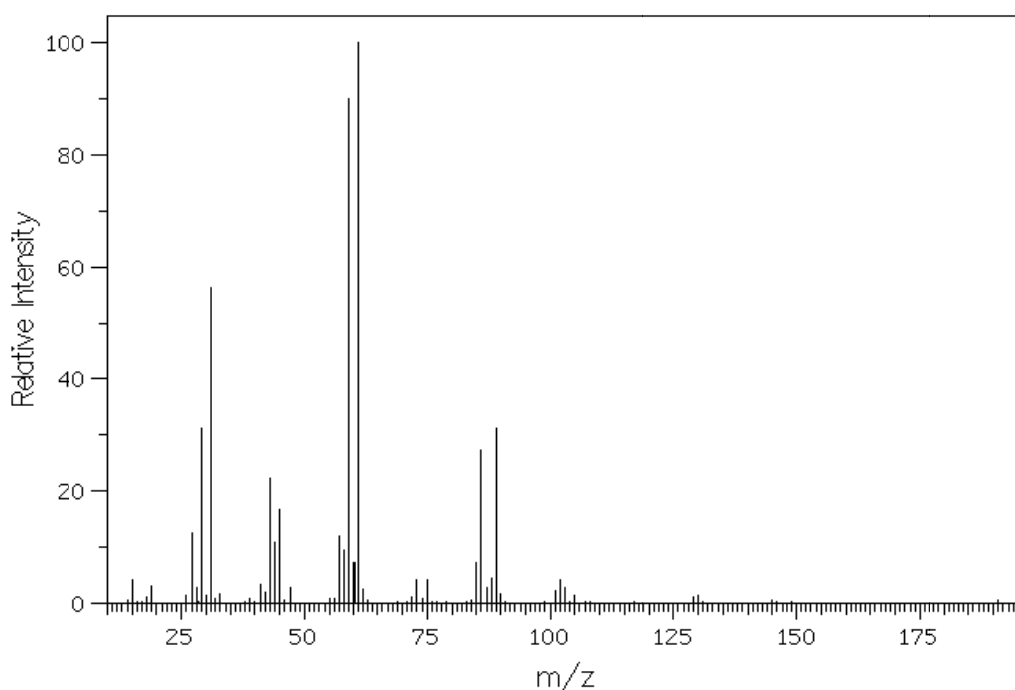


Spectrum ID: WMSNW5333  
Technique: Electron ionization  
Inlet System: RESERVOIR  
Electron Energy: 75 eV  
Temperature: 190 °C  
Nominal Mass: 176  
Source: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan))

Experimental Property Values  
CAS Registry Number: 4043-59-8  
Formula: C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>

