



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DA  
BIOMASSA: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE  
BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO  
E ADITIVOS MELHORADORES DE CETANO**

MARIA CLÁUDIA RODRIGUES BRANDÃO

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB – Brasil

Outubro/2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DA BIOMASSA: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEGUNDA GERAÇÃO E ADITIVOS MELHORADORES DE CETANO

MARIA CLÁUDIA RODRIGUES BRANDÃO

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Orgânica.

1º Orientador: Petrônio Filgueiras Athayde Filho

2º Orientador: Bruno Freitas Lira

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB – Brasil

Outubro/2011

B817d Brandão, Maria Cláudia Rodrigues.

Desenvolvimento tecnológico da biomassa: síntese e avaliação de biocombustíveis de segunda geração e aditivos melhorados de cetano / Maria Cláudia Rodrigues Brandão.-- João Pessoa, 2010.

160f.

Orientadores: Petrônio Filgueiras de Athayde Filho, Bruno Freitas Lira

*Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN*

*1. Química Orgânica. 2. Biocombustíveis. 3. Cetano – melhoradores. 4. Óleo fúsel.*

UFPB/BC

CDU: 547(043)

**Desenvolvimento Tecnológico da Biomassa: Síntese e Avaliação de Biocombustíveis de Segunda Geração e Aditivos Melhoradores de Cetano.**

Aprovada pela banca examinadora:



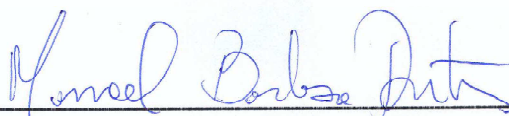
---

**Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho**  
Orientador/Presidente



---

**Prof. Dr. Bruno Freitas Lira**  
2º. Orientador



---

**Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas**  
Examinador



---

**Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho**  
Examinador

Dedico este trabalho a minha filha Lívia –  
MINHA PRINCESA – que compreendeu minha  
ausência e pacientemente aguardava meu  
retorno, por quem luto por um futuro seguro e  
confortável.

## AGRADECIMENTOS

Não, não é simplesmente agradecer que quero. Quero trazer para dentro do meu texto aqueles que já o percorreram nas entrelinhas. E não só aos que me ajudaram efetivamente na construção dessa DISSERTAÇÃO, mas aos amigos e colegas que compartilharam comigo idéias. Àqueles que me ajudaram, de alguma forma, no percurso nesses quase dois anos e, principalmente, a seguir adiante, sem perder o que pulsa, o que vibra, agradeço imensamente.

- ❖ Agradeço a Deus, por iluminar sempre o meu caminho.
- ❖ A minha querida mãe – Zélia, pelo apoio, compreensão e pelos sábios e valiosos conselhos, e a meu pai – Assis, pelo carinho e atenção.
- ❖ Aos meus irmãos que sempre torceram pelo meu sucesso, em especial a Sérgio, que me deu abrigo e sempre esteve ao meu lado em todos os momentos deste curso.
- ❖ Ao meu marido – Janduí, pelo incentivo e compreensão.
- ❖ A tia Lurdinha, por suas incessantes e poderosas orações.
- ❖ Aos meus sobrinhos por tanta alegria e inspiração.
- ❖ Aos meus cunhados e cunhadas, por acreditarem em mim.
- ❖ Ao Professor Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho, pela sua orientação, incentivo, confiança e por tornar possível a realização deste trabalho.
- ❖ Aos professores Dr. Bruno de Freitas Lira e Dr. Jailton de Souza Ferrari, pela atenção nos momentos de dúvidas.
- ❖ Ao LTF, LACOM e LASOM, pela sempre prontidão na realização dos testes e concessão dos materiais solicitados.
- ❖ Aos professores do PPGQ, pelos valiosos ensinamentos.
- ❖ Agradeço em especial aos amigos do LPBS – Alexsandro, Cleinaldo, Daniela, Enéas, Helivaldo, Juliana Andrezza, Juliana Kelly, Marília

Gabriela, Matheus, Normando, Rafael, Rogério, Severino e Yuri e os agregados - Clarissa, Danilo e Isabele, pela ajuda, incentivo, parceria, companheirismo nos momentos mais estressantes, pois sem eles este trabalho não teria sido realizado.

- ❖ A CAPES/CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

**Título:** Desenvolvimento Tecnológico da Biomassa: Síntese e Avaliação de Biocombustíveis de Segunda Geração e Aditivos Melhoradores de Cetano.

**Autora:** Maria Cláudia Rodrigues Brandão

**Orientadores:** Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho  
Prof. Dr. Bruno Freitas Lira

O óleo diesel é o derivado do petróleo mais importante para o Brasil e corresponde a maior parte do mercado mundial de combustíveis. A qualidade do óleo diesel está relacionada com a composição das emissões da combustão e deve atender aos parâmetros impostos pelo setor. Combustíveis alternativos, de fontes renováveis e menos poluentes estão sendo desenvolvidos para minimizar os danos causados, assim como aditivos para melhorar a qualidade do próprio óleo diesel. Nesta linha de pesquisa, este projeto tem por objetivo desenvolver tecnologia através do aproveitamento da biomassa para a formulação de biocombustíveis de segunda geração e aditivos melhoradores de cetano. Foram utilizados os álcoois majoritários do óleo fúsel, a glicerina bruta e álcoois provenientes da celulose e hemicelulose para a síntese de éteres, nitratos e biodiesel. Para obtenção dos éteres foram sintetizados como precursores os alcóxidos dos álcoois requeridos e uma halohidrina derivada da glicerina. A hidroxila secundária da glicerina foi preservada para ser alvo da reação de nitração. Foram obtidos quatro diéteres com este processo, como potenciais biocombustíveis de segunda geração e dois deles foram testados em motor diesel, apresentando excelente comportamento de queima e ignição. Foram preparados sete nitratos, que foram testados como melhoradores de cetano e todos foram eficientes. Foram realizadas também tentativas de conversão do óleo de soja em biodiesel utilizando álcool isoamílico com diferentes catalisadores. Constatou-se maior eficiência da catálise ácida para o processo de transesterificação e rendimento de 87,2% quando da obtenção do biodiesel por esterificação ácida do ácido oléico. Os compostos obtidos foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e IV e testados para verificar a conformidade das formulações dos combustíveis com os parâmetros estabelecidos pela Resolução Nº 42 da ANP.

**Palavras-chave:** óleo fúsel, biocombustíveis, melhoradores de cetano.



## ABSTRACT

**Title:** Development of Biomass Technology: Synthesis and Evaluation of Second Generation Biofuels and Additives Cetane Improvers.

**Author:** Maria Cláudia Rodrigues Brandão

**Mastermind:** Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho  
Prof. Dr. Bruno Freitas Lira

Diesel fuel is derived from the oil more important for Brazil and accounts for most of the world's fuel market. The diesel fuel quality is related to the composition of combustion emissions and must meet the parameters imposed by the sector. Alternative fuels, renewable and cleaner are being developed to minimize the damage as well as additives to improve the quality of diesel fuel itself. In this line of research, this project aims to develop technology for the use of biomass for the formulation of second-generation biofuels and cetane improver additives. Was used the majority of the fusel oil alcohols, raw glycerin and alcohol from cellulose and hemicellulose for the synthesis of ethers, nitrates and biodiesel. To obtain the ethers were prepared alkoxides of alcohols required and a halohydrin derived from glycerin. The secondary hydroxyl of glycerol was preserved to be the target of nitration reaction. Four dieters were obtained with this process, as potential second-generation biofuels and two of them were tested in a diesel engine, providing excellent firing behavior and ignition. Seven nitrates were prepared, tested as a cetane improver and all were effective. Were also made attempts to convert soybean oil into biodiesel using isoamyl alcohol with different catalysts. It found increased efficiency of acid catalysis for the transesterification process and yield of 87.2% when obtaining biodiesel by esterification of oleic acid. The compounds were characterized by RMN  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and IV and tested to verify compliance with the fuel formulations of parameters established by Resolution No. 42 of the ANP

**Keywords:** Fusel oil, biofuels, cetane improvers.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE GRÁFICOS.....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ESPECTROS.....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA.....	6
2.2 ÓLEO DIESEL.....	7
2.2.1 Tipos de Óleo Diesel.....	8
2.2.2 Emissões do Óleo Diesel.....	9
2.2.3 Parâmetros de Qualidade dos Combustíveis para Ciclo Diesel.....	11
2.2.4 Número de Cetano.....	12
2.2.5 Aditivos Melhoradores de Cetano.....	13
2.3 BIOMASSA.....	16
2.3.1 Biocombustíveis de 1ª Geração.....	19
2.3.2 Biocombustíveis de 2ª Geração.....	20
2.3.3 Biocombustíveis de 3ª Geração.....	21
2.3.4 Biocombustíveis de 4ª Geração.....	22
2.4 BIODIESEL.....	23
2.4.1 Obtenção do Biodiesel.....	24
2.5 ETANOL.....	25
2.6 ÓLEO FÚSEL.....	26
2.7 GLICERINA.....	29
2.7.1 Aplicações da Glicerina.....	31
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>38</b>
4.1 EQUIPAMENTOS.....	38
4.2 SOLVENTES E REAGENTES.....	39
4.3 DESTILAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL.....	40
4.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS.....	41
4.4.1 Obtenção da Halohidrina 1,3-dicloro-propan-2-ol (DCP).....	41
4.4.2 Metodologia Geral para a Obtenção dos Alcóxidos.....	41
4.5 METODOLOGIA GERAL PARA OBTENÇÃO DE 1,3-DIÉTERES-PROPAN-2-OL.....	42
4.5.1 Preparação do 1,3-bis(isobutóxi)propan-2-ol (BIBP).....	43
4.5.2 Preparação do 1,3-bis(isopentóxi)propan-2-ol (BIPP).....	44
4.5.3 Preparação do 1,3-bis(pentóxi)propan-2-ol (BPP).....	46
4.5.4 Preparação do 1,3-bis(octanóxi)propan-2-ol (BOP).....	47
4.6 REAÇÃO DE ETÉRIFICAÇÃO DA GLICERINA CATALISADA POR RESINA DE TROCA IÔNICA.....	48
4.7 REAÇÃO DE ETÉRIFICAÇÃO DA GLICERINA CATALISADA POR ÁCIDO SULFÚRICO.....	49
4.8 REAÇÃO DE ETÉRIFICAÇÃO DO ETILENOGLICOL CATALISADA POR ÁCIDO SULFÚRICO.....	50
4.9 METODOLOGIA GERAL PARA OBTENÇÃO DOS NITRATOS	51

	ORGÂNICOS.....	
4.9.1	Preparação do 2-nitrato-1,3-di(isobutóxi)propano (NIBP).....	52
4.9.2	Preparação do 2-nitrato-1,3-di(pentóxi)propano (NPP).....	52
4.9.3	Preparação do 2-nitrato-1,3-di(isopentóxi)propano (NIPP)...	53
4.9.4	Preparação do 2-nitrato-1,3-di(octanóxi)propano (NOP).....	54
4.9.5	Preparação do Nitrato de Isoamila (NIA).....	54
4.9.6	Preparação do Dinitrato de Isosorbida (DNIS).....	55
4.9.7	Preparação do Nitrato de Tetraidrofurfurila (NTHF).....	56
4.10	REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL.....	57
4.10.1	Reação Catalisada por Hidróxido de Potássio.....	57
4.10.2	Reação Catalisada por Sílica Calcinada com Citrato de Potássio (SPC).....	58
4.10.3	Reação Catalisada por Sílica Calcinada com Tereftalato de Potássio (TPC).....	59
4.10.4	Reação Catalisada por Ácido P-toluenossulfônico (APTS).....	59
4.11	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	60
4.11.1	Preparação da Solução Alcoólica para a Reação de Esterificação de Ácido Oléico Saturada com HCl.....	60
4.11.2	Preparação do Oleato de Isoamila (OIA).....	60
4.11.3	Preparação do Acetato de Isoamila (AIA).....	61
4.12	ANÁLISES.....	61
4.12.1	Testes de Caracterização.....	62
4.12.2	Testes de Especificação de Biocombustíveis.....	62
4.12.3	Teste em Motor Diesel.....	62
4.12.4	Teste de Determinação de Número de Cetano.....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
5.1	PREPARAÇÃO DOS ÉTERES.....	67
5.1.1	Caracterização dos Éteres.....	75
5.2	PREPARAÇÃO DOS NITRATOS.....	78
5.2.1	Caracterização dos Nitratos.....	80
5.3	PREPARAÇÃO DO BIODIESEL.....	84
5.4	TESTES DE FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS.....	90
5.4.1	Testes em Motor.....	91
5.4.2	Testes de Parâmetros de Qualidade de Biocombustíveis.....	91
5.4.3	Determinação de Número de Cetano.....	93
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>97</b>
6.1	CONCLUSÕES.....	97
6.2	PERSPECTIVAS.....	98
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>11</b>
		<b>2</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Oferta de Energia Primária no Brasil em 2008.....	6
<b>Figura 2.2</b>	Produção Sustentável de Biocombustível em Sistema Produção-Conversão Integrada de Biomassa.....	17
<b>Figura 2.3</b>	Fórmula Estrutural no Plano e Tridimensional da Glicerina.....	30

<b>Figura 4.1</b>	Aparelhagem para Destilação Fracionada.....	40
<b>Figura 4.2</b>	Fórmula Estrutural do 1,3-Bis(isobutóxi)propan-2-ol.....	43
<b>Figura 4.3</b>	Fórmula Estrutural do 1,3-Bis(isopentóxi)propan-2-ol.....	44
<b>Figura 4.4</b>	Fórmula Estrutural do 1,3-Bis(Pentóxi)Propan-2-ol.....	46
<b>Figura 4.5</b>	Fórmula Estrutural do 1,3-Bis(Octanóxi)Propan-2-ol.....	47
<b>Figura 4.6</b>	Fórmula Estrutural do 1-(1,3-Bis(Isopentóxi)Propan-2-Iloxi)- 3-Metilbutano.....	48
<b>Figura 4.7</b>	Fórmula Estrutural do 1,2-Bis(Isopentóxi)Etano.....	50
<b>Figura 4.8</b>	Fórmula Estrutural do 2-Nitrato-1,3-di(isobutóxi)- propano.....	52
<b>Figura 4.9</b>	Fórmula Estrutural do 2-Nitrato-1,3-di(pentóxi)- propano.....	52
<b>Figura 4.10</b>	Fórmula Estrutural do 2-Nitrato-1,3-di(isopentóxi)- propano.....	53
<b>Figura 4.11</b>	Fórmula Estrutural do 2-Nitrato-1,3-di(octanóxi)- propano.....	54
<b>Figura 4.12</b>	Fórmula Estrutural do Nitrato de Isoamila.....	54
<b>Figura 4.13</b>	Fórmula Estrutural do Dinitrato de Isosorbida.....	55
<b>Figura 4.14</b>	Fórmula Estrutural do Nitrato de Tetrahidrofurfurila.....	56
<b>Figura 4.15</b>	Fórmula Estrutural do Oleato de Isoamila.....	60
<b>Figura 4.16</b>	Fórmula Estrutural do Acetato de Isoamila.....	61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Especificações de qualidade para o óleo diesel.....	11
<b>Tabela 2.2</b>	Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.....	24
<b>Tabela 2.3</b>	Teores médios de álcoois, ésteres e aldeídos em amostras de óleo fúsel.....	28
<b>Tabela 5.1</b>	Alíquotas obtidas durante a destilação fracionada do óleo fúsel.....	65
<b>Tabela 5.2</b>	Porcentagem dos álcoois majoritários presentes em três amostras de óleo fúsel.....	66
<b>Tabela 5.3</b>	Rendimentos dos diéteres obtidos pela utilização de diferentes álcoois com a utilização de epiclorigrina e DCP como agentes eterificantes.....	74
<b>Tabela 5.4</b>	Rendimentos dos nitratos obtidos pela utilização de diferentes materiais de partida.....	80
<b>Tabela 5.5</b>	Consumo das formulações combustíveis testadas em motor.....	91
<b>Tabela 5.6</b>	Parâmetros de qualidade de alguns biocombustíveis formulados.....	92
<b>Tabela 5.7</b>	Número de cetano das amostras contendo mistura diesel base/nitrato em diferentes porcentagens.....	93

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 5.1</b>	Relação entre a variação no número de cetano ( $\delta$ ) promovido pelo aditivo (0,05%) e o número de carbonos da molécula (nº de C).....	94
<b>Gráfico 5.2</b>	Relação entre a variação no número de cetano ( $\delta$ ) promovido pelo aditivo (0,05%) e o teor de nitrogênio (teor de N).....	95

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 2.1</b>	Etapas do processamento do etanol de segunda geração.....	21
<b>Esquema 3.1</b>	Objetivos de pesquisa.....	35
<b>Esquema 4.1</b>	Metodologia para obtenção do DCP.....	41
<b>Esquema 4.2</b>	Metodologia para obtenção de alcóxido via sódio metálico.....	41
<b>Esquema 4.3</b>	Metodologia de obtenção de alcóxidos via hidróxido de potássio.....	42
<b>Esquema 4.4</b>	Metodologia de obtenção de diéteres.....	42
<b>Esquema 4.5</b>	Metodologia de obtenção nitratos orgânicos.....	51
<b>Esquema 5.1</b>	Eterificação da glicerina com etanol catalisada por sólidos ácidos.....	69
<b>Esquema 5.2</b>	Reação de eterificação da glicerina catalisada pela amberlite.....	71
<b>Esquema 5.3</b>	Mecanismo de reação via $S_N2$ conforme a Síntese de Williamson.....	71
<b>Esquema 5.4</b>	Reação de eliminação bimolecular.....	72
<b>Esquema 5.5</b>	Eterificação do glicerol com sulfato de metila e formação do 1,2,3-trimetoxi-propano.....	72
<b>Esquema 5.6</b>	Mecanismo via $S_N2$ de reação de obtenção de diéteres utilizando a epicloridrina.....	73
<b>Esquema 5.7</b>	Mecanismo via $S_N2$ de reação de obtenção de diéteres utilizando a epicloridrina.....	75
<b>Esquema 5.8</b>	Reações envolvidas na nitração dos diéteres e dos álcoois.....	79
<b>Esquema 5.9</b>	Reação de transesterificação de um triglicerídeo.....	84
<b>Esquema 5.10</b>	Mecanismo da reação de esterificação de ácido graxo para obtenção de biodiesel conforme a reação de Fischer.....	88

## LISTA DE ESPECTROS

<b>Espectro 8.1</b>	Espectro de IV do éter de glicerina em KBr.....	112
<b>Espectro 8.2</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do BIPPMB.....	113
<b>Espectro 8.3</b>	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ do BIPPMB.....	114
<b>Espectro 8.4</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do BIBP.....	115
<b>Espectro 8.5</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do NIBP.....	116
<b>Espectro 8.6</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do DNIS.....	117
<b>Espectro 8.7</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do NIPP.....	118
<b>Espectro 8.8</b>	Espectro de IV do BIPE em KBr.....	119
<b>Espectro 8.9</b>	Espectro de IV do NIA em KBr.....	120
<b>Espectro 8.10</b>	Espectro de IV do NIBP em KBr.....	121
<b>Espectro 8.11</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do BIPE.....	122
<b>Espectro 8.12</b>	Espectro de IV do DNIS em KBr.....	123
<b>Espectro 8.13</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do NIA.....	124
<b>Espectro 8.14</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do NTHF.....	125
<b>Espectro 8.15</b>	Espectro de IV do NIPP em KBr.....	126
<b>Espectro 8.16</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do BIPP.....	127
<b>Espectro 8.17</b>	Espectro de IV do BIPP em KBr.....	128
<b>Espectro 8.18</b>	Espectro de IV do NOP em KBr.....	129
<b>Espectro 8.19</b>	Espectro de IV do NTHF em KBr.....	130
<b>Espectro 8.20</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do NPP.....	131
<b>Espectro 8.21</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ DO BPP.....	132
<b>Espectro 8.22</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do BIBP.....	133
<b>Espectro 8.23</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do NPP.....	134
<b>Espectro 8.24</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do BOP.....	135
<b>Espectro 8.25</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do álcool isobutílico.....	136
<b>Espectro 8.26</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do álcool isoamílico.....	137
<b>Espectro 8.27</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do álcool isoamílico.....	138
<b>Espectro 8.28</b>	Espectro RMN $^{13}\text{C}$ X RMN $^1\text{H}$ do álcool isoamílico.....	139
<b>Espectro 8.29</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do OIA.....	140
<b>Espectro 8.30</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do AIA.....	141
<b>Espectro 8.31</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do BD-03.....	142
<b>Espectro 8.32</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do BD-APTS.....	143



## LISTA DE ABREVIATURAS

2EHN	Nitrato de 2-etil-hexila
ABNT	Agência Brasileira de Normas Técnicas
AIA	Acetato de Isoamila
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APTS	Ácido p-toluenossulfônico
ASTM	American Society for Testing and Materials
B2	Mistura de 2% de biodiesel ao diesel
B4	Mistura de 4% de biodiesel ao diesel
B5	Mistura de 5% de biodiesel ao diesel
BD-01	Biodiesel preparado com álcool isoamílico catalisado por KOH
BD-02	Biodiesel preparado com óleo fúsel catalisado por KOH
BD-03	Biodiesel preparado com álcool isoamílico catalisado por KOH em 12h de reação
BD-04	Biodiesel preparado com álcool isoamílico catalisado por KOH em 24h de reação
BD-SPC	Biodiesel preparado com álcool isoamílico catalisado por sílica calcinada com citrato de potássio
BD-TPC	Biodiesel preparado com álcool isoamílico catalisado por sílica calcinada com tereftalato de potássio
BIBP	1,3-bis(isobutóxi)propan-2-ol
BIPE	1,2-Bis(isopentóxi)etano
BIPP	1,3-bis(isopentóxi)propan-2-ol
BIPPMB	1-(1,3-bis(isopentóxi)propan-2-iloxi)-3-metil-butano
BOP	1,3-bis(octanóxi)propan-2-ol
BPP	1,3-bis(pentóxi)propan-2-ol
BTL	Biomass to Liquids
CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio Deuterado
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CFPP	Coldfilter Plugging Point

CP	Cloud Point
d	dubleto
DCP	1,3-Dicloro-propan-2-ol
dd	Duplo dubleto
DNIS	Dinitrato de Isosorbida
DTBE	Éter di-terc-butilglicerina
E-DNIS	Etanol aditivado com DNIS
EtOH	Etanol
GC-MS	Gas chromatography–mass spectrometry
HC	Hidrocarbonetos
HETCOR	Heterocorrelaction 2D
IQT	Ignition Quality Tester
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
LACOM	Laboratório de Combustíveis e Materiais
LASOM	Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal
LPBS	Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica
m	multipleto
MC	Melhorador de Cetano
MP	Material Particulado
MTBE	Metil-terc-butil-éter
NBR	Norma da ABNT
NC	Número de Cetano
NIA	Nitrato de Isoamila
NIBP	2-Nitrato-1,3-di(isobutóxi)propano
NIPP	2-Nitrato-1,3-di(isopentóxi)propano
NOP	2-Nitrato-1,3-di(octanóxi)propano
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
NPP	2-Nitrato-1,3-di(pentóxi)propano

NTHF	Nitrato de Tetrahidrofurfurila
NUCAL	Núcleo de caracterização e Análise da UFPB
OIA	Oleato de Isoamila
PET	Politereftalato de Etileno
PP	Pour Point
q	quarteto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	singleto
SINDALCOOL	Sindicato da indústria de fabricação de álcool do Estado da Paraíba
SO <sub>x</sub>	Óxidos de Enxofre
SPC	Sílica Calcinada com Citrato de Potássio
t	triplete
TMS	Tetrametilsilano
TPC	Sílica Calcinada com Tereftalato de Potássio
TTBE	Éter tri-terc-butilglicerina
$\delta_{as}$	Deformação Angular Assimétrica
$\delta_s$	Deformação Angular Simétrica
$v_{as}$	Deformação Axial Assimétrica
$v_s$	Deformação Axial Simétrica

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o óleo diesel é o derivado do petróleo mais importante para o Brasil, devido ao sistema de transportes de cargas e passageiros nacional, que privilegia o modal rodoviário (LAURO, 2006). Segundo a Organização Mundial do Comércio em 2009, o mercado de combustíveis foi responsável por uma parcela de 14,6% do comércio total em *merchandising* e produtos primários, correspondendo a 483 bilhões de dólares (OMC, 2010), sendo a maior parte deste montante relativo ao diesel. Este combustível é muito utilizado mundialmente devido a sua alta eficiência de combustão, menor preço e maior durabilidade dos motores diesel, mas apresenta grandes desvantagens pois, seu uso gera elevada emissão de poluentes, além de ser oriundo de fonte não-renovável.

A relação entre a qualidade do óleo diesel e a composição das emissões da combustão tem sido verificada através de vários estudos, comprovando que mudanças na qualidade desse combustível podem resultar em modificações no nível de emissões de poluentes.

Os combustíveis para uso em motores a combustão interna (motores diesel) devem atender a um conjunto de especificações exigidas pela legislação que rege o setor. Tais especificações estão relacionadas ao funcionamento e desempenho dos motores, como por exemplo, o número de cetano e outras propriedades físicas como densidade e viscosidade.

Para solucionar o dilema da eficiência do combustível *versus* problemas ambientais, pesquisas na área trabalham em duas linhas: desenvolvimento de aditivos para melhorar a qualidade do óleo diesel e desenvolvimento de biocombustíveis para substituição total ou parcial do óleo diesel.

Na linha de formulação de aditivos, os que apresentam maior interesse e comercialização são os melhoradores de cetano (MC) que elevam o número de cetano (NC) do combustível. Número de cetano é uma das propriedades mais importantes para especificar a qualidade de

ignição de qualquer combustível para motores a combustão interna. O elevado valor de NC de um combustível facilita a partida do motor a frio, permite aquecimento mais rápido do motor, reduz a possibilidade de erosão dos pistões, impede a ocorrência de pós-ignição, possibilita funcionamento do motor com baixo nível de ruído (RIBEIRO et al., 2007) e, sobretudo, minimiza a emissão de poluentes (NEEFT et al., 1996; BRAUN et al., 2003; RAKOPOULOS et al., 2006).

A ANP regulamenta  $NC > 42$  para os combustíveis utilizáveis em motores do ciclo diesel. O óleo diesel obtido atualmente não consegue atender a este parâmetro, pois as refinarias estão incorporando outras frações de petróleo para aumentar o volume de óleo diesel.

O mercado considera alguns fatores para escolha de um aditivo melhorador de cetano, que incluem: custos, eficácia para melhorar as propriedades de ignição e riscos associados com armazenamento e transporte. Os principais MC testados pertencem a classe dos nitratos e dos peróxidos orgânicos, sendo estes últimos de obtenção mais onerosa.

Em relação ao desenvolvimento de biocombustíveis, dois tipos de compostos já apresentam tecnologias de produção dominadas e utilizados em vários países, que são o biodiesel e o etanol. Estes biocombustíveis são oriundos da biomassa, portanto, de fonte renovável e vários estudos apontam a diminuição da poluição pelo seu uso em substituição aos combustíveis de origem fóssil. Mas ainda apresentam fatores que impedem a sua utilização irrestrita, tais como: quantidade produzida atualmente ser insuficiente para atender a demanda mundial e serem menos eficientes, em alguns critérios, que os correspondentes fósseis, sobretudo em regiões de clima frio.

O etanol é considerado um combustível de alta eficiência e ecologicamente correto para motores do ciclo Otto, porém, devido ao baixo NC ( $< 10$ ) esse biocombustível não é adequado ao uso em motores do ciclo diesel. Estudos realizados na década de 80 pela BRASEX já mostravam que o nitrato de tetraidrofurfurila (NTHF) adicionado entre 3-

7% ao etanol é capaz de tornar este combustível eficiente ao uso em motores do ciclo diesel (MODET, 1982).

Biodiesel e etanol obtidos pela rota convencional, são denominados biocombustíveis de 1ª geração e enfrentam o duelo entre geração de energia renovável e produção de alimentos, que está impulsionando as pesquisas de desenvolvimento de uma 2ª geração de biocombustíveis. Estas novas formulações baseiam-se na utilização de todas as formas de biomassa lignocelulósica e reaproveitamento de resíduos da indústria de primeira geração.

Diante de tais problemas, nos propomos a desenvolver biocombustíveis de 2ª geração e aditivos melhoradores de cetano utilizando biomassa lignocelulósica, óleo fúsel e glicerina.

A glicerina é um co-produto do processo de obtenção de biodiesel, cuja produção está aumentando consideravelmente. Só para atender a demanda interna para a adição obrigatória de 5% ao diesel comum, o Brasil produz 2,6 milhões de toneladas do biocombustível por ano, gerando quase 300 mil toneladas de glicerina, constituindo um montante não absorvível pela indústria atual. A solução para este gargalo tecnológico está na criação de novos produtos à base de glicerina.

O óleo fúsel é a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação do etanol, numa média de 2,5 litros para cada litro do álcool (PÉREZ et al., 2001). Considerando a safra brasileira de 2010/2011, de álcool proveniente de cana-de-açúcar, que foi de aproximadamente 27,6 bilhões de litros, segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, estima-se que foram produzidos cerca de 68,5 milhões de litros de óleo fúsel, sem aplicação rentável (SINDALCOOL, 2010).

Pela utilização de biomassa não-comestível e do óleo fúsel e glicerina pretende-se obter compostos de baixo custo e alta eficiência, agregando valor a tais matérias-primas.

## Capítulo 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

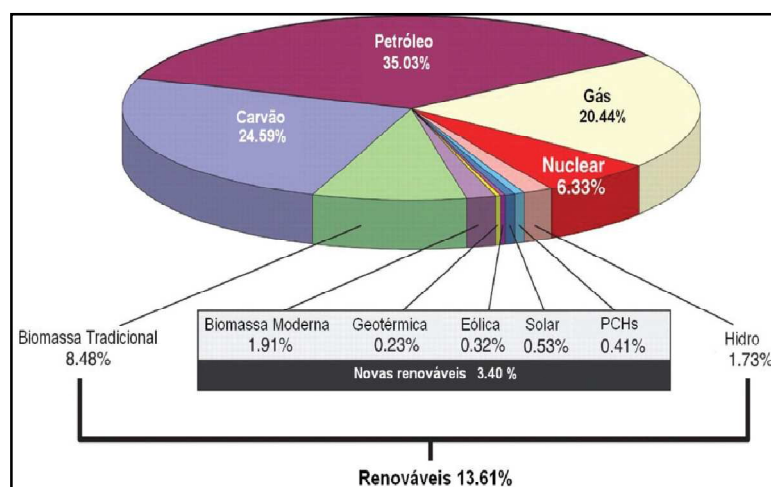


## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATRIZ ENERGÉTICA

A matriz energética é definida como sendo a Oferta Interna de Energia discriminada quanto às fontes e setores de consumo. É fundamental que se tenha conhecimento da matriz energética, para poder ter uma melhor orientação do planejamento no setor energético, garantindo a produção e uso adequado da energia produzida (EPE, 2007).

Os elementos não renováveis são os principais combustíveis utilizados pela sociedade, como mostra a Figura 3.1, o que agrava ainda mais a condição futura de disponibilidade de energia, dado que são recursos finitos. Esta distribuição de utilização está baseada não apenas na disponibilidade e na capacidade técnica para explorá-las mas, sobretudo, na sua viabilidade econômica. O esgotamento dos recursos não renováveis impulsionará o uso de outras formas de energia, mais viáveis sob o ponto de vista técnico, estratégico e ambiental, até o momento não aplicadas em larga escala, por apresentarem maiores custos que a utilização dos combustíveis derivados do petróleo.



**Figura 2.1:** Oferta de energia primária no Brasil em 2008 (GOLDEMBERG, 2009)

A diversificação da matriz energética, no setor de transportes, indica a necessidade de desenvolvimento de novos combustíveis, em especial os de origem renovável. No Brasil, diversas alternativas de formulação são possíveis, devido à variedade de matérias-primas disponíveis em nosso território. As perspectivas de aumento do uso de energia renovável nos Estados Unidos, Europa e Ásia nos próximos anos devem tornar o Brasil o maior exportador mundial de álcool.

Nestas últimas décadas a biomassa tem atraído à atenção, pois se trata de uma fonte renovável, e seu uso provoca menos danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como fonte de apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS et al., 2003; DEMIRBAS, 2007 e KÜCEK et al., 2007) .

## **2.2 ÓLEO DIESEL**

Segundo trabalho realizado por BRAUN (2003), óleo diesel é um produto inflamável, límpido, medianamente tóxico, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Sua cor varia de amarelo ao marrom. A composição química deste combustível é muito variável. O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído por, predominantemente de hidrocarbonetos contendo de 9 a 40 átomos de carbono na cadeia, que podem ser classificados em três tipos principais: parafinas, naftalenos e aromáticos. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 160 a 410°C, enquanto que a gasolina destila na faixa de 80 a 120°C. O óleo diesel contém ainda outros compostos que porventura destilam na mesma faixa de

temperatura, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros (BRAUN, 2003). Ainda segundo BRAUN (2003) outra característica importante do diesel é o alto teor de enxofre, que varia de 0,1 a 0,5%.

A principal utilização do óleo diesel é como combustível para motores de combustão interna, onde a ignição ocorre pelo aumento da temperatura gerado pelo grande aumento de pressão. Suas aplicações são variadas, sendo empregado em ônibus, caminhões, tratores, locomotivas, navios e até termelétricas.

O óleo diesel, inicialmente, era obtido apenas pela destilação direta do petróleo, sendo retirado das frações chamadas diesel leve e pesado. Atualmente, o óleo diesel pode conter quantidades variadas de outros derivados: a estas frações são incorporadas outras mais leves, como o querosene e naftas, e algumas mais pesadas, como o denominado óleo leve, obtidas do gasóleo após o craqueamento catalítico (CAMPOS e EPAMINONDAS, 1989). Estas incorporações permitiram que o volume produzido deste derivado aumentasse sem que o seu custo fosse onerado. Contudo, a inclusão de frações deve respeitar as especificações legais vigentes.

Observa-se, portanto, que a composição química do óleo diesel é muito complexa, e se caracteriza por apresentar uma grande variação que influenciam diretamente na sua qualidade.

### **2.2.1 Tipos de Óleo Diesel**

Segundo a ANP (2009) os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em:

- Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos

dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.

- Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente (ANP, 2009).

A ANP (2009) estabelece que os óleos diesel A e B deverão apresentar as seguintes nomenclaturas, conforme o teor máximo de enxofre:

- Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 50 mg/kg.
- Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.
- Óleo diesel A S1800 e B S1800<sup>1</sup>: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 1800 mg/kg.

### **2.2.2 Emissões do Óleo Diesel**

Com a urbanização crescente e um número crescente de carros, as emissões de gases de exaustão passaram a representar uma séria ameaça à qualidade do ar, particularmente em áreas urbanas. Os compostos de emissão, tanto dos motores a diesel quanto a gasolina ou de combustíveis mistos, podem ser classificados em dois tipos: os que não causam danos a saúde, ou seja, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>; e os que apresentam perigo a saúde, sendo esses subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada, que são: CO, os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e material particulado (MP); e aqueles que ainda não estão sob regulamentação (BRAUN, 2003).

---

<sup>1</sup> Deverá ser substituído integralmente pelo S500 a partir de 1º de janeiro de 2014 (ANP, 2009)

Segundo BRAUN (2003) e RIBEIRO et al. (2007) os efeitos tóxicos agudos dos gases de exaustão automotiva são conhecidos desde o advento das máquinas de combustão interna. Essas máquinas libertam quantidades suficientes de monóxido de carbono que podem causar a morte por intoxicação quando funcionando em ambientes fechados, tais como garagens. Por esse motivo, a emissão de CO foi uma das primeiras a ser alvo das regulamentações. Além dos efeitos tóxicos agudos, a poluição automotiva pode causar, a longo prazo, doenças respiratórias, como câncer do trato respiratório e a fibrose pulmonar (RIBEIRO et al., 2007).

A operação em condições oxidantes das máquinas diesel, que contribui para uma boa economia de combustível, resulta em elevados níveis de emissão de material particulado (ICKES et al., 2009). Em resposta a crescente restrição dos níveis de emissão de material particulado e de outros poluentes pela legislação de muitos países e a necessidade de redução de consumo, motivada pela crescente demanda dos setores de transporte e energia, os fabricantes de veículos a diesel, tanto de cargas leves, quanto de médias e pesadas, estão continuamente desenvolvendo métodos para reduzir a emissão de material particulado, bem como dos outros poluentes provenientes da combustão diesel, os quais podem ser divididos em dois tipos: o que busca a redução de material particulado pelo aperfeiçoamento do processo que ocorre na máquina de combustão, e o que busca a redução de emissão de particulados após formados e antes que sejam liberados para a atmosfera. No primeiro tipo, estão inclusas as melhorias efetuadas nos óleos diesel e lubrificante, a utilização de aditivos ou de combustíveis mistos, e ainda, o desenvolvimento dos motores. Já no outro tipo, estão inclusos os filtros para particulados, a utilização conjunta desses filtros com aditivos do diesel, os catalisadores de oxidação, e o conversor catalítico para particulados (RIBEIRO et al., 2007).

As propriedades do combustível para motores diesel podem variar de muitas maneiras e influenciam nas emissões de poluentes. Segundo

estudos, parâmetros como densidade, volatilidade, teor de enxofre e número de cetano estão intimamente ligados a concentração dos poluentes emitidos (NEEFT, 1996).

### 2.2.3 Parâmetros de Qualidade dos Combustíveis para Ciclo Diesel

**Tabela 2.1:** Especificações de qualidade para o óleo diesel (ANP, 2009)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		TIPO A e B			ABNT NBR	ASTM
		S50	S500	S1800		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas			Visual	
Cor	-	Incolor amarelada		a	vermelho	Visual
Cor ASTM*, máx.	-	3,0			14483	D1500 D6045
Teor de Biodiesel	% volume	Segundo a legislação vigente			15568	-
Enxofre total, máx.	mg/Kg	50	-	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 D7220
		-	500	1800	- 14533 -	D2622 D4294 D5453
Destilação					9619	D86
10% v. recuperado	°C	Anotar				
50% v. recuperado		245,0 a 310,0				
85% v. recuperado, máx.		-	360,0	370,0		
90% v. recuperado		360,0	anotar	anotar		
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	820 a 850	820 a 865	820 a 880	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0			7974 14065 -	D56 D93 D3828
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,0 a 5,0			10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Depende da legislação vigente para o local			14747	D6371
Número de cetano	-	46	46 <sup>2</sup>	42	-	D613 D6890 D7170
Resíduo de carbono, máx.	%massa	0,25			14318	D524
Cinzas, máx.	%massa	0,010			9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1			14359	D130
água	mg/Kg	Anotar	-	-		D6304
Contaminação total	mg/Kg	Anotar	-	-	-	-
Água e sedimentos, máx.	%volume	0,05				D2709

\* Limite requerido antes da adição do corante.

<sup>2</sup> Alterado para 42 pela resolução ANP Nº 33, de 29.9.2010 - DOU 30.9.2010 - Edição Extra

O óleo diesel dos tipos A e B, após sair da refinaria, recebem, nas distribuidoras, uma aditivação que visa conferir ao produto melhores características de desempenho. Normalmente esses aditivos apresentam propriedades desemulsificantes, anti-espuma, detergente, dispersante e de inibidor de corrosão. Com essas características pretende-se evitar que o diesel forme emulsão com a água, dificultando sua separação do produto e impedindo a sua drenagem. Pretende-se, também, permitir o rápido e completo enchimento dos tanques dos veículos (o que antes era prejudicado pela geração de espuma), manter limpos o sistema de combustível e a câmara de combustão, aumentando a vida útil do motor, minimizando a emissão de poluentes e otimizando o rendimento do combustível.

Os parâmetros estipulados pela ANP (2009) para combustíveis utilizáveis em motores diesel estão descritos na Tabela 2.1.

#### **2.2.4 Número de Cetano**

A matriz predominantemente alifática do diesel lhe confere um caráter de auto-ignição. No ciclo de motor diesel, o ar entra na câmara de combustão, é comprimido e aquece. Em um determinado momento, é adicionado o combustível na câmara (na mesma pressão desta), o qual entra em ignição sem que haja necessidade de uma faísca. As condições da câmara são suficientes para que ocorra a explosão. A qualidade de auto-ignição do diesel é um fator determinante no seu desempenho e é caracterizada pelo número de cetano (HIGGINS et al., 1998). Segundo CRETON (2010) em motores a combustão interna, o número de cetano do combustível é uma das características mais importantes do processo de combustão.

Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição (LÔBO et al., 2009).

Consequentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo. Isso leva a um mau funcionamento do motor pois, quando a queima acontecer, gerará uma quantidade de energia superior aquela necessária. Esse excesso de energia força o pistão a descer com velocidade superior a requerida pelo sistema, o que provocará esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos e perda de potência. Em suma, um aumento do número de cetano diminui o intervalo entre injeção e ignição (RIBEIRO et al., 2007).

