

PRODUÇÃO DE ADITIVOS À BASE DE ÉTERES DO GLICEROL PARA MELHORIA DE PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO

Production of glycerol ethers additives for improving cold flow properties

Paula Araujo de Oliveira¹, Claudio José de Araujo Mota², Bianca Peres Pinto³

Resumo: A busca por fontes energéticas renováveis tornou-se um dos temas primaciais do século. Em 2004, criou-se o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel para viabilizar a produção e o uso do *biodiesel* no país. Na produção do *biodiesel* é gerada cerca de 10% de glicerina como coproduto. Investigam-se novas rotas tecnológicas para promover o aproveitamento e a comercialização desse poliálcool excedente nos setores industriais. Uma maneira atraente é a síntese de éteres do glicerol empregando diferentes álcoois. As reações são realizadas em série (combinações possíveis dos álcoois em pares) em reator Parr (batelada), utilizando resina ácida e alterando as variáveis operacionais. Posteriormente, os produtos são alquilados parcialmente com sulfato de metila. Os éteres do glicerol são analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e testados como aditivos oxigenados visando melhorar as propriedades de fluxo a frio do *biodiesel* (palma e sebo), que possui ponto de congelamento de aproximadamente 18°C, causando problemas de fluxo no inverno, sobretudo no sul do país.

Palavras-chave: Glicerina 1. Eterificação 2. Propriedades de fluxo a frio 3.

Abstract: The search for renewable energy sources became one of the primary themes of the century. In 2004, the National Biodiesel Production and Use Program (*Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel* – PNPB) was created to enable the production and use of biodiesel in the country. In biodiesel production, about 10% of glycerin is generated as a co-product. New technological routes are being investigated to promote the use and commercialization of this surplus polyalcohol in the industrial sectors. An attractive way to deal with this excess is the synthesis of glycerol ethers combined with different alcohols. The reactions are performed in series (possible combinations of alcohols in pairs) in a Parr reactor (batch), using acid resin and changing the operating variables. Subsequently, the products are partially alkylated with methyl sulfate. Glycerol ethers are analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry and tested as oxygenated additives to improve the cold flow properties of biodiesel (palm and tallow), which has a freezing point of approximately 18°C, causing flow problems during winter, mainly in the southern regions of the country.

Keywords: Glycerin 1. Etherification 2. Cold Flow Properties 3.

1. Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ajudante da divisão de materiais da Diretoria de Engenharia Naval – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: paula.oliveira@marinha.mil.br

2. Doutor em Química Orgânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Diretor e professor titular do Instituto de Química e Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: cmota@iq.ufrj.br

3. Doutora em Ciências pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Pesquisadora no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise – Rio de Janeiro, RJ – Brasil. E-mail: pinto.bianca@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, com a elevada depleção dos recursos naturais que ocorre há anos, torna-se interessante buscar fontes de energia renováveis. Segundo a Resolução nº 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo, o *biodiesel* é definido como “combustível produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa” (ANP, 2014). Como coproduto da reação de formação de *biodiesel* obtém-se a glicerina. O *biodiesel* pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel mineral para combustão em motores, uma vez que sua especificação físico-química é semelhante à do *diesel* de origem fóssil (PARENTE, 2003). Atualmente, a proporção obrigatória de *biodiesel* no *diesel* é de 12% (B12) (ANP, 2020). A principal barreira apresentada para sua utilização é a grande oferta de glicerina gerada. Aproximadamente 10% do volume total de *biodiesel* produzido correspondem ao glicerol. Destarte, emergem novos processos para aproveitamento da glicerina excedente que visam transformá-la em produtos de maior valor agregado (essencial para sustentabilidade econômica da indústria de *biodiesel*), visto que a sua oferta está cada vez mais abundante no mercado em virtude do crescente incentivo governamental para a produção do *biodiesel*. Uma valorização promissora para esse álcool trihidroxilado é a sua transformação em éteres. O processo produz compostos com menor viscosidade e polaridade e consequentemente com maior volatilidade em comparação à glicerina pura (SILVA et al., 2009). A adição dos éteres de glicerol tem como propósito melhorar a cetanagem do *diesel*, uma vez que a utilização dos aditivos causa melhor desempenho do combustível, facilitando a partida a frio do motor (NOUREDDINI, 2001). Inúmeras investigações para obtenção de éteres de glicerol com álcoois e poucos estudos com sulfato de metila têm sido relatados mundialmente. O interesse da pesquisa deu-se pelo fato de ambos serem excelentes agentes esterificantes do glicerol e de matérias-primas de baixo custo, otimizando dessa forma o processo para produção de aditivos oxigenados para combustíveis. É possível formar até cinco isômeros de éter: dois éteres monossustituídos, dois éteres disubstituídos e um éter trissubstituído.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho teve como foco principal desenvolver aditivos à base de éteres do glicerol para melhorar as propriedades de fluxo a frio do *biodiesel*. A proposta consistiu em sintetizar éteres do glicerol com diferentes álcoois (metanol, etanol, terc-butanol e n-butanol) como reagentes. As reações múltiplas em série (em pares de dois álcoois) ocorrem em reator Parr, em regime de batelada, na presença de catalisador sólido ácido heterogêneo (resina Amberlyst 15), mediante a variação da natureza e da ordem do reagente empregado. As reações são realizadas por meio das combinações possíveis dos álcoois em duas reações. O tempo reacional estipulado para o presente trabalho foi de quatro horas para cada reação. Posteriormente, os produtos obtidos serão alquilados parcialmente (hidroxila remanescente) com a adição de sulfato de metila. Os produtos das reações de ambos os processos visam a boa conversão e seletividade e são analisados basicamente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas — técnica de grande importância, visto que combina o poder de resolução da cromatografia em fase gasosa à alta seletividade e sensibilidade do detector de massas. Subsequentemente, os éteres do glicerol obtidos por meio das reações propostas serão testados como aditivos oxigenados visando melhorar as propriedades de fluxo a frio do *biodiesel*. Serão realizados testes de ponto de fluidez, de entupimento de filtro a frio e de névoa das misturas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após análise dos resultados obtidos na Tabela 1, optou-se por condições em que a conversão do glicerol fosse moderadamente elevada (aproximadamente 60–80%), entretanto não atingisse valores próximos de 100%. Esperava-se que, após o término da primeira reação, o meio reacional ainda possuísse glicerol e monoéter do glicerol em quantidades suficientes para reagir com o segundo álcool da reação subsequente. O objetivo era conseguir atribuir a apenas uma molécula os benefícios da utilização de três reagentes diferentes (dois álcoois distintos e sulfato de metila) e formar produtos com grande potencial de serem empregados como aditivos oxigenados.