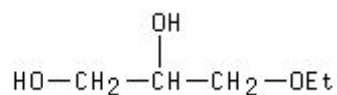


CA Index Name: 2-Propanol, 1,3-diethoxy-

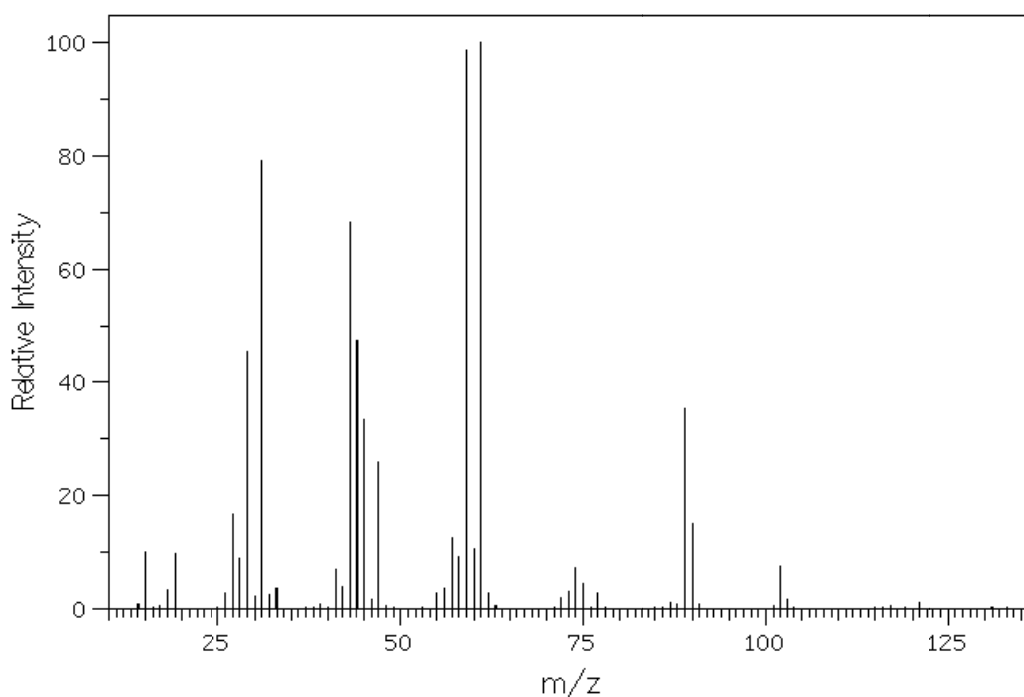


Spectrum ID: WMSNW3373  
Technique: Electron ionization  
Inlet System: RESERVOIR  
Electron Energy: 75 eV  
Temperature: 180 °C  
Nominal Mass: 148  
Source: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan))

Experimental Property Values  
CAS Registry Number: 1874-62-0  
Formula: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

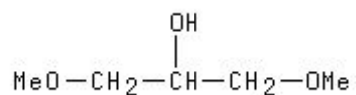


CA Index Name: 1,2-Propanediol, 3-ethoxy-

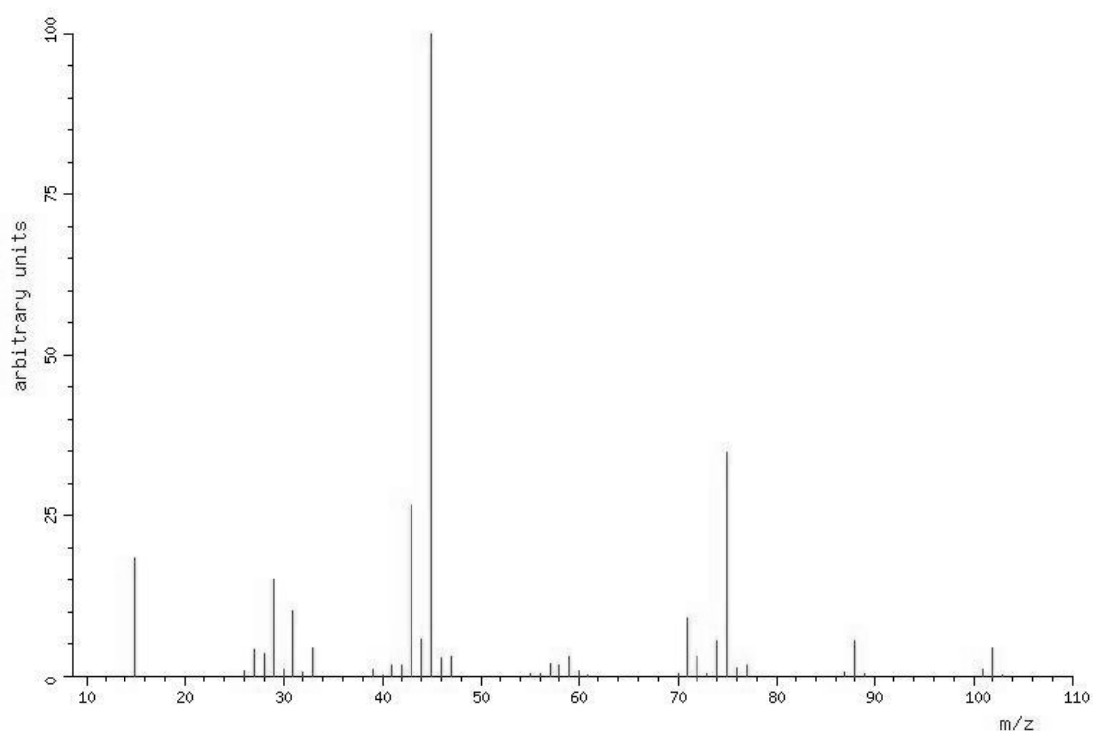


Spectrum ID: WMSIW6271  
Technique: Electron ionization  
Inlet System: RESERVOIR  
Electron Energy: 75 eV  
Temperature: 150 °C  
Nominal Mass: 120  
Source: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. (Data were obtained from the **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology** (Japan))

Experimental Property Values  
Registry Number: 623-69-8  
Formula: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