Um dos efeitos mais facilmente detectáveis da utilização de combustível com baixo número de cetano é um aumento no ruído do motor (RIBEIRO et al., 2007). Vários autores destacam que o número de cetano também está diretamente ligado às emissões de poluentes pela queima do combustível (YANG et al., 2001; McCORMICK, 2001; HESS et al., 2004; LABECKAS e SLAVINSKAS, 2006; RIBEIRO et al., 2007).

Este parâmetro é uma função da composição e da estrutura dos hidrocarbonetos presentes no diesel (YANG et al., 2001; CRETON, 2010). Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. Por isso, na determinação dessa característica o desempenho do diesel é comparado com o desempenho do n-hexadecano, produto parafínico comercializado como cetano, o qual é atribuído um número de cetano igual a 100. A um produto aromático ( $\alpha$ -metil-naftaleno) é atribuído um número de cetano igual a zero (NADIM et al., 2001; RIBEIRO et al., 2007) e ao composto ramificado 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano é atribuído o valor 15 (KNOTHE, 2005).

### **2.2.5 Aditivos Melhoradores de Cetano**

Estudo realizado por SILVA (2005) mostra que para acompanhar a tendência mundial de maior preocupação com o meio ambiente e a



conservação de energia, as especificações dos combustíveis estão evoluindo com o objetivo de possibilitar maiores rendimentos e minimizar as emissões de poluentes. Para alcançar tal objetivo está sendo cada vez mais requerido o uso de aditivos ao combustível.

Segundo a ANP (1999), aditivos para combustíveis são produtos constituídos por um ou mais componentes ativos com ou sem diluente, que agregam características benéficas ao combustível automotivo. O componente ativo de um aditivo é o constituinte que melhora as propriedades do combustível automotivo e o diluente é o constituinte que, adicionado ao componente ativo, facilita a sua solubilidade no combustível automotivo.

De acordo com BELMIRO (2011) o comércio de aditivos para combustíveis movimentava anualmente milhões de dólares e, no Brasil, tem mercado cativo nos postos revendedores de combustíveis.

Melhoradores de cetano são aditivos adicionados ao diesel em concentração menor que 1% que diminuem o atraso de ignição por efeito direto ou indireto (CRETON et al., 2010). Promovem o início da ignição por ser uma substância termicamente instável, sendo muitas vezes um explosivo (SOUZA, 2008).

Estudos desenvolvidos por LADOMMATOS et al. (1995), KIDOGUCHI et al. (2000) e SUPPES et al. (2001) mostram o efeito de melhoradores de cetano na emissão de poluentes pela queima de diesel, segundo os quais fica evidente a diminuição de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), hidrocarbonetos livres (HC), material particulado (PM) e hidrocarbonetos totais (THC).

Segundo SOUZA (2008) há uma lista de aditivos com os quais se observa melhora no número de cetano e uma redução na emissão de particulados do motor. Entre estes estão: nitroalcanos, nitrosamina, nitrito alquílico e nitrato alquílico. A quantidade adicionada fica entre 100 e 400 ppm de aditivo, pois quantidades muito pequenas não surtem efeito e grandes quantidades tornam a mistura explosiva.

Os aditivos já comercializados no Brasil são produtos importados e tem um custo de US\$2,00/kg e para uma refinaria que produz até

30.000m<sup>3</sup> diários de diesel, o uso de 100ppm em volume destes aditivos, representa um custo diário de US\$6.000,00 (LAURO, 2006).

O mercado de combustíveis considera vários fatores para selecionar e utilizar melhoradores de cetano, que incluem a eficácia para melhorar as propriedades de ignição, riscos associados com armazenamento e transporte e os custos adicionais associados com a diluição dos melhoradores de cetano que permita seu transporte seguro.

O nitrato de 2-etil-hexila (EHN) lidera o mercado de melhoradores de cetano. Vários estudos foram realizados comprovando a sua eficácia em aumentar o número de cetano e consequentemente reduzir a emissão de NO<sub>x</sub> e material particulado, quando adicionado ao diesel puro ou as misturas com biodiesel (SOUZA, 2008).

O trabalho de HESS et al. (2004) mostra que os nitratos de alquila são caracterizados pela eficiência relativamente alta e, simultaneamente, muitos inconvenientes graves. Eles são tóxicos, corrosivos e alteram a cor do combustível durante o armazenamento. Nitratos derivados de óleo de soja também foram testados e apresentaram vantagens funcionais em comparação ao EHN, porém, devem ser utilizados numa ordem de 3 a 4% em volume de combustível, o que pode promover uma alteração nas propriedades deste.

Os peróxidos de alquila também estão sendo propostos, pois são mais estáveis que os nitratos de alquila, porém são mais caros e menos eficientes (SUPPES et al., 2001).

Conforme RIBEIRO et al. (2007) o biodiesel apresenta número de cetano que varia de 48 a 67, dependendo da sua formulação. Misturas do tipo biodiesel-diesel elevam o número de cetano do diesel, porém diminuem a estabilidade oxidativa e necessitam ser combinados em proporção superior a de classificação como aditivo.

O diesel convencional contém várias espécies de hidrocarbonetos, cuja composição varia com o método de obtenção e origem do combustível e muda o tempo todo, por isso é muito difícil criar um modelo cinético para o efeito dos aditivos melhoradores de cetano de todas as

espécies, mas mecanismos desenvolvidos por CHEN, et. al. (2010) e LIU (2011) atribuem o efeito a um aumento no número de radicais hidroxila disponíveis durante a fase da primeira oxidação (a baixa temperatura), que são considerados radicais precursores de ignição, melhorando a qualidade de ignição.

Com base nessas informações, torna-se de extrema importância a busca por novas formulações de aditivos melhoradores de cetano, tanto para o diesel, quanto para o etanol, que apresentem eficácia igual ou superior a dos nitratos de alquila, com maior estabilidade e baixo preço.

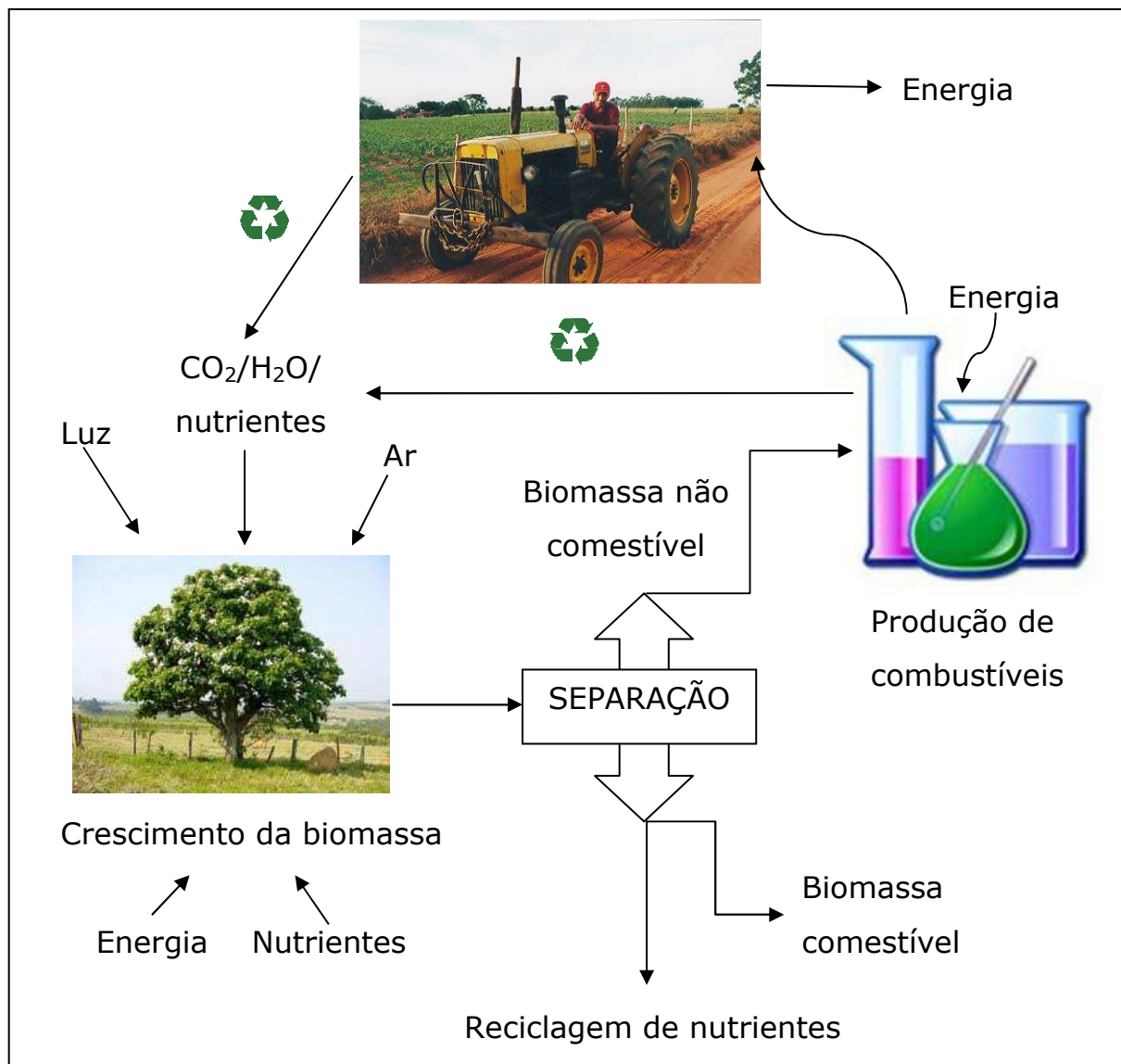
### **2.3 BIOMASSA**

Durante a maior parte da história da humanidade, os recursos renováveis foram a principal matéria-prima utilizada para obtenção de energia. Somente nos últimos 150 anos o petróleo passou a ter papel dominante como fonte de energia e de material de partida para a indústria química, fornecendo 86% da energia que move o mundo e 96% dos produtos orgânicos (BROWN et al., 1982). Mas será improvável que, nas próximas décadas, as reservas de recursos fósseis, que estão cada vez mais inacessíveis, sejam capazes de suprir a crescente demanda. Além disso, consumidores e governos preocupados com as emissões de CO<sub>2</sub> e outros problemas ambientais gerados pela utilização dos recursos fósseis estão exigindo a utilização de fontes renováveis.

Com os avanços na tecnologia de conversão, os abundantes recursos da biomassa têm o potencial para recuperar sua posição como matéria-prima para a civilização, especialmente como fonte renovável de combustível e de carbono para a indústria química.

A biomassa é definida como toda matéria vegetal que pode ser utilizada como fonte energética. Sua produção mundial é estimada em 146 bilhões de toneladas por ano, relacionada principalmente ao crescimento de plantas silvestres. As principais fontes de biomassa

incluem a madeira, os resíduos do cultivo agrícola, de resíduos sólidos urbanos, de animais, do processamento alimentício, do processamento de biocombustíveis, de plantas e algas aquáticas. Estes recursos são importantes para a humanidade não apenas como fonte de energia alternativa, mas também na obtenção de produtos comerciais, industriais e de engenharia (SCHUCHARDT et al., 2001 e HUBER et al., 2006).



**Figura 2.2:** Produção sustentável de biocombustível em um sistema produção-conversão integrada de biomassa (adaptado de ADÃO, 2006).

Considerada como a maior fonte renovável de energia (ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004; SONG et. al., 2004; PÜTÜN et al., 2004, ADÃO, 2006) a biomassa pode ser usada de forma ambientalmente sustentável (FAAIJ et al., 2005). A Figura 2.2 mostra que uma atividade de plantio associada a um esquema de manufatura, onde a água, o dióxido de carbono, a luz, o ar e os nutrientes contribuem para a produção sustentável de biocombustível gerando energia para veículos de transporte, assim como os alimentos são produzidos.

A biomassa pode ser utilizada como fonte de energia por diversas rotas, a exemplo de biodiesel de óleos vegetais, etanol oriundo da fermentação do caldo de cana. Segundo HUBER et al. (2006) a biomassa pode também ser convertida para a obtenção de gás de síntese, que pode ser utilizado para a formulação de alcanos, metanol e produção de gás hidrogênio; obtenção de bio-óleos utilizáveis na obtenção de combustíveis líquidos (biodiesel, por exemplo); obtenção de açúcares que podem ser fermentados para produzir etanol ou desidratados para a obtenção de compostos furânicos e a obtenção da lignina que fornece álcoois aplicáveis a formulação da biogasolina.

As principais alternativas de fabricação de combustíveis líquidos, segundo LEAL (2005), para transporte principalmente, a partir da biomassa são:

- Extração e fermentação de açúcares contidos em vegetais como cana-de-açúcar, beterraba e sorgo sacarino, produzindo etanol.
- Extração e sacarificação do amido de vegetais como o milho, trigo e mandioca, seguida de fermentação dos açúcares resultantes, produzindo etanol.
- Extração e transesterificação de óleos vegetais de matérias-primas como a soja, mamona, dendê, girassol, amendoim e outros, produzindo biodiesel.
- Pirólise de materiais lignocelulósicos, como madeira e resíduos agrícolas, produzindo óleo pirolítico.
- Hidrólise de materiais lignocelulósicos, como madeira e resíduos

agrícolas, seguida de fermentação dos açúcares produzidos, produzindo etanol.

- Gaseificação de materiais lignocelulósicos seguida de processos catalíticos de conversão do biogás para combustíveis líquidos; etanol ou metanol pode ser produzido.

Das alternativas acima, as três primeiras já chegaram ao estágio comercial e as duas últimas vêm recebendo grandes quantidades de recursos financeiros para P&D devido à enorme disponibilidade de materiais lignocelulósicos na forma de resíduos agroflorestais a baixo custo.

Os combustíveis obtidos da biomassa são denominados biocombustíveis e, dependendo da formulação e da tecnologia empregada, podem ser classificados em gerações.

### **2.3.1 Biocombustíveis de 1ª Geração**

Os biocombustíveis de primeira geração são aqueles cuja formulação e método de obtenção já são de domínio público e apresentam-se disponíveis ao comércio neste momento. São eles: biodiesel oriundo de reação de transesterificação de óleos e gorduras e o etanol obtido por fermentação seguida de destilação de açúcares livres, presentes em alguns vegetais, a exemplo da cana-de-açúcar, milho e beterraba.

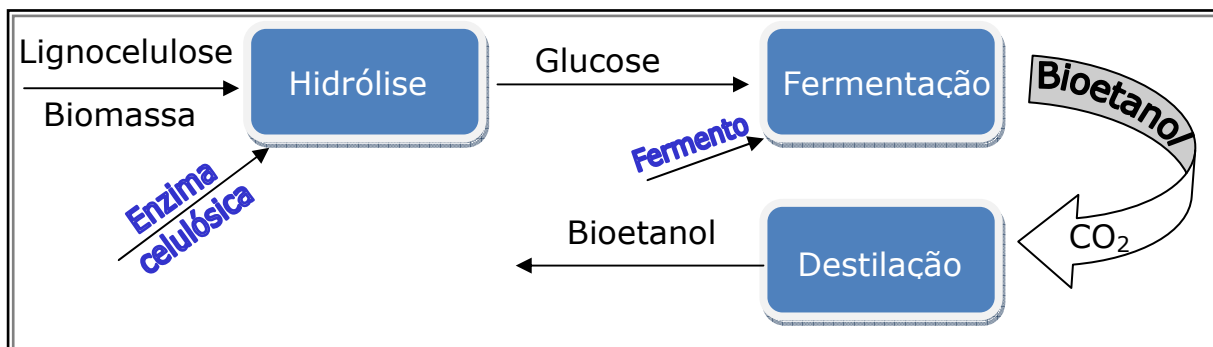
Biocombustíveis de primeira geração são conhecidos por seus múltiplos problemas: quando feitos de grãos como milho ou canola, eles têm um impacto negativo nos preços de alimentos (não é o caso da cana-de-açúcar) e quando baseados numa colheita como óleo da palma eles ameaçam a biodiversidade; seu balanço de carbono é ruim porque eles não reduzem muito os principais gases do efeito estufa ou porque técnicas de agricultura convencional (que, por exemplo, liberam óxido nitroso) atrapalham a redução total (este, novamente não é o caso do etanol de

cana-de-açúcar); seu balanço energético global também não é grande (alguns consideram que para o etanol de milho pode até ser negativo; para a cana-de-açúcar, o balanço permanece bom). Finalmente, estes biocombustíveis de primeira geração dependem de tecnologias de conversão relativamente ineficientes, como fermentação por variedades de levedura convencional ou de transesterificação por catalisadores de base alcalina (BIODIESELBR, 2008).

### **2.3.2 Biocombustíveis de 2ª Geração**

Biocombustíveis de segunda geração envolvem uma mudança na bioconversão e livram-se do aparente dilema combustível versus alimentos. Em vez de só usar açúcares facilmente extraíveis, amidos ou óleos como na geração anterior, a segunda geração permite o uso de todas as formas de biomassa.

Espécies de grama, árvores, resíduos agrícolas e industriais podem ser convertidos via dois principais caminhos: uma rota bioquímica ou uma termoquímica. A primeira conta com enzimas e/ou microorganismos dedicados que podem quebrar celulose e lignina para obter os açúcares contidos na biomassa, como apresentado no Esquema 2.1, referente a obtenção de etanol lignocelulósico. Microorganismos semelhantes (modificados geneticamente) também podem transformar biomassa em combustíveis gasosos como biogás e bio-hidrogênio, por meio de um processo conhecido como digestão anaeróbica. As inovações em biologia sintética podem produzir organismos biológicos artificiais que realizam estas tarefas em uma maneira altamente eficiente (BIODIESELBR, 2008).



**Esquema 2.1:** Etapas do processamento do etanol de segunda geração (adaptado de GOLDEMBERG, 2009)

A rota termoquímica converte a biomassa através de processos como gasificação e pirólise rápida. A gasificação permite a produção de biocombustíveis sintéticos muito limpos, que podem ser liquefeitos, este caminho é conhecido como BTL (*biomass-to-liquids*). O uso de energia continua intenso, mas a integração de processos promete um aumento de eficiência (HUBER et al., 2006).

Novas formulações de combustíveis (biocombustíveis sintéticos) também podem ser classificados como biocombustíveis de segunda geração, desde que sejam provenientes de aproveitamento de resíduos dos combustíveis de primeira geração, tais como o éteres de glicerina utilizados como biogasolina.

Os recentes processos de produção de hidrocarbonetos, a partir de materiais graxos, também fazem parte das rotas de obtenção dos biocombustíveis de segunda geração. Os processos alternativos mais discutidos atualmente no Brasil são o craqueamento, o hidrocraqueamento (H-Bio) e o eletrocraqueamento. Estas rotas têm a vantagem de permitir o uso de insumos residuais de baixa pureza e baixo custo (SUAREZ et al. 2009).

### 2.3.3 Biocombustíveis de 3ª Geração

Considerando que a segunda geração intervém no passo de bioconversão, a terceira geração de biocombustíveis é baseada em



avanços feitos na fonte - a produção de biomassa. Esta geração aproveita-se de novas colheitas especialmente projetadas e a utilização de algas e microalgas com alto potencial para fornecimento de biomassa (BIODIESELBR, 2008).

Além dos combustíveis orgânicos, a metodologia de terceira geração visa também a produção de hidrogênio combustível (ANTUNES, 2011).

O uso de tais colheitas faz um impacto no balanço de carbono e de energia. Com rendimentos mais altos e mais fácil bioconversão, menos energia é necessária para plantar, colher e transformar uma dada quantia de biomassa em combustível (GOLDEMBERG, 2009).

#### **2.3.4 Biocombustíveis de 4ª Geração**

Para viabilizar a existência de uma quarta geração de biocombustíveis é necessário um desenvolvimento particular em biologia da planta, pois requer utilização de culturas modificadas com alta eficiência de captação de energia solar e de carbono, armazenando-os em seus galhos, troncos e folhas (ANTUNES, 2011).

Em sistemas de produção de quarta geração, as fontes de biomassa são vistas como eficientes máquinas captadoras de carbono que retiram CO<sub>2</sub> da atmosfera e o armazenam em seus galhos, troncos e folhas. A biomassa rica em carbono é então convertida em combustível e gases por meio de técnicas de segunda geração. Crucialmente, antes, durante ou depois do processo de bioconversão, o CO<sub>2</sub> é capturado, utilizando os assim chamados processos de pré-combustão e pós-combustão. O gás estufa é então geosequestrado - armazenado em campos de óleo e gás exauridos, em veios de carvão não-mineráveis ou em aquíferos salinos, onde ele ficará bloqueado por centenas, possivelmente milhares de anos. Os combustíveis e gases resultantes não são só renováveis, eles também são eficazmente carbono-negativo. Só a utilização de biomassa permite a produção de energia carbono-negativa (BIODIESELBR, 2008).

O fato de que plantas de crescimento rápido e de alto rendimento estão sendo projetadas para sequestrarem mais gás carbônico, torna a promessa dos biocombustíveis e bioenergia carbono-negativos até mais interessantes.

## 2.4 BIODIESEL

A ANP através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel como:

*"Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil".*

O biodiesel de primeira geração pode ser definido quimicamente, como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtidos de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Segundo DANTAS (2010), o uso de 2% de biodiesel no diesel (B2) tornou-se obrigatório desde janeiro de 2008, assumindo no mercado total uma demanda de 1 bilhão L/ano. Após julho de 2009, esse percentual passou para 4% (B4) com aumento da demanda para 1,8 bilhões L/ano. Atualmente, com adição de 5% de biodiesel no diesel (B5), há uma previsão de mercado de 2,4 bilhões L/ano.

### 2.4.1 Obtenção do Biodiesel

A preparação do biodiesel é geralmente realizada utilizando óleos vegetais ou gorduras animais como matéria-prima, usando processos de transesterificação e esterificação.

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triacilglicerídeos, que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol (COSTA NETO et al., 2000). Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis. A Tabela 2.2 mostra a distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras. Os ácidos graxos constituintes dos triacilglicerídeos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Entretanto, outros ácidos graxos com menor ou maior número de átomos de carbono ou ainda contendo a função álcool também podem ser encontrados em vários óleos e gorduras. Um exemplo interessante é o óleo de mamona, que apresenta o ácido ricinoléico, como maior constituinte de seus triglicerídeos (cerca de 80%) (RINALDI et al., 2007).

**Tabela 2.2:** Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras (RINALDI et al., 2007)

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Mirístico C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	Palmítico C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Esteárico C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Oléico C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Linoléico C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Linolênico C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6 - 11,4	3,0 - 6,0	42,3 - 61	13 - 33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
Coco	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6	-
Dendê	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4,0 - 6,3	38 - 53	6 - 12	-
Girassol	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
Linhaça	-	-	6	4	13 - 37	5 - 23	26 - 58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	4 - 15	-
Soja	-	-	2,3 - 11	2,4 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
Sebo	-	3 - 6	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-

## 2.5 ETANOL

O etanol é o álcool mais utilizado como combustível. Pode ser obtido a partir de qualquer tipo de biomassa que contenha açúcar, amido ou material com teor de celulose (SCANDIFFIO, 2005). No Brasil, o etanol é produzido da cana-de-açúcar.

São utilizados dois tipos de etanol carburante, o anidro e o hidratado; ambos são combustíveis usados em veículos de passeio e comerciais leves que diferem quanto ao seu uso. O álcool anidro tem teor alcoólico entre 99,3% e 99,8% a 20°C e é utilizado como aditivo melhorador da octanagem da gasolina. Já o etanol hidratado tem teor alcoólico entre 92,6% e 93,8%, a 20°C (SCANDIFFIO, 2005) e é utilizado nos automóveis a álcool e os *flex fuel*.

O etanol é um eficiente aditivo oxigenado para a gasolina e vários estudos estão tratando da análise de misturas etanol-diesel, com o intuito de minimizar a poluição emitida durante a queima do óleo diesel (SUPPES et al., 2001; LIU et al., 2011) . No entanto, algumas dificuldades são apresentadas, sobretudo a miscibilidade destes combustíveis, que impossibilita a utilização de percentuais elevados de etanol na mistura e requer um aditivo emulsificador para impedir a formação de fases no sistema, além do fato do etanol ser um combustível de baixo número de cetano, que provoca um decréscimo no valor do número de cetano do diesel puro, requerendo também a utilização de um melhorador de cetano (LIU et al., 2011).

Estudos realizados no Brasil com o nitrato de tetrahydrofurfurila (NTHF) na CENPES comprovam que além de ser um eficiente melhorador da cetanagem para o óleo diesel também é um excelente corretor de ignição para o álcool etílico hidratado. A incrível potencialidade do NTHF como MC foi demonstrada quando o etanol foi aditivado com 3 – 7% de NTHF, desta forma o combustível de baixo cetano passou a atender aos requisitos de funcionamento dos motores do ciclo diesel. O álcool aditivado com 7 a 8% de NTHF foi estudado pela Saab-Scania do Brasil,

visando a total substituição do diesel. Os resultados indicam que o ecodiesel (EtOH/NTHF) permite a operação normal dos motores do ciclo diesel. Testes de 6.000 h de durabilidade, onde simula a vida inteira do veículo, os técnicos da Scania constataram que o motor funciona normalmente com o álcool aditivado com NTHF, o motor não é afetado pela substituição ao diesel; o óleo lubrificante apresenta-se em muito bom estado e o equipamento de injeção apresentaram desgastes considerados dentro do esperado (ATHAYDE-FILHO et al., 2010).

A patente PI0805973-0 A2 trás uma proposta de formulação de combustível a base de etanol aditivado com nitrato de solketal para utilização em motores diesel, que apresenta a vantagem do aditivo poder ser obtido a partir de aproveitamento da glicerina do processo de preparação de biodiesel, diminuindo, portanto, os custos do método.

## 2.6 ÓLEO FÚSEL

O termo *fusel oil* (*Finkel*) teve origem na Alemanha e se referia às frações inferiores ou ruins, hoje o termo óleo fúsel é amplamente usado para designar a mistura de álcoois superiores, menos voláteis, obtidos em várias fases do processo de purificação de álcool. Na produção de metanol, há um descarte constituído principalmente de metanol, água e impurezas orgânicas que também são chamadas de óleo fúsel (PATIL et al., 2002). De acordo com NASCIMENTO et al. (2003), o óleo fúsel é um líquido viscoso, incolor ou levemente amarelado, de odor bastante intenso. O óleo fúsel é produto da transformação de aminoácidos pelas leveduras, durante a fermentação alcoólica em destilarias, e seus componentes são conhecidos como álcoois superiores (BOTELHO, 1945).

No Brasil, para cada 1000 litros de etanol produzidos são obtidos 2,5 litros de óleo fúsel (PÉREZ et al., 2001). Na Turquia são produzidos aproximadamente 30 milhões de litros de álcool por ano sendo que, para cada 1000 litros de etanol destilado são produzidos aproximadamente 1

litro de acetaldeído e 5 litros de óleo fúsel (ZHOU, 1996). Segundo ZHOU (1996) na China são produzidos cerca de 2 milhões de toneladas de álcool todos os anos que rendem aproximadamente 0,3% em volume de óleo fúsel.

Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, na safra 2010/2011, a produção total de álcool proveniente de cana-de-açúcar foi de aproximadamente 27,6 bilhões de litros. Isso significa que foram produzidos, aproximadamente, 68,5 milhões de litros de óleo fúsel, sem aplicação direta nas unidades produtoras.

A qualidade e quantidade de óleo fúsel gerado durante a produção de álcool dependem do tipo e método de preparação do caldo usado para a fermentação, condição e ambiente sob as quais a fermentação procede e o método de remoção de óleo fúsel (PATIL et al, 2002).

A proporção dos componentes do óleo fúsel pode apresentar variações conforme a matéria-prima e o processo de obtenção do etanol. Entretanto, o principal constituinte do óleo fúsel é o álcool isoamílico (WEBB, 1952; VAUCLAIR et al., 1997; KUÇUK e CEYLAN, 1998; PÉREZ et al., 2001; CECCATO-ANTONINI e SILVA, 2002; AZANIA et al, 2003; NASCIMENTO et al., 2003), que provém da decomposição de isoleucina, aminoácido proveniente da hidrólise de proteínas da levedura.

PÉREZ et al., (2001) realizaram análises dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel obtidas de três indústrias produtoras de açúcar e álcool do estado de São Paulo. A Tabela 2.3 apresenta a composição média de três amostras de óleo fúsel estudadas.

Os resultados obtidos por PÉREZ et al. (2001) ratificam a composição média do óleo fúsel, citada por outros autores, sendo o álcool isoamílico e o álcool isobutílico os principais componentes, com taxas médias de 50% e 20% respectivamente.

**Tabela 2.3:** Teores médios de álcoois, ésteres e aldeídos em amostras de óleo fúsel. Concentração média (g.L<sup>-1</sup>) de três séries de amostras para cada usina (PÉREZ et al, 2001).

<b>Composto</b>	<b>OF-1</b>	<b>OF-2</b>	<b>OF-3</b>
Álcool metílico	26,9	17,7	5,0
Álcool etílico	46,9	12,0	26,4
Álcool n-propílico	14,5	6,5	14,6
Álcool isoamílico	380	367	425
Álcool isobutilico	133	140	201
Acetato de metila	ND	8,7 x 10 <sup>-4</sup>	ND
Acetato de amila	3,7 x 10 <sup>-4</sup>	ND	ND
3-pentanol	1,1 x 10 <sup>-4</sup>	ND	8,3 x 10 <sup>-5</sup>
Álcool n-butílico	2,7 x 10 <sup>-3</sup>	2,3 x 10 <sup>-3</sup>	6,0 x 10 <sup>-4</sup>
Acetato de hexila	2,3 x 10 <sup>-4</sup>	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	5,8 x 10 <sup>-4</sup>
n-octanol	1,4 x 10 <sup>-4</sup>	9,8 x 10 <sup>-4</sup>	ND
n-decanol	1,2 x 10 <sup>-4</sup>	ND	9,0 x 10 <sup>-5</sup>
álcool n-amílico	1,7 x 10 <sup>-3</sup>	2,1 x 10 <sup>-3</sup>	3,1 x 10 <sup>-3</sup>
formiato de etila	1,1 x 10 <sup>-4</sup>	ND	9,4 x 10 <sup>-4</sup>
álcool 2-butílico	1,3 x 10 <sup>-4</sup>	2,0 x 10 <sup>-3</sup>	3,0 x 10 <sup>-3</sup>
benzoato de metila	1,4 x 10 <sup>-3</sup>	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	9,3 x 10 <sup>-3</sup>
acetaldeido	1,2 x 10 <sup>-2</sup>	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	5,2 x 10 <sup>-3</sup>
propionaldeido	1,9 x 10 <sup>-3</sup>	3,1 x 10 <sup>-3</sup>	2,8 x 10 <sup>-3</sup>

ND: não detectados

Segundo o SINDALCOOL (2010), o preço do óleo fúsel oscila em torno de 30% do valor do preço do álcool anidro. As empresas que compram o óleo fúsel destilam-no em colunas, gerando álcoois destinados à produção de solventes para tintas e vernizes, insumos para a indústria de cosméticos, uso para limpeza de máquinas fotocopiadoras, etc.

A utilização do óleo fúsel como solvente é muito limitada, podendo ser usado para a desnaturação do álcool ou como antiespumante para o melaço durante a produção de açúcar. Recentes estudos sugerem várias alternativas de aproveitamento do óleo fúsel, como por exemplo, promover a esterificação de seus componentes com ácido acético ou butírico para produzir ésteres que possuem aplicação como flavorizantes e, como cita KÜÇÜK e CEYLAN (1998), há também relatos de que estes ésteres são compatíveis como plastificantes para policloreto de vinila.

No contexto de países como a Índia a principal aplicação do óleo fúsel é servir como matéria-prima barata para obtenção dos álcoois

amílicos e butílico que são separados do óleo fúsel por destilação (PATIL et al, 2002).

Segundo LEÃO (2002), a mistura de álcool etílico anidro com óleo fúsel no teor inicial de 3% foi batizada de MAD3 e recebeu, em outubro de 1998, o aval do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool. Passou a ter, então, o uso monitorado em Curitiba numa frota de ônibus. Foi também experimentada na cidade de São Paulo.

A principal aplicação atual para o óleo fúsel é a separação do álcool isoamílico, o qual é matéria-prima para a produção de acetato de amila ou isoamila, fixador para a indústria de perfumes e agente purificador para ácido fosfórico.

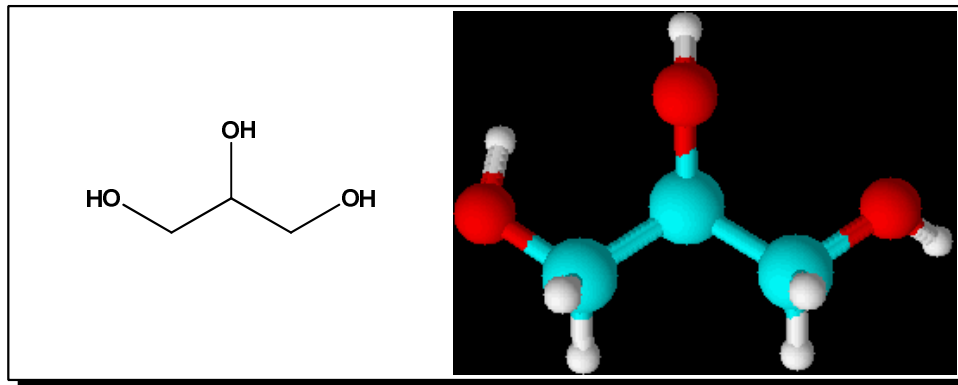
Vários estudos estão sendo realizados acerca da utilização do óleo fúsel em reações de esterificação do ácido oléico para a obtenção de biolubrificantes (KÜÇÜK e CEYLAN, 1998; ÖZGÜLSÜN et al., 2000; DÖRMO et al. 2004) e na obtenção de ésteres flavorizantes, a exemplo de FATIMA BI, et al. (2008). São correntes também os estudos sobre a aplicação do óleo fúsel no combate a ervas daninhas, como realizado por AZANIA (2007).

A patente PI 0602633-8 A, reivindica a utilização da mistura dos álcoois superiores obtidos do óleo fúsel como aditivo otimizador de combustão e redutor de poluentes nas emissões de motores veiculares e estacionários.

## 2.7 GLICERINA

O propano-1,2,3-triol (nomenclatura IUPAC) é um composto orgânico pertencente a função álcool, com fórmula molecular  $C_3H_8O_3$  e fórmula estrutural apresentada na Figura 2.3. É uma valiosa substância química identificada e batizada, em 1779, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele como “o doce princípio das gorduras” por estar presente em todos os óleos e gorduras naturais (PAGLIARO e ROSSI, 2008).





**Figura 2.3:** Fórmula estrutural no plano e tridimensional da glicerina.

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

A glicerina é um co-produto do processo de obtenção do biodiesel por transesterificação, que gera em média 1 kg de glicerol bruto para cada 9 kg de biodiesel (CHIU et al., 2006), por consequência estão sendo pesquisados novos processos para o aproveitamento deste co-produto de acordo com KARINEN e KRAUSE (2006), pois a crescente produção do biodiesel faz com que a glicerina se torne um recurso abundante, sendo necessário transformá-la em produtos de maior valor agregado.

O Programa Nacional de Biodiesel estipulou, em 2008, a adição de 2% de biodiesel ao diesel, gerando um excedente de glicerina da ordem de 80 mil ton/ano (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007) e, com o atual B5 estima-se que este excedente já passe de 250 mil ton/ano (ATHAYDE-FILHO et al, 2010).

O grande excedente de glicerina leva a uma questão central que é como utilizar adequadamente essa matéria-prima gerada tanto sob o ponto de vista econômico como ambiental. Dados de estudos em 2005 já indicavam que o mercado, em médio prazo, só conseguiria absorver 50% dessa produção, mesmo com as novas aplicações desenvolvidas para a glicerina (MCCOY, 2006).

Segundo SANTOS (2009) o excedente de glicerina não pode ser simplesmente depositado, em aterros, pois se cria um problema ambiental, devido a sua alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), bem como não deve ser usada como combustível ou incinerada devido a formação de acroleína, que é uma substância muito tóxica que poderá causar um desastre ambiental. Dessa forma a glicerina deve ser utilizada na produção de novos insumos químicos, criando novas opções tecnológicas para a química da glicerina, fechando o ciclo do biocombustível (MOTA et al., 2009).

### 2.7.1 Aplicações da Glicerina

SANTOS (2009) afirma que a glicerina apresenta várias aplicações em diferentes setores da indústria, dentre os quais podem ser destacados:

- **Indústria de cosméticos:** Por ser não-tóxico, não-irritante, inodoro e insípido, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens (JUNGERMANN e SONNTAG, 1991).
- **Indústria de alimentos e bebidas:** O glicerol pode ser usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca. Todas estas aplicações utilizam principalmente sorbitol. É possível que o glicerol venha a tomar parte dos mercados de sorbitol

se os preços caírem nos próximos anos em função de superprodução do biodiesel (JACKOBSON et al., 1989 *apud* SANTOS, 2009).

- **Indústria Farmacêutica:** Há inúmeros produtos que utilizam o glicerol, entre eles: pomadas, elixires, xaropes, anestésicos, na composição de cápsulas, supositórios, antibióticos e anti-sépticos. Seus derivados são utilizados como tranquilizantes e agentes para controle da pressão, como a nitroglicerina, que é um importante vasodilatador (KIRK-OTHMER, 2007).
- **Potencialidades Industriais:** Novas aplicações usando glicerina estão sendo pesquisadas. Estas aplicações incluem fluidos para aviação, biorremediação (como um doador de hidrogênio) e outras. Pode ser utilizada ainda, como fonte de energia e produção de álcool e éteres combustíveis.

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

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

A glicerina não deve ser adicionada diretamente ao combustível devido algumas características físicas como alta polaridade e por ser higroscópico, ou seja, facilidade em absorver água. Quando aquecido a temperaturas em torno de 260°C, a glicerina se decompõe em acroleína,

aldeído muito inflamável que pode polimerizar a altas temperaturas colaborando para entupir motores de combustão, não sendo viável como aditivo para combustíveis (PAGLIARO e ROSSI, 2008).

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

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

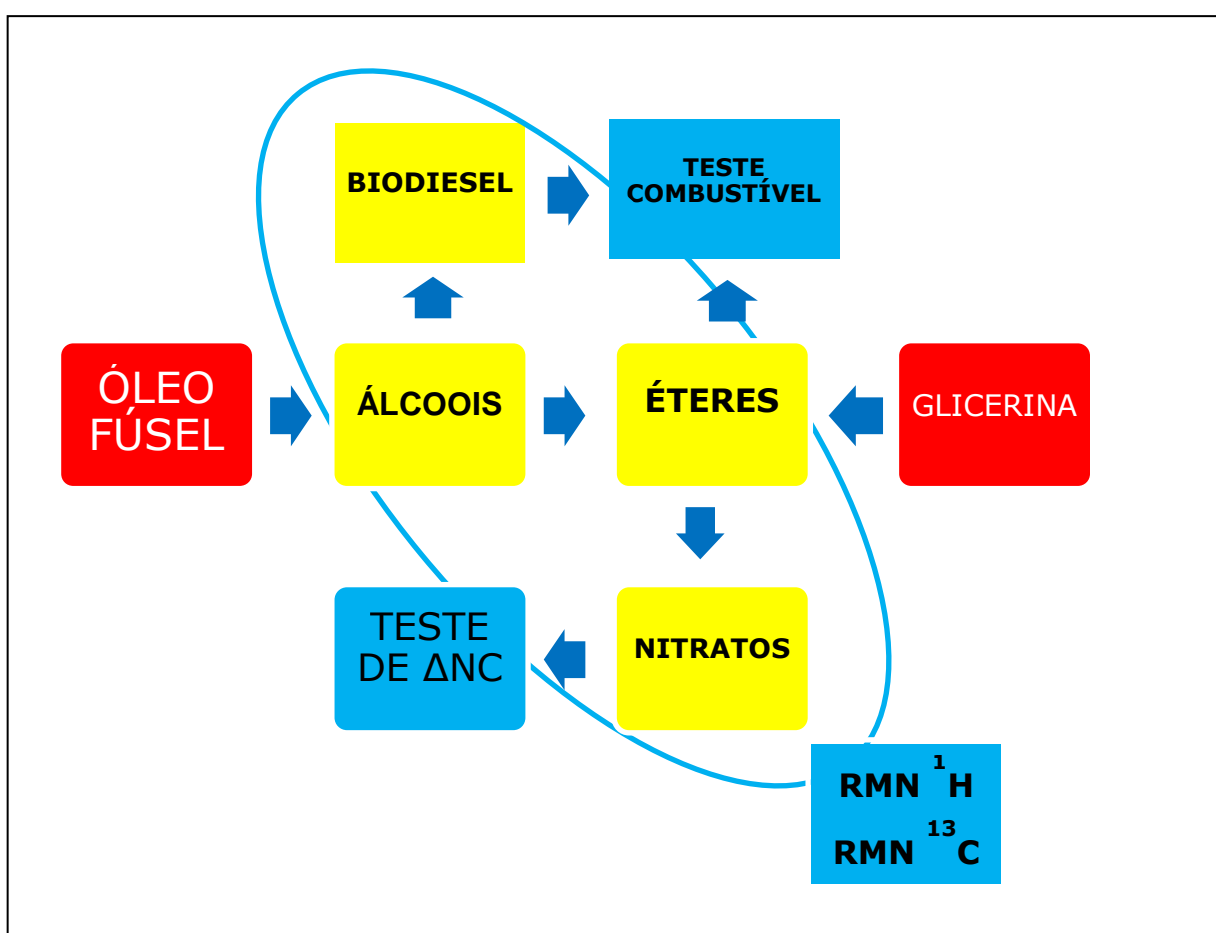
Éteres de glicerina terc-butílicos são excelentes aditivos e oferecem um potencial considerável para o diesel e o biodiesel. A mistura 1,3-di e 1,2-di e 1,2,3-tri-terc-butil de glicerina, que é solúvel em combustíveis apolares, pode ser incorporada dentro do padrão de combustíveis diesel contendo 30 a 40% de aromáticos. Isso proporciona redução significativa de MP, HC e CO. O éter terc-butílico de glicerina produz alto número de octano no combustível, mas sendo a molécula ramificada, causa uma queda no número de cetano (PAGLIARO e ROSSI, 2008).