O terc-butanol possui reatividade significativamente maior em comparação com os outros álcoois investigados (carbocátion

estabilizado por três grupos metilas). Dessa forma, a terc-butilação mostra-se bem sucedida em temperaturas reacionais mais baixas (KLEPACOVA, 2005). Admitiu-se a temperatura reacional de 120°C quando o terc-butanol foi utilizado como reagente e de 180°C para os demais álcoois. Com relação à razão molar glicerol/álcool empregou-se 1:3, pois essa quantidade excedente de reagente já apresentou resultados satisfatórios em termos de conversão (aproximadamente 60–80%) e seletividade ao monoéter do glicerol, estabelecendo que a reação posterior também contribua positivamente para a nova molécula formada.

A reação em série, utilizando um novo reagente (álcool) nos produtos obtidos anteriormente, visa aumentar a proporção de diéteres do glicerol e, assim, alquilar hidroxilas do glicerol remanescente e do monoéter formado na primeira reação. A intenção é investigar a contribuição da adição do segundo reagente na conversão e seletividade do processo estudado. Observou-se que, em todos os casos, a adição do segundo álcool contribuiu para a eficiência do processo (aumento expressivo da conversão — em torno de 20%). Os melhores

resultados obtidos em termos de conversão foi a reação que utilizou metanol na primeira reação e etanol como reagente na segunda reação (Figura 1), visto que o ataque às hidroxilas remanescentes da reação 1 e a acessibilidade aos sítios ácidos tornam-se facilitados, pois ambos os reagentes são pequenos comparados com os outros utilizados e não há impedimento estérico significativo. Entretanto, constatou-se maior formação de triéteres do glicerol, o que não é interessante para a proposta futura do presente estudo, uma vez que terá menos grupamentos — OH livres para serem alquilados parcialmente com o sulfato de metila (a etapa seguinte, terceira reação em série, será prejudicada). Com relação à seletividade, o reagente que mostrou melhor seletividade aos diéteres do glicerol foi o terc-butanol (carbocátion estabilizado mais facilmente pelos três grupos metilas), pois ocorreu aumento da quantidade dos diéteres do glicerol formados (de 20 para 40%) em detrimento dos monoéteres da reação 1. Pelo fato de a molécula ser volumosa, há mais dificuldade na formação dos triéteres. A alteração da ordem dos reagentes nas reações em série não apresentou resultados divergentes.

Tabela 1. Resultados obtidos por meio da primeira reação de eterificação com diversos álcoois: variáveis operacionais testadas (caso-base).