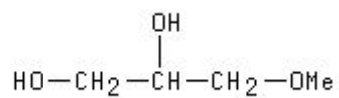


CA Index Name: 2-Propanol, 1,3-dimethoxy-

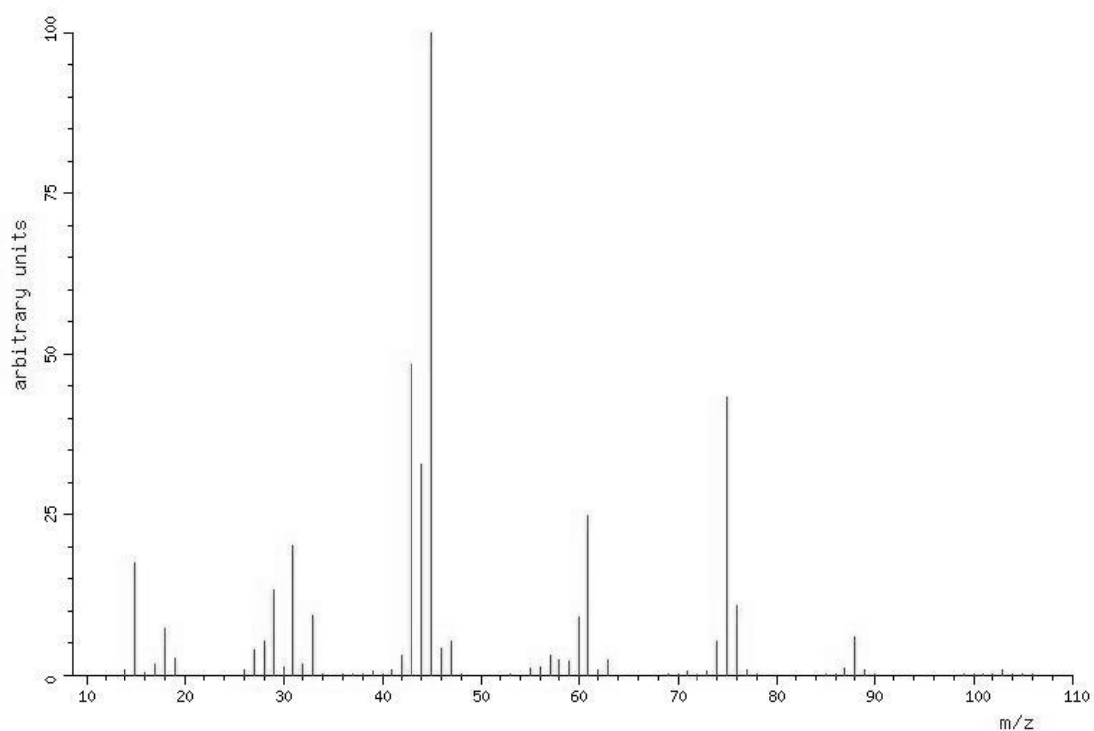


Spectrum ID: ID\_WID-DLO-070016-3  
Nominal Mass: 120  
Number of Peaks: 39  
Source: Spectral data were obtained from Wiley  
Subscription Services, Inc. (US)

Experimental Property Values  
CAS Registry Number: 623-39-2  
Formula: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>