# Capítulo 3

## OBJETIVOS

### 3 OBJETIVOS

Diante do exposto no capítulo anterior, este projeto de pesquisa tem por objetivo o aproveitamento da biomassa para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração e aditivos melhoradores de cetano, agregando valor ao óleo fúsel e a glicerina que são rejeitos da indústria de biocombustíveis.



**Esquema 3.1:** Objetivos de pesquisa

Para tanto será realizada a destilação fracionada do óleo fúsel, no intuito de extrair os álcoois majoritários que o constituem e os mesmos serão utilizados na preparação de biodiesel e de éteres. Para a preparação dos éteres será utilizada também a glicerina. O biodiesel e os éteres obtidos serão testados quanto aos parâmetros para combustíveis

utilizáveis em motores a diesel. Para a preparação do biodiesel serão testados catalisadores básicos e ácidos, verificando sua eficiência na conversão do óleo vegetal com o álcool isoamílico proveniente do óleo fúsel. Para a preparação dos aditivos melhoradores de cetano, a estratégia consiste da obtenção de nitratos orgânicos, cuja eficiência foi comentada no item 2.2.5. Os nitratos serão preparados a partir de álcoois provenientes do óleo fúsel, de álcoois derivados da biomassa lignocelulósica e dos éteres preparados. Para verificar a eficiência dos nitratos como aditivos deverão ser realizados testes em IQT para verificação da variação do número de cetano promovido pelo composto. Os compostos sintetizados serão caracterizados por métodos físicos usuais, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono. Pretende-se, pois, seguir a metodologia apresentada no Esquema 3.1.

# Capítulo 4

## METODOLOGIA



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 EQUIPAMENTOS

Os ensaios de bancada para obtenção dos compostos foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Síntese Orgânica e Bioenergia (LPBS – UFPB), assim como as análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  (60 MHz), obtidos em espectrômetros de marca Varian, modelo EFT-60, sendo utilizado como referência interna o tetrametilsilano (TMS) e o solvente clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) na solubilização das amostras. Os espectros na região de infravermelho (IV), obtidos em espectrômetro marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, foram realizados no Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal (LASOM – UFPB). Os testes de IQT e as análises de parâmetros de combustível foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM – UFPB). As análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  (500 MHz), obtidos em espectrômetro da marca Varian, modelo Mercury foram realizadas no NUCAL (Núcleo de Caracterização e Análise da UFPB).

A determinação do ponto de fusão foi feita em placa de aquecimento MQAPF-3 e não sofreu correção.

As reações foram realizadas em balão de vidro, utilizando aparelhagem típica de refluxo (quando necessário), com agitação magnética, banho-maria com óleo e outras vidrarias e acessórios como: pipetas graduadas, béqueres, tubo de Dean Stark, espátulas, funil de separação e balança analítica Shimadzu. Os sistemas de destilação foram aquecidos em manta térmica, marca Fisatom, com 850W de potência.

## 4.2 SOLVENTES E REAGENTES

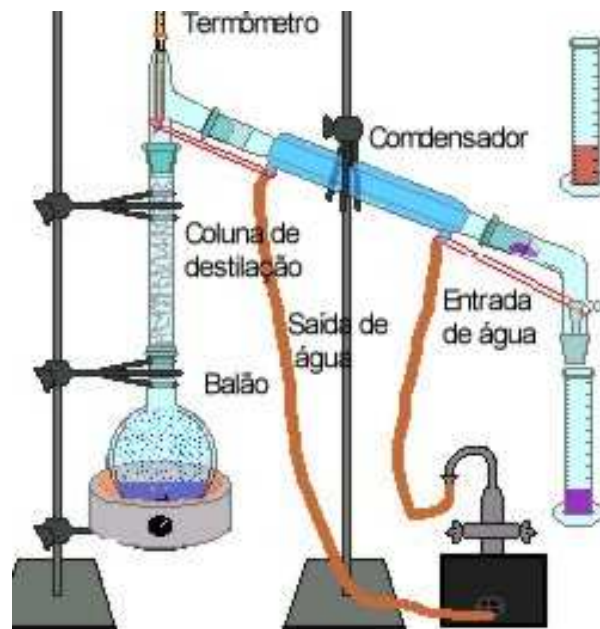
Os solventes e reagentes utilizados, de diversas procedências, continham grau PA ou espectrométrico, os que não apresentavam qualidades adequadas, quando necessário, dependendo da finalidade do uso, foram purificados e secos.

- Óleo fúsel, fornecido pelo SINDALCOOL (Sindicato da Indústria de Fabricação do Álcool do Estado da Paraíba).
- Glicerina bruta, separada do biodiesel.
- Ácido clorídrico concentrado PA (VETEC).
- Ácido sulfúrico concentrado PA (VETEC).
- Cloreto de sódio (sal grosso não-iodado comercial).
- Sódio metálico (VETEC).
- Álcool isobutílico (destilado do óleo fúsel).
- Álcool isoamílico (destilado do óleo fúsel).
- Álcool n-amílico (destilado do óleo fúsel).
- Álcool n-octílico (destilado do óleo fúsel).
- Hidróxido de potássio PA (VETEC).
- Epicloridrina PA (ALDRICH).
- Anidrido acético (VETEC).
- Bicarbonato de sódio (QUIMEX).
- Sulfato de sódio anidro (VETEC).
- Isosorbide (ALDRICH).
- Álcool tetrahidrofurfurílico (FLUKA).
- Solketal (FLUKA).
- Amberlite IR 120 (ROHM and HAAS).
- Ácido tereftálico (obtido da despolimerização do PET).
- Ácido Oléico (POLYQUIM)
- SPC – sílica calcinada com citrato de potássio (sintetizada por SOUZA, J. K. D. et al., 2010).
- TPC – sílica calcinada com tereftalato de potássio (sintetizada por SOUZA, J. K. D. et al., 2011).

- APTS – ácido pára-toluenossulfônico PA (CROMOLINE).
- Hexano PA (BURDICK).
- Ácido Acético Glacial (VETEC).

### 4.3 DESTILAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL

Considerando que o óleo fúsel é uma mistura de compostos com pontos de ebulição muito próximos, foi necessário realizar uma destilação fracionada. Foi montada uma coluna de destilação com 1,2m de comprimento. Foi utilizado um balão de fundo redondo com capacidade de 6L, no qual foram adicionadas quatro porções de 4L de óleo fúsel. Foram acoplados os demais equipamentos para a destilação e o termômetro para controle da temperatura. O sistema foi revestido em material laminado para minimizar as trocas de calor com o meio. O processo foi realizado a pressão ambiente.



**Figura 4.1:** Esquema de aparelhagem para destilação fracionada.

As alíquotas coletadas foram posteriormente caracterizadas.

## 4.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS

### 4.4.1 Obtenção da Halohidrina 1,3-dicloro-propan-2-ol (DCP)



**Esquema 4.1:** Metodologia para obtenção do DCP.

O 1,3-dicloropropan-2-ol foi obtido pela reação da glicerina com o  $\text{HCl}_{(g)}$ . Inicialmente aqueceu-se certa quantidade de glicerina para eliminar a umidade e em seguida, através de um sistema tubular protegido contra umidade, foi borbulhado o ácido clorídrico. O  $\text{HCl}_{(g)}$  foi gerado pelo gotejamento de ácido sulfúrico concentrado sobre uma massa pastosa de cloreto de sódio e ácido clorídrico (12N). A reação foi encerrada quando não se observam mais a absorção de  $\text{HCl}_{(g)}$  pela glicerina. Sendo observado um aumento em torno de 25% no volume inicial de glicerina. Posteriormente foi realizada destilação fracionada para a separação das substâncias presentes no meio reacional, que foram: glicerina residual, monoclóridrina e a halohidrina 1,3-dicloro-propan-2-ol (DCP).

### 4.4.2 Metodologia Geral para a Obtenção dos Alcóxidos

- Via sódio metálico:

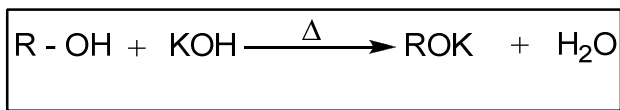


**Esquema 4.2:** Metodologia para obtenção de alcóxido via sódio metálico.

Foram obtidos utilizando um balão contendo excesso do álcool correspondente (considerando razão estequiométrica de 1:1 álcool/Na),

ao qual foi adicionado 1 mol de sódio metálico finamente cortado. A mistura foi mantida sob agitação até total consumo do sódio adicionado.

- Via hidróxido de potássio

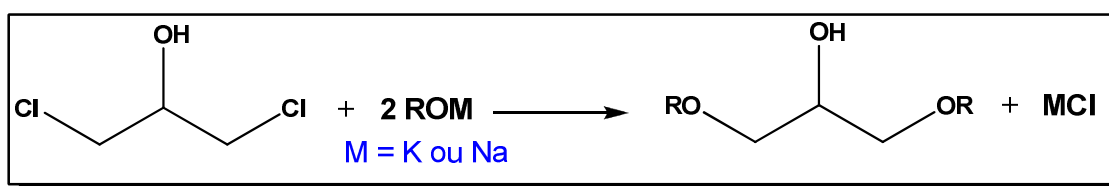


**Esquema 4.3:** Metodologia de obtenção de alcóxidos via hidróxido de potássio

Foram obtidos utilizando um balão contendo 1 mol do álcool correspondente, ao qual foi adicionado 1 mol de hidróxido de potássio (em lentilhas) lentamente. A mistura foi mantida sob aquecimento (50°C) e agitação constante até total consumo do hidróxido de potássio adicionado.

Todos os alcóxidos preparados apresentaram propriedades semelhantes, resultando em um líquido viscoso de coloração avermelhada. Foram utilizados imediatamente após sua preparação, por se tratar de espécie química muito reativa e instável.

#### 4.5 METODOLOGIA GERAL PARA OBTENÇÃO DE 1,3-DIÉTERES-PROPAN-2-OL



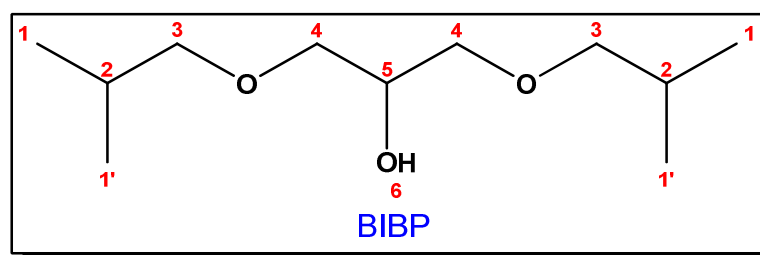
**Esquema 4.4:** Metodologia de obtenção de diéteres.

Em balão de fundo redondo, contendo o alcóxido requerido, foi adicionado gota a gota a halohidrina (1,3-dicloropropan-2-ol) preparada numa razão estequiométrica de 2:1 (alcóxido/DCP). A solução do sistema reacional tornou-se turva com a adição da DCP.

O sistema foi mantido sob agitação por três horas, em seguida deixado em repouso, permitindo a decantação do sal formado durante a

reação, que foi removido por filtração. A solução obtida foi destilada a vácuo.

#### 4.5.1 Preparação do 1,3-bis(isobutóxi)propan-2-ol (BIBP).



**Figura 4.2:** Fórmula estrutural do 1,3-bis(isobutóxi)propan-2-ol

Foram utilizadas alíquotas de 500mL de álcool isobutílico destilado do óleo fúsel para a obtenção do BIBP. O BIBP foi sintetizado por dois métodos.

**Experimento 1:** utilizou-se a epicloridrina como agente eterificante e sódio metálico para a formação do alcóxido derivado do álcool isobutílico, segundo o Esquema 4.4. Em balão de fundo redondo foi adicionado 500mL de álcool isobutílico e 60g (2,6 mol) de sódio metálico finamente cortado. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante, a temperatura ambiente, por 5h (tempo necessário para que todo o sódio metálico adicionado tenha reagido). Este procedimento demonstrou-se exotérmico. A este sistema reacional foram acrescentados, gota a gota, 85mL (1 mol) de epicloridrina, resultando em material turvo, amarelado, com formação de precipitado de cloreto de sódio. O sistema foi mantido sob agitação magnética, a temperatura ambiente por 3h. A mistura obtida foi destilada a vácuo para separação do álcool excedente e do BIBP obtido.

**Rendimento:** 27,3%

**Experimento 2:** seguiu o método geral de obtenção dos diéteres citado no item 4.5. Foi utilizada uma alíquota de 500mL de álcool isobutílico em um balão de fundo redondo, ao qual foi adicionado 60g (2,6 mol) de sódio

metálico. O sistema foi mantido sob agitação por 3h. Após formação do alcóxido, foram adicionados 200mL (2,1 mol) da DCP preparada. O sistema foi mantido sob agitação durante 3h. A mistura reacional foi filtrada e destilada a vácuo para separação dos componentes.

**Rendimento:** 46,4%

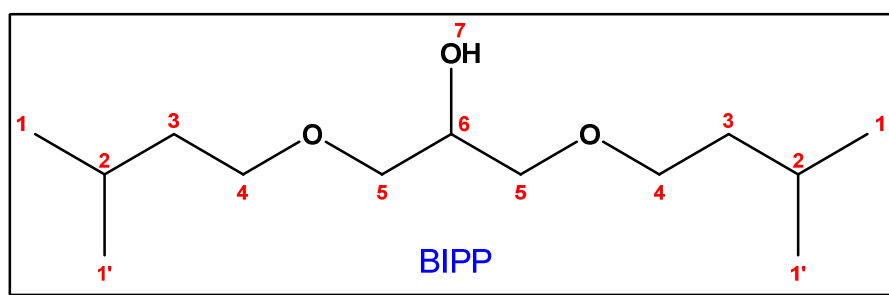
O BIBP foi separado da mistura reacional a 194°C e caracterizado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e a amostra foi testada conforme alguns parâmetros de qualidade de combustíveis (ANP, 2009) para motor do ciclo diesel.

Dados dos espectros (Espectros 8.4 e 8.22) do BIBP:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 3,322 (H-6: 1H, s,  $\text{CHOH}$ ), 3,012-2,929 (H-4: 2H, d,  $\text{CH}_2$ ), 2,821-2,712 (H-3: 2H, d,  $\text{CH}_2$ ), 1,637-0,962 (H-2: 1H, m,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 0,496-0,391 (H-1 e H-1': 6H, d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

**Espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm):** 18,76 (C1 e C1':  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 28,09 (C2:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 69,26 (C5:  $\text{CHOH}$ ), 71,81 (C4:  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 77,90 (C3:  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

#### 4.5.2 Preparação do 1,3-bis(isopentóxi)propan-2-ol (BIPP).



**Figura 4.3:** Fórmula estrutural do 1,3-bis(isopentóxi)propan-2-ol

O álcool isoamílico utilizado para a síntese do BIPP foi obtido por destilação do óleo fúsel. O BIPP foi obtido utilizando a halohidrina e a epiclorigrina como agentes eterificantes e sódio metálico e hidróxido de potássio para a formação do alcóxido precursor da reação.

**Experimento 1:** utilizou-se 1L de álcool isoamílico, colocado em balão de capacidade para 2L, ao qual foi adicionado lentamente 60g (2,6 mol) de sódio metálico finamente cortado. O sistema foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente por 6h. Verificou-se aumento de viscosidade e mudança de coloração desde o início da adição do  $\text{Na}_{(s)}$ . Foi utilizado excesso de álcool para facilitar a solubilização do metal. Após todo o consumo do  $\text{Na}_{(s)}$ , foram adicionados, lentamente, 100mL (1 mol) de epícloridrina, mantendo-se a agitação, por 2h. O sistema tornou-se amarelado, turvo, com formação de NaCl precipitado, que foi retirado por filtração a vácuo. O filtrado foi destilado para extração do BIPP obtido e separação do álcool isoamílico excedente.

**Rendimento:** 37,8%

**Experimento 2:** Realizado de acordo com a metodologia geral descrita no item 4.5. Foi utilizado 1L de álcool isoamílico, ao qual foi adicionado 60g (2,6 mol) de  $\text{Na}_{(s)}$  e, posteriormente, 100mL (1 mol) da DCP preparada. O material resultante foi filtrado e destilado.

**Rendimento:** 58,9%

**Experimento 3:** Realizado de acordo com a metodologia geral descrita no item 4.5. Utilizou-se 500mL (4,6 mol) de álcool isoamílico e 258,2g (4,6 mol) de  $\text{KOH}_{(s)}$  para a preparação do alcóxido, que apresentou-se como uma pasta bastante densa, sendo necessário agitação mecânica e aquecimento a 50°C, durante 5h. Ao sistema reacional foram acrescentados, gota a gota, 219,7mL (2,3 mol) da halohidrina preparada. A mistura obtida foi filtrada e destilada.

**Rendimento:** 86%

O BIPP foi separado da mistura reacional a 200°C e caracterizado por espectros de RMN  $^1\text{H}$  e IV, e foi testada sua potencialidade como combustível para motor do ciclo diesel.

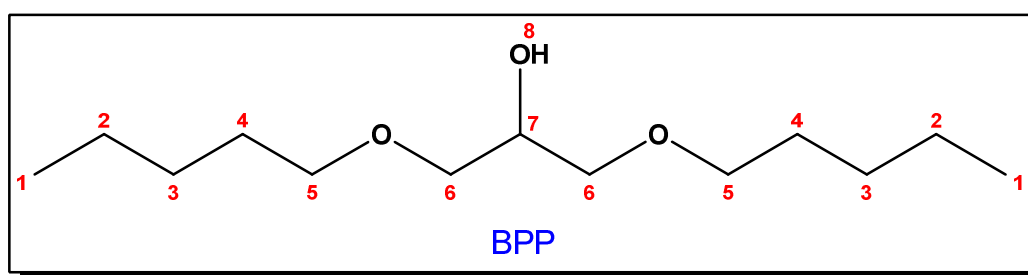


Dados dos espectros (Espectros 8.16 e 8.17) do BIPP:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 3,51 (H-7: 1H, s,  $\text{CHOH}$ ), 3,36-3,26 (H-5: 2H, d,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,06-2,85 (H-4: 2H, t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1,33-1,24 (H-2: 1H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1,08-0,77 (H-3: 2H, q,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 0,44-0,35 (H-1 e H-1': 6H, d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

**Espectroscopia na região de Infravermelho ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3429 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2954 ( $\nu_{\text{as}}$  C - H metílico), 2870 ( $\nu_{\text{as}}$  C - H metílico), 1465 ( $\delta_{\text{as}}$  C - H metílico), 1384 ( $\delta_{\text{s}}$  C - H isopropílico), 1111 ( $\nu$  C - O), 1045 ( $\nu$  C - OH).

#### 4.5.3 Preparação do 1,3-bis(pentóxi)propan-2-ol (BPP).



**Figura 4.4:** Fórmula estrutural do 1,3-bis(pentóxi)propan-2-ol

O experimento realizado para a obtenção do BPP seguiu o método geral de obtenção dos diéteres citado no item 4.5. Foi utilizada uma alíquota de 500mL de álcool amílico em um balão de fundo redondo, ao qual foi adicionado 60g (2,6 mol) de sódio metálico. O sistema foi mantido sob agitação por 3h. Após formação do alcóxido, foram adicionados 200mL (2,1 mol) da DCP preparada. O sistema foi mantido sob agitação durante 3h. A mistura reacional foi filtrada e destilada a vácuo para separação dos componentes.

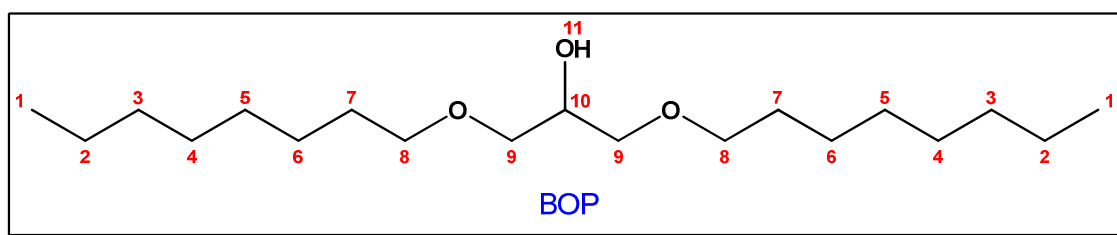
**Rendimento:** 68,3%

O BPP foi separado da mistura reacional a 204°C e caracterizado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ .

Dados do espectro (Espectro 8.21) do BPP:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 4,4 (H-8: 1H, s,  $\text{CHOH}$ ), 3,23-3,07 (H-5: 2H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,17-0,90 (H-2, H-3, H-4: m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0,59-0,52 (H-1: 3H, t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).

#### 4.5.4 Preparação do 1,3-bis(octanóxi)propan-2-ol (BOP).



**Figura 4.5:** Fórmula estrutural do 1,3-bis(octanóxi)propan-2-ol

O experimento realizado para a obtenção do BOP seguiu o método geral de obtenção dos diéteres já citado. Foi utilizada uma alíquota de 500mL de álcool amílico em um balão de fundo redondo, ao qual foi adicionado 60g (2,6 mol) de sódio metálico. O sistema foi mantido sob agitação por 3h. Após formação do alcóxido, foram adicionados 200mL (2,1 mol) da DCP preparada. O sistema foi mantido sob agitação durante 3h. A mistura reacional foi filtrada e destilada a vácuo para separação dos componentes.

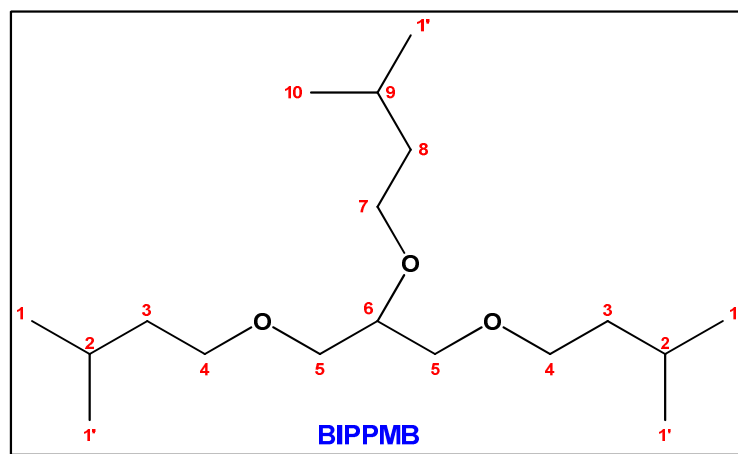
**Rendimento:** 63,2%

O BOP foi separado da mistura reacional a 268°C e caracterizado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ .

Dados do espectro (Espectro 8.24) do BOP:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 3,4 (H-11: 1H, s,  $\text{CHOH}$ ), 3,27-2,93 (H-8 e H-9: 4H, t e d,  $\text{CH}_2\text{O}$   $\text{CH}_2$ ), 0,84 (H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7: 12H, s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0,51-0,43 (H-1: 3H, t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).

#### 4.6 REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA CATALISADA POR RESINA DE TROCA IÔNICA.



**Figura 4.6:** Fórmula estrutural do 1-(1,3-bis(isopentóxi)propan-2-iloxi)-3-metilbutano (BIPPMB)

Em balão de fundo redondo, 5g de amberlite IR 120 foi aquecida a 105°C por 24h para secagem e ativação. Após a secagem do catalisador no próprio balão reacional adicionou-se 4,6g (0,05 mol) de glicerina e 15g (0,17 mol) de álcool isoamílico. Foi acoplado sistema para reação em refluxo, por 3h a 130°C. O sistema foi mantido sob agitação constante. O material obtido foi destilado a pressão reduzida, sendo separado da mistura reacional a 278°C.

**Rendimento:** 28,3%

Dados dos espectros (Espectros 8.2 e 8.3) do BIPPMB:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 4,53 (H-5 e H-6: s,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 3,19-2,97 (H-4 e H-7: 6H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,46-1,23 (H-2 e H-9: 3H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1,08-0,76 (H-3 e H-8, 6H, q,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 0,45-0,36 (H-1, H-1', H-10 e H-10': 18H, d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

**Espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15 MHz,  $\delta$  ppm):** 23,16 (C1 e C1', C10 e C10':  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 25,31 (C2 e C9:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 37,86 (C3,

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 42,16 (C8: OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 60,63 (C7: CH<sub>2</sub>O), 63,91 (C4: CH<sub>2</sub>O), 67,66 (C5: CH<sub>2</sub>O), 73,26 (C6: CHO).

#### 4.7 REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA CATALISADA POR ÁCIDO SULFÚRICO

Em um balão de três bocas de 500mL foi adicionado 92g (1 mol) de glicerina e 264g (3 mol) de álcool isoamílico. O balão foi colocado em banho de gelo. Foi acrescentado ao sistema 50mL de ácido sulfúrico concentrado, lentamente, cuidando para que não ocorra mudança drástica de temperatura. Após a adição do ácido o sistema foi levado para aquecimento em banho de óleo. O sistema deverá ser aquecido gradativamente. Ao balão foi acoplado um tubo de Dean Stark com condensador para refluxo. Na segunda boca foi colocado um termômetro e a terceira foi fechada. O sistema foi mantido sob agitação constante, em refluxo, a 140°C, por duas horas ou tempo necessário para a obtenção do volume de água esperado no tubo de Dean Stark.

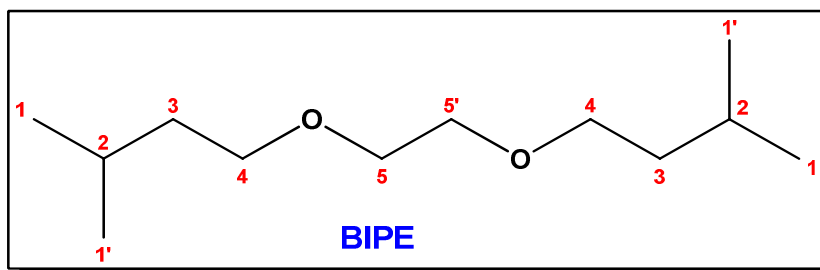
As frações formadas no tubo de Dean Stark foram separadas. A fase orgânica foi lavada com solução aquosa de ácido sulfúrico a 50% e depois com água destilada até alcançar pH neutro. À fração obtida acrescentou-se sulfato de sódio anidro para retirada de água.

**Rendimento:** 28,2%

Dados do Espectro 8.1:

**Espectroscopia na região de Infravermelho (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 2954 (ν<sub>as</sub> C – H metílico), 2870 (ν<sub>as</sub> C – H metílico), 1465 (δ<sub>as</sub> C – H metílico), 1369 (ν<sub>as</sub> C – H isopropílico), 1111 (ν C – O).

#### 4.8 REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO DO ETILENOGLICOL CATALISADA POR ÁCIDO SULFÚRICO.



**Figura 4.7:** Fórmula estrutural do 1,2-bis(isopentóxi)etano.

Em um balão de três bocas de 500mL foi adicionado 60g (1 mol) de etilenoglicol e 176g (2 mol) de álcool isoamílico. O balão foi colocado em banho de gelo. Foi acrescentado ao sistema 50mL de ácido sulfúrico concentrado, lentamente, cuidando para que não ocorra mudança drástica de temperatura. Após a adição do ácido o sistema foi levado para aquecimento em banho de óleo. O sistema deverá ser aquecido gradativamente. Ao balão foi acoplado um tubo de Dean Stark com condensador para refluxo. Na segunda boca foi colocado um termômetro e a terceira foi fechada. O sistema foi mantido sob agitação constante, em refluxo, a 140°C, por duas horas ou tempo necessário para a obtenção do volume de água esperado no tubo de Dean Stark.

As frações formadas no tubo de Dean Stark foram separadas. A fase orgânica foi lavada com solução aquosa de ácido sulfúrico a 50% e depois com água destilada até alcançar pH neutro. À fração obtida acrescentou-se sulfato de sódio anidro para retirada de água. O material foi posteriormente destilado, a pressão reduzida, sendo obtida uma única fração a 160°C.

**Rendimento:** 86%

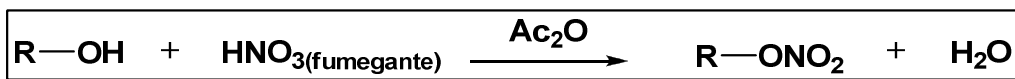
Dados dos espectros (Espectros 8.8 e 8.11) do BIPE

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 3,81 (H-5 e H-5': 2H, s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,17-2,96 (H-4: 4H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,77-1,35 (H-2: 2H,

m, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 1,27-0,97 (H-3, 4H, q, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 0,64-0,54 (H-1 e H-1': 6H, d, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH).

**Espectroscopia na região de Infravermelho (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 2954 (ν<sub>as</sub> C – H metílico), 2870 (ν<sub>as</sub> C – H metílico), 1465 (δ<sub>as</sub> C – H metílico), 1369 (ν<sub>as</sub> C – H isopropílico), 1111 (ν C – O), 1060 (ν C – OH).

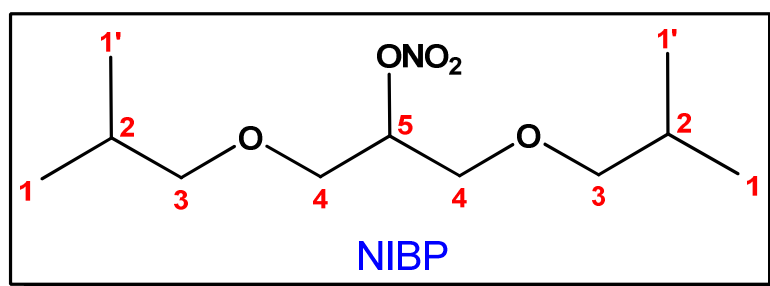
#### 4.9 METODOLOGIA GERAL PARA OBTENÇÃO DOS NITRATOS ORGÂNICOS



**Esquema 4.5:** Metodologia de obtenção nitratos orgânicos

Em um balão de 100mL equipado com um termômetro e agitador magnético, adiciona-se o anidrido acético. O sistema deve ser montado em banho de gelo para que a temperatura seja controlada em, no máximo, 5°C. A quantidade requerida de ácido nítrico fumegante deve ser adicionada ao balão lentamente. Após a adição do ácido, adiciona-se a substância a ser nitrada, também lentamente, controlando a temperatura. Após 30min da adição dos reagentes, acrescenta-se água destilada gelada ao sistema reacional (cerca de 2x o volume da mistura), ocorrendo formação de duas fases. Faz-se a separação das fases em funil de separação. A fase aquosa é neutralizada com bicarbonato de sódio e a fase orgânica é tratada com sulfato de sódio anidro para a retirada de umidade (FISHER, 1990; OLAH et al, 1989).

#### 4.9.1 Preparação do 2-nitrato-1,3-di(isobutóxi)propano (NIBP)



**Figura 4.8:** Fórmula estrutural do 2-nitrato-1,3-di(isobutóxi)propano (NIBP)

Em um balão contendo 24,0g (0,24mol) de anidrido acético, adicionou-se 15,2g (0,24g) de ácido nítrico fumegante e, em seguida, 40,8g (0,2mol) de BIBP, seguindo a metodologia geral descrita no item 4.9.

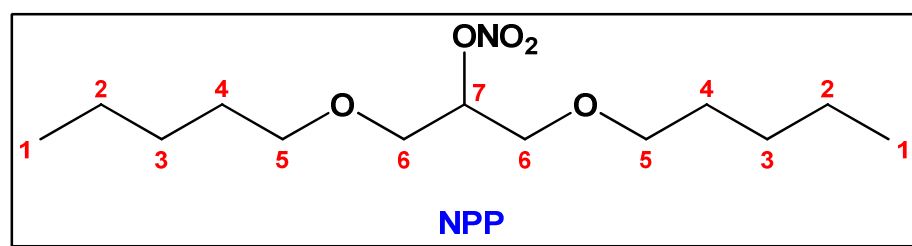
**Rendimento:** 93,4%

Dados dos espectros (Espectros 8.5 e 8.10) do NIBP:

**Espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm):** 18,76 (C1 e C1':  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 28,09 (C2:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 67,84 (C4:  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 71,81 (C5:  $\text{CHONO}_2$ ), 78,01 (C3:  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ).

**Espectroscopia na região de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2958 ( $\nu_{\text{as}}$  C - H metílico), 1639 ( $\nu_{\text{as}}$  N = O), 1462 ( $\delta_{\text{s}}$  C - H metílico), 1276 ( $\nu_{\text{s}}$  N - O), 1118 ( $\nu_{\text{as}}$  C - O), 852 ( $\nu$  N = O).

#### 4.9.2 Preparação do 2-nitrato-1,3-di(pentóxi)propano (NPP)



**Figura 4.9:** Fórmula estrutural do 2-nitrato-1,3-di(pentóxi)propano (NPP)

Em um balão contendo 12,0g (0,12 mol) de anidrido acético, adicionou-se 7,6g (0,12 mol) de ácido nítrico fumegante e, em seguida, 23,2g (0,1 mol) de BPP, seguindo a metodologia geral descrita no item 4.9.

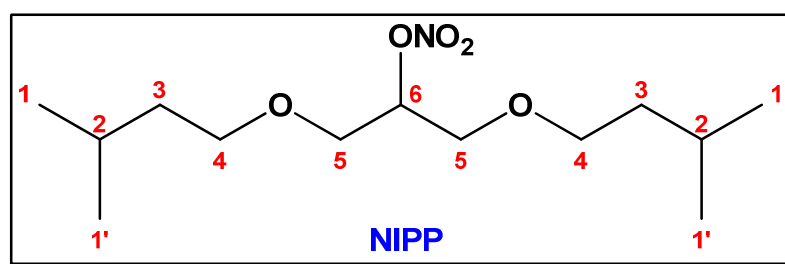
**Rendimento:** 96,4%

Dados dos espectros (Espectros 8.20 e 8.23) do NPP:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 5,32 – 5,09 (H-7: 1H, q,  $\text{CHONO}_2$ ), 3,63 – 3,24 (H-5 e H-6: 4H, m,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1,57 – 1,09 (H-2, : 2H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,17-0,90 (H-2, H-3, H-4: 6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0,87-0,70 (H-1: 3H, t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).

**Espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  (BAPR,  $\text{CDCl}_3$ , 15 MHz,  $\delta$  ppm):** 13,6 (C1:  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22,2 (C2:  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 27,9 (C3:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28,9 (C4:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 67,7 (C6:  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 69,2 (C5:  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 72,1 (C7:  $\text{OCH}_2\text{CHONO}_2$ ).

#### 4.9.3 Preparação do 2-nitrato-1,3-di(isopentóxi)propano (NIPP)



**Figura 4.10:** Fórmula estrutural do 2-nitrato-1,3-di(isopentóxi)propano (NIPP)

Em um balão contendo 36,0g (0,36 mol) de anidrido acético, adicionou-se 22,8g (0,36 mol) de ácido nítrico fumegante e, em seguida, 69,6g (0,3 mol) de BIPP, seguindo a metodologia geral descrita.

**Rendimento:** 98,3%

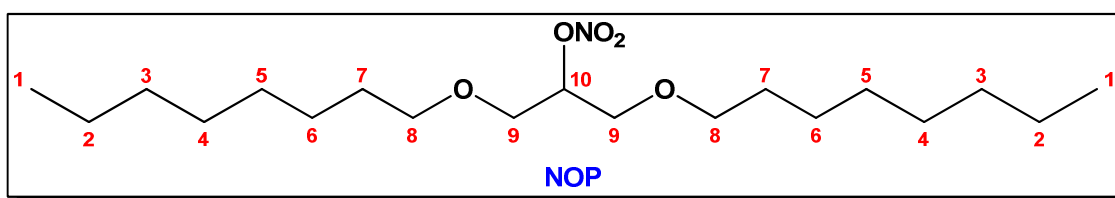
Dados dos espectros (Espectros 8.7 e 8.15) do NIPP:



**Espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz,  $\delta$  ppm):** 25,2 (C1 e C1':  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 27,6 (C2:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 39,8 (C3:  $\text{CHCH}_2$ ), 68,1 (C5:  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 74,5 (C4:  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 85,2 (C6:  $\text{CHONO}_2$ ).

**Espectroscopia na região de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2954 ( $\nu_{\text{as}}$  C - H metílico), 1651 ( $\nu_{\text{as}}$   $\text{N}=\text{O}$ ), 1431 ( $\delta_{\text{s}}$  C - H metílico), 1276 ( $\nu_{\text{s}}$  N - O), 1010 ( $\nu_{\text{as}}$  C - O), 840 ( $\nu$  N = O), 690 ( $\delta$  N - O).

#### 4.9.4 Preparação do 2-nitrato-1,3-di(octanóxi)propano (NOP)



**Figura 4.11:** Fórmula estrutural do 2-nitrato-1,3-di(octanóxi)propano (NOP)

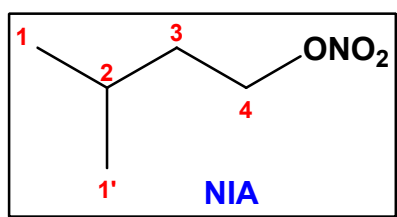
Em um balão contendo 12,0g (0,12 mol) de anidrido acético, adicionou-se 7,6g (0,12 mol) de ácido nítrico fumegante e, em seguida, 31,6g de BOP, seguindo a metodologia geral descrita no item 4.9.

**Rendimento:** 92,2%

Dados do espectro (Espectro 8.18) do NOP.

**Espectroscopia na região de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2962 ( $\nu_{\text{as}}$  C - H metílico), 1651 ( $\nu_{\text{as}}$   $\text{N}=\text{O}$ ), 1431 ( $\delta_{\text{s}}$  C - H metílico), 1277 ( $\nu_{\text{s}}$  N - O), 1010 ( $\nu_{\text{as}}$  C - O), 841 ( $\nu$  N = O), 690 ( $\delta$  N - O).

#### 4.9.5 Preparação do Nitrato de Isoamila (NIA)



**Figura 4.12:** Fórmula estrutural do nitrato de isoamila (NIA)

Em um balão contendo 12,0g (0,12 mol) de anidrido acético, adicionou-se 7,6g (0,12 mol) de ácido nítrico fumegante e, em seguida, 8,8g (0,1 mol) de álcool isoamílico, seguindo a metodologia geral descrita no item 4.9. O NIA foi caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  e IV.

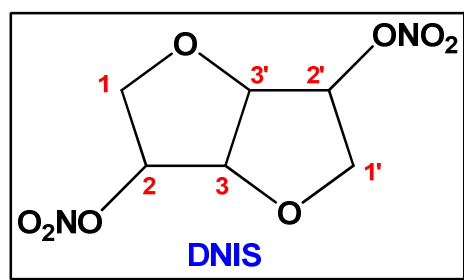
**Rendimento:** 97,1%

Dados dos espectros (Espectros 8.9 e 8.13) do NIA:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 4,92 – 4,75 (H-4: 2H, t,  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 3,69 – 3,07 (H-2: 1H, t,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1,30 – 0,99 (H-3: 2H, q,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), 0,68 – 0,58 (H-1 e H-1': 6H, d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

**Espectroscopia na região de Infravermelho ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2953 ( $\nu_{\text{as}}$  C – H metílico), 1641 ( $\nu_{\text{as}}$   $\text{N}=\text{O}$ ), 1462 ( $\delta_{\text{s}}$  C – H metílico), 1275 ( $\nu_{\text{s}}$  N – O), 1120 ( $\nu_{\text{as}}$  C – O), 851 ( $\nu$  N = O), 688 ( $\delta$  N – O).