	Razão molar	Álcool	Conversão (%)	Seletividade (%)			
				Mono	Di	Tri	Subprodutos
T = 120°C	1:3	Metanol	30	96	4	-	-
		Etanol	18	100	-	-	-
		Terc-butanol	81	72	25	3	-
		n-butanol	6	74	22	-	4
	1:6	Metanol	40	93	7	-	-
		Etanol	20	78	17	5	-
		Terc-butanol	88	70	27	3	-
		n-butanol	17	80	15	-	5
T = 180°C	1:3	Metanol	59	74	23	3	-
		Etanol	85	80	20	-	-
		Terc-butanol	92	65	20	5	-
		n-butanol	72	80	15	-	5
	1:6	Metanol	76	74	16	10	-
		Etanol	95	80	12	8	-
		Terc-butanol	98	70	20	10	-
		n-butanol	85	71	24	-	5

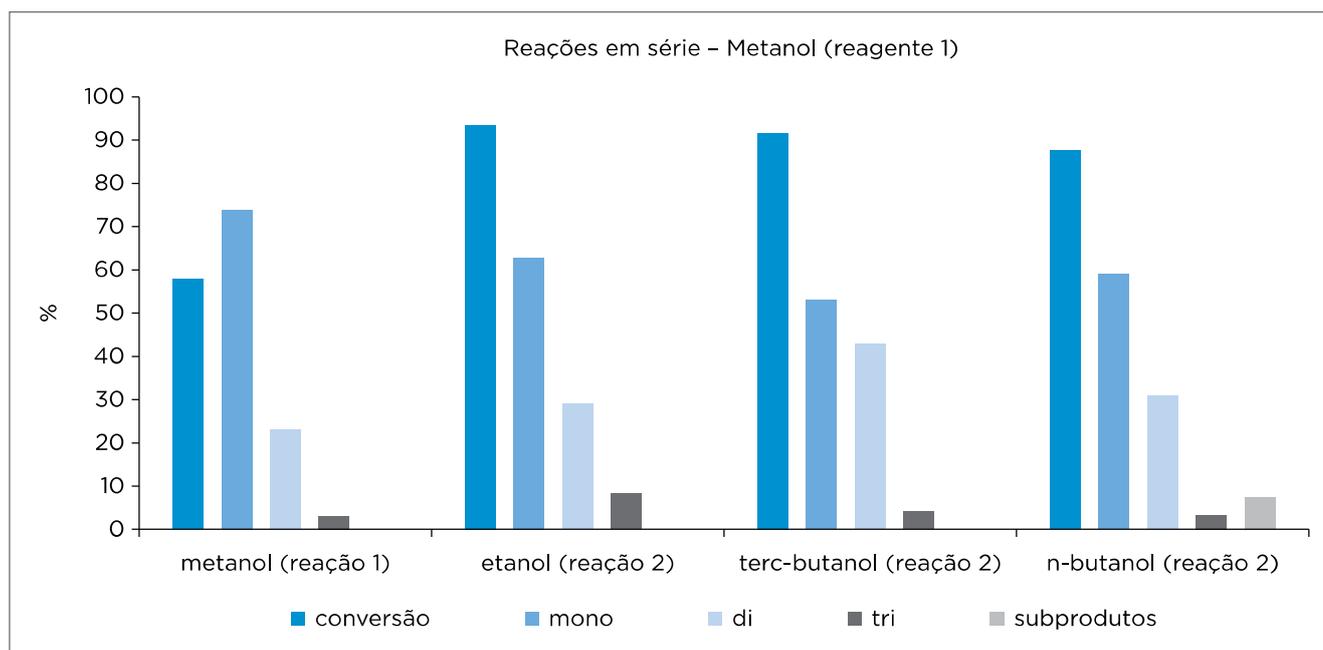


Figura 1. Resultados obtidos utilizando metanol como reagente na reação 1.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, até o presente momento, foram estudadas as reações de eterificação do glicerol com diferentes álcoois (metanol, etanol, terc-butanol e n-butanol) possibilitando a formação dos produtos mono, di e triéteres derivados do glicerol. A resina Amberlyst 15 apresentou ótimos desempenhos e foi o catalisador empregado no estudo. Também foram estudadas as reações em série alterando a

natureza e a ordem dos álcoois por meio das combinações possíveis dos reagentes em duas reações. A segunda reação mostrou-se eficiente para o presente estudo, obtendo-se maiores conversões e seletividades aos éteres do glicerol (com as condições operacionais selecionadas). Dessarte, a transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado promove a cadeia produtiva de *biodiesel* e fornece à indústria vários compostos pertinentes com origem em reagente renovável.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução n. 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Rio de Janeiro: ANG, 2014. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=rnp-45-2014>. Acesso em: mar. 2020.

KLEPACOVA, A.; MRAVEC, D.; HAJEKOVA, E.; BAJUS, M. Tert-butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A*, v. 294, n. 2, p. 141-147, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.027>

PARENTE, E.E. *Biodiesel: uma aventura tecnológica nem país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 2003.

NOUREDDINI. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. *USPTO Patent Full*. Patent n. 6,174,501, p. 4-14, 2001.

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. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 2, p. 201-204, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000200002>