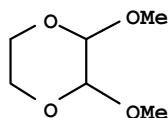


CA Index Name: 1,2-Propanediol, 3-methoxy-

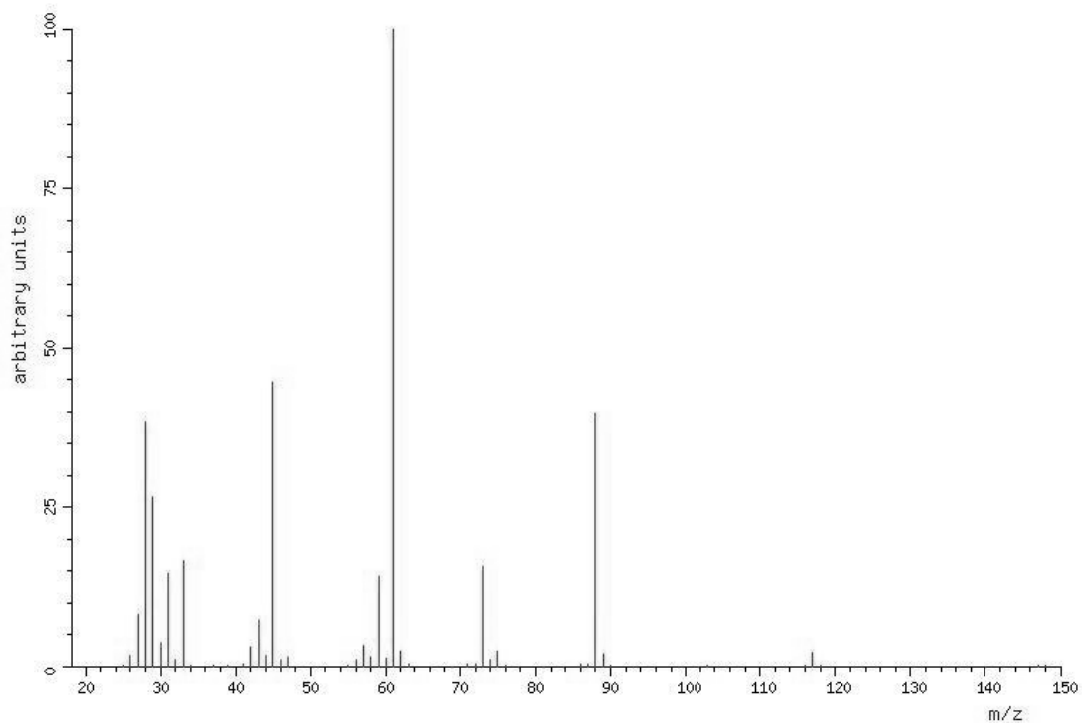


Spectrum ID: ID\_WID-DLO-069156-5  
Nominal Mass: 106  
Number of Peaks: 62  
Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

Experimental Property Values  
Registry Number: 23918-30-1  
Formula: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>



CA Index Name: 1,4-Dioxane, 2,3-dimethoxy-

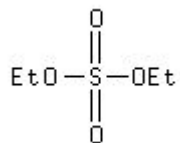


Spectrum ID: ID\_WID-DLO-009514-7  
Nominal Mass: 148  
Number of Peaks: 45

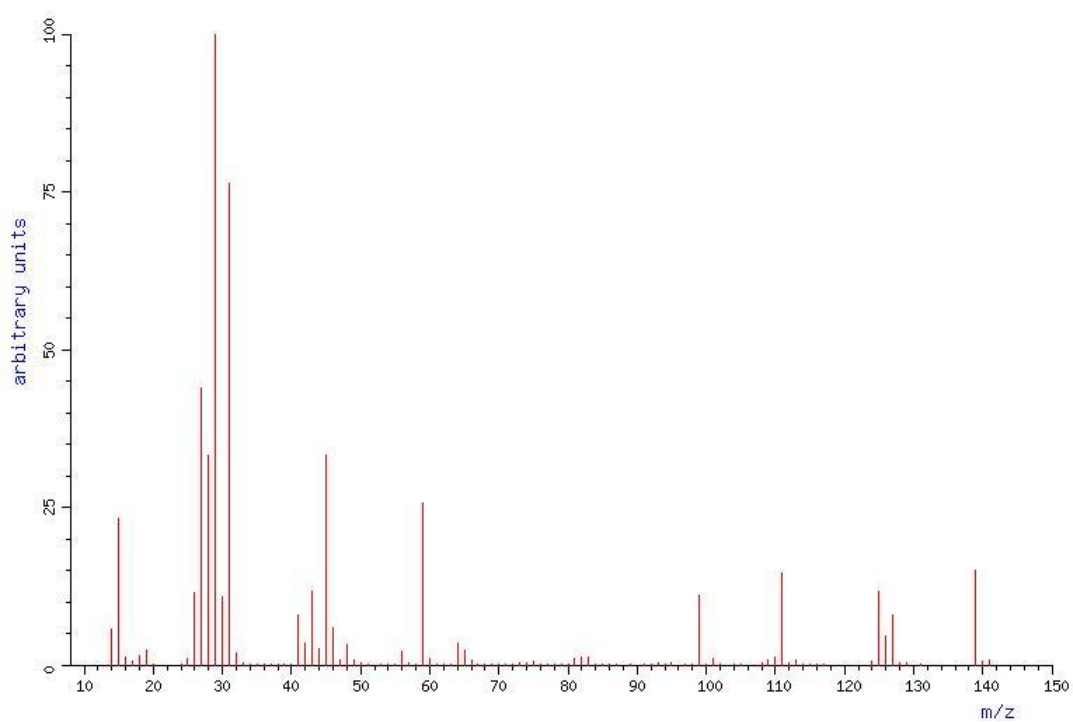
Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)



Experimental Property Values  
Registry Number: 64-67-5  
Formula: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S



CA Index Name: Sulfuric acid, diethyl ester



Spectrum ID: ID\_WID-DLO-010960-4

Nominal Mass: 154

Number of Peaks: 104

Source: Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services, Inc. (US)

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)