#### 4.9.6 Preparação do Dinitrato de Isosorbida (DNIS)



**Figura 4.13:** Fórmula estrutural do dinitrato de isosorbida (DNIS)

Em um balão contendo 48,0g (0,48 mol) de anidrido acético, adicionou-se 30,4g (0,48 mol) de ácido nítrico fumegante e, em seguida, 57,6g (0,4 mol) de isosorbida, seguindo a metodologia geral descrita no item 4.9.

**Rendimento:** 99,1%

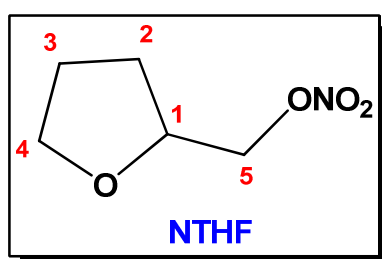
**Ponto de Fusão:** 70°C

Dados dos espectros (Espectros 8.6 e 8.12) do DNIS:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $\delta$  ppm):** 4,16-4,09 (H-1a,b e H-1'a,b, m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,03-4,02 (H-2 e H-2', d,  $\text{CHONO}_2$ ), 3,94-3,88 (H-3 e H-3', m,  $\text{CHO}$ ).

**Espectroscopia na região de Infravermelho ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1639 ( $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{O}$ ), 1276 ( $\nu_{\text{s}} \text{N}-\text{O}$ ), 1103 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{O}$ ), 860 ( $\nu \text{N}=\text{O}$ ).

#### 4.9.7 Preparação do Nitrato de Tetraidrofurfurila (NTHF)



**Figura 4.14:** Fórmula estrutural do nitrato de tetraidrofurfurila (NTHF)

Em um balão contendo 48,0g (0,48 mol) de anidrido acético, adicionou-se 30,4g (0,48 mol) de ácido nítrico fumegante e, em seguida, 40,8g (0,4 mol) de álcool tetraidrofurfurílico, seguindo a metodologia geral descrita no item 4.9.

**Rendimento:** 95%

Dados dos espectros (Espectros 8.14 e 8.19) do NTHF:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 4,32-2,94 (H-1, H-4 e H-5, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{ONO}_2$ ) 1,82-1,28 (H-2 e H-3, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ).

**Espectroscopia na região de Infravermelho ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2978 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{H}$ ), 1627 ( $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{O}$ ), 1280 ( $\nu_{\text{s}} \text{N}-\text{O}$ ), 1087 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{O}$ ), 867 ( $\nu \text{N}=\text{O}$ ).

## 4.10 REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL

### 4.10.1 Reação Catalisada por Hidróxido de Potássio

**Experimento 1 (BD-01):** Em um balão foi adicionado 27,3g de álcool isoamílico e 1,5g de hidróxido de potássio. O sistema foi mantido sob agitação, a temperatura ambiente, por 30min, para formação do alcóxido. Após esse tempo foi acrescentado ao sistema 30g de óleo de soja. O sistema foi mantido sob agitação por 3h. O material obtido foi centrifugado por 30min a 2000rpm. A mistura reacional foi lavada com solução aquosa de ácido clorídrico (10%) para neutralização e com água destilada para retirada do álcool excedente. Ocorreu formação de emulsão quebrada com etanol. O material foi decantado em funil de separação e a fase orgânica obtida foi seca em estufa, a 100°C, por duas horas.

**Experimento 2 (BD-02):** Em um balão foi adicionado 35mL de óleo fúsel e 3,0g de hidróxido de potássio. O sistema foi mantido sob agitação, a temperatura ambiente, por 3h, para formação do alcóxido. Após esse tempo foi acrescentado ao sistema 100g de óleo de soja, pré-aquecido a 50°C. O sistema foi mantido sob agitação por 6h a 50°C. O material obtido foi centrifugado por 30min a 2000rpm. A mistura reacional foi lavada com solução aquosa de ácido clorídrico (10%) para neutralização e com água destilada para retirada do álcool excedente. Ocorreu formação de emulsão quebrada com etanol. O material foi decantado em funil de separação.

**Experimento 3 (BD-03):** Em um balão foi adicionado 35mL de álcool isoamílico e 3,0g de hidróxido de potássio. O sistema foi mantido sob agitação, a temperatura ambiente, por 12h, para formação do alcóxido. Após esse tempo foi acrescentado ao sistema 100g de óleo de soja, pré-aquecido a 50°C. O sistema foi mantido sob agitação por 6h a 50°C. O

material obtido foi centrifugado por 30min a 2000rpm. A mistura reacional foi lavada com solução aquosa de ácido clorídrico (10%) para neutralização e com água destilada para retirada do álcool excedente. Ocorreu formação de emulsão quebrada com etanol. O material foi decantado em funil de separação e a fase orgânica obtida foi seca em estufa, a 100°C, por duas horas.

**Experimento 4 (BD-04):** Em um balão foi adicionado 35mL de álcool isoamílico e 3,0g de hidróxido de potássio. O sistema foi mantido sob agitação, a temperatura ambiente, por 12h, para formação do alcóxido. Posteriormente o alcóxido formado foi mantido sob refrigeração (10°C) por 12h. Após esse tempo foi acrescentado ao sistema 100g de óleo de soja, pré-aquecido a 50°C. O sistema foi mantido sob agitação por 6h a 50°C. A mistura obtida foi neutralizada com ácido tereftálico, para evitar procedimento de lavagem. O material foi decantado em funil de separação e a fase orgânica obtida foi seca em estufa, a 100°C, por duas horas.

#### **4.10.2 Reação Catalisada por Sílica Calcinada com Citrato de Potássio (SPC).**

Em um balão foi adicionado 33,1mL de álcool isoamílico e 3,6g do catalisador SPC. O sistema foi mantido sob agitação por 10 minutos a 40°C para formação do alcóxido. Após este tempo, foi acrescentado ao sistema, 30g de óleo de soja. O sistema foi mantido sob agitação constante, em refluxo, a 130°C. Foram retiradas alíquotas para análise após 6, 10 e 15h de reação. As alíquotas foram lavadas para neutralização e centrifugadas por 30 minutos a 3000rpm. O produto desta reação foi denominado BD-SPC. O material foi decantado em funil de separação e a fase orgânica obtida foi seca em estufa, a 100°C, por duas horas.

O catalisador foi preparado por SOUZA, J. K. D. et al. (2010) em trabalho paralelo a este.

#### **4.10.3 Reação Catalisada por Sílica Calcinada com Tereftalato de Potássio (TPC).**

Em um balão foi adicionado 33,1mL de álcool isoamílico e 3,6g do catalisador SPC. O sistema foi mantido sob agitação por 10 minutos a 40°C para formação do alcóxido. Após este tempo, foi acrescentado ao sistema, 30g de óleo de soja. O sistema foi mantido sob agitação constante, em refluxo, a 130°C. Foram retiradas alíquotas para análise após 4, 10 e 15h de reação. As alíquotas foram lavadas para neutralização e centrifugadas por 30 minutos a 3000rpm. O produto desta reação foi denominado BD-TPC. O material foi decantado em funil de separação e a fase orgânica obtida foi seca em estufa, a 100°C, por duas horas.

O catalisador foi preparado por SOUZA, J. K. D. et al. (2011) em trabalho paralelo a este.

#### **4.10.4 Reação Catalisada por Ácido P-toluenossulfônico (APTS).**

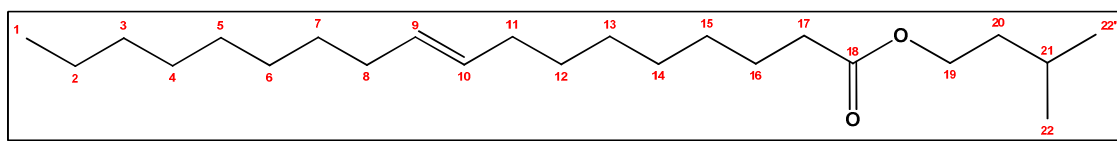
Em balão contendo 50g de óleo de soja, foi acrescentado 2,5g de APTS (5% m/m de óleo de soja) e 1mL de ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos. À espécie ativa formada acrescentou-se 45,5g de álcool isoamílico. O sistema foi mantido em refluxo, a 130°C por 10h. O material foi neutralizado com solução de NaHCO<sub>3</sub> (30%) e em seguida centrifugado por 30 minutos a 3000rpm. O produto desta reação foi denominado BD-APTS. O material foi decantado em funil de separação e a fase orgânica obtida foi seca em estufa, a 100°C, por duas horas.

## 4.11 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

### 4.11.1 Preparação da Solução Alcoólica para a Reação de Esterificação de Ácido Oléico Saturada com HCl.

A solução alcoólica ácida foi obtida por adição de  $\text{HCl}_{(g)}$ . O  $\text{HCl}_{(g)}$  foi gerado gotejando-se 20mL de ácido clorídrico sobre o mesmo volume de ácido sulfúrico concentrado. O gás gerado (HCl) passou por um *trap* contendo ácido sulfúrico e foi borbulhado em 120 mL de álcool isoamílico por uma hora.

### 4.11.2 Preparação do Oleato de Isoamila (OIA)



**Figura 4.15:** Fórmula estrutural do Oleato de Isoamila (OIA)

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 250mL, foi adicionado 30g de ácido oléico e 100mL da solução alcoólica acidificada com HCl. O sistema foi mantido em refluxo por 30 minutos. Em seguida removeu-se a fonte de calor e o balão foi resfriado em água corrente. A solução resultante foi transferida para um funil de separação, ao qual foi adicionado 100ml de água destilada e 30mL de hexano. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi lavada várias vezes até pH neutro. A fase orgânica foi seca em sulfato de cálcio anidro para eliminar umidade e o hexano foi removido em rotaevaporador.

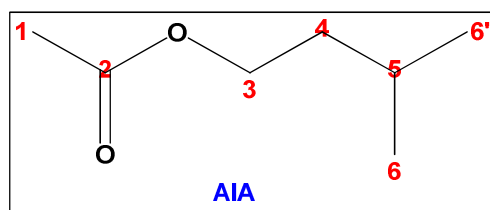
**Rendimento:** 87,1%

Dados do espectro (Espectro 8.29) do OIA:

**Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$  ppm):** 5,16-5,074 (H-9 e H-10: t, 2H,  $\text{CH} = \text{CH}$ ), 3,93-3,71 (H-19: t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,44-3,33 (H-

17: t, 2H,  $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$ ), 3,21 (H-8 e H-11: dd, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ), ~2,0-1,22 (H-2, H-16, H-20, H-21: m, 7H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ), 1,035 (H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-12, H-13, H-14, H-15: s, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 0,69-0,60 (H-22 e H-22': d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

#### 4.11.3 Preparação do Acetato de Isoamila (AIA)



**Figura 4.16:** Fórmula estrutural do acetato de isoamila (AIA)

Em um balão de fundo redondo foi colocado 27,1mL de álcool isoamílico, 35,4mL de ácido acético e 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi mantido sob agitação constante e refluxo por 1h. Ao término da reação o material foi lavado com solução de  $\text{NaHCO}_3$  (5%) para neutralização. A mistura obtida foi destilada a pressão normal e o AIA foi obtido a 144°C.

**Rendimento:** 97,25%

Dados do espectro (Espectro 8.30) do AIA:

**Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, δ ppm):** 4,12-3,91 (H-3: t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,94 (H-1: s, 3H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 1,56-1,29 (H-4: q, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 0,90-0,81 (H-6 e H-6': d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

#### 4.12 ANÁLISES

Foram realizados testes para caracterização e para verificação das propriedades dos compostos obtidos, com o intuito de comprovar a formação do produto e verificar possíveis aplicações.



#### **4.12.1 Testes de Caracterização**

Para a caracterização das amostras foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e ponto de fusão, de acordo com a necessidade de elucidação de cada estrutura.

#### **4.12.2 Testes de especificação de biocombustíveis**

Os compostos BIBP, BIPP, BOP, OIA, BD-01, BD-03, BD-04, BD-APTS tiveram suas formulações testadas, para verificar se apresentavam padrões para utilização como combustíveis. Foram verificados massa específica, viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro à frio, ponto de fulgor, ponto de fluidez, ponto de névoa e estabilidade oxidativa.

O teste de massa específica foi realizado seguindo a norma ABNT NBR 7148. O teste de viscosidade cinemática foi realizado segundo a ABNT NBR 10441. O teste de ponto de fulgor é realizado seguindo a norma ABNT NBR 14065. Ponto de névoa e ponto de fluidez são determinadas segundo as normas ASTM D2500 e D97, respectivamente.

O método Rancimat usado para determinação da estabilidade a oxidação acelerada do biocombustível é aceito como padrão na norma EN 14214 e na ANP 07/2008, método EN 14112.

#### **4.12.3 Teste em Motor Diesel**

As formulações BIBP, BIPP, BOP e etanol aditivado por DNIS (E-DNIS) foram avaliadas segundo a capacidade de dar partida elétrica no motor e a operação de combustão foi acompanhada sem a determinação do ponto de queima e de retardo de ignição. Os testes de ignição e de

consumo foram realizados em um gerador de energia de marca/modelo Toyama-T6000-CXE3/Rot. 6000/Hz 60, mantido sob as mesmas condições de operação. O consumo médio determinado foi expresso em L/h de funcionamento do equipamento.

A formulação utilizando etanol foi preparada com 3% de DNIS e 0,5% de óleo de mamona (m/m de álcool) acrescidos ao álcool.

#### **4.12.4 Teste de Determinação de Número de Cetano.**

Os testes foram realizados no LACOM, utilizando o aparelho IQT. Os testes foram realizados utilizando os nitratos sintetizados como aditivos ao óleo diesel numa ordem de 0,05%, 0,10%, 0,15%, 0,20% em massa de combustível, conforme padrões requeridos para aditivo melhorador de cetano. Também foram realizados testes utilizando nitratos como aditivo numa ordem de 1% v/v.

## Capítulo 5

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As pesquisas foram direcionadas no sentido de aproveitar resíduos e subprodutos da indústria de biocombustíveis para a obtenção de moléculas de maior valor agregado.

A primeira etapa do trabalho correspondeu à obtenção dos álcoois metílico, etílico, n-propílico, isoamílico, isobutílico, n-amílico, n-octílico a partir da destilação do óleo fúsel proveniente da usina Japungu, em Santa Rita, fornecido pelo SINDALCOOL. Através da destilação fracionada do óleo fúsel iniciando-se a 70°C até uma temperatura de 195°C foram recolhidas seis alíquotas com temperaturas de ebulição distintas para cada composto. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Alíquotas obtidas durante a destilação fracionada do óleo fúsel.

Faixa de temperatura (°C)	Substância identificada	Rendimento (%)*
70 - 79	Álcool metílico + etílico	19,7
97	Álcool n-propílico	0,6
108	Álcool isobutílico	20,3
129	Álcool isoamílico	41,4
138	Álcool n-amílico	4,2
195	Álcool n-octílico	6,8

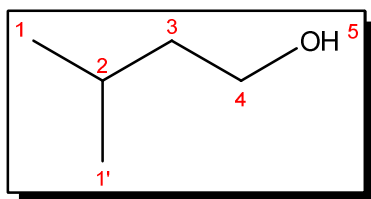
\*Restou no balão certa quantidade de resíduo não destilado. Os percentuais foram medidos em relação ao volume inicial de óleo fúsel.

Observamos na Tabela 5.1 que os álcoois majoritários presentes na amostra destilada do óleo fúsel são o álcool isobutílico e isoamílico, com rendimentos da ordem de 20 e 40%, respectivamente. Estes resultados estão em conformidade com os trabalhos de WEBB et al. (1952), KÜÇÜK e CEYLAN (1998), PÉREZ et al. (2001) (resultado apresentado nas Tabelas 2.3 e 5.2), GARCIA (2008), FATIMA BI et al. (2008), entre outros.

**Tabela 5.2:** Porcentagem dos álcoois majoritários presentes em três amostras de óleo fúsel (adaptado de PÉREZ et al, 2001).

Composto	Concentração média (g.L <sup>-1</sup> )	OF-1 (%)	OF-2 (%)	OF-3 (%)
Álcool metílico	16,6	3,3	2,3	0,7
Álcool etílico	28,4	5,7	1,5	3,3
Álcool n-propílico	11,9	1,8	0,8	1,8
Álcool isobutílico	158	16,4	17,8	25,5
Álcool isoamílico	390	46,8	46,6	54,0
Totais	705	74,0	69,0	85,3

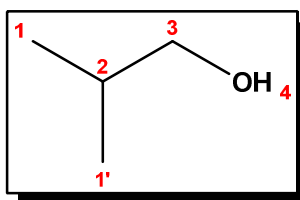
Foram obtidos 6,62L de álcool isoamílico a partir da destilação de 16L de óleo fúsel. Este álcool é incolor, com forte odor característico e pouca solubilidade em água. Constitui a maior porção extraída do óleo fúsel. O álcool isoamílico foi caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear. Sendo o álcool isoamílico um composto bastante conhecido, com estudos realizados desde o século XIX, não foi difícil confirmar que o composto obtido da destilação do óleo fúsel trata-se do álcool isoamílico.



Os Espectros 8.26, 8.27 e 8.28 caracterizam o álcool isoamílico obtido e apresenta os principais picos que confirmam a estrutura, tais como o singleto alargado em 4,195ppm no espectro de RMN <sup>1</sup>H, que é típico de hidrogênio de hidroxila e ratifica o composto tratar-se de um álcool. O dubleto com deslocamento químico inferior a 1ppm, com constante de integração correspondente a seis carbonos caracteriza hidrogênios isometílicos acoplados com hidrogênio metínico.

Foram obtidos 3,24L de álcool isobutílico pela destilação de 16L do óleo fúsel, sendo a segunda maior porção deste. Este álcool é um líquido

incolor, de baixa densidade, com odor forte, pouco solúvel em água. Foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  e seu espectro (Espectro 8.25) e apresenta sinais característicos da estrutura, por exemplo, o dubleto com deslocamento químico inferior a 1ppm que caracteriza bem os seis átomos de hidrogênios isometálicos acoplados com o hidrogênio metínico e o tripleto em 3,08ppm, correspondente aos hidrogênios metilênicos que acoplam com o hidrogênio metínico e o hidrogênio da hidroxila.



Os demais álcoois obtidos foram identificados levando em consideração apenas o ponto de ebulição e a densidade, que são equivalentes as dos correspondentes produtos comerciais.

Os álcoois isobutílico, isoamílico, n-amílico e n-octílico foram utilizados na preparação dos éteres BIBP, BIPP, BPP e BOP, respectivamente. Os álcoois com menos de quatro carbonos na cadeia já apresentam inúmeras aplicações que não foram alvo desta pesquisa. Os éteres foram preparados no intuito de obtermos biocombustíveis de segunda geração e moléculas intermediárias para a preparação de nitratos.

## 5.1 PREPARAÇÃO DOS ÉTERES

Além da utilização dos álcoois provenientes do óleo fúsel, foram aproveitadas também a glicerina bruta, oriunda de processos de preparação de biodiesel, e o etilenoglicol, obtido durante processo de despolimerização do PET.

A eterificação da glicerina produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade em comparação à

glicerina pura (MOTA et al., 2009). Adição direta da glicerina em combustíveis não é recomendável, no entanto, éteres de glicerina tem potencial para utilização como aditivos em gasolina e diesel misturado ao biodiesel (HUNT et al., 1998). Estudos de solubilidade comprovaram que esses aditivos são compatíveis com o diesel e biodiesel (NOUREDDINI, 1998).

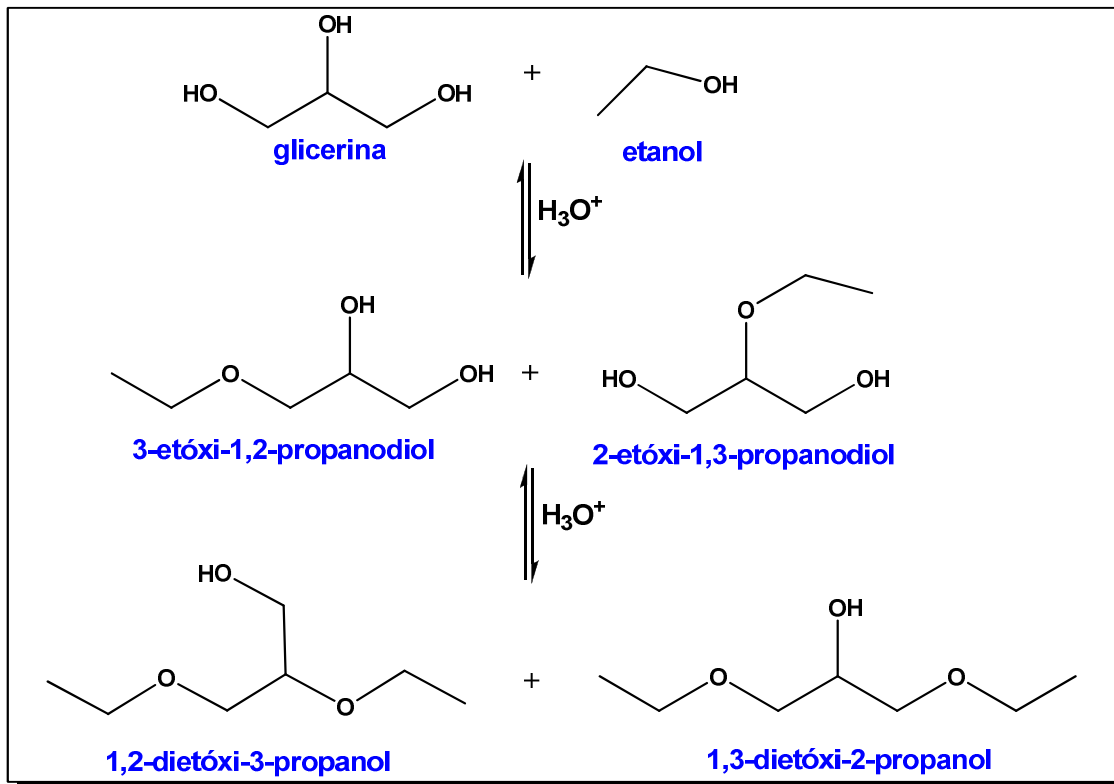
Existem vários métodos para obtenção desses éteres de glicerina, como a síntese de Williamson e eterificação com álcoois, que são focos desta pesquisa.

A produção de éter de glicerina pode ser realizada com álcoois primários e secundários. ARREDONDO et al. (2007) estudaram as reações de eterificação da glicerina com o 2-propanol na presença da resina de troca iônica Amberlite-35 a 150°C por 6 horas onde obteve cerca de 43% do éter monoisopropilglicerina, 14% do éter di-isopropil glicerina e 43% não reagiu.

A eterificação de glicerina com o álcool terc-butílico foi realizada por KLEPÁCOVA et al. (2007) na presença de diferentes resinas de troca iônica Amberlite (15, 35, 31 e 120). As reações foram realizadas sem solvente em um reator autoclave (100cm<sup>3</sup>) com agitação magnética com temperatura de 45 a 110°C, sendo o máximo de conversão de glicerina 87,8% a 75°C com o catalisador Amberlite-35 e 68,4% em Amberlite-15. A maior formação do éter ditercbutilglicerina (DTBG) foi a 90°C, em torno de 12,6% e o éter tritercbutilglicerina (TTBG) com média de 0,5%.

Foram realizados estudos da reação da glicerina com o etanol sobre uma série de catalizadores sólidos ácidos com o objetivo de produzir mono éteres. Com a resina de troca iônica Amberlite-15 a uma temperatura de 433K e após 10h de reação houve a produção de éteres de glicerina monoetóxi, uma mistura de 3-etóxiopropano-1,2-diol e 2-etóxiopropano-1,3-diol e em maior conversão, em torno de 40% a produção de éter de glicerina dietóxi, uma mistura de 1,3-dietoxipropan-2-ol e 1,2-dietoxipropan-3-ol (Esquema 5.1), além da formação do éter dietílico, através da desidratação do álcool. As zeólitas também foram testadas,

embora sendo mais ativas a temperaturas mais altas, a 473K, se revelaram menos seletiva (PARIENTE et al., 2009).



**Esquema 5.1:** Eterificação da glicerina com etanol catalisada por sólidos ácidos (MENDONÇA, 2010)

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

KLEPÁCOVÁ et al. (2003) estudaram a eterificação da glicerina com tercbutanol na presença da Amberlite-15 e obtiveram uma conversão de 96%, usando 90°C, razão molar terc-butanol/glicerina 4:1 e 180 min. A reação usando resina H-BETA apresentou mais reatividade (duas vezes a quantidade de di-éteres formado usando a Amberlite), porém com maior

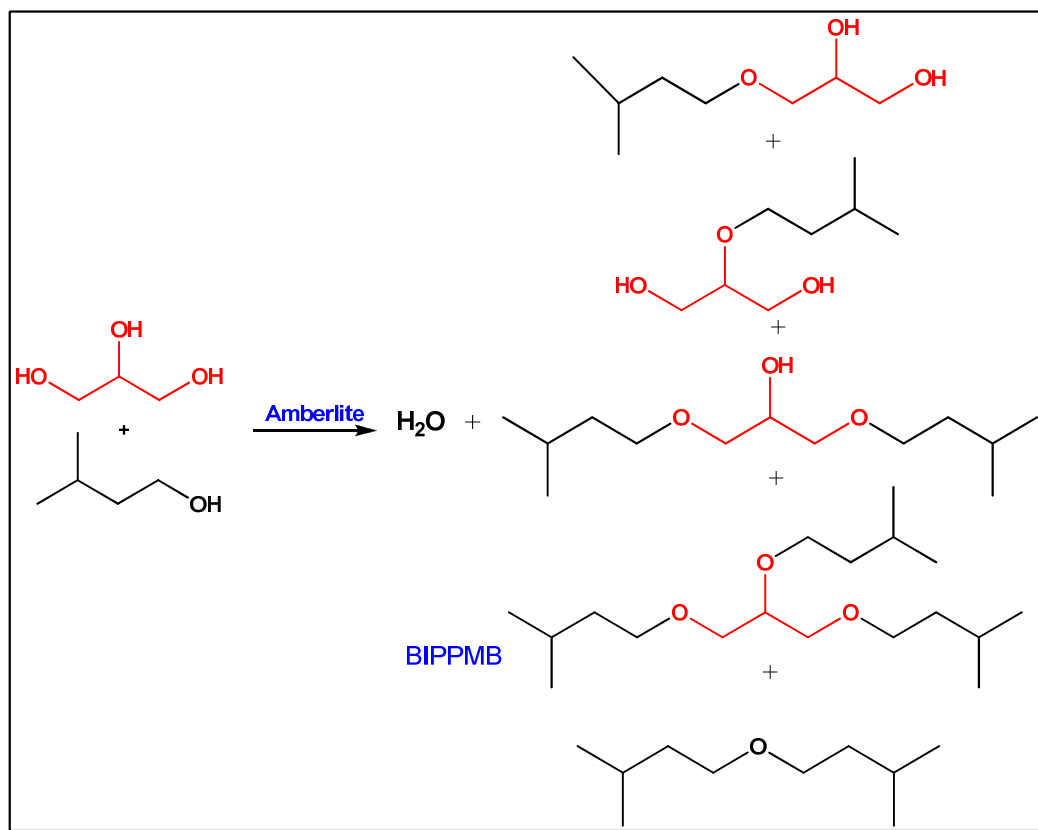


tempo de reação, 360 min. Eles afirmam que os éteres de terc-butil de glicerina podem ser usado como aditivos oxigenado em diesel combustível.

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

Nesta pesquisa foi utilizada a Amberlite IR 120 para eterificação da glicerina com álcool isoamílico. Foi observada a formação do triéter 1-(1,3-bis(isopentóxi)propan-2-iloxi)-3-metilbutano (BIPPMB) como produto majoritário, com rendimento de 28,3%, valor superior aos indicados por MOTA et al. (2009) e KLEPÁCOVA et al. (2007) e contrário ao indicado por MENDONÇA (2010), que afirmou não haver conversão da glicerina com álcool isoamílico em reações catalisadas por ácido p-toluenossulfônico e Amberlite-15, mesmo sob alta pressão. Pode-se atribuir este efeito ao maior diâmetro de poro da Amberlite IR 120, compreendido entre 0,25 e 0,355mm.

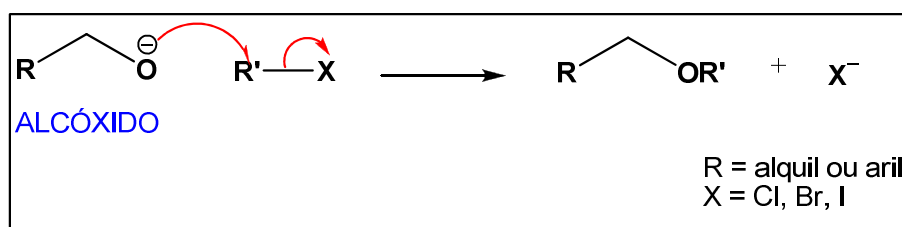
Este processo pode gerar compostos derivados da glicerina mono, di e tri-substituída, além de ser possível ocorrer uma eterificação intermolecular do álcool ou da glicerina, como mostra o Esquema 5.2.



**Esquema 5.2:** Reação de eterificação da glicerina catalisada pela Amberlite IR 120.

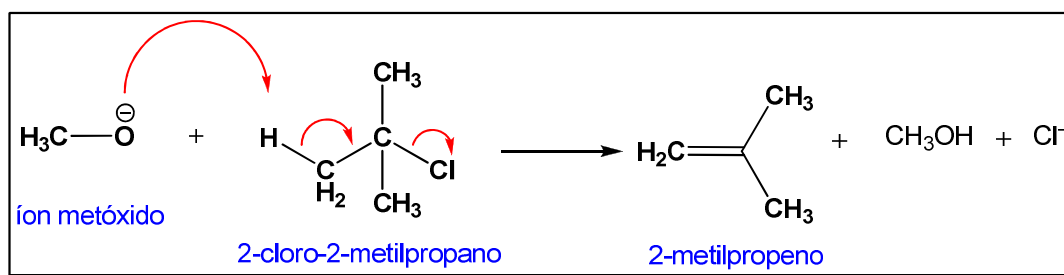
A síntese de Williamson é muito usada para obtenção de éteres alquilarílicos em escala industrial. Em laboratório apresenta uma extensa gama de possibilidades, constituindo um importante processo de preparação dos éteres: pode-se utilizar tanto para preparar éteres assimétricos, como simétricos.

O mecanismo da síntese de Williamson envolve o deslocamento de um íon haleto por um íon alcóxido, normalmente via S<sub>N</sub>2 (Esquema 5.3).



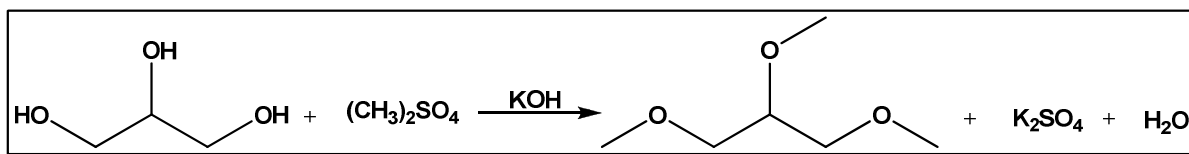
**Esquema 5.3:** Mecanismo de reação via S<sub>N</sub>2 conforme a Síntese de Williamson (CLAYDEN, 2000).

Os haletos de alquila primários e os tosilatos funcionam melhor, uma vez que pode haver a competição com a reação de Eliminação Bimolecular (E2), como ilustra o Esquema 5.4, sobretudo em substratos mais impedidos. Os éteres assimétricos podem então ser preparados pela reação entre um íon alcóxido mais impedido e um haleto menos impedido e vice-versa. Por exemplo, o MTBE, uma substância usada como agente antidetonante da gasolina, é mais preparado pela reação do íon t-butóxido com o iodometano em vez da reação do íon metóxido com o 2-cloro-2-metilpropano. Neste último caso, o haleto terciário não reage via  $S_N2$ , ocorrendo preferencialmente eliminação (MENDONÇA, 2010).



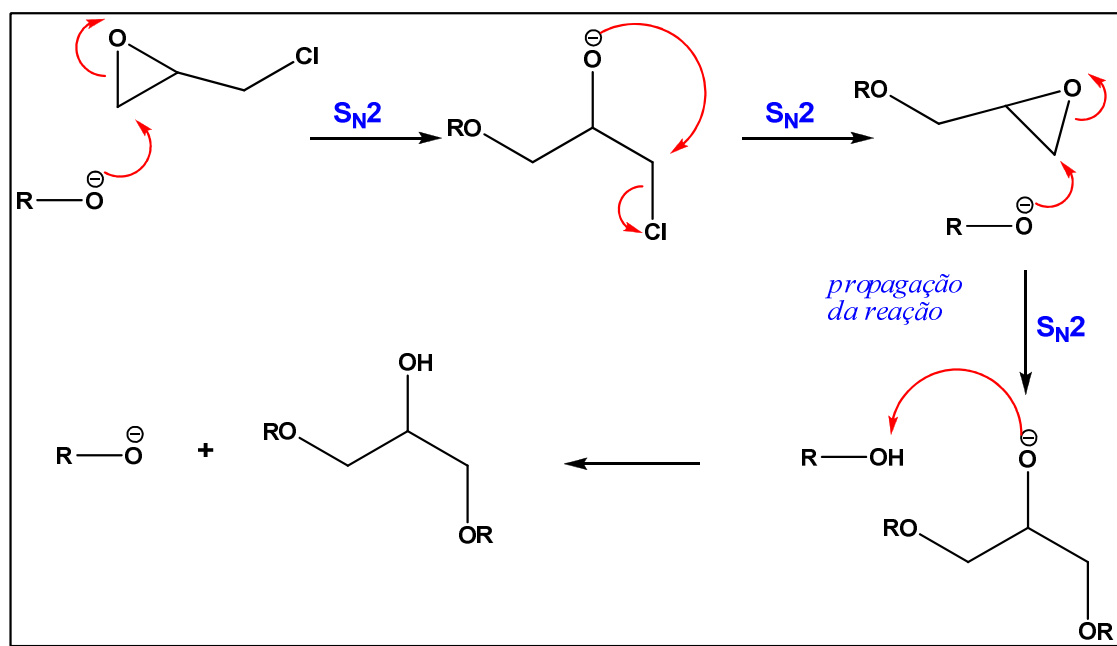
**Esquema 5.4:** Reação de eliminação bimolecular (MENDONÇA, 2010)

MOTA e colaboradores (2009) estudaram a metilação do glicerol com cloreto e sulfato de metila, otimizando a preparação do 1,2,3-trimetóxiopropano (Esquema 5.5). O procedimento consistiu na reação do glicerol com solução alcalina para remover os prótons ácidos ligados a hidroxila, e na sequência adicionados ao cloreto ou sulfato de metila, sendo usadas quantidades molares para a trimetilação, levando à formação de 1,2,3-trimetoxi-propano após 20 minutos de reação.



**Esquema 5.5:** Eterificação do glicerol com sulfato de metila e formação do 1,2,3-trimetoxi-propano (MOTA et al, 2009).

Nesta pesquisa foram utilizados dois haletos de alquila como agentes eterificantes, a epicloridrina e o DCP preparado a partir da glicerina. A metodologia de obtenção dos diéteres utilizando o DCP mostrou-se bastante eficaz, permitindo reações com bons rendimentos e cinética observável desde o início da adição ao alcóxido preparado. O mecanismo destas reações segue o princípio da síntese de Williamson. A metodologia utilizando epicloridrina (mecanismo apresentado no Esquema 5.6) mostrou-se menos eficiente do que o DCP (rendimentos apresentados na Tabela 5.3). Este resultado é importante, pois a DCP pode ser obtida por aproveitamento de glicerina bruta, o que diminui os custos do processo.



**Esquema 5.6:** Mecanismo via  $S_N2$  de reação de obtenção de diéteres utilizando a epicloridrina (CLAYDEN et al., 2000; BRUICE, 2010)

Utilizando estes métodos foram obtidos quatro diéteres, 1,3-bis(isobutóxi)propan-2-ol (BIBP), 1,3-bis(pentóxi)propan-2-ol (BPP), 1,3-bis(isopentóxi)propan-2-ol (BIPP), 1,3-bis(octanóxi)propan-2-ol (BOP), cujos rendimentos estão apresentados na Tabela 5.3.

O mecanismo utilizando o hidróxido de potássio como base para a formação do alcóxido foi mais eficiente que a utilização do sódio metálico,

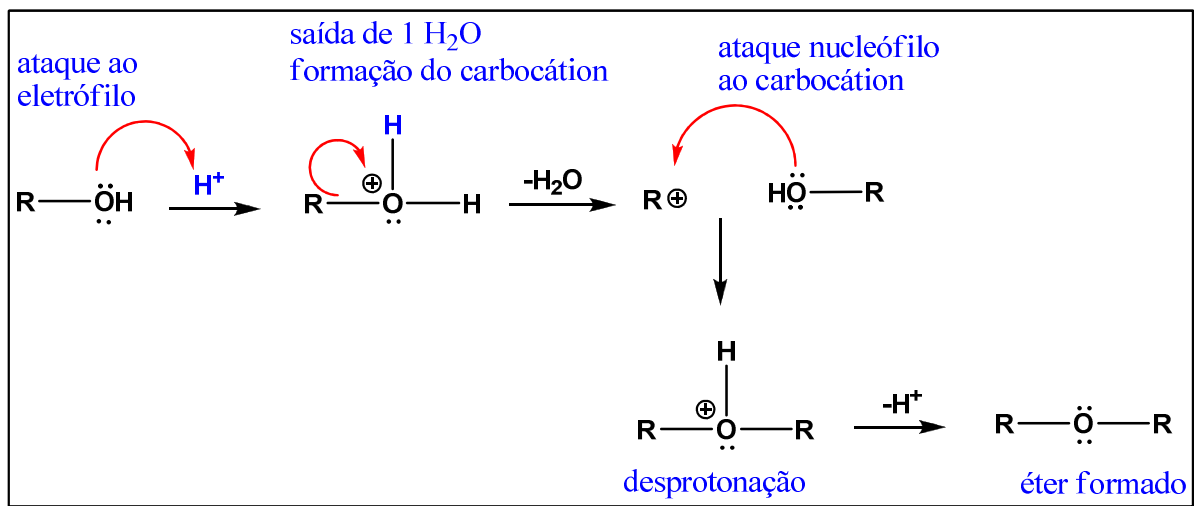
além de poder ser realizado em quantidades estequiométricas, não requerendo a utilização de excesso de álcool, em virtude de sua maior solubilidade. Outro fato importante é que o hidróxido de potássio é mais barato que o sódio metálico, tornando o método mais viável economicamente, e oferece menor risco no manuseio. Este procedimento não foi aplicado em todas as reações pois não havia mais álcool suficiente para a realização de novos experimentos no momento.

O maior rendimento de formação do BPP e do BOP, nas mesmas condições, deve-se ao menor impedimento estérico das moléculas dos álcoois reagentes, que neste caso não são ramificadas.

**Tabela 5.3:** Rendimentos dos diéteres obtidos pela utilização de diferentes álcoois com a utilização de epicloridrina e DCP como agentes eterificantes.

Álcool	Agente Eterificante	Base para Formação do alcóxido	Produto	Rendimento (%)
Isobutílico	Epicloridrina	Na <sub>(s)</sub>	BIBP	27,3
Isobutílico	DCP	Na <sub>(s)</sub>	BIBP	46,4
Isoamílico	Epicloridrina	Na <sub>(s)</sub>	BIPP	37,8
Isoamílico	DCP	Na <sub>(s)</sub>	BIPP	58,9
Isoamílico	DCP	KOH	BIPP	86
N-Amílico	DCP	Na <sub>(s)</sub>	BPP	68,3
N-Octílico	DCP	Na <sub>(s)</sub>	BOP	63,2

O processo de desidratação de álcoois para a obtenção de éteres também foi realizado neste trabalho, em tentativa de conversão do álcool isoamílico e da glicerina ou do etilenoglicol com maior rendimento. Esta reação ocorre conforme o mecanismo descrito no Esquema 5.7.



**Esquema 5.7:** Mecanismo de desidratação de álcool para obtenção de éter (SOLOMONS, 2005)

O sistema reacional, descrito no item 4.7, foi mantido a 140°C, pois em temperaturas superiores ocorreria desidratação intramolecular, com formação de alcenos (SOLOMONS, 2005). A utilização do tubo de Dean Stark foi requerida com o intuito de obter maiores rendimentos de reação por deslocamento de equilíbrio, com a água e os éteres passando para o tubo ao serem formados. Este procedimento é bastante comum em Química Orgânica, sendo aplicado para eterificação de álcoois até mesmo em aulas experimentais, porém não foram encontrados na literatura relatos de aplicação para a glicerina e o etilenoglicol.

O rendimento da reação com a glicerina não foi satisfatório (23,1%), em comparação aos 86% atingidos com a reação do etilenoglicol e os resultados alcançados utilizando o mecanismo da síntese de Williamson.

### 5.1.1 Caracterização dos Éteres

Os éteres sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). Alguns espectros foram obtidos em aparelho de baixa frequência (60MHz), mas que, em função do software utilizado, gera espectros com qualidade compatível a um aparelho de 100MHz, que permite elucidar a estrutura da

maioria dos compostos obtidos nesta pesquisa, haja vista serem moléculas de pouca complexidade, com sinais característicos bem intensos.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BIBP (Espectro 8.22) apresenta o dubleto com deslocamento químico inferior a 1ppm, característico dos hidrogênios isometílicos acoplados a hidrogênio metínico. Para elucidar a estrutura deste composto são importantes também os dubletos dos hidrogênios metilênicos, desblindados pela eletronegatividade do oxigênio e o singleto alargado característico de hidrogênio de hidroxila de álcool. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Espectro 8.4) deixa clara a estrutura, com apenas cinco sinais de carbono, em função da simetria da molécula.

O BIPP foi separado por destilação a pressão reduzida, a 200°C. É um líquido incolor, pouco viscoso, com odor característico de frutas. No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Espectro 8.16) evidenciou-se a presença do grupo funcional álcool, pelo sinal alargado em 3,51ppm característico de hidrogênio de hidroxila. O dubleto intenso com deslocamento químico inferior a 1ppm caracteriza bem os seis átomos de hidrogênio das metilas dos grupos *iso* simétricos. Os sinais dos hidrogênios H-2 e H-6 não aparecem nítidos no espectro. O espectro de infravermelho do BIPP (Espectro 8.17) apresentou como característica uma absorção larga e intensa em  $3400\text{cm}^{-1}$  característico de OH e banda forte em  $1111\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação axial da ligação C – O (equivalente a função éter). A porção alquílica é representada pela forte absorção em  $2954\text{cm}^{-1}$  e  $2870\text{cm}^{-1}$  que indicam a deformação axial da ligação C – H de grupos metila, cuja intensidade indica a presença de vários grupos metila.

O BPP é um líquido incolor, pouco viscoso, que também apresenta odor de frutas. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Espectro 8.21) para o BPP não é muito nítido em virtude de sua longa cadeia alifática que gera sobreposição de sinais em aparelhos com frequência de 60MHz. Os sinais previstos para os hidrogênios H-6 e H-7 não aparecem no espectro. Mas sinais característicos permitem concluir que este composto está correto, tais como o singleto alargado em 4,41ppm, característico de hidrogênio de

hidroxila de álcool. O tripleto com deslocamento químico inferior a 1ppm caracteriza os hidrogênios metílicos de H-1 e o multiplete que aparece em seguida caracteriza os hidrogênios metilênicos (H-2, H-3 e H-4) de menor deslocamento químico, já o H-5 que sofre efeito de desblindagem pelo oxigênio do grupo éter é identificado pelo tripleto deslocado em torno de 3ppm.

O BOP é um líquido incolor, pouco viscoso, com odor amadeirado. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Espectro 8.24) para o BOP não é nítido em virtude de sua longa cadeia alifática que origina sobreposição de sinais, tornando-os muito intensos, o que leva a omissão de outros não sobrepostos. Mesmo assim o espectro do BOP é satisfatório para comprovar a estrutura proposta para o produto da reação descrita no item 4.5.4. O tripleto com deslocamento químico inferior a 1ppm caracteriza os hidrogênios metílicos (H-1), a sobreposição de sinais dos hidrogênios metilênicos (H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7) gera um único sinal, alargado e intenso em 0,84ppm, que é previsível para este tipo de molécula. Outro importante sinal para este composto é o pico de singlete alargado em 3,2ppm, caracterizando o hidrogênio da hidroxila de álcool (H-11).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do etilenoglicol e de seus derivados, neste caso o BIPE (Espectro 8.11), apresenta um sinal típico, com deslocamento inferior a 4ppm. Trata-se de um singlete intenso formado pela sobreposição, em função da simetria da molécula, dos sinais para os hidrogênios metilênicos do etilenoglicol. O dublete para os hidrogênios isometílicos aparece bem intenso em 0,64ppm. Não aparece sinal característico de hidrogênio de hidroxila. Embora o espectro de RMN  $^1\text{H}$  seja coerente para um diéter derivado do etilenoglicol, o espectro de IV apresenta banda de grande intensidade correspondente a função álcool, indicando a conversão apenas parcial do material de partida. A banda larga em  $3371\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação axial da ligação O-H e o sinal em  $1060\text{cm}^{-1}$  da deformação axial da ligação C - O de álcoois alifáticos comprovam este fato.



Analisando o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Espectro 8.3) para o produto da reação de eterificação da glicerina catalisada por Amberlite IR 120, verifica-se que o composto majoritário obtido foi o de tri-eterificação da glicerina, apresentando oito sinais de carbono distintos. A substituição da hidroxila secundária atribui deslocamento químico diferenciado da substituição das hidroxilas primárias, com efeito mais expressivo para os carbonos  $\alpha$  e  $\beta$ -oxigênio, C7 e C8, respectivamente. No espectro de hidrogênio (Espectro 8.2) aparecem sinais determinantes para elucidar a estrutura proposta, entre eles destaca-se o dubleto em 0,45ppm característico dos hidrogênios metílicos de grupos isso. O singlete intenso em 4,53ppm trata-se de uma sobreposição de sinais de acoplamento dos átomos de hidrogênio derivados da glicerina. Os hidrogênios H-2 e H-9 acoplam com hidrogênios metílicos e metilênicos aparecendo no espectro um multiplete que está muito próximo do quarteto que caracteriza os hidrogênios metilênicos  $\beta$  – oxigênio, em 1,46ppm.

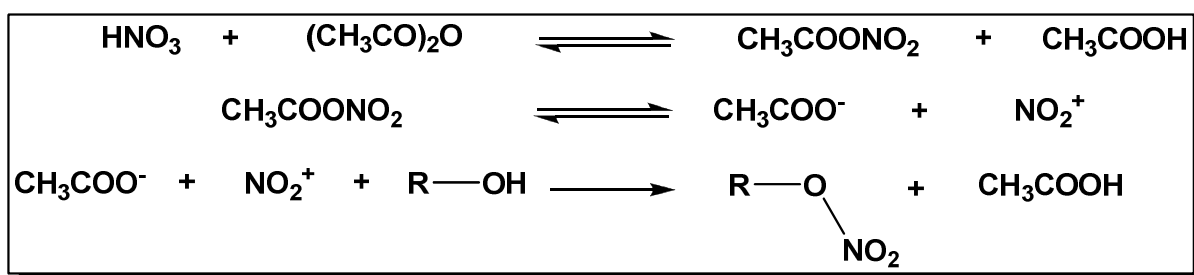
O produto da reação da glicerina com álcool isoamílico, catalisada por ácido sulfúrico, é um líquido incolor, levemente viscoso, com odor de frutas semelhante ao dos diéteres obtidos pelo processo com DCP. O espectro de IV (Espectro 8.1) permite verificar que ocorreu conversão do álcool isoamílico e da glicerina, pela ausência de bandas características de deformações da ligação OH. O sinal em  $1111\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial da ligação C – O de éteres alifáticos.

## 5.2 PREPARAÇÃO DOS NITRATOS

Planejou-se preparar nitratos orgânicos em virtude do reconhecido potencial deste grupo de compostos como aditivo melhorador de cetano, a exemplo do estudo de SIRAPRAKIT et al. (2009), de síntese e avaliação de dinitratos em relação a capacidade de elevar o número de cetano de um combustível, e o trabalho desenvolvido por ICKES et al. (2009), sobre

o efeito do comercialmente conhecido melhorador de cetano EHN na redução de emissão de óxidos de nitrogênio.

Foram preparados sete nitratos sendo eles: 2-nitrato-1,3-di(isobutóxi)propano (NIBP), 2-nitrato-1,3-di(pentóxi)propano (NPP), 2-nitrato-1,3-di(isopentóxi)propano (NIPP), 2-nitrato-1,3-di(octanóxi)propano (NOP), nitrato de isoamila (NIA), dinitrato de isosorbida (DNIS), nitrato de tetrahidrofurfurila (NTHF), obtidos a partir de diferentes materiais de partida. A hidroxila presente nos diéteres, no sorbitol e no álcool tetrahidrofurfurílico são facilmente nitradas, por reações consecutivas, como mostra o Esquema 5.8, com excelentes rendimentos.



**Esquema 5.8:** Reações envolvidas na nitração dos diéteres e dos álcoois (SANTOS, 2009).

Para obtenção dos nitratos utilizou-se um excesso de 20% no número de moles da solução nitrante ( $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ) em relação à quantidade estequiométrica do composto a ser nitrato, no intuito de obter maiores rendimentos, além do cuidado com o tempo de adição da solução nitrante, que não deve exceder os 20 minutos, por fatores cinéticos, conforme estudo de otimização da reação de nitração realizado por nosso grupo de pesquisa (ATHAYDE-FILHO et al., 2006). Os rendimentos dos nitratos preparados estão expressos na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4:** Rendimentos dos nitratos obtidos pela utilização de diferentes materiais de partida.

<b>Material de partida</b>	<b>Produto</b>	<b>Rendimento (%)</b>
BIBP	NIBP	93,4
BIPP	NIPP	98,3
BPP	NPP	96,4
BOP	NOP	92,2
Álcool isoamílico	NIA	97,1
Álcool tetrahydrofurfurílico	NTHF	95
Isosorbida	DNIS	99,1

Os resultados são superiores aos obtidos por SIRAPRAKIT et al. (2009) na preparação de 1,6-dinitrato-hexano (80%), 1,8-dinitrato-octano (86,9%), 1,10-dinitrato-decano (88,5%) e 2,4-dinitrato-2-metilpentano (53,2%).

Para a síntese do DNIS e NTHF a matéria-prima pode ser obtida a partir de hexoses e pentoses, respectivamente, oriundas da conversão da biomassa lignocelulósica. O DNIS deriva do sorbitol, que é um hexitol produzido por hidrogenação da frutose durante a etapa inicial de hidrólise. Uma posterior desidratação dupla do sorbitol gera a isosorbida (diálcool utilizado na síntese do DNIS). O NTHF é derivado do furfural por sucessivas reações de redução seguida de nitração. O furfural é um produto da desidratação ácida de pentoses. Neste trabalho foram utilizados a isosorbida e o álcool tetrahydrofurfurílico comercialmente disponíveis.

### 5.2.1 Caracterização dos Nitratos

O NIBP é um líquido pouco viscoso, de coloração suavemente amarelada que foi caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  e IV. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Espectro 8.5) apresenta os cinco picos previstos para a molécula, que apresenta apenas cinco carbonos diferentes, em virtude da simetria. Os sinais de C3, C4 e C5 apresentam maior deslocamento pelo efeito de

desblindagem provocada pela elevada eletronegatividade dos átomos de oxigênio e do grupo nitro. O sinal de C1 é característico de carbono metílico, em 18,76ppm. Analisando o espectro de IV (Espectro 8.10) é possível confirmar a presença da função nitro, pelos picos característicos, em  $1639\text{cm}^{-1}$ , correspondente a deformação axial assimétrica da ligação N-O, em  $1276\text{cm}^{-1}$ , seu desdobramento simétrico e em  $852\text{cm}^{-1}$  o pico de deformação axial do sistema  $\pi$  da ligação N=O. A banda alargada em  $3464\text{cm}^{-1}$  mostra sinal de OH devido a presença de umidade na amostra.

O NPP é um líquido incolor, pouco viscoso. Foi caracterizado por espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Espectro 8.20) para o NPP não é claro, mas elucida a estrutura proposta para o composto. Os sinais para os hidrogênios metilênicos (H-2, H-3, H-4) aparecem sobrepostos, o que é normal ocorrer em espectros de moléculas com cadeia alifática longa. O tripleto com deslocamento químico inferior a 1ppm caracteriza bem os hidrogênios metílicos. O NPP é uma molécula simétrica que apresenta apenas sete carbonos distintos, cujos sinais estão presentes no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Espectro 8.23). O sinal de C1 aparece em 13,6ppm, que é um deslocamento típico de carbono terminal de pentano. O sinal de C2 também apresenta deslocamento químico previsto, em 22,2ppm. Os sinais de C5, C6 e C7 apresentam-se bastante deslocados pelo efeito da eletronegatividade dos átomos de nitrogênio e oxigênio vizinhos.

O NIPP é um líquido de coloração levemente amarelada e pouco viscoso. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Espectro 8.7) elucida bem a estrutura proposta para o NIPP, apresentando os seis sinais de carbono esperados para esta molécula, em virtude da simetria. Os sinais dos carbonos isometílicos C1 e C1' aparecem com deslocamento previsto, em 25,2ppm. Os sinais de C4, C5 e C6 aparecem bastante deslocados pela desblindagem promovida pelo grupo éter e grupo nitro. O espectro de IV (Espectro 8.15) comprova a presença da função nitrocomposto, bem caracterizada pelos sinais em  $1651$ ,  $1276$  e  $840\text{cm}^{-1}$ , que correspondem a deformação axial assimétrica da ligação N - O, deformação axial simétrica

da ligação N – O e a deformação axial do sistema  $\pi$  da ligação N = O, respectivamente. O sinal correspondente a deformação axial assimétrica do grupo C – O – C também está presente, ratificando a presença do grupo éter na molécula. A presença de sinal alargado de baixa intensidade em  $3429\text{cm}^{-1}$  é proveniente de umidade presente na amostra.

O NIPP é um líquido incolor e pouco viscoso. O espectro de IV (Espectro 8.18) comprova a presença da função nitrocomposto. O sinal em  $1651\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial assimétrica da ligação N–O e a deformação axial simétrica aparece em  $1277\text{cm}^{-1}$  e em  $841\text{cm}^{-1}$ , aparece o sinal de deformação axial do sistema  $\pi$  da ligação N=O. A presença do grupo éter é comprovada pelo sinal correspondente a deformação axial assimétrica da ligação C–O–C.

O NIA é um líquido de coloração levemente amarelada e pouco viscoso. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Espectro 8.13) do NIA é bastante satisfatório, apresentando todos os acoplamentos de hidrogênios previstos para a molécula proposta. O dubleto em 0,68ppm corresponde aos hidrogênios do grupo isometila, acoplado com o hidrogênio metínico. O sinal para H-2 (hidrogênio metínico) é um multiplete em com deslocamento químico superior a 3ppm. O hidrogênio metilênico H-3 acopla com três átomos de hidrogênio vizinhos gerando um sinal do tipo quarteto próximo a 1ppm e H-4 apresenta sinal deslocado para este tipo de hidrogênio, por sofrer influência da eletronegatividade dos átomos de oxigênio e nitrogênio do grupo nitro, aparecendo próximo a 5ppm. A função nitro foi caracterizada pelo espectro de IV (Espectro 8.9). As bandas características de deformação axial assimétrica e simétrica da ligação N – O aparecem no espectro, em  $1641$  e  $1275\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A função éter também está comprovada com a banda de deformação axial assimétrica em  $1120\text{cm}^{-1}$ , da ligação C – O, com ausência de sinais de carbonila e baixíssima transmitância de OH. O sinal alargado em  $3464\text{cm}^{-1}$  é oriundo de umidade presente na amostra.

O DNIS constitui um sólido cristalino branco estável. Os cristais se formaram imediatamente após cessar a agitação magnética. O sólido é

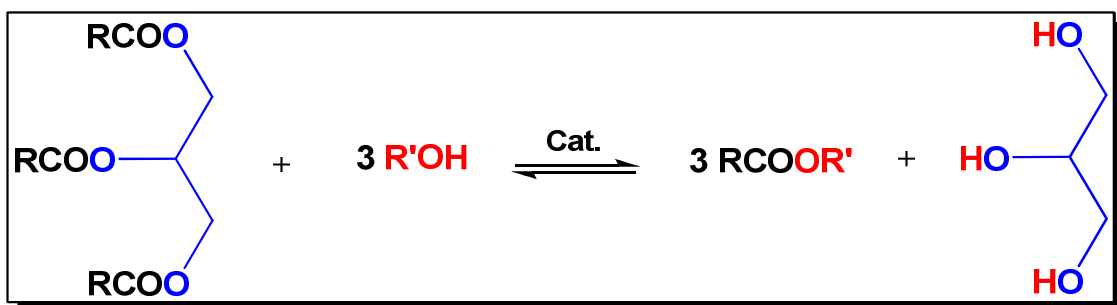
bastante estável e se formou com elevada pureza, não sendo necessário processo de recristalização. Apresentou ponto de fusão igual a 70°C. O espectro de IV (Espectro 8.12) comprova a presença da função nitrocomposto, bem caracterizada pelos sinais em 1639, 1276 e 860 $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem a deformação axial assimétrica da ligação N – O, deformação axial simétrica da ligação N – O e a deformação axial do sistema  $\pi$  da ligação N = O, respectivamente. O sinal em 1103 $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial assimétrica do grupo C – O – C, confirmando a presença do grupo éter na molécula. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para este composto apresenta uma multiplicidade de sinais, com deslocamento químico muito próximos, sobreposição de sinais e acoplamentos de hidrogênios diastereotópicos. Embora este composto já seja conhecido, não foram encontrados espectros de RMN na literatura. O espectro obtido é semelhante ao simulado em *softwares*. O DNIS obtido é uma mistura de isômeros de conformação R e S.

O NTHF é um líquido de coloração levemente amarelada e pouco viscoso. O espectro de IV (Espectro 8.19) para o NTHF apresenta os sinais característicos da função nitro. As bandas de deformação axial da ligação N–O aparecem com bastante intensidade em 1627 $\text{cm}^{-1}$  e 1280 $\text{cm}^{-1}$ , além do sinal em 867 $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação axial do sistema  $\pi$  da ligação N=O. O grupo éter também está caracterizado pelo sinal em 1087 $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a deformação axial da ligação C–O. Os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos  $\alpha$ -éter, apresentam maior deslocamento no espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Ocorre uma multiplicidade de sinais sobrepostos, de acoplamento de hidrogênios diastereotópicos.

### 5.3 PREPARAÇÃO DO BIODIESEL

Para as reações de obtenção de biodiesel, por transesterificação do óleo de soja, utilizando álcool isoamílico, foram testadas várias rotas catalíticas, em virtude da dificuldade de conversão ocasionada por impedimento estérico da molécula do álcool, além do fato deste álcool, quando em excesso, solubilizar a glicerina formada durante a reação.

A reação de transesterificação é o método mais utilizado para a direta esterificação de ácidos graxos de triglicerídeos, pois são mais disponíveis que os ácidos graxos livres. O biodiesel de primeira geração é produzido por transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador adequado. A reação é mostrada no Esquema 5.9. A reação global é uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, onde di e monoglicerídeos são produtos intermediários.



**Esquema 5.9:** Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo

Segundo DANTAS (2010) o equilíbrio da reação de transesterificação depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. Em seu estudo afirma-se que a velocidade da reação diminui na seguinte ordem:  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{álcool primário} > \text{álcool secundário} > \text{álcool terciário}$  em presença de catalisadores alcalinos. A espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento estérico. A utilização de álcoois de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina, impedindo a separação de fases e diminuindo o rendimento da reação.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por compostos ácidos ou básicos, usando processo homogêneo ou heterogêneo.

Hidróxido de potássio ou de sódio são os catalisadores normalmente utilizados pela indústria, por serem relativamente baratos e muito reativos (MA e HANNA, 1999). Por outro lado, sua utilização na transesterificação de óleos vegetais produz sabões por neutralizar os ácidos graxos livres no óleo e por saponificação dos triglicerídeos. A formação de sabão é uma reação indesejável, porque consome parcialmente o catalisador, diminui o rendimento do biodiesel e dificulta as etapas de separação e purificação. Além disso, a dificuldade para a reciclagem e a geração de grandes quantidades de resíduos torna este processo catalítico pouco favorável (PINTO et al., 2005).

A separação do catalisador e do produto, em um processo catalítico homogêneo, nem sempre é uma tarefa fácil, como afirma (DANTAS, 2010), problema que é minimizado com o uso de catálise heterogênea. A transesterificação sob catálise heterogênea, normalmente ocorre a velocidades menores do que na homogênea, exigindo condições mais vigorosas de reação, com temperaturas e pressões altas. Óxidos de zinco e alumínio, por exemplo, usados em misturas, têm sido empregados na obtenção de biodiesel (KIM et al., 2004), além de um grande número de catalisadores heterogêneos relatados na literatura, incluindo enzimas, zeólitas, argilas, guanidinas heterogeneizadas em polímeros orgânicos e resinas de troca iônica.

O uso de catalisadores ácidos tais como: ácido sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico na síntese do biodiesel requer condições extremas de reação, tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, facilita a separação e purificação das fases de biodiesel e glicerol o que aumenta o rendimento da reação, mas não superior ao processo alcalino (VICENTE et al., 2004). A presença de resíduos do catalisador ácido no biodiesel pode causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados (SCHUCHARDT et al., 1998; BONDIOLI, 2004).



Recentemente tem havido um crescente desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel, com especial destaque para os processos enzimáticos.

Em trabalhos realizados paralelos a este, SOUZA (2010 e 2011) desenvolveu catalisadores alcalinos para processos heterogêneos, pela impregnação de sílica com material potássico, resultando em catalisadores bastante eficientes e facilmente recuperáveis do meio.

A metodologia convencional utiliza triglicerídeos reagindo com álcool de cadeia curta (metanol e etanol) utilizando catálise básica, porém neste trabalho o álcool utilizado nas reações de transesterificação de óleos vegetais foi o álcool isoamílico obtido da destilação do óleo fúsel e o óleo escolhido foi o de soja, em virtude de facilidade de obtenção e dos inúmeros trabalhos publicados, que apresentam a possibilidade de sua conversão em biodiesel por diversas rotas.

As reações de obtenção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja utilizando álcool isoamílico ou o óleo fúsel bruto apresentaram três problemas:

- Não-conversão do óleo vegetal em virtude de impedimento estérico da cadeia longa e ramificada do álcool isoamílico, cuja barreira não foi rompida pelos catalisadores SPC e TPC, e com baixa taxa de conversão (inferior a 10%) para os demais processos alcalinos (BD-01, BD-02, BD-03, BD-04).
- Quando a conversão do óleo vegetal foi verificada ocorreu a impossibilidade de separação da glicerina formada durante o processo em virtude da solubilidade desta em álcool isoamílico, que é utilizado em excesso (9:1), para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação do biodiesel. Mesmo após centrifugação não foi verificada a separação de fase da glicerina.
- Os processos com catálise básica ocorreram com percentuais de catalisador muito elevados, em média 12%, como tentativa de promover a conversão, mas após a reação, a mistura reacional ao

ser lavada formou emulsão, que só foi quebrada com a adição de etanol ao sistema.

Para evitar o problema de formação de emulsão, além de minimizar danos ambientais foi realizado o teste de utilização de ácido tereftálico para neutralizar o sistema reacional, sem a necessidade de lavagem com água, no experimento 04 para formação do BD-04. O processo mostrou-se eficiente e ocorre formação do tereftalato de potássio, que é pouco solúvel no álcool isoamílico e pode ser recuperado ao final do processo e utilizado para a formação do ácido novamente.

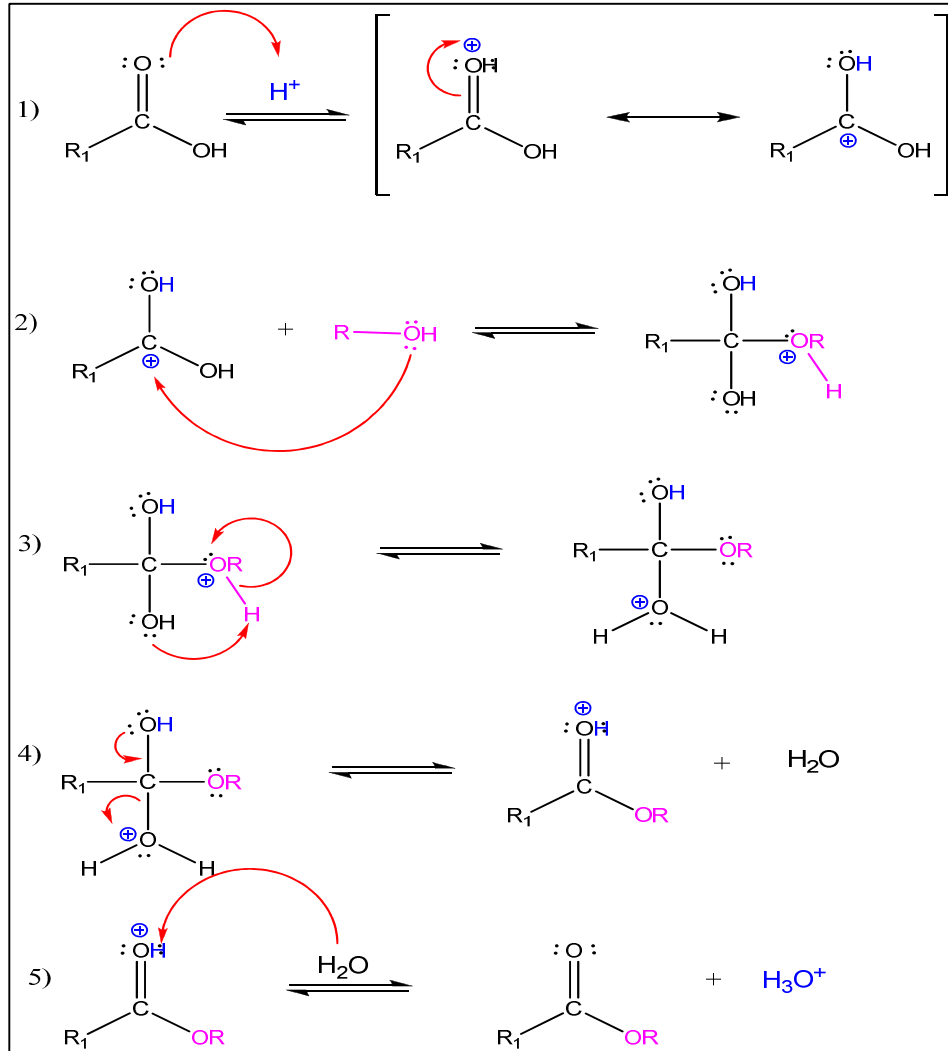
A catálise ácida mostrou-se a mais eficiente para a conversão do óleo de soja com o álcool isoamílico (32% de rendimento). Foi possível verificar, após retirada de água utilizada na lavagem e parte do excedente de álcool, a formação de uma fase identificada como glicerina, mas só após longo período de decantação.

A retirada do excedente de álcool isoamílico por rotaevaporação não é eficaz, em virtude do elevado ponto de ebulição deste álcool.

Em virtude da não-separação da glicerina do sistema reacional, a transesterificação foi analisada por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e os espectros do BD-03 (Espectro 8.31) e do BD-APTS (Espectro 8.32) são bem coerentes com ésteres de um biodiesel.

Como alternativa ao processo de transesterificação, testamos também a formulação de biocombustível a partir da reação de esterificação do ácido oléico e, sendo os ésteres um grupo de compostos de larga aplicabilidade, realizamos também a preparação do acetato de isoamila, como forma de aproveitamento do álcool isoamílico. O processo de esterificação ocorre segundo o mecanismo descrito no Esquema 5.10, no qual a primeira etapa da reação depende da concentração protônica no meio reacional e, numa segunda etapa o oxigênio do álcool se liga ao carbono deficiente em elétrons, via ataque nucleofílico, formando um estado intermediário que sofre desidratação intramolecular e a carbonila é

desprotonada, regenerando o catalisador e originando o éster correspondente.



**Esquema 5.10:** Mecanismo da reação de esterificação de ácido graxo para obtenção de biodiesel conforme a reação de Fischer.

A reação de esterificação é um processo reversível, obtendo como produto principal um éster específico. Entre os diversos métodos que podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fischer, na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool (produzindo éster e água). Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com o emprego de aquecimento e/ ou catalisador (exemplo, o ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Conforme esquema global da reação (Esquema 5.10), em um dado tempo, os produtos e reagentes entram em equilíbrio químico. O emprego de um catalisador e/ou o aumento da temperatura se tornam úteis para que o equilíbrio seja estabelecido mais rapidamente. No entanto, o éster obtido pode reagir com a água (reação de hidrólise), gerando novamente ácido carboxílico e álcool; porém, a reação inversa é mais lenta.

A atenção dada aos ésteres orgânicos decorre de estas substâncias despertarem grande interesse por causa de sua importância industrial, especialmente nas atividades que envolvem emprego de solventes, vernizes, resinas, plastificantes, polímeros, intermediários para a indústria farmacêutica, fragrâncias e essências sintéticas, além dos ésteres aplicáveis como biodiesel.

Pode-se citar como exemplos o acetato de isopentila (empregado como essência de banana), acetato de benzila (utilizado como essência de jasmim), pentanoato de isopentila (essência de maçã), acetato de etila (empregado com solvente em diversos materiais) e acetato de butila (solvente encontrado no esmalte).

O processo de esterificação mostrou-se mais vantajoso que a correspondente transesterificação pois não há grandes problemas na utilização de álcoois de cadeia longa e não há formação de glicerina, que seria de difícil remoção.

Foi preparado o oleato de isoamila (OIA) com 87,1% de rendimento. Teve-se cuidado com o tempo de reação, para que não excedido os 30 minutos, minimizando a reversibilidade do processo. Foi utilizado um excedente de álcool para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação do éster.

Alguns sinais no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do OIA (Espectro 8.29) são decisivos para comprovar a conversão do ácido oléico em oleato de isoamila. O espectro não apresenta o sinal de hidrogênio carboxílico ( $-\text{COOH}$ ), que ocorre com deslocamento químico superior a 11ppm (PAVIA, 2010) e o sinal do hidrogênio do  $\text{C}_\alpha$  - oxigênio, que no álcool isoamílico aparece com deslocamento químico de 3,4ppm (Espectro 8.26), no OIA

ele está com deslocamento superior, em torno de 4ppm, que caracteriza hidrogênio metilênico ligado ao oxigênio da função éster. O singlete em 4,3ppm corresponde aos hidrogênios da água formada durante a reação. Os sinais para os hidrogênios metilênicos para esta longa cadeia alifática sobrepõem-se formando um singlete bastante intenso. O sinal para os hidrogênios olefínicos também aparece adequadamente localizado em 5,16ppm.

Utilizando esta mesma metodologia preparou-se também o acetato de isoamila (AIA) que foi obtido com 97,25% de rendimento. Consiste de um líquido incolor com odor característico de essência de banana. É um dos derivados do álcool isoamílico de maior aplicabilidade na indústria até o momento.

A estrutura do AIA está bem caracterizada pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$ , apresentando os sinais correspondentes a: hidrogênios metílicos  $\alpha$ -carbonila como um singlete bastante intenso 1,94ppm, hidrogênios metilênicos  $\alpha$ -oxigênio em 4,12ppm, que não existiria para o correspondente átomo no álcool isoamílico. Também não aparece sinal com deslocamento superior a 11ppm, indicando conversão total do ácido carboxílico.

#### **5.4 TESTES DE FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS**

As formulações BIBP, BIPP, BOP, OIA, BD-01, BD-03, BD-04, BD-APTS tiveram suas formulações testadas para verificar a possibilidade de serem aplicados como combustíveis.

As formulações BIBP, BIPP, BOP são classificadas como biocombustíveis de 2ª geração, por sua composição e mecanismo de obtenção, além de utilizar refugo da indústria de combustíveis de 1ª geração.

### 5.4.1 Testes em Motor

Foram escolhidos os éteres BIBP, BIPP e BOP, além da formulação E-DNIS para serem avaliados segundo a capacidade de dar partida elétrica no motor e o consumo de combustível, expresso em L/h, em virtude de terem sido preparados em quantidade suficiente para a realização do teste, que requer repetições com alíquotas de 30mL. Os resultados de consumo estão expressos na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5:** Consumo das formulações combustíveis testadas em motor.

<b>Formulação do Combustível</b>	<b>Consumo L/h</b>
BIBP	0,63
BIPP	0,69
BOP	0,53
E-DNIS	1,03

Os três éteres e a formulação testadas apresentaram ótimo desempenho, permitindo até mesmo que fosse dada a partida no motor. O consumo de óleo diesel é da ordem de 0,59L/h, para o motor utilizado, e as formulações BIBP e BIPP apresentaram consumo superior, mas o BOP mostrou melhor eficiência que o próprio óleo diesel, como apresentado na Tabela 5.5, em função de sua maior cadeia carbônica, que o torna mais energético. A formulação E-DNIS teve consumo semelhante ao do combustível líquido contendo etanol aditivado por nitrato de solketal apresentado no trabalho desenvolvido por SANTOS (2009), que foi de 1,09L/h.

### 5.4.2 Testes de Parâmetros de Qualidade de Biocombustíveis

Os compostos BIBP, BIPP, BOP, OIA, BD-01, BD-03, BD-04, BD-APTS tiveram suas formulações testadas, para verificar se apresentavam padrões para utilização como combustíveis. Os resultados dos testes

realizados estão apresentados na Tabela 5.6, obtidos conforme as normas descritas no item 4.11.2.

**Tabela 5.6:** Parâmetros de qualidade de alguns biocombustíveis formulados.

Parâmetro	Biocombustível							
	BIBP	BIPP	BOP	OIA	BD-01	BD-03	BD-04	BD-APTS
CFPP (°C)	-10	-19	-4,0	NA	NA	NA	NA	NA
PP (°C)	< -52	< -52	-8,0	NA	NA	NA	NA	NA
CP (°C)	< -52	< -52	6,0	NA	NA	NA	NA	NA
P. Fulgor (°C)	71,0	79,0	90,0	NA	NA	NA	NA	NA
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	4,98	5,52	7,76	10,2	14,56	5,7	8,2	6,0
Massa Específica (Kg/m <sup>3</sup> )	878,1	893,0	873,0	883,9	863,4	861,7	882,5	867,9
Est.Oxidativa (Rancimat)	NA	8,10	NA	0,03	2,14	4,21	3,38	2,65

Nota: NA – não avaliado.

Considerando os padrões apresentados na Tabela 2.1, podemos verificar que em relação ao parâmetro Ponto de Fulgor, as formulações avaliadas apresentaram ótimo resultado. Considerando a viscosidade cinemática percebe-se que apenas uma das formulações testadas, o BIBP, está de acordo com o padrão requerido pela ANP, cujo valor máximo deve ser 5,0mm<sup>2</sup>/s.

Em termos de estabilidade oxidativa, apenas o BIPP mostrou-se acima do nível mínimo exigido que é de 6h e, considerando o conjunto de parâmetros, este foi o combustível testado de melhor qualidade. A melhor estabilidade oxidativa do BIPP em comparação aos biodiesel testados deve-se a sua cadeia simétrica e saturada, com maior teor de oxigênio. Alguns parâmetros para os biodiesel não foram avaliados pois a quantidade de amostra não era suficiente para sua realização.

### 5.4.3 Determinação de Número de Cetano

O teste realizado em IQT-LM permitiu constatar que os nitratos sintetizados são eficientes melhoradores de cetano, mais eficientes que o EHN (aditivo mais comercializado mundialmente), com capacidade de variar em até 10 unidades o número de cetano do diesel base, como mostram os dados da Tabela 5.7.

**Tabela 5.7:** Número de Cetano das amostras contendo mistura diesel base/nitrato em diferentes porcentagens.

Aditivos	0,05%		0,10%		0,15%		0,20%	
	NC	$\Delta$	NC	$\Delta$	NC	$\Delta$	NC	$\Delta$
NIA	48,03	0,92	49,15	2,04	50,23	3,12	52,16	5,05
NIBP	48,76	1,65	50,04	2,93	51,87	4,76	52,76	5,65
NIPP	49,60	2,49	50,78	3,67	52,05	4,94	53,15	6,04
NOP	52,84	4,11	55,51	6,78	56,94	8,21	58,76	10,03
NTHF	53,68	2,44	54,48	2,94	56,22	4,68	58,95	7,41
DNIS	54,05	6,94	56,17	9,06	56,87	9,76	57,37	10,26
EHN*	46,5	1,4	48,3	3,2	49,3	4,2	50,6	5,5

Nota: 1. NC – Número de Cetano

2.  $\Delta$  – variação no número de cetano em relação ao diesel base

3. NC do diesel base para o teste do NIA, NIBP, NIPP e do DNIS foi 47,11

4. NC do diesel base para o teste do NTHF foi 51,54

5. NC do diesel base para o teste do NOP foi 48,73

6. NC do diesel base para o teste do EHN foi 45,1

5. Todos os valores foram determinados utilizando a norma ASTM D6890-06

\* Os dados para o EHN foram extraídos de SIRAPRAKIT (2009) e utilizados como referência.

O DNIS mostrou-se o mais eficiente melhorador de cetano em qualquer porcentagem utilizada, o que já era de esperar por tratar-se de um dinitrato, com maior capacidade explosiva. O NOP, por sua longa cadeia alifática, constitui o segundo mais eficiente melhorador de cetano testado. Considerando o baixo custo de produção e origem em resíduo da

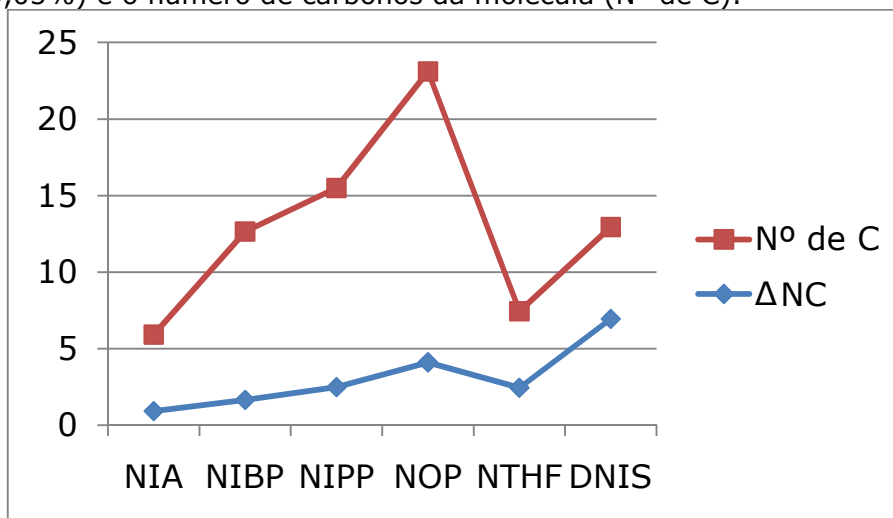


indústria de etanol, pode-se considerar que o NIA e o NIPP podem constituir bons melhoradores de cetano comerciais.

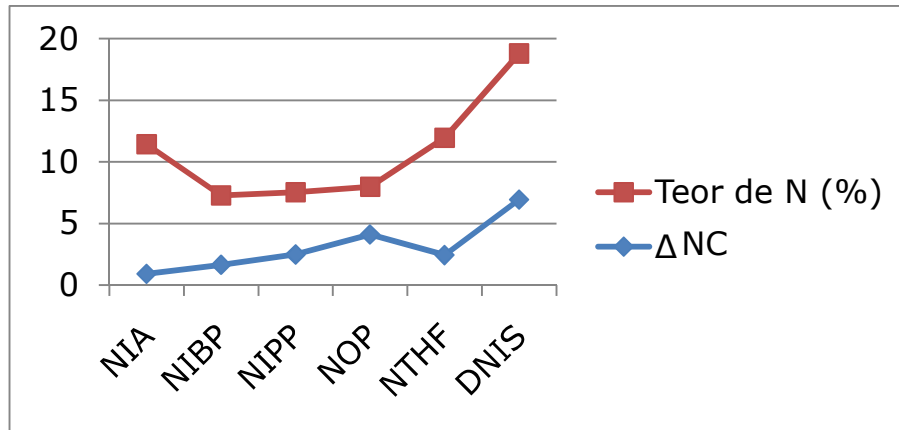
As alíquotas preparadas apresentam aspecto homogêneo, não indicando problemas de solubilidade no diesel base. As alíquotas ficaram armazenadas durante 30 dias antes da realização dos testes em IQT e não apresentaram nenhuma característica que indique instabilidade.

Foi realizado outro teste de número de cetano utilizando NPP e NOP, mas numa ordem de 1% v/v. Neste teste o NPP promoveu uma variação de 13,60 unidades no número de cetano do diesel base e o NOP atingiu 18,61 unidades de variação.

**Gráfico 5.1:** Relação entre a variação no número de cetano ( $\Delta NC$ ) promovido pelo aditivo (0,05%) e o número de carbonos da molécula ( $N^\circ$  de C).



**Gráfico 5.2:** Relação entre a variação no número de cetano ( $\Delta NC$ ) promovido pelo aditivo (0,05%) e o teor de nitrogênio (teor de N).



Observa-se que a capacidade de um aditivo em aumentar o número de cetano de um combustível depende diretamente do número de carbonos na cadeia e do teor de nitrogênio (considerando as formulações a base de nitratos), como apresentado nos Gráficos 5.1 e 5.2.

## Capítulo 6

# CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 CONCLUSÕES

Os estudos desenvolvidos apresentaram resultados satisfatórios e os objetivos propostos foram alcançados.

Foram sintetizados e caracterizados os éteres 1,3-bis(isobutóxi)propan-2-ol (BIBP), 1,3-bis(pentóxi)propan-2-ol (BPP), 1,3-bis(isopentóxi)propan-2-ol (BIPP), 1,3-bis(octanóxi)propan-2-ol (BOP), 1,2-bis(isopentóxi)etano (BIPE) e 1-(1,3-bis(isopentóxi)propan-2-iloxi)-3-metilbutano (BIPPMB), utilizando os álcoois isobutílico, n-amílico, isoamílico e octílico, separados do óleo fúsel, além de glicerina bruta (oriunda de reações de obtenção de biodiesel) e etilenoglicol (obtido no processo de despolimerização do PET). Todos os éteres foram obtidos com bons rendimentos.

O BIBP, BPP, BIPP, BOP foram nitrados para a preparação dos aditivos melhoradores de cetano, bem como os álcoois isoamílico, tetrahidrofurfurílico e a isosorbida. Foram obtidos os nitratos 2-nitrato-1,3-di(isobutóxi)propano (NIBP), 2-nitrato-1,3-di(pentóxi)propano (NPP), 2-nitrato-1,3-di(isopentóxi)propano (NIPP), 2-nitrato-1,3-di(octanóxi)propano (NOP), nitrato de isoamila (NIA), dinitrato de isosorbida (DNIS), nitrato de tetrahidrofurfurila (NTHF), todos com rendimentos superiores a 90%.

A obtenção de biodiesel ocorreu com bons rendimentos quando utilizou-se catálise ácida, sobretudo quando realizado em processo de esterificação. Os catalisadores básicos preparados sílica calcinada com citrato de potássio (SPC) e sílica calcinada com tereftalato de potássio (TPC) não promoveram a conversão do óleo em biodiesel.

Os éteres BIBP, BIPP e BOP foram testados em motor e permitiram um bom funcionamento deste, com destaque para o BOP que, em virtude de sua maior cadeia carbônica, apresentou-se mais energético, com

menor consumo no intervalo analisado. A formulação E-DNIS (etanol aditivado com dinitrato de isosorbide) também apresentou excelente desempenho no teste em motor, apesar do maior consumo apresentado.

As amostras de biodiesel obtidas e os éteres BIBP, BIPP e BOP passaram por testes de parâmetros de qualidade para combustíveis aplicáveis a motores diesel e apenas o BIPP mostrou-se em conformidade com todos os testes.

Os nitratos sintetizados NIA, NIBP, NIPP, NOP, NTHF e DNIS apresentaram-se como eficientes aditivos melhoradores de cetano, sobretudo o DNIS que promoveu uma variação de número de cetano superior a dez pontos.

## **6.2 PERSPECTIVAS**

- Testar todos os nitratos obtidos como aditivos para o etanol.
- Realizar estudos farmacológicos para verificar as propriedades dos nitratos preparados.
- Desenvolver aplicações para o óleo fúsel bruto.
- Estudar as emissões de poluentes da queima do combustível aditivado pelos nitratos preparados.

## Capítulo 7

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO, D. C. *Avaliação físico-química de bio-óleo e biocombustível como aditivo para combustíveis fósseis*. Londrina, Programa de Mestrado em Química dos Produtos Naturais, UEL, 2006. Mestrado, 67p.

AGRIBUS. Anuário da agricultura brasileira. São Paulo: Instituto FNP, 2006.

AMON, B. et al. Emissions of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from dairy cows housed in a farmyard manure tying stall (housing, manure storage, manure spreading). *Nut. Cycl. Agroecosyst.* **60: 103, 2001.**

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria Nº 41 de 12 de março de 1999. Estabelece a regulamentação para a comercialização de aditivos para combustíveis automotivos e de combustíveis automotivos aditivados. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 10 de maio de 2010.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: <[http://www.biodiesel.gov.br/does/lei](http://www.biodiesel.gov.br/does/lei%2011097)>11097> Acesso em 10 de maio de 2010.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 42 de 16 de dezembro de 2009 (DOU de 17/12/2009). Dispõe sobre as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, para comercialização pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 10 de maio de 2010.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 33 de 29 de setembro de 2010 (DOU de 30/09/2010). Dispõe sobre as especificações do óleo diesel de uso rodoviário. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 11 de agosto de 2011.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biocombustíveis. <<http://www.anp.gov.br/?id=470>> Acesso em: 10 de maio de 2010.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria Nº 310 de 27 de dezembro de 2001 (DOU de 28/12/2001). Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel - B2, automotivo em todo o território nacional e

define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 10 de maio de 2010.

ANTUNES, A. M. S. Próximas gerações de biorrefinarias. In: 4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. 2011, Rio de Janeiro. **Work Shop**. Rio de Janeiro: BIOCUM. 2011.

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

ASTM. American Society of Testing and Materials. ASTM D613. Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. Disponível em: <[http://www.astm.org/SNEWS/DECEMBER\\_2006/p\\_actd\\_dec06.html](http://www.astm.org/SNEWS/DECEMBER_2006/p_actd_dec06.html)> Acesso em 18 de setembro de 2010.

ASTM. American Society of Testing and Materials. ASTM D6890-06. Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber. Disponível em: <[http://www.astm.org/SNEWS/DECEMBER\\_2006/p\\_actd\\_dec06.html](http://www.astm.org/SNEWS/DECEMBER_2006/p_actd_dec06.html)> Acesso em: 18 de setembro de 2010.

ATHAYDE-FILHO, P. F. et al. Otimização do processo de obtenção do nitrato de tetraidrofurfurila – um ótimo corretor do atraso de ignição e reforçador de cetanagem para motores do ciclo diesel. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/OtimizacaoProcesso8.pdf>> Acessado em: 14 de abril de 2010.

ATHAYDE-FILHO, P. F. et al. *Aproveitamento da Glicerina para a obtenção de Melhoradores de Cetano para Combustíveis do Ciclo Diesel*. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Painel. 2010.

AZANIA, A. A. P. M. *Potencialidade herbicida do óleo fúsel*. Jaboticabal, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, 2007. Tese de doutorado, 81p.

AZANIA, A. A. P. M. et al. Germinação de sementes de *Sida rhombifolia* e *Brachiaria decumbens* influenciada por vinhaça, flegmaça e óleo de fúsel. *Planta Daninha*, **21: 443, 2003**.

BARRETO, A. J.; MENDES, D. Aditivo para óleo diesel otimizador de combustão e redutor de poluentes nas emissões de motores veiculares e estacionários. Instituto Nacional de Tecnologia. BR, PI 0602633-8 A, 2008.

BELMIRO, P. N. O uso de aditivos em combustíveis. Disponível em: <<http://www.lubes.com.br/revista/ed14n07.html>> Acessado em: 30 de maio de 2011.



BIODIESELBR. Biocombustíveis da primeira a quarta geração. 2008. Disponível em: <[http://portal.ftc.br/bioenergia/wp-content/uploads/2010/05/Artigo\\_2.pdf](http://portal.ftc.br/bioenergia/wp-content/uploads/2010/05/Artigo_2.pdf)> Acessado em: 30 de maio de 2010.

BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. *Topics in Catalysis*, **27: 77, 2004.**

BOTELHO, J. *Impurezas do álcool etílico*. Rio de Janeiro: Brasil Açucareiro, v. 25, 1945.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Quim. Nova*. **27: 472, 2003.**

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. *Álcool Combustível*. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=999>> Acesso em: 18 de maio de 2011.

BROWN, D. W.; FLOYD, A. J.; KINSMAN, R. G. ROSHANALI, Y. Dehydration Reactions of Fructose in Non-aqueous Media. *Chem. Technol. Biotechnol.* **32: 920, 1982.**

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. 4ª Ed. V. 1. São Paulo: Pearson, 2010.

CAMPOS, A. C.; EPAMINONDAS, L. *Petróleo e Derivados*. Rio de Janeiro: JR Editora Técnica Ltda, 1989.

CANDEIA, R.A. et al. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. *Fuel*. **88: 738, 2009.**

CECCATO-ANTONINI, S. R.; SILVA, P. C. Produção de pseudo-hifas e extensões semelhantes a hifas em linhagens industriais de leveduras induzida por álcool isoamílico. *Brazilian Journal of Microbiology*, **33, 1, 2002.**

CHEN, W.; SHUAI, S.; WANG, J. Effect of the cetane number on the combustion and emissions of diesel engines by chemical kinetics modeling. *Energy & Fuels*. **24: 856, 2010.**

CHIU, C.; DASARI, M.; SUTTERLIN, W. Dehydration of glycerol to acetol catalytic reative distillation. *Chem. Eng. Sci.* **52: 3543, 2006.**

CLAYDEN, J.; WARREN, S.; GREEVES, N.; WOTHERS, P. *Organic Chemistry*. Oxford University Press, 2000. p. 418

COOPCANA. Comercialização de óleo fúsel. *Correspondência pessoal*.

COSTA NETO, P. R., et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quím. Nova*, **23**: **531**, **2000**.

CRETON, B.; et al. Prediction of the cetane number of diesel compounds using the quantitative structure property relationship. *Energy Fuels*. **24**: **5396**, **2010**.

DANTAS, M. B. *Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2010. Doutorado, 115p.

DEMEC. Especificações do combustível. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel>> Acessado em 18 de julho de 2011.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, **35**: **4661**, **2007**.

DÖRMÖ, N et al. Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system. *Biochem. Eng. Journal*. **21**: **229**, **2004**.

EMBRAPA SOJA. Tecnologia de Produção de Soja – Paraná 2007. Londrina, PR, 2006. Disponível em: [www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao](http://www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao). Acessado em maio de 2008

EPE - Empresa de Pesquisa Energética; Balanço Energético Nacional 2007 (BEM 2007), Ministério de Minas e Energia; [WWW.mme.gov.br](http://WWW.mme.gov.br), acessada em maio de 2009

FAAIJ, A. et al. Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa. In: ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. Campinas: UNICAMP, 2005. p.339-411.

FATIMA BI, et al. Chemical esterification of fusel oil alcohol for the production of flavor and fragrance esters. *J. Chem. Soc. Pak*. **30**: **919**, **2008**.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. *Biodiesel de Soja – Razão de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Geradores de Energia*. *Quím Nova*. **28**: **19**, **2005**.

FERREIRA, L. et al. Development of a new tool for the selection of pervaporation membranes for separation of fusel oils from ethanol/water mixtures. *J. Memb. Science*. **182: 215, 2001**

FISHER, J. Organic Nitro Séries, Recent Advanced in Synthesis and Chemistry, VCH: New York, 1990.

GARCIA, V. *Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial*. São Caetano do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, CEUN-EEM, 2008. Mestrado, 98p.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, **86:1097, 2005**.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e Energia. *Quim. Nova*. **32, 582, 2009**.

HESS, M. A. et al. The effect of antioxidant addition on NO<sub>x</sub> emissions from biodiesel. *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **49: 852, 2004**.

HIGGINS,B.; SIEBERS,D; MUELLER,C. Effects of 2-ethylhexylnitrate on Diesel Spray Process. Sandia National Laboratory, Canada, 1998.

HUBER, G. W.; IBORRA, S. CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. *Chem. Rev.* **106: 4044, 2006**.

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

ICKES, A. M.; BOHAC, S. V.; ASSANIS, D. N. Effect of 2-ethylhexyl nitrate cetane improver on NO<sub>x</sub> emissions from premixed low-temperature diesel combustion. *Energy & Fuels*. **23: 4943, 2009**.

JACKOBSON, G.; KATHAGEN, F. W.; KLAT, M. *Glycerol*. In: Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: VCH, 1989, p. 477 – 489.

JUNGERMANN, E.; SONNTAG, N. O. V. *Glycerine: a key cosmetic ingredient*. New York: Marcel Dekker, 1991.

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

KIDOGUCHI, Y. et al. Effects of fuel cetane number and aromatics on combustion process and emissions of a direct-injection diesel engine. *JSAE of Japan*. **21: 469, 2000.**

KIM, H. J. et al. Transesterification of vegetable oils to biodiesel using heterogeneous base catalysts. *Catalysis Today*, **93-95: 315, 2004.**

KIRK-OTHMER, E. T. *Glycerol*. In: American Society of Chemistry. Enciclopédia of chemical technology. 5 ed. New York: John Wiley, 2007.

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

KLEPÁCOVÁ, K. et al. Etherification of glycerol. *Petroleum & Coal*. **45: 1, 2003.**

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

KUCEK K. T, CESAR-OLIVEIRA M. A. F, WILHELM H. M, et al. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **84: 385, 2007.**

KÜÇÜK, Z.; CEYLAN, K. Potential utilization of fusel oil: A kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction. *Turkish Journal of Chemistry*, **22: 289, 1998.**

LABECKAS, G.; SLAVINSKAS, S. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Convers. Manage.* **47: 1954, 2006.**

LADOMMATOS, N.; PARSI, M.; KNOWLES, A. The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions. *Fuel*. **75: 8, 1996.**

LAURO, M. J. *Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Número de Cetano e Aditivo para Número de Cetano por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Infravermelho médio*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, UNICAMP, 2006. Mestrado. 57p.

LEAL, M. R. L.V. O potencial de aproveitamento da energia da biomassa. *Inovação Uniemp*. **1: 48, 2005.**

LEÃO, R. M. Álcool, energia Verde. Embu: Igual, 2002.

LIU, J.; LI, G.; LIU, S. Influence of ethanol and cetane number (CN) improver on the ignition delay of a direct-injection diesel engine. *Energy & Fuels*. **25: 103, 2011.**

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova.* **32: 1596, 2009.**

LOPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. *Glicerol*. In: Manual dos derivados da cana-de-açúcar. Brasília: ABIPTI, 1999, p. 393-397.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* **70: 1, 1999.**

McCORMICK, R. L.; et al. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. *Environ. Sci. Technol.* **35: 1742, 2001**

MCCOY, M. Glycerin surplus – plants are closing and new uses for the chemical are being found. *Chemical & Engineering News.* **84: 7, 2006**

MEDEIROS, A. R. B. *Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolinas automotivas*. Brasília, Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, UNB, 2009. Mestrado, 86p.

MENDONÇA, S. J. R. *Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel*. São Luís, Programa de Pós-Graduação em Química, UFMA, 2010. Mestrado, 90p.

MODET, C. Composição líquida, processo para operação de motor de ignição por compressão e processo para melhorar a capacidade de ignição e/ou compressão de um combustível. BRASEX PARTICIPAÇÕES LTDA. PI8206636-1, 17/11/1982.

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

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova.* **32: 639, 2009.**

MOTA, C. J. A; et al. Reação de esterificação do glicerol catalisada por sólido ácido. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/coproduto/18.pdf>> Acessado em: 28 de maio de 2010

NADIM, F. et. al. United States experience with gasoline additives. *Energy Policy.* **29:1, 2001.**

NASCIMENTO, E. A., et al. Análise dos Constituintes do Óleo Fúsel. *Correspondência Pessoal*. 2003.

NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Diesel particulate emission control. *Fuel Processing Technology*. **47:1, 1996**.

NOUREDDINI, H.; DAILEY, W. R.; HUNT, B. A. Production of ethers of glycerol from crude glycerol – the by-product of biodiesel production. *Quim. Nova*. **32: 639, 1998**.

OLAH, G. A.; RIPUDAMAN, M.; NARANG, S. C. Nitration, Methods and Mechanism, VCH: New York, 1989

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado. Rio de Janeiro. *IX CBE*, **4:17, 2002**.

OMC – Organização Mundial do Comércio, 2010. Disponível em: <[http://www.wto.org/spanish/res\\_s/states\\_s/its10\\_merch\\_trade\\_product\\_s.htm](http://www.wto.org/spanish/res_s/states_s/its10_merch_trade_product_s.htm)> Acesso em 14 de agosto de 2011.

ÖZÇİMEN, D.; KARAOSMANOĞLU, F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapessed cake. *Renewable Energy*. **29: 779, 2004**.

ÖZGÜLSÜN, A. et al. Esterification reaction oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil. *JAOS*. **77: 105, 2000**.

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

PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysis. *Green Chemistry*. **11: 1256, 2009**.

PATIL, A.G.; KOOLWAL, S.W.; BUTALA, H.D. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. *Inter. Sugar Journal*. **104: 51, 2002**.

PAVIA, D. L. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª Ed. (Tradução). São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PÉREZ, E. R. et al. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Quim. Nova*. **24: 10, 2001**.

PETROBRAS. Ficha Técnica: Álcool Isoamílico. Disponível em: <<http://www.br.com.br>> Acessado em: 24 de abril de 2011.

PINTO, A. C., et al. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, **16: 1313, 2005**.

PÜTÜN, A. E.; APAYDM, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*. **29: 2171, 2004**.

RAKOPOULOS, C. D. et al. Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy Conversion & Management*. **47: 3272, 2006.**

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**. v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acessado em: 26 de novembro de 2010.

RASOVSKY, E. M. *Álcool: destilarias*. Rio de Janeiro: Instituto do Açúcar e do Álcool, 1973. 384p. (Coleção Canavieira, 12).

RIBEIRO, N. B. et al. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. *Energy & Fuels*. **21: 2433, 2007.**

RINALDI, R. et al. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de Química Geral. *Quim. Nova*. **30: 1374, 2007.**

SANTOS, A. F. *Novas perspectivas da glicerina – síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Mestrado, 115p.

SCANDIFFIO, M. I. G. Análise prospectiva do álcool combustível no Brasil – cenários 2004-2024. Campinas, Pós-Graduação em Planejamento de Sistemas Energéticos, UNICAMP, 2005. Doutorado. 169p.

SCHURCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Quim. Nova*. **24: 247, 2001.**

SILVA, E. J. *Equilíbrio líquido-líquido em misturas de hidrocarbonetos+álcoois: comportamento de fases e desenvolvimento de aditivos para aumentar a miscibilidade em misturas óleo diesel+etanol*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Físico-Química, UNICAMP, 2005. Doutorado, 139p.

SINDALCOOL. Resíduos da produção de etanol. *Correspondência pessoal*. 2010.

SINHA, A. K. et al. *Thermodynamic and kinetics aspects of spherical MnO<sub>2</sub> nanoparticle synthesis in isoamyl alcohol: an ex situ study of particles to one-dimensional shape transformation*. *J. Phys. Chem. C*. **114: 21173, 2010.**

SIRAPRAPAKIT, S. et al. *Petroleum Chemistry.*, **49: 432, 2009.**

SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica. 8ª Ed. Vol. 1. São Paulo: LTC, 2005.

SONG, C.; HU, H.; ZHU, S.; WANG, G.; CHEN, G. Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in subcritical and supercritical water. *Energy & Fuels*. **18: 90, 2004.**

SOUZA, A. G.; BARBOSA FILHO, J.; ATHAYDE-FILHO, P. F. Formulação de aditivos e de combustíveis de álcool carburante aditivado para uso em motores diesel. UFPB. PI0805973-0 A2. 31/08/2010

SOUZA, J. K. D. et al. *Catalisador Heterogêneo de Sílica/Potássica Calcinada (STPC)*. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Florianópolis. Apresentação em Painel, 2011.

SOUZA, J. K. D. et al. *Transesterificação de óleo de Soja a Biodiesel Utilizando Catalisador de Sílica Calcinada com Citrato de Potássio*. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Águas de Lindóia. Apresentação em Painel, 2010.

SOUZA, T. B. *Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR, 2008. Mestrado. 120p.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*. **32: 768, 2009.**

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Quim. Nova*. **30: 2068, 2007.**

SUPPES, G. J.; GOFF, M. BURKHART, M. L.; BOCKWINKEL, K. Cetane-improver analysis and impact of activation energy on the relative performance of 2-ethylhexyl nitrate and tetraethylene glycol dinitrate. *Energy Fuels*. **15: 151, 2001.**

TRÍBOLI, E. *Tecnologia de produção de etanol*. São Caetano do Sul. Apostila Escola de Engenharia Mauá. 281 p. 1995.

VAUCLAIR, C., TARJUS, H., SCHAETZEL, P. Permselective properties of PVA – PPA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation. *J. Memb. Science*. **125: 293, 1997.**

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. *Bioresource Technology*, **92: 297, 2004.**



WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environ. Sci. Technol.*, **34:933, 2000.**

WEBB, A. D.; KEPNER, R. E.; IKEDA, R. M. Composition of a typical grape brandy fusel oil. *Anal. Chem.* **24: 1944, 1952.**

WINDHOLZ, M.; et al. *The merck index*. 2. Ed. New York: Merck, 1976.

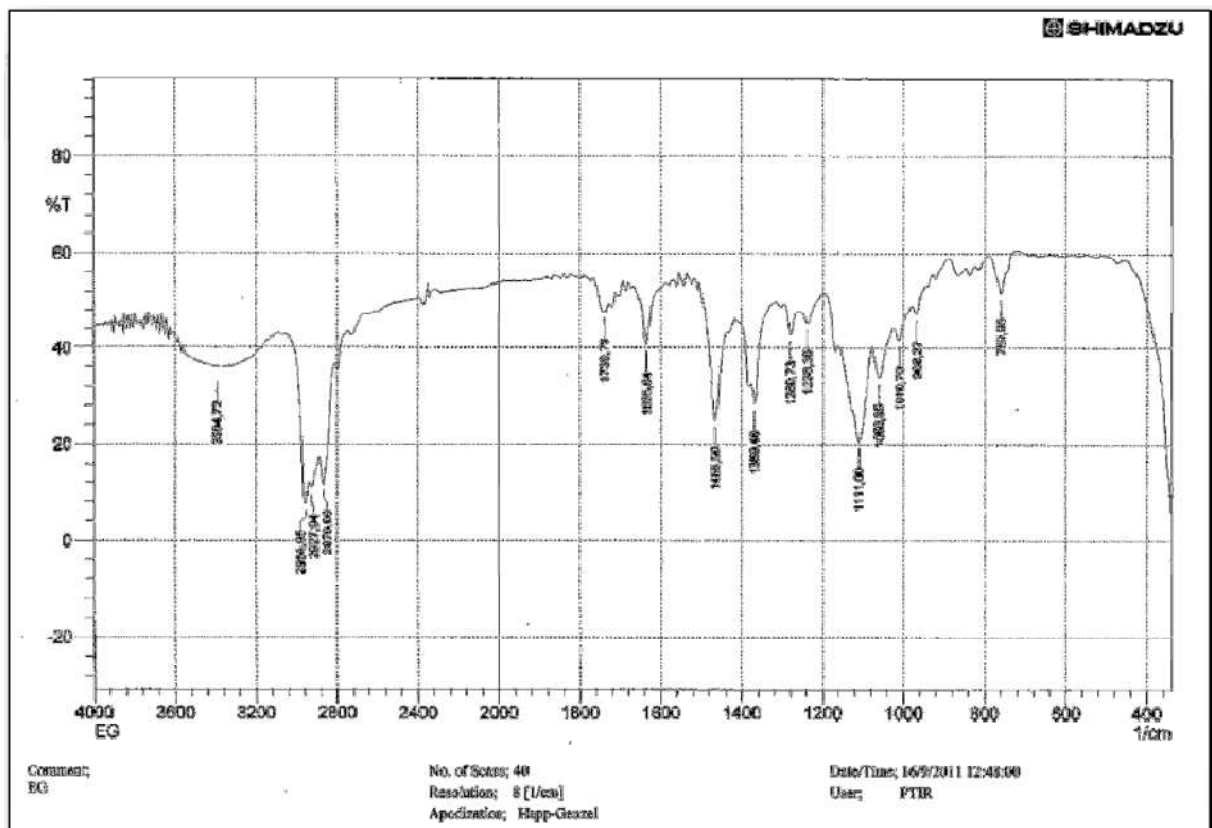
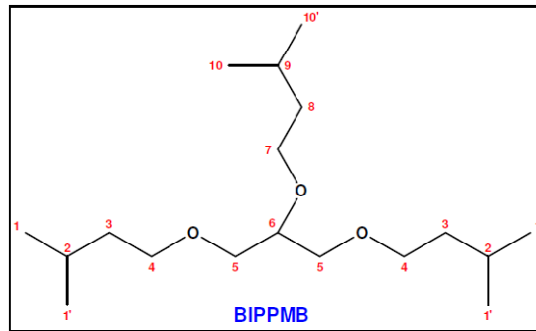
YAGODA, H. *Separation and identification of the alkali and alkaline earth metals using isoamyl alcohol*. *J. Am. Chem. Soc.*, **52: 3068, 1930.**

YANG, H.; FAIRBRIDGE, C.; RING, Z. Neural network prediction of cetane numbers for isoparaffins and diesel fuel. *Pet. Sci. Technol.* **19: 573, 2001.**

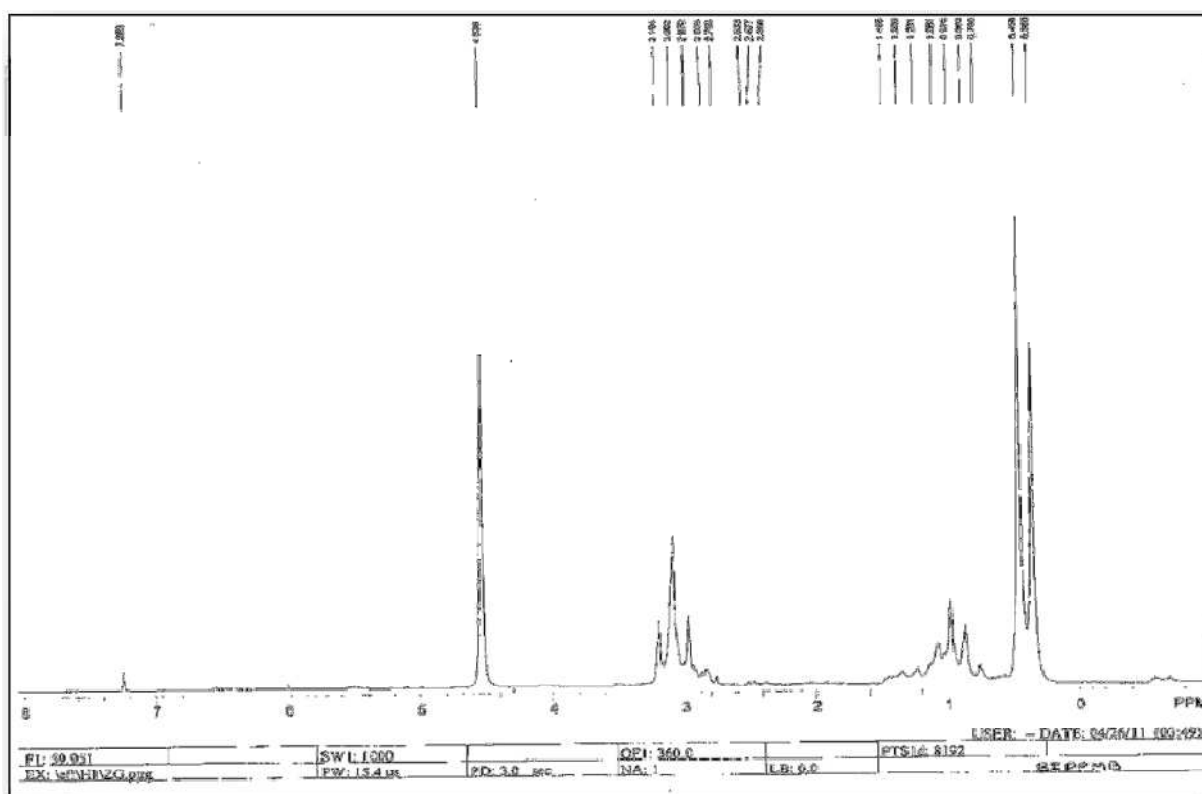
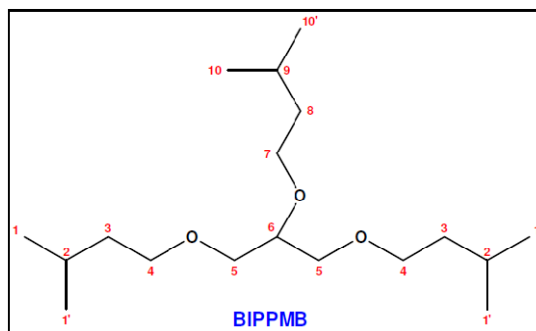
ZHOU, R. Q. Separation of active amyl alcohol and isoamyl alcohol. *Chem. Eng.* **1: 5, 1996.**

# ANEXOS

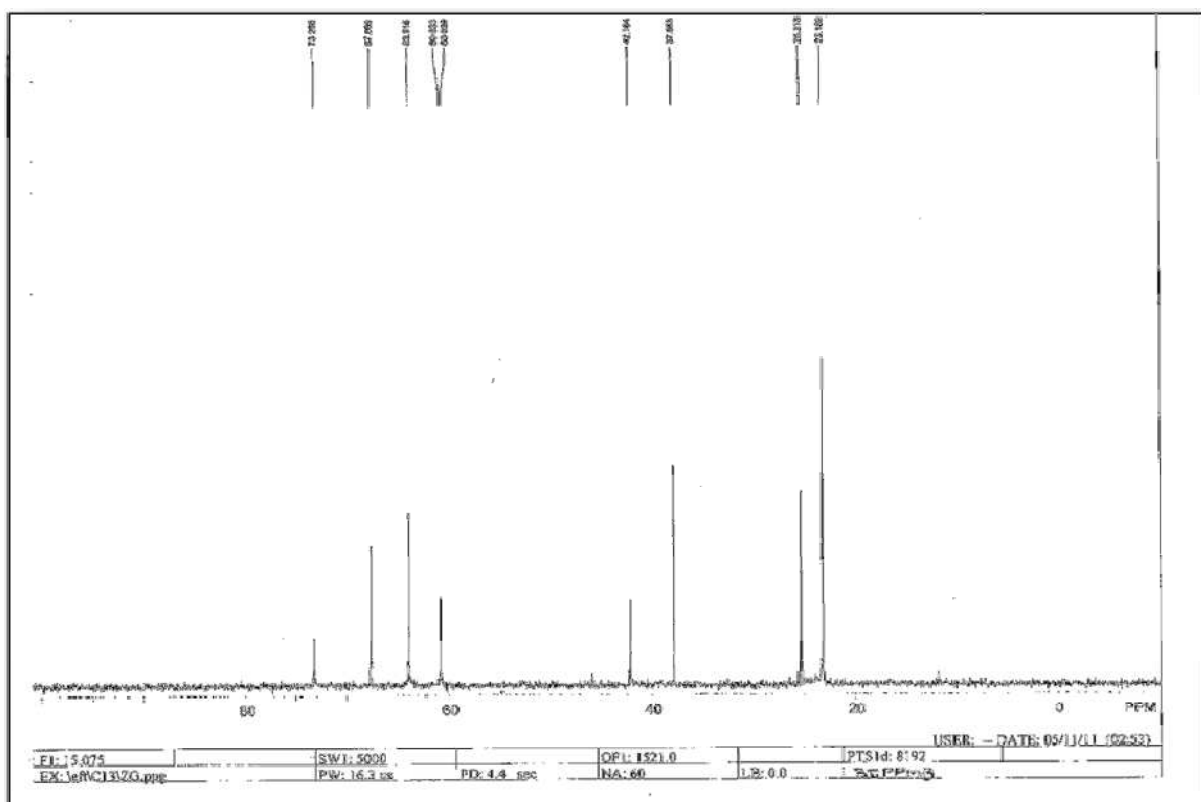
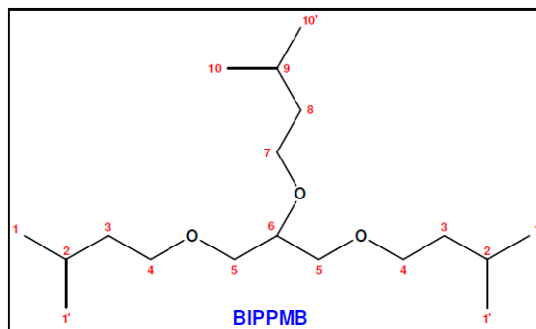
## ANEXOS



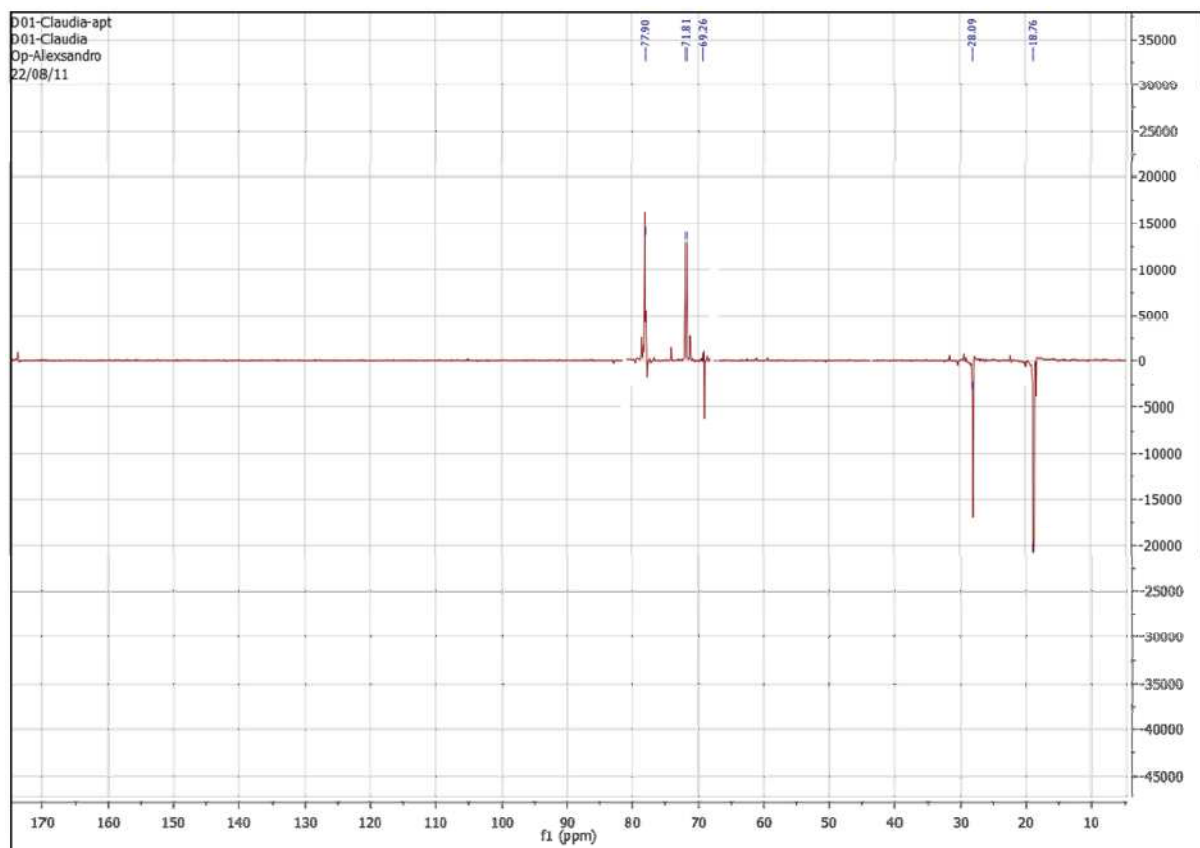
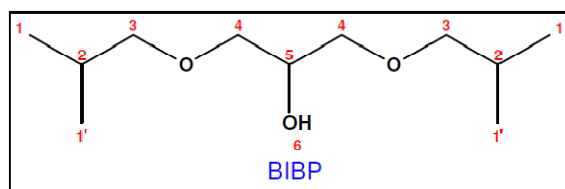
**Espectro 8.1:** Espectro de IV do éter de glicerina em KBr.



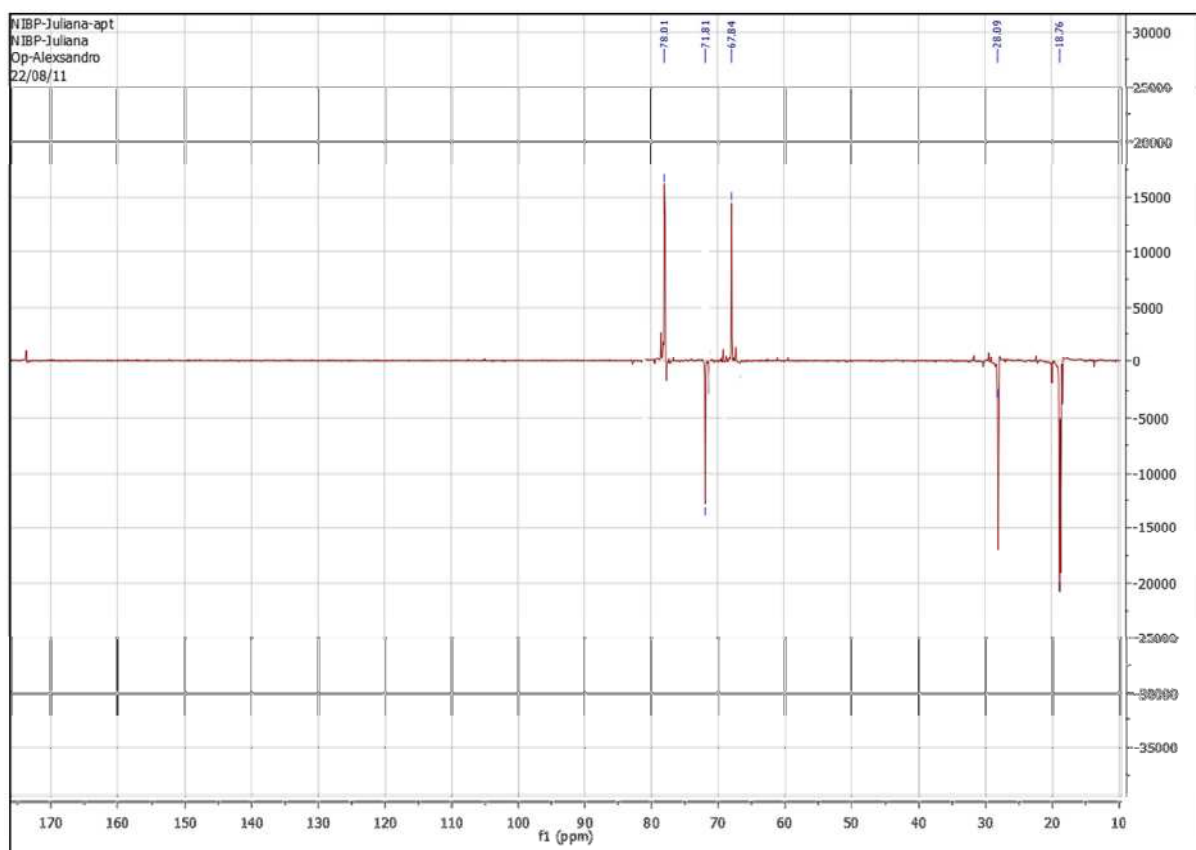
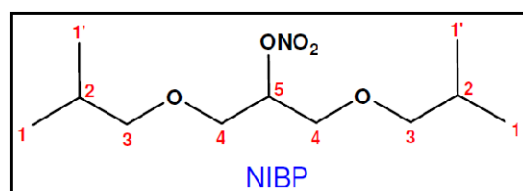
**Espectro 8.2:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BIPPMB (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



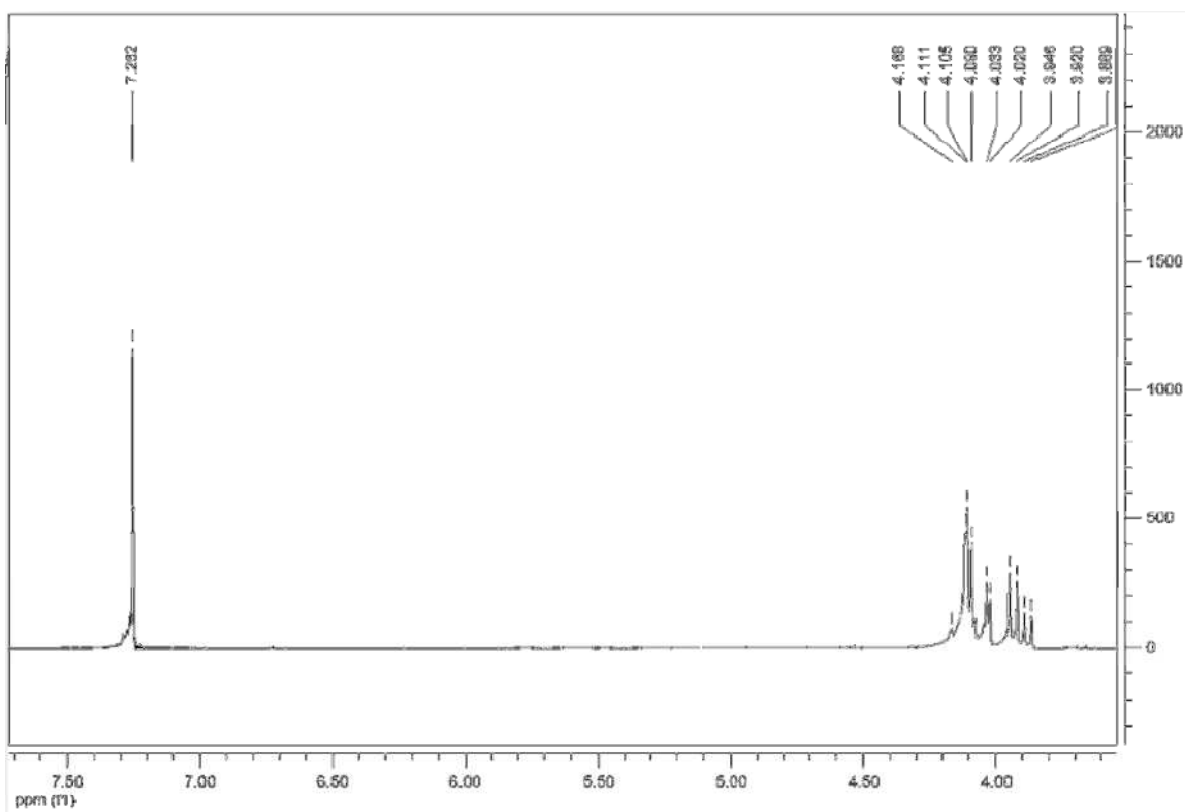
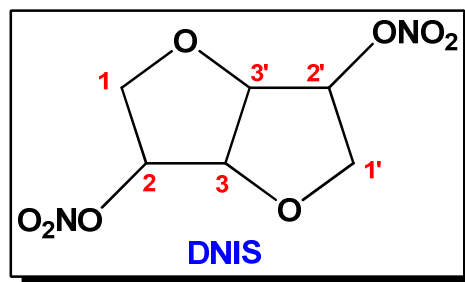
**Espectro 8.3:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do BIPPMB (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



**Espectro 8.4:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do BIBP (APT, 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

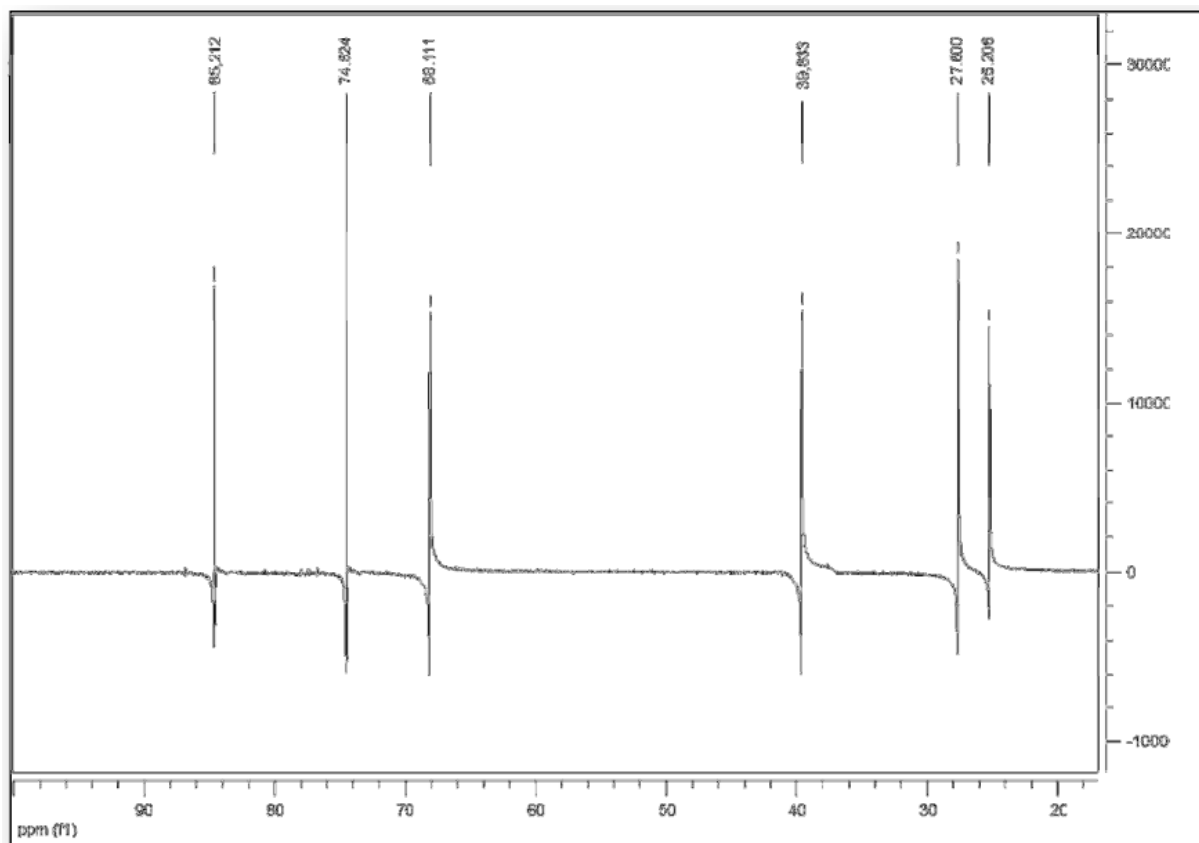
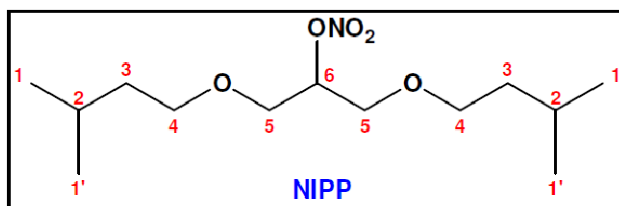


**Espectro 8.5:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do NIBP (APT, 125MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

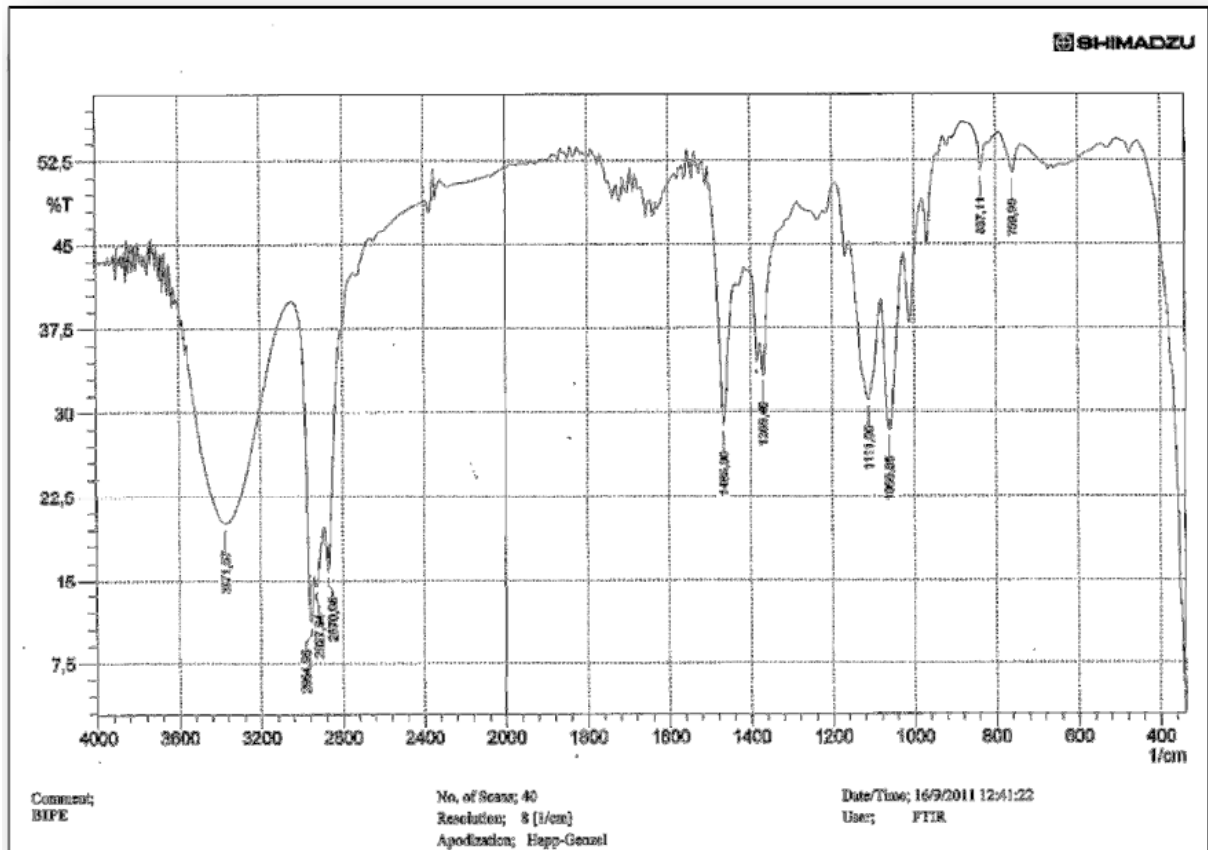
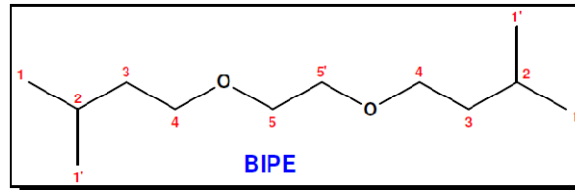


**Espectro 8.6:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DNIS (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

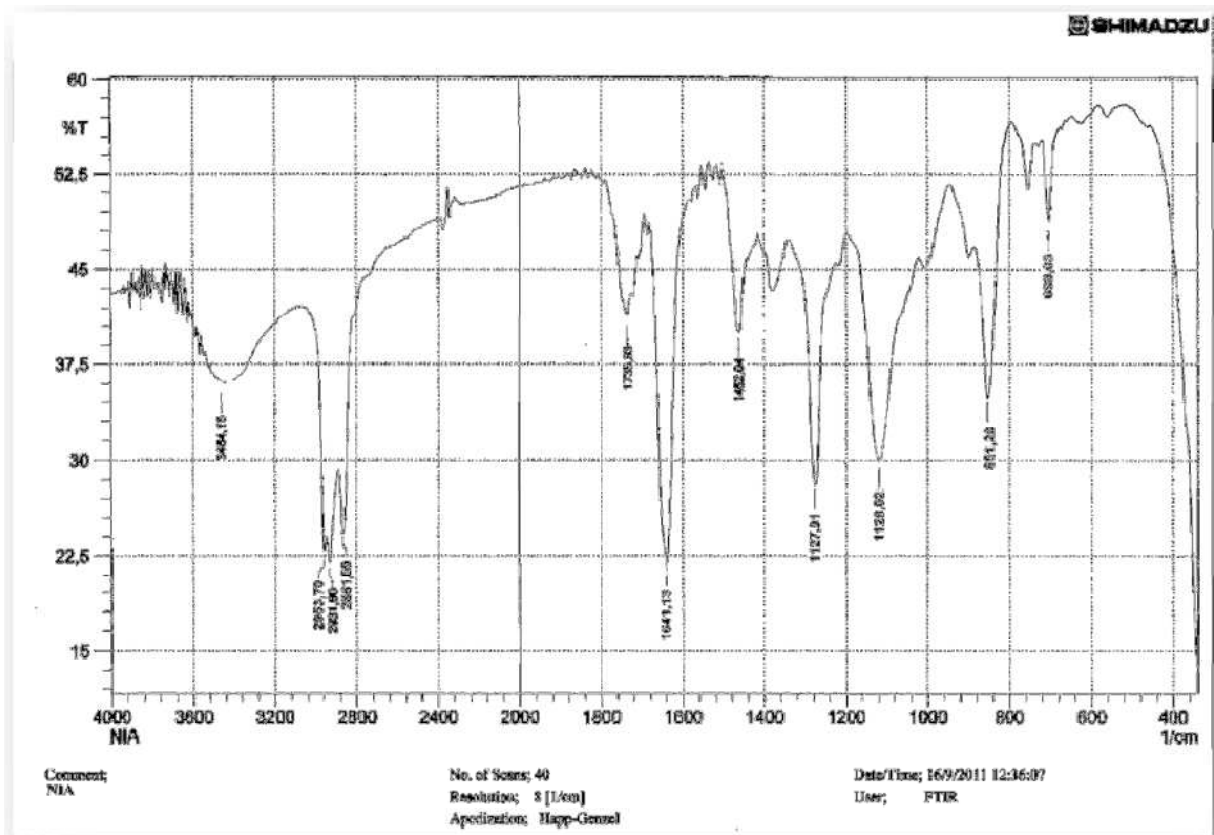
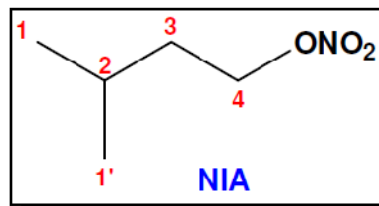




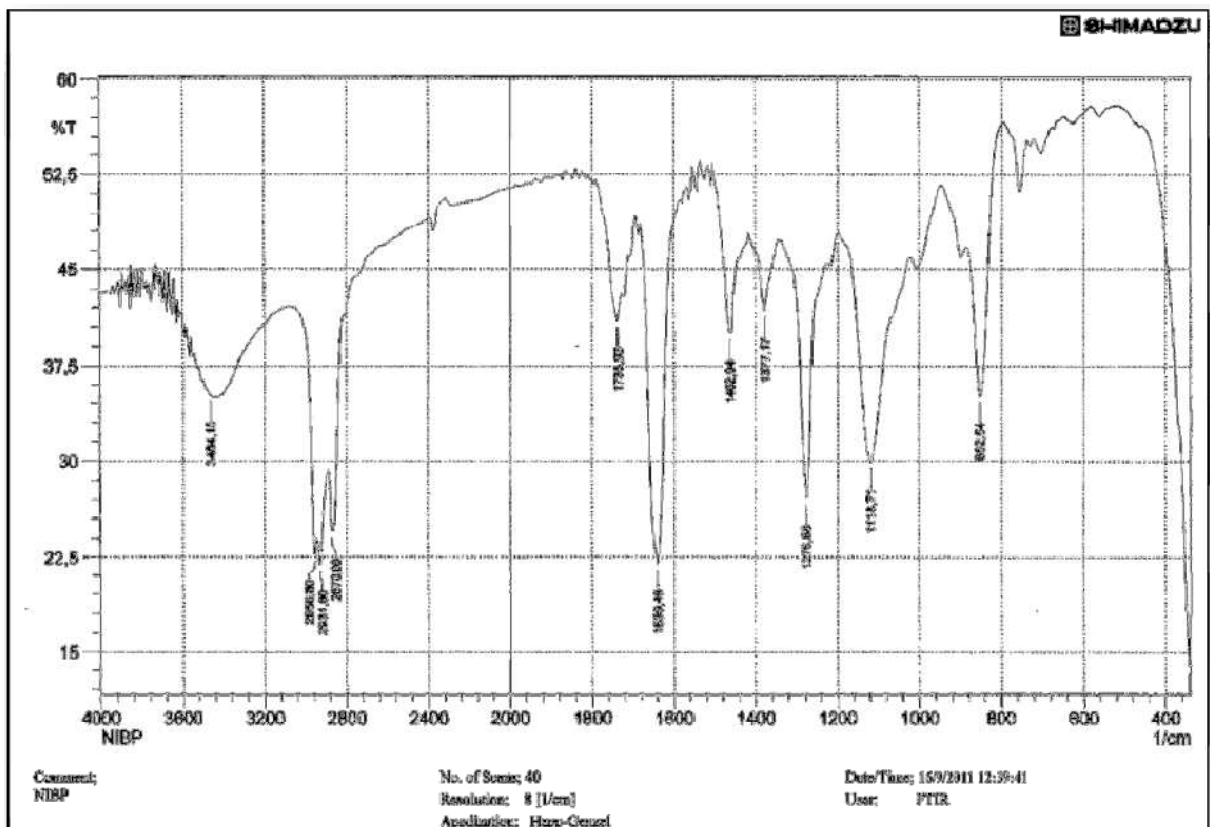
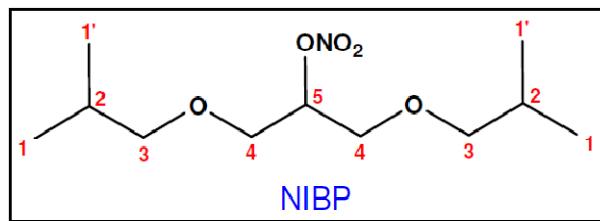
**Espectro 8.7:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do NIPP (50 MHz)



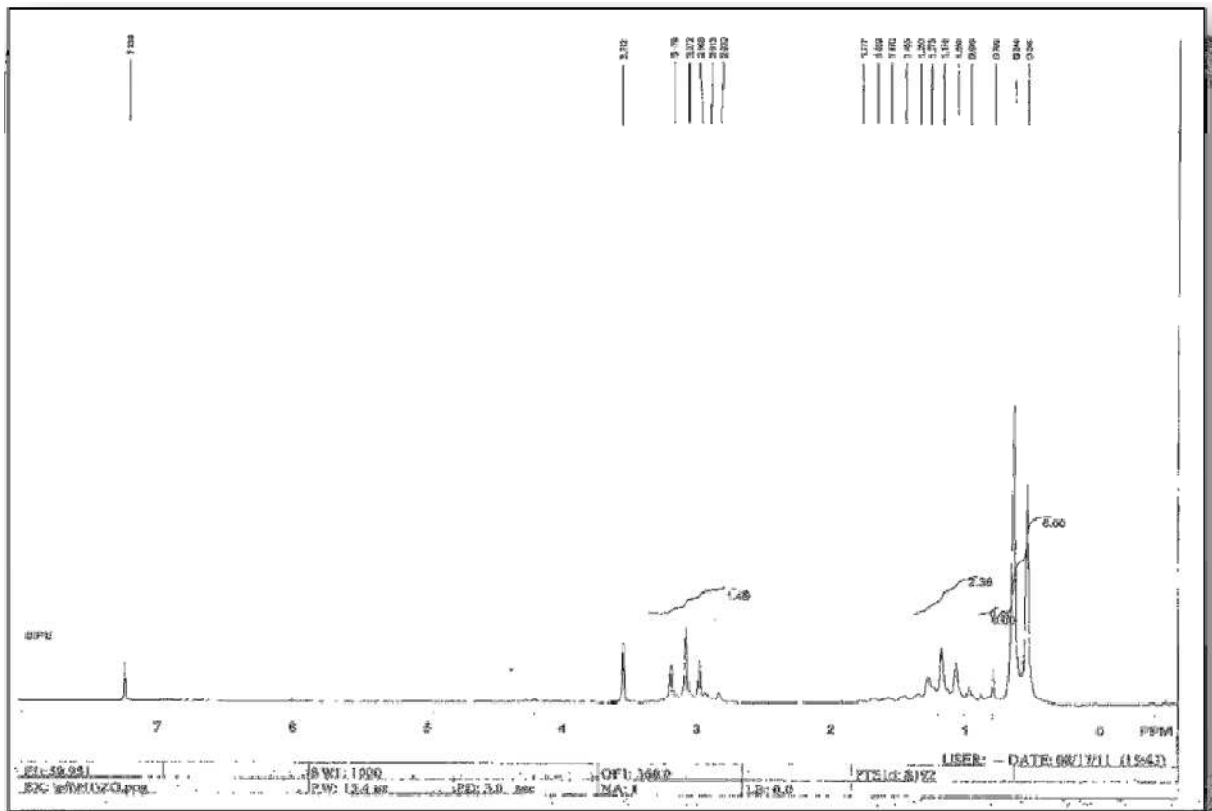
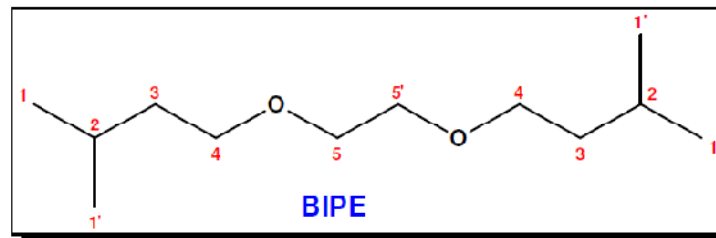
**Espectro 8.8:** Espectro de IV do BIPE em KBr



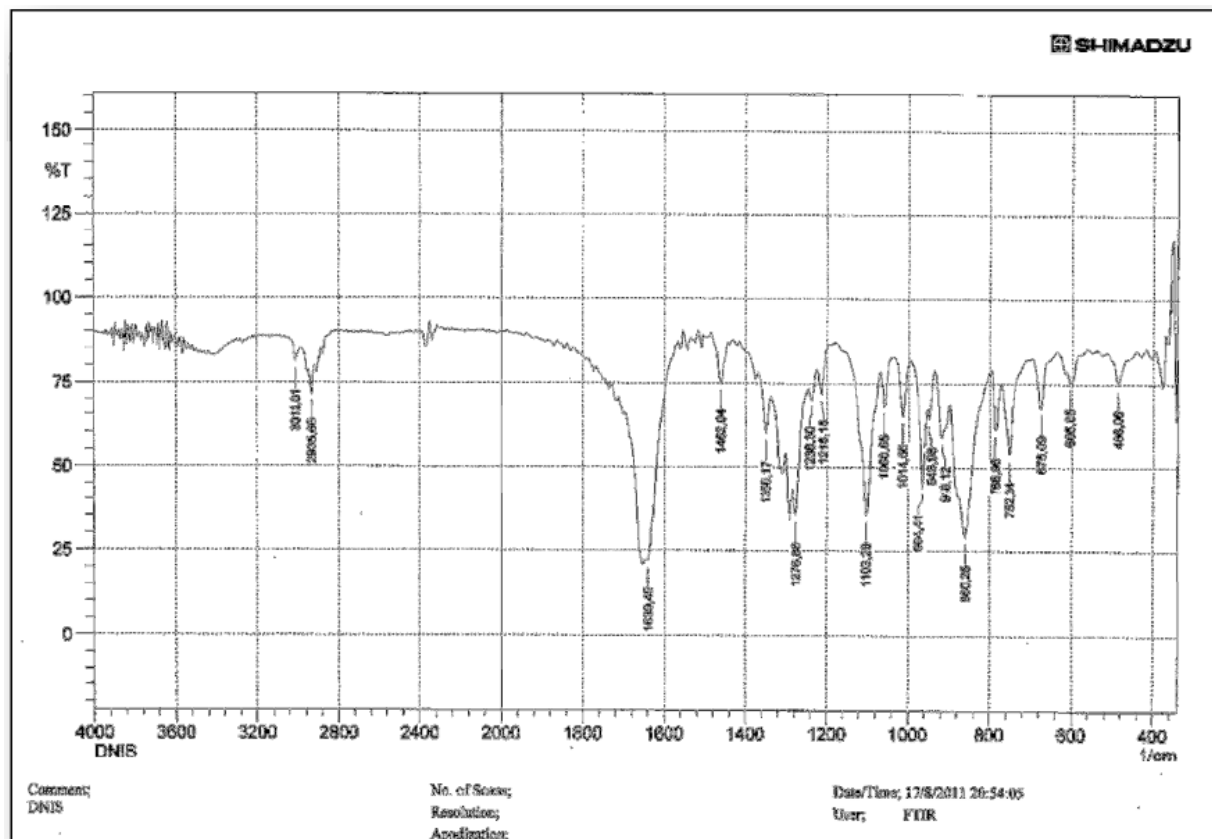
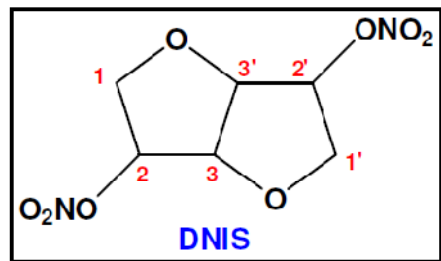
**Espectro 8.9:** Espectro de IV do NIA em KBr



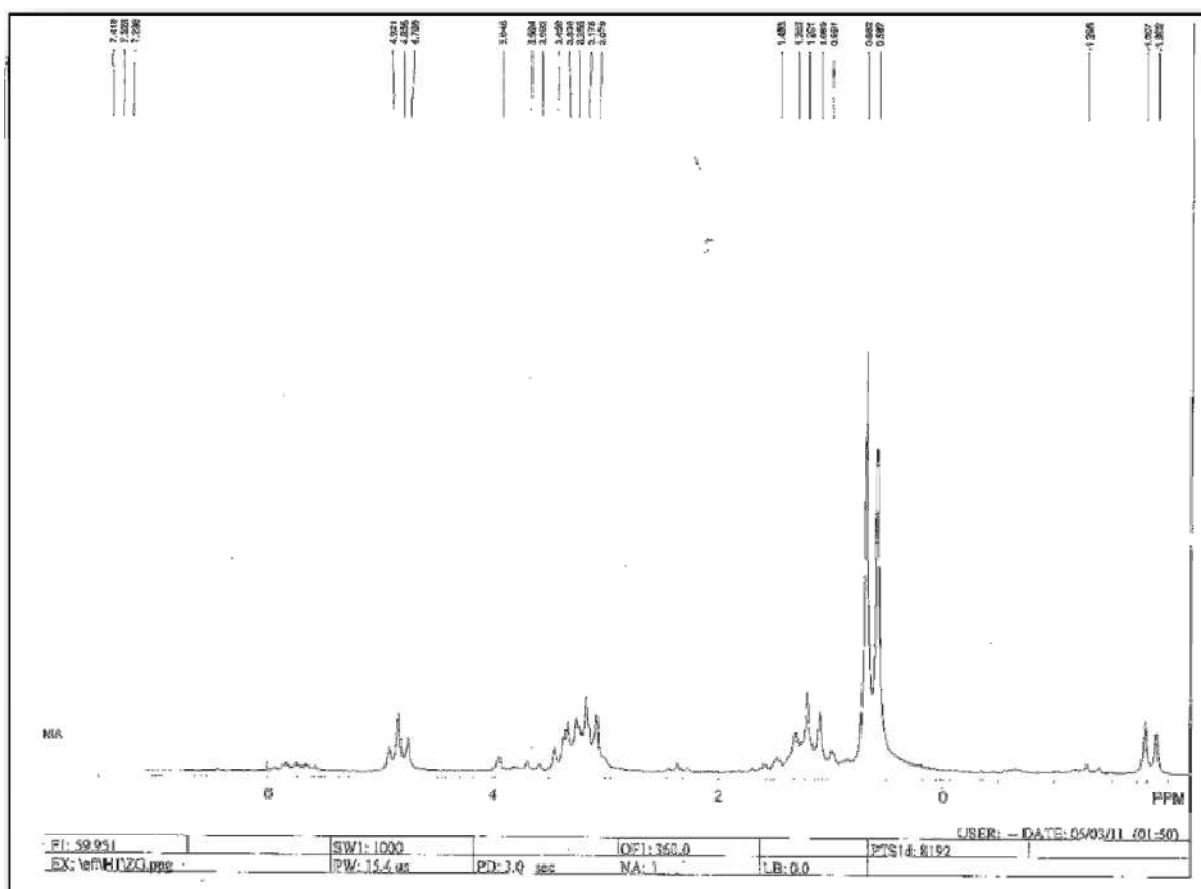
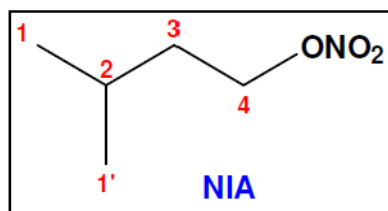
**Espectro 8.10:** Espectro de IV do NIBP em KBr.



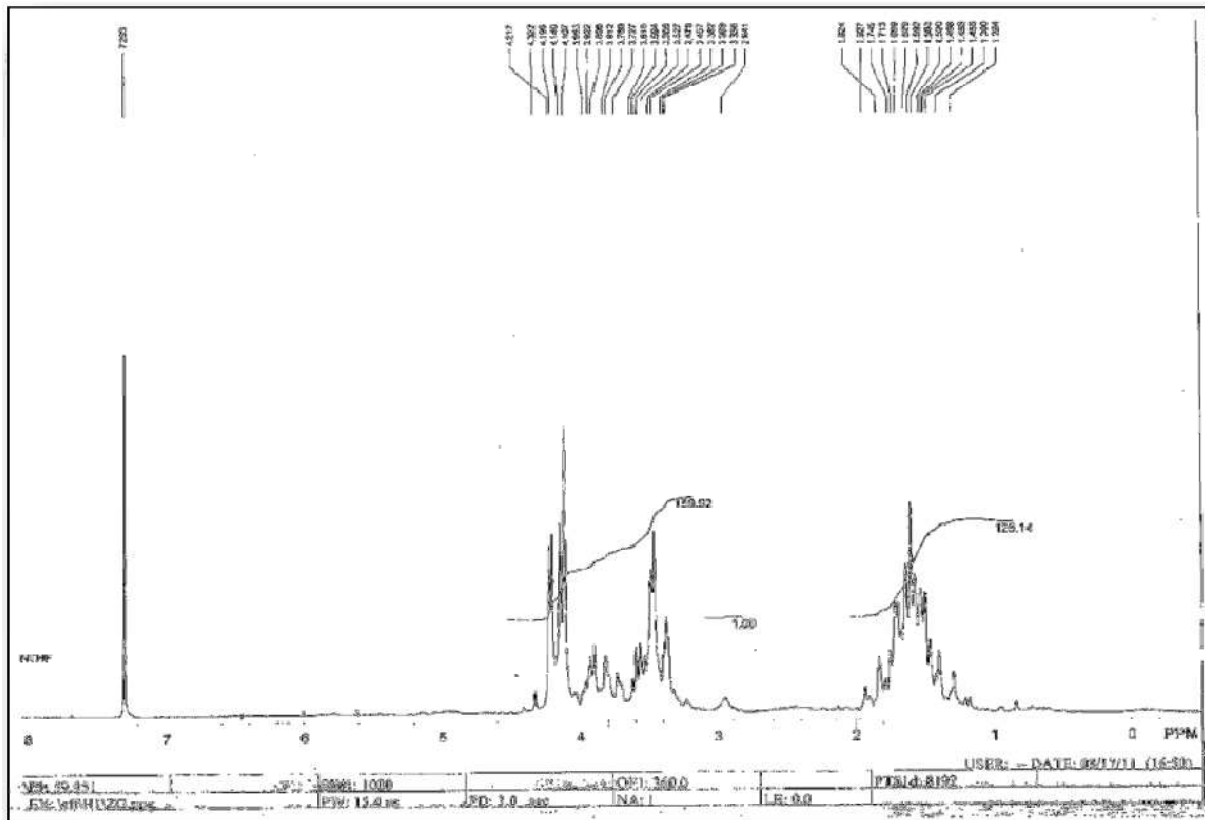
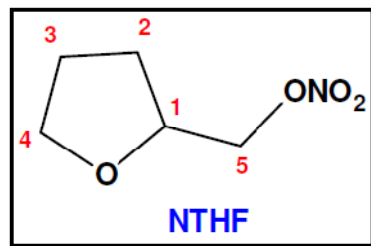
**Espectro 8.11:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BIPE (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



**Espectro 8.12:** Espectro de IV do DNIS em KBr.

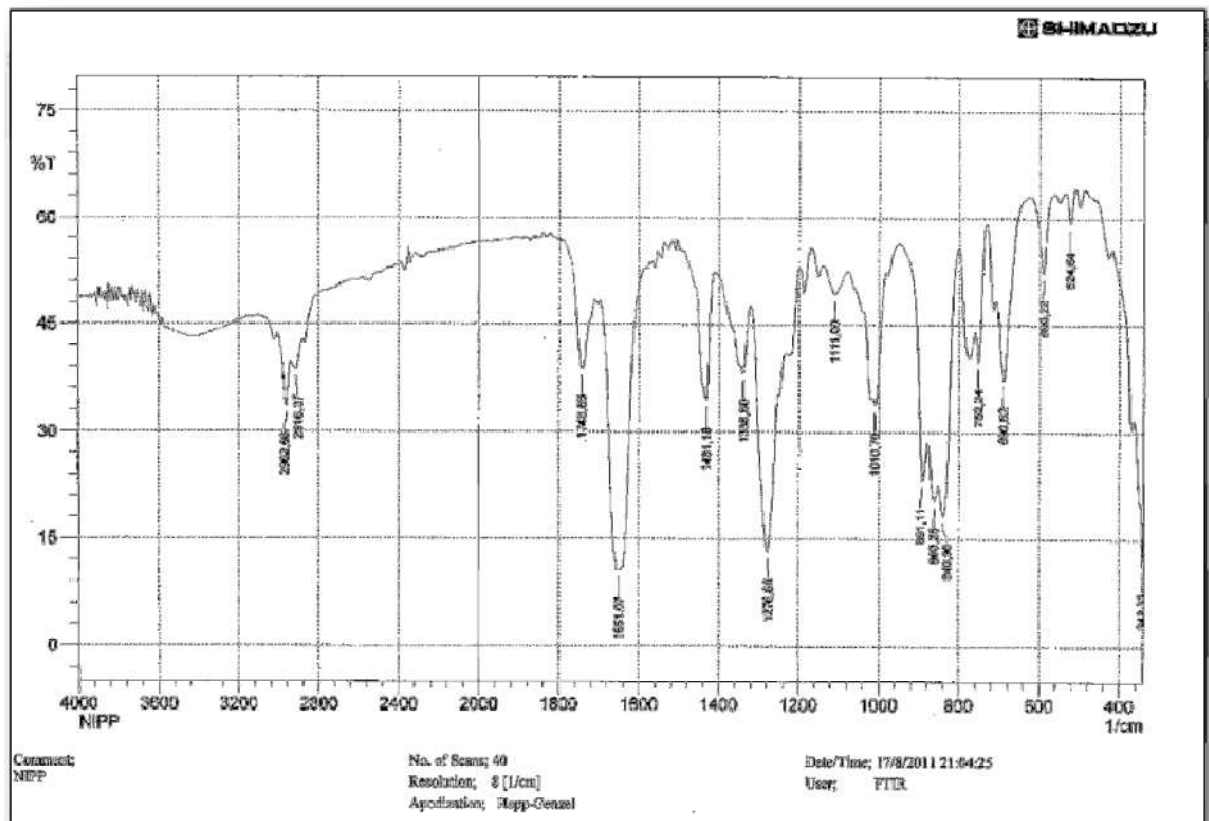
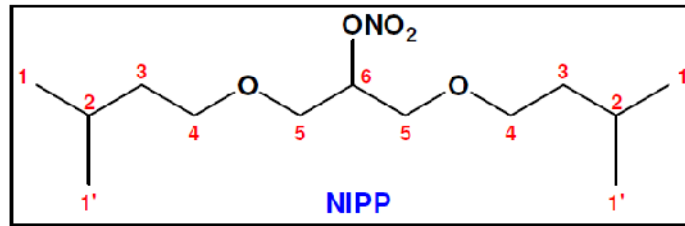


**Espectro 8.13:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do NIA (60MHz, CDCl<sub>3</sub>)

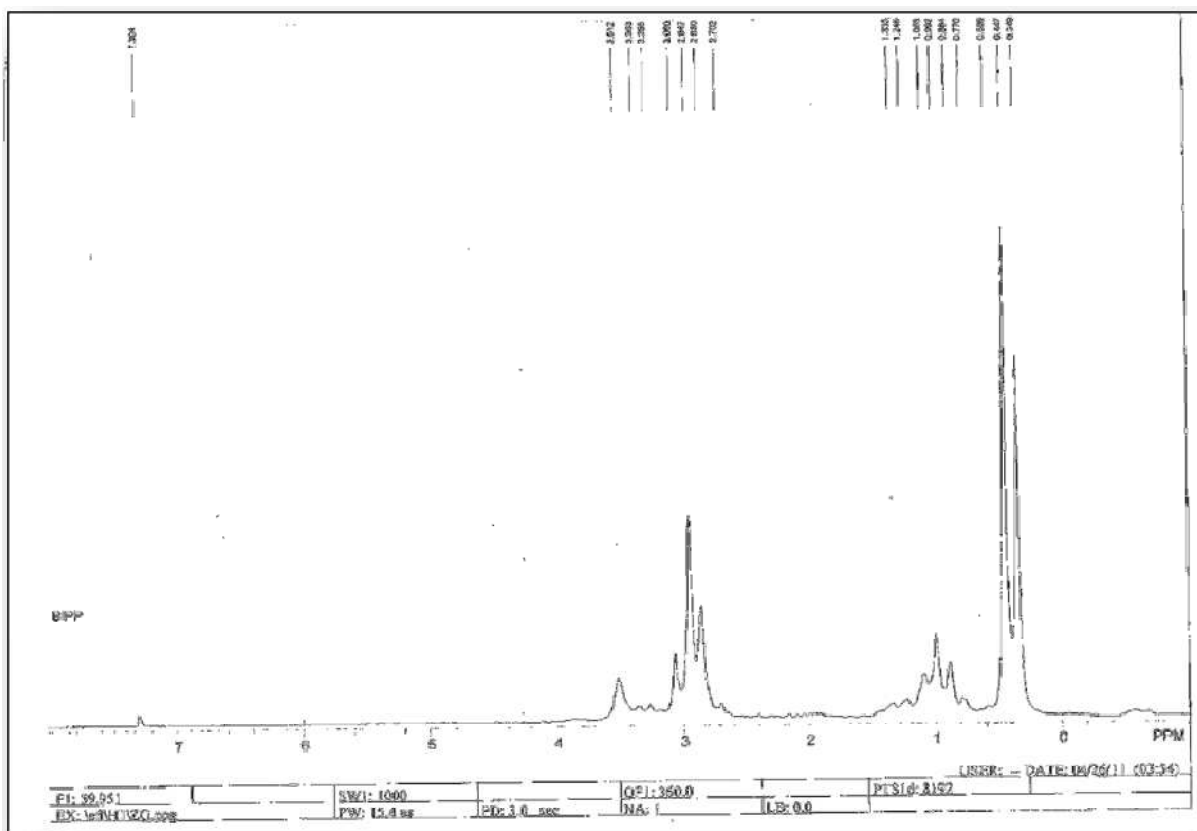
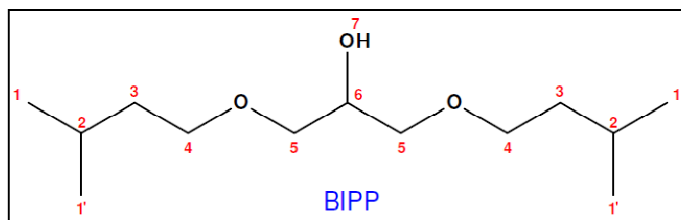


**Espectro 8.14:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do NTHF (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

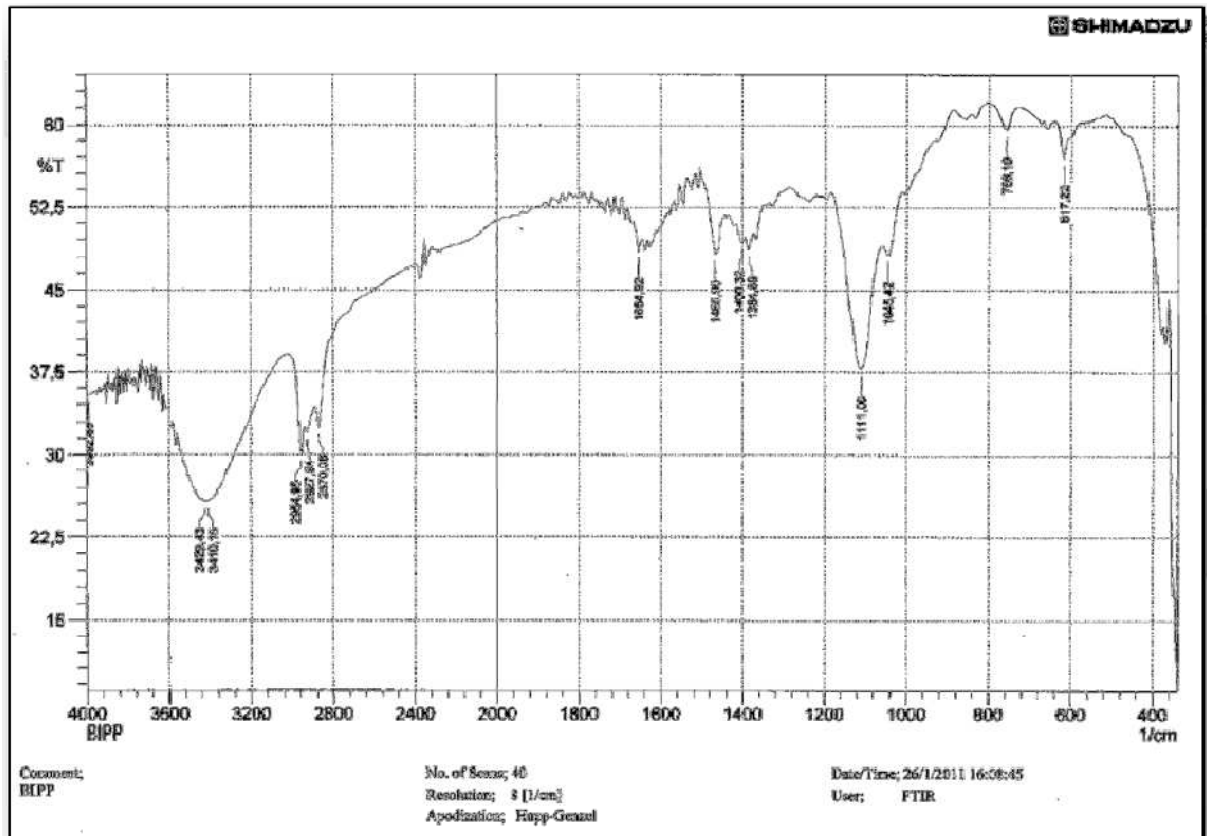
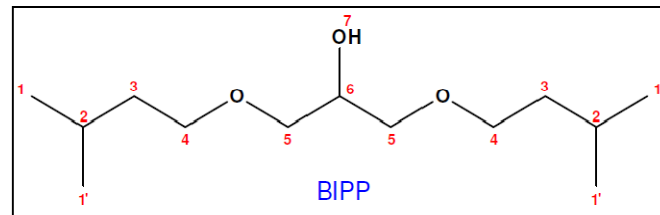




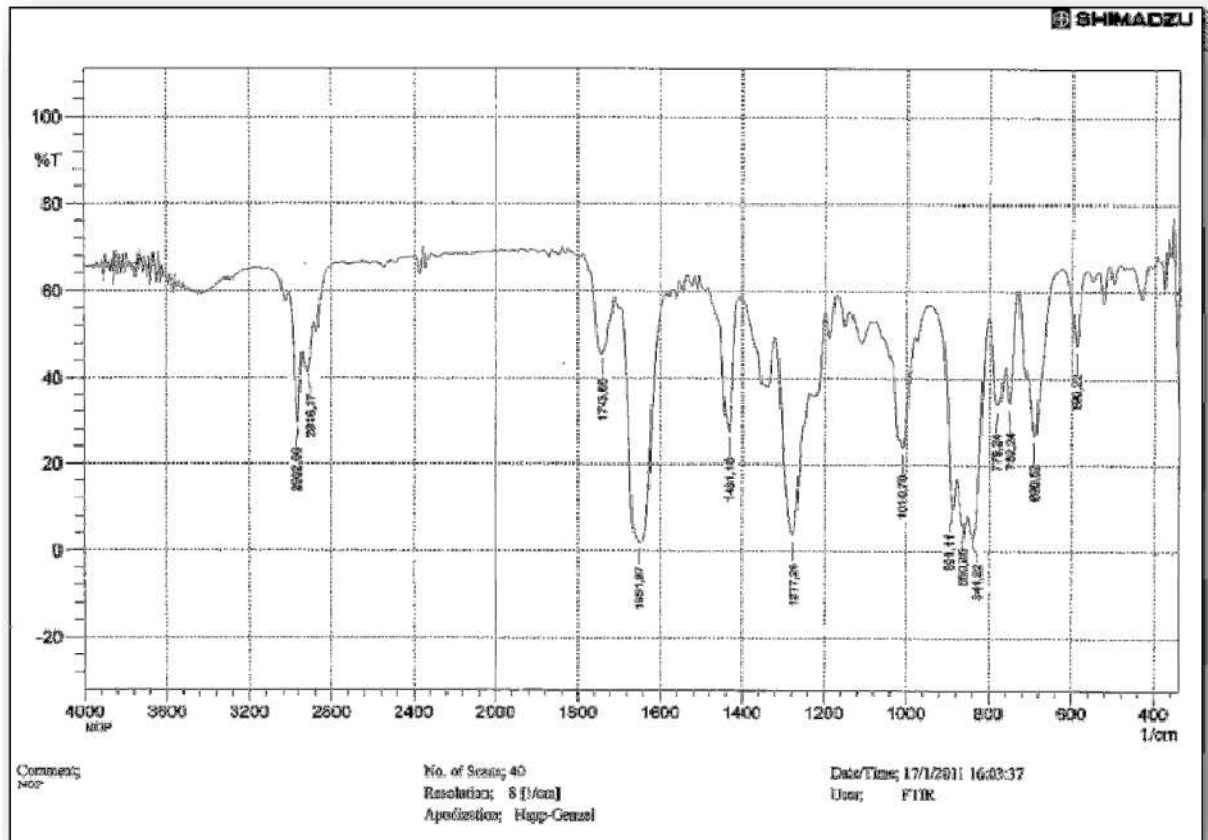
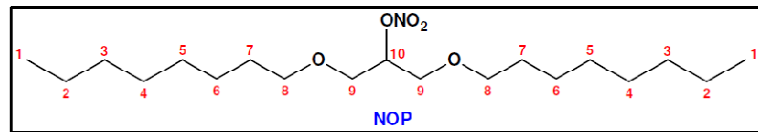
**Espectro 8.15:** Espectro de IV do NIPP em KBr.



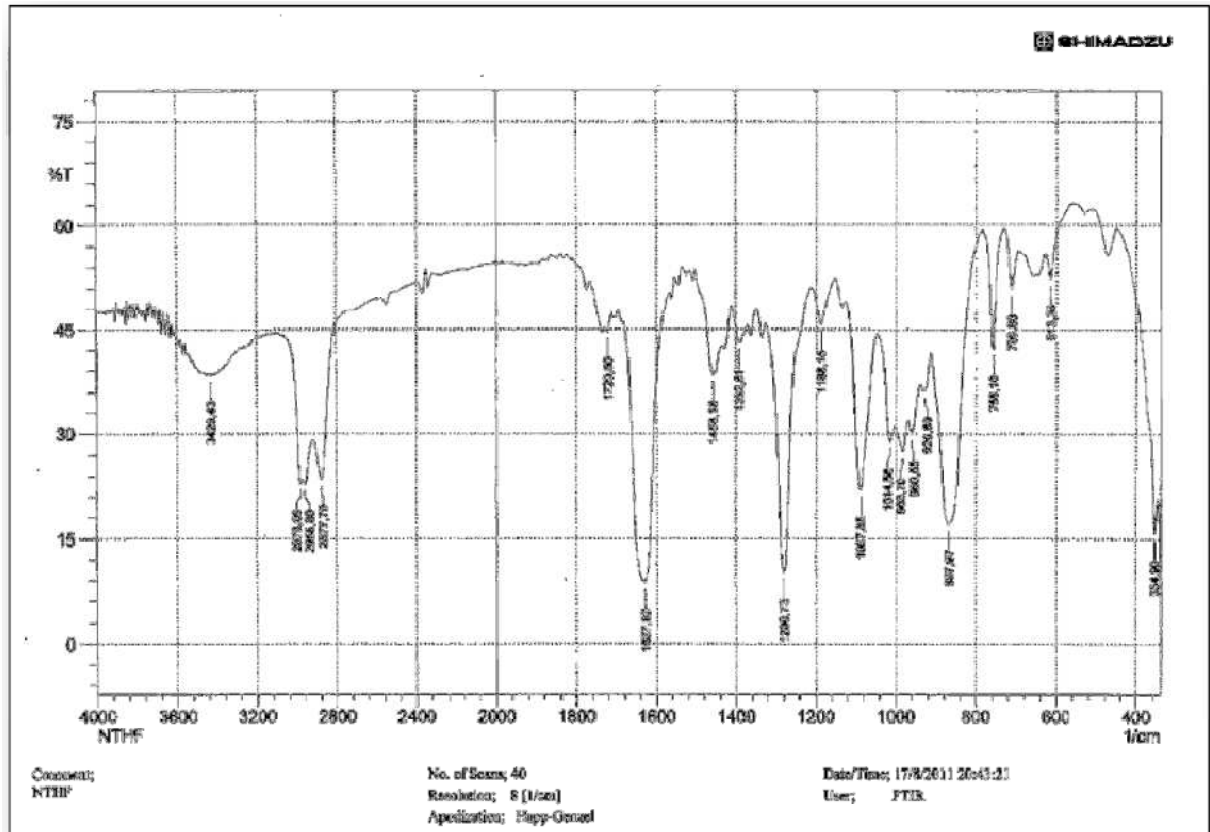
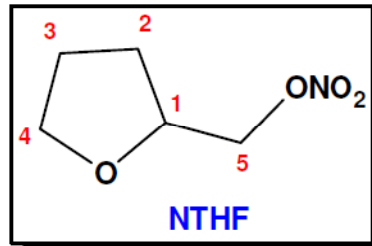
**Espectro 8.16:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BIPP (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



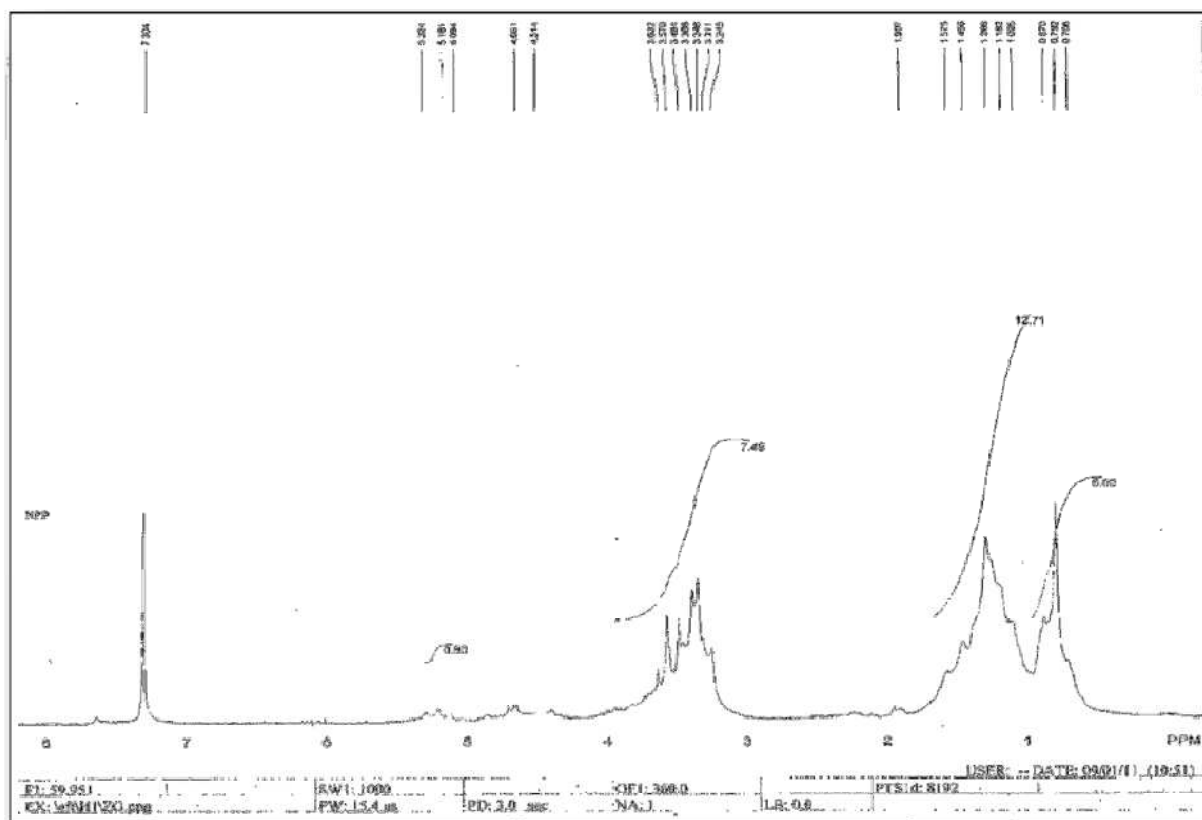
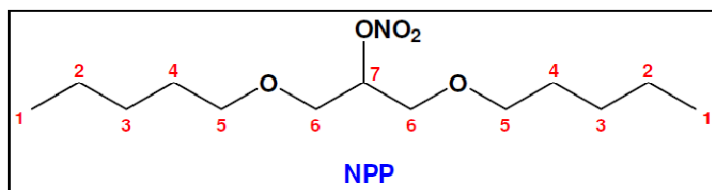
**Espectro 8.17:** Espectro de IV do BIPP em KBr.



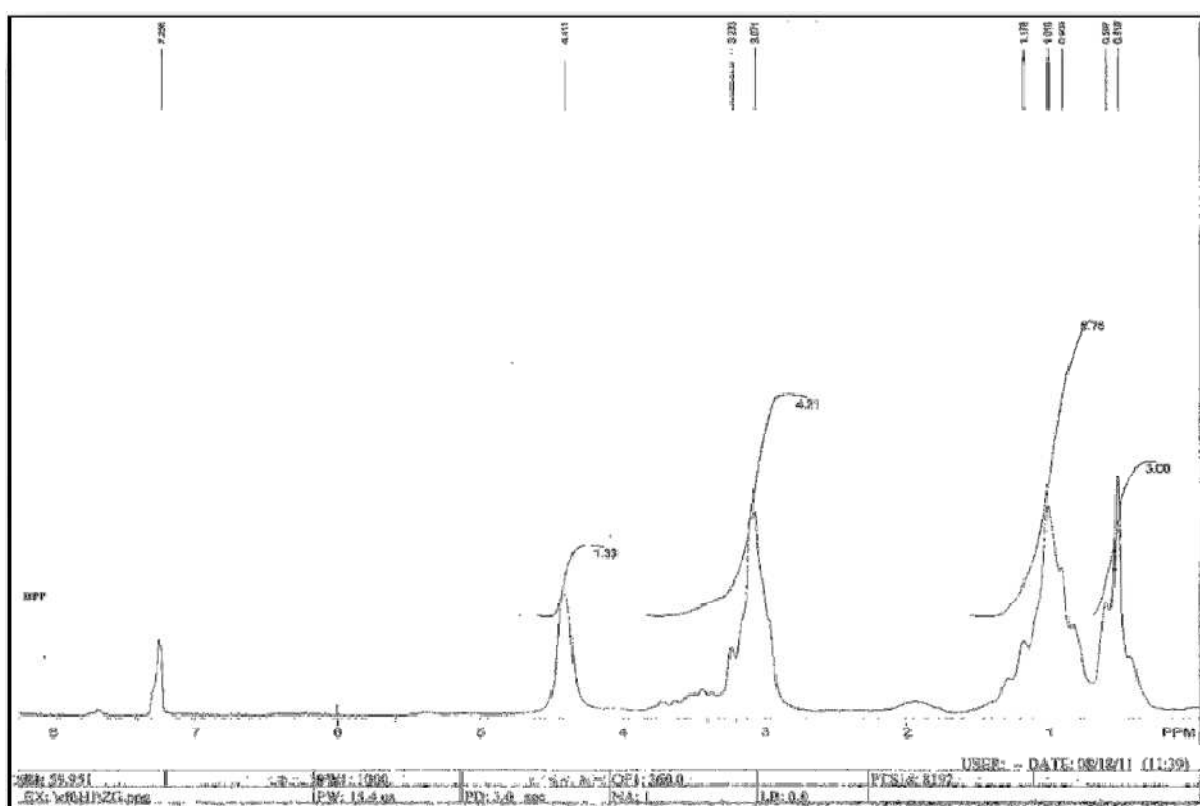
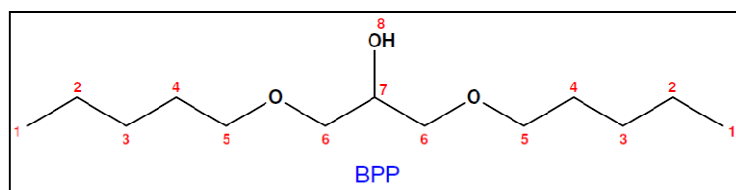
**Espectro 8.18:** Espectro de IV do NOP em KBr.



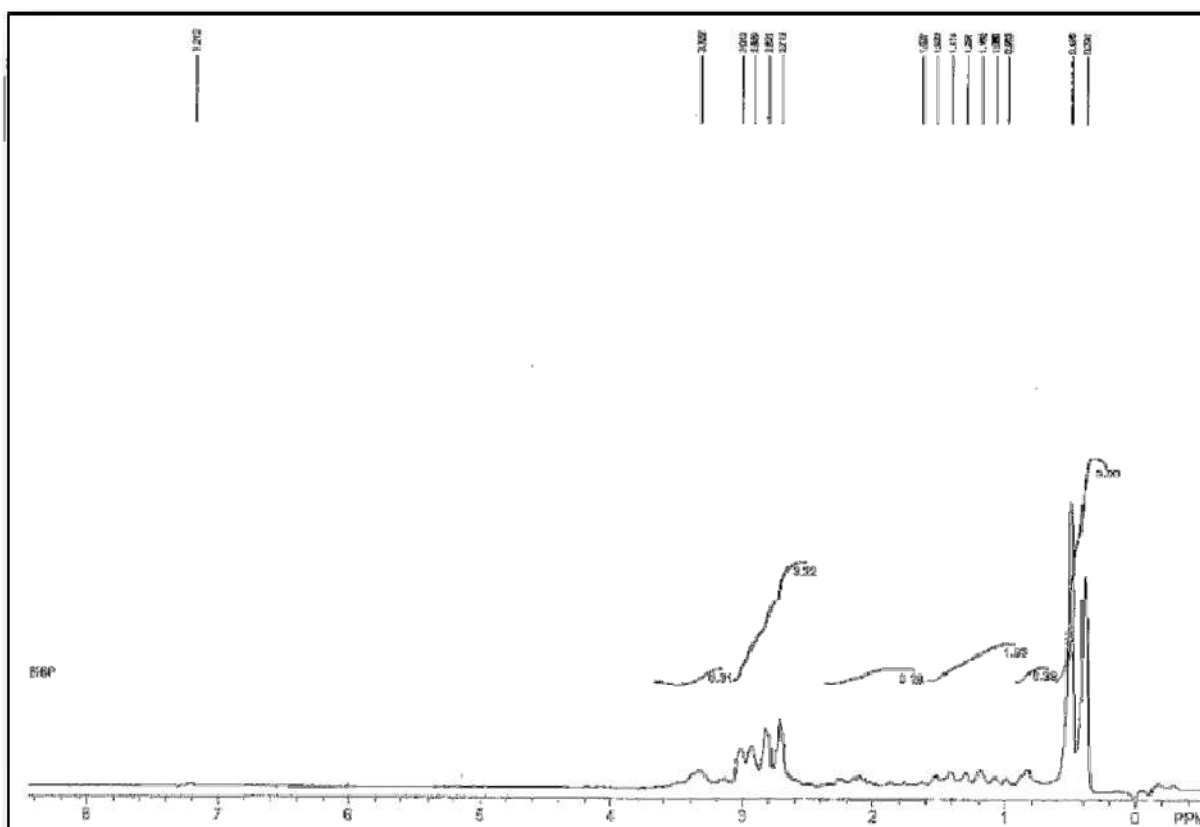
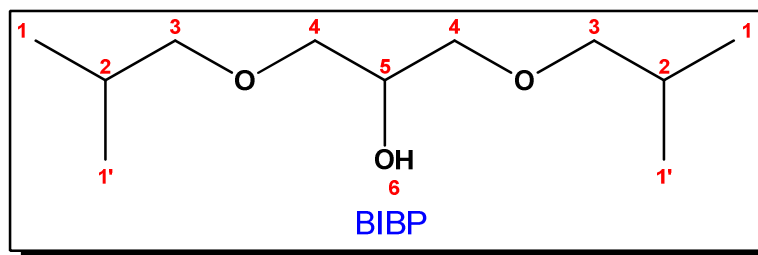
**Espectro 8.19:** Espectro de IV do NTHF em KBr.



**Espectro 8.20:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do NPP (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

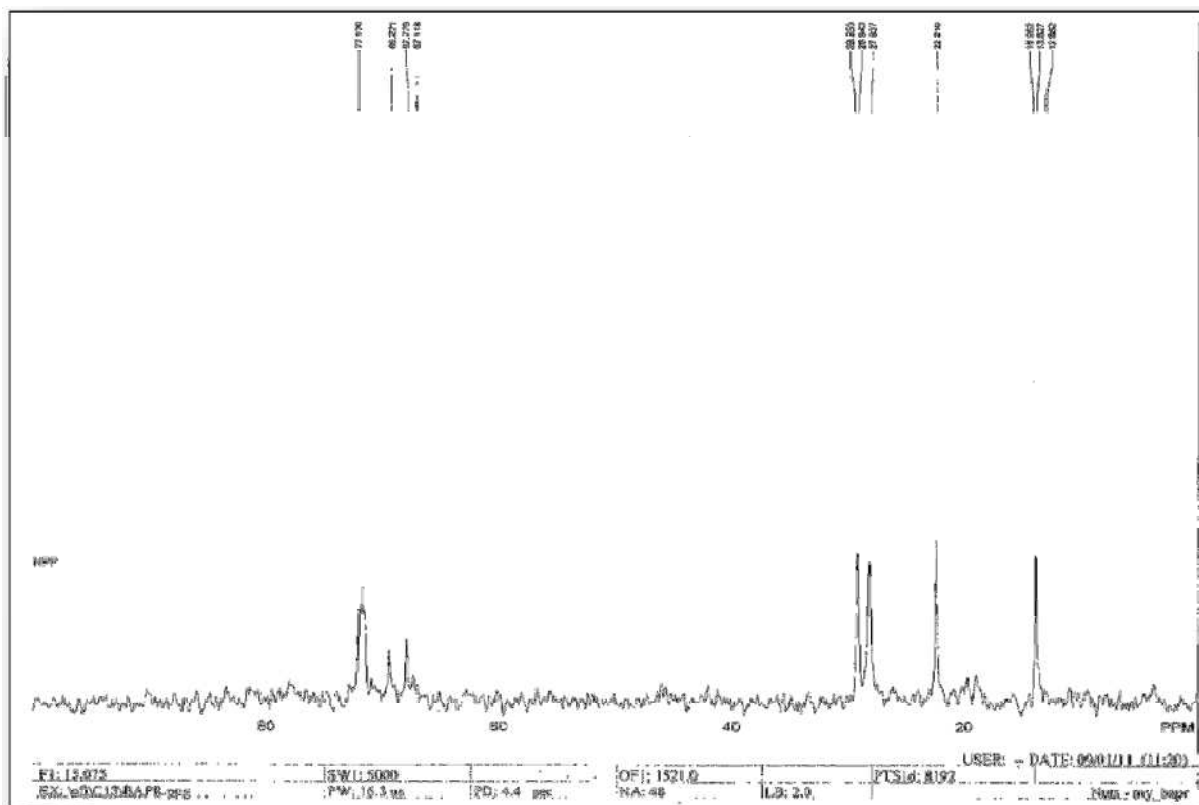
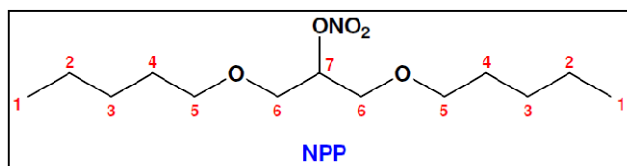


**Espectro 8.21:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BPP (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

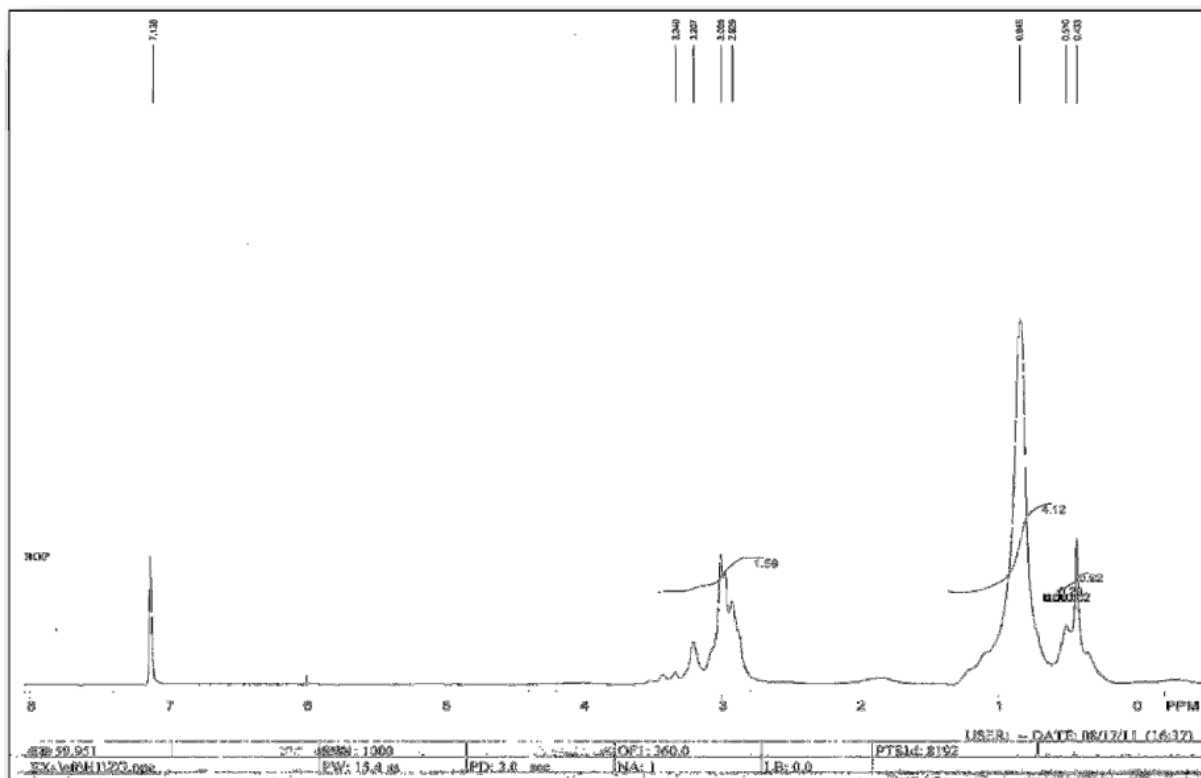
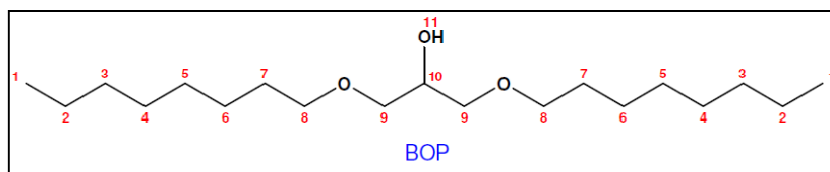


**Espectro 8.22:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BIBP (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

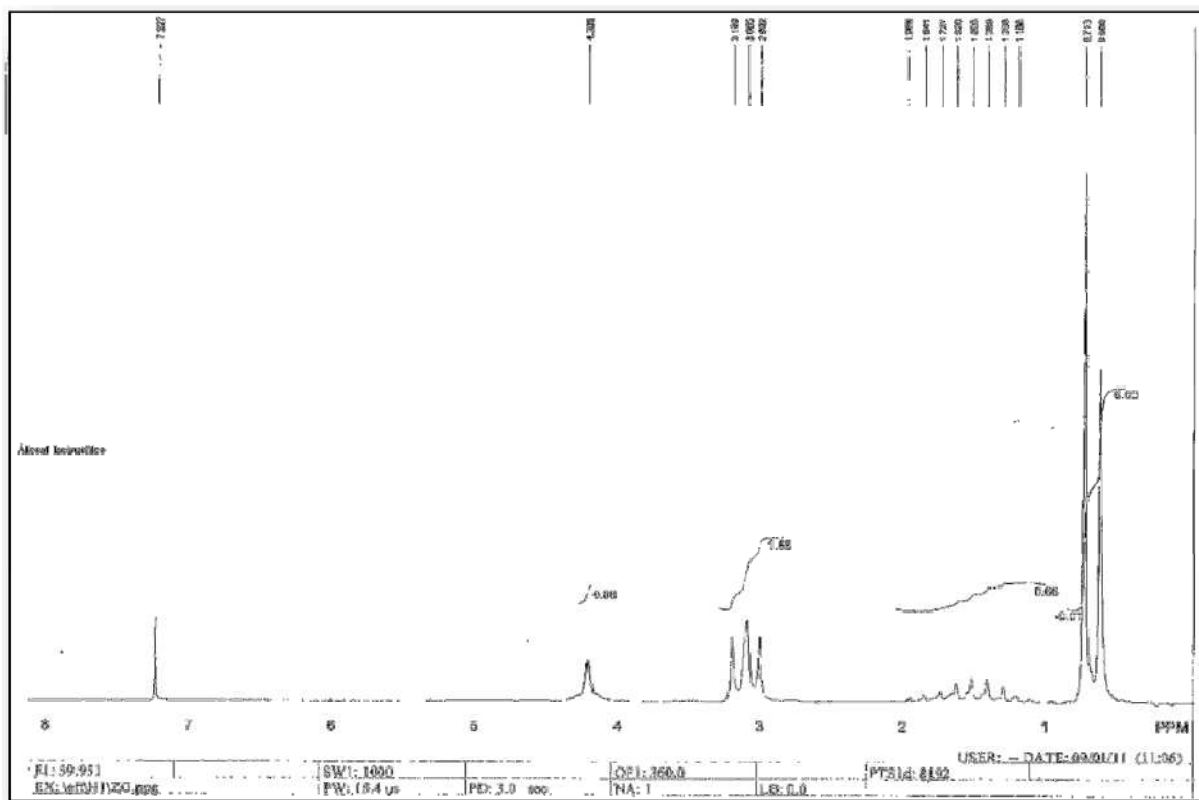
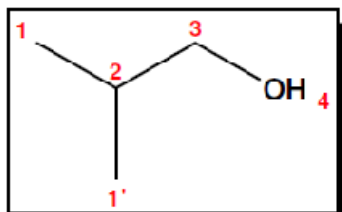




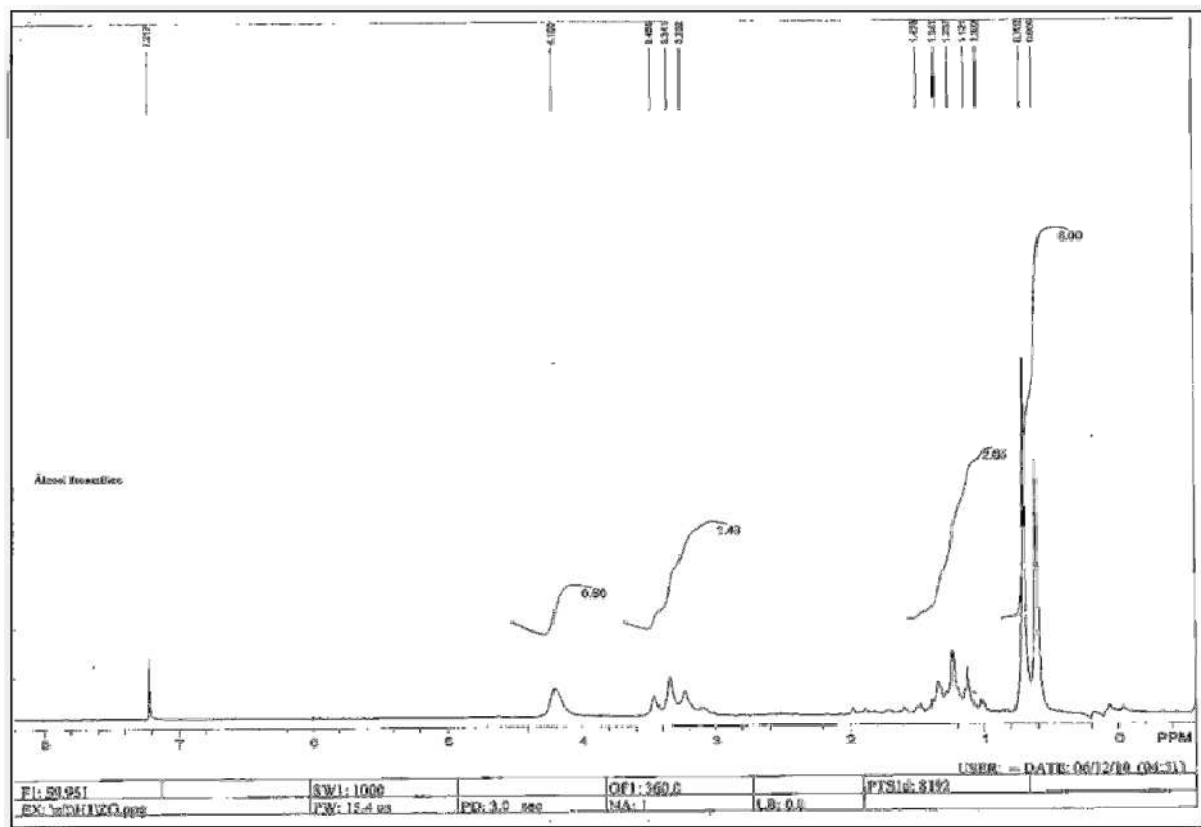
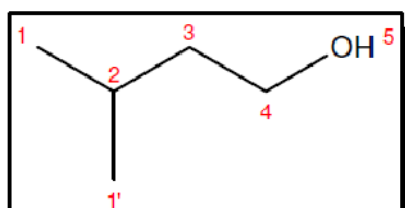
**Espectro 8.23:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do NPP (25MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



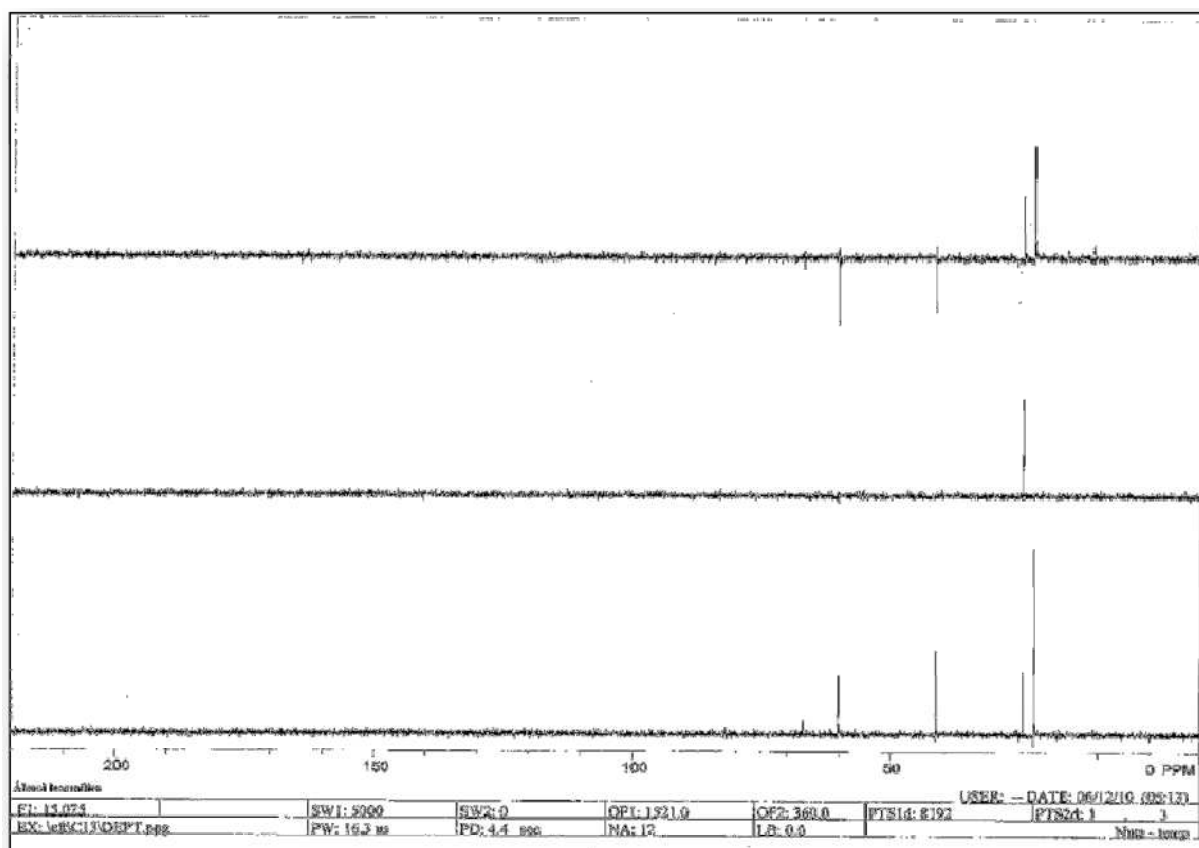
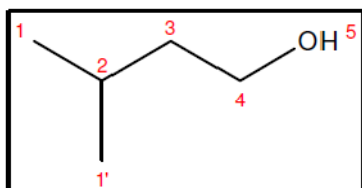
**Espectro 8.24:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do BOP (60MHz, CDCl<sub>3</sub>)



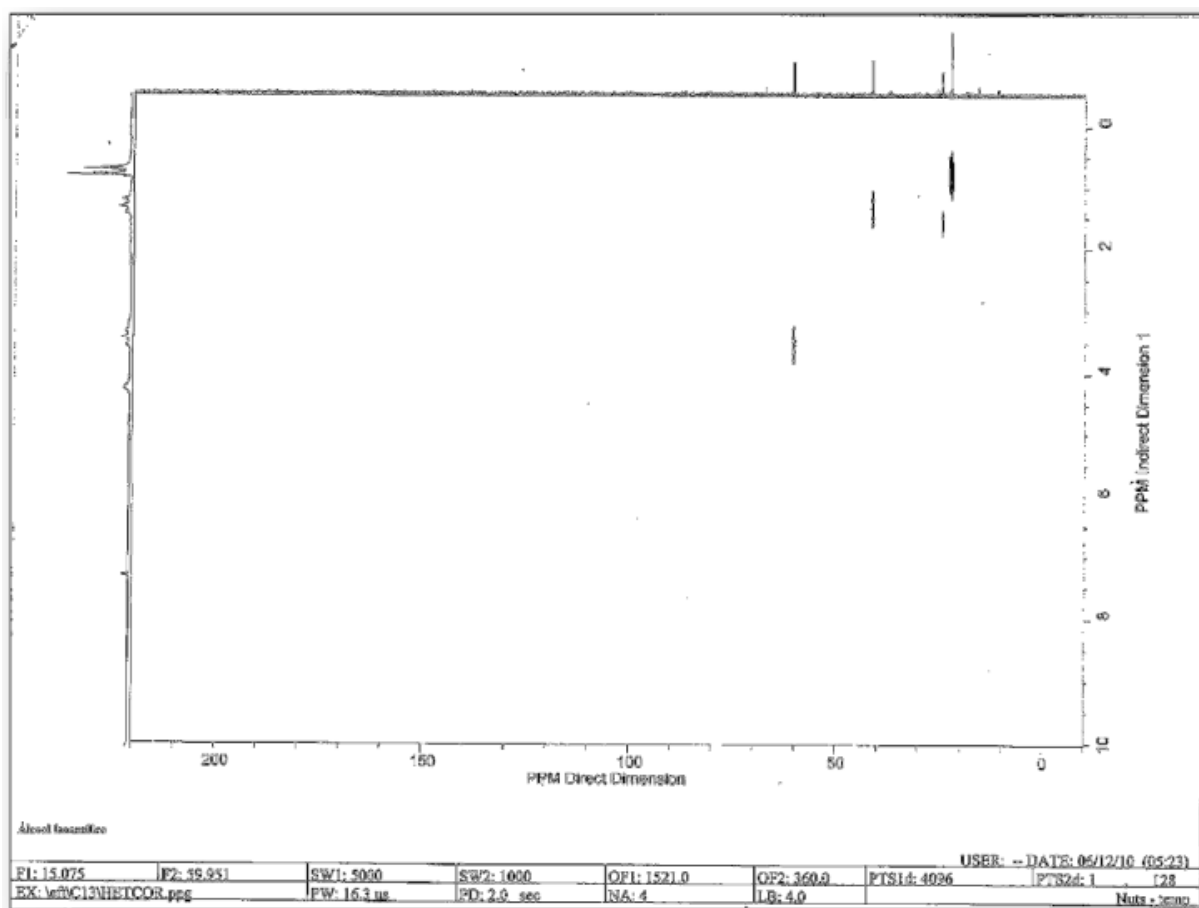
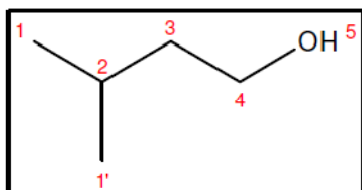
**Espectro 8.25:** Espectro de RMN H do álcool isobutílico (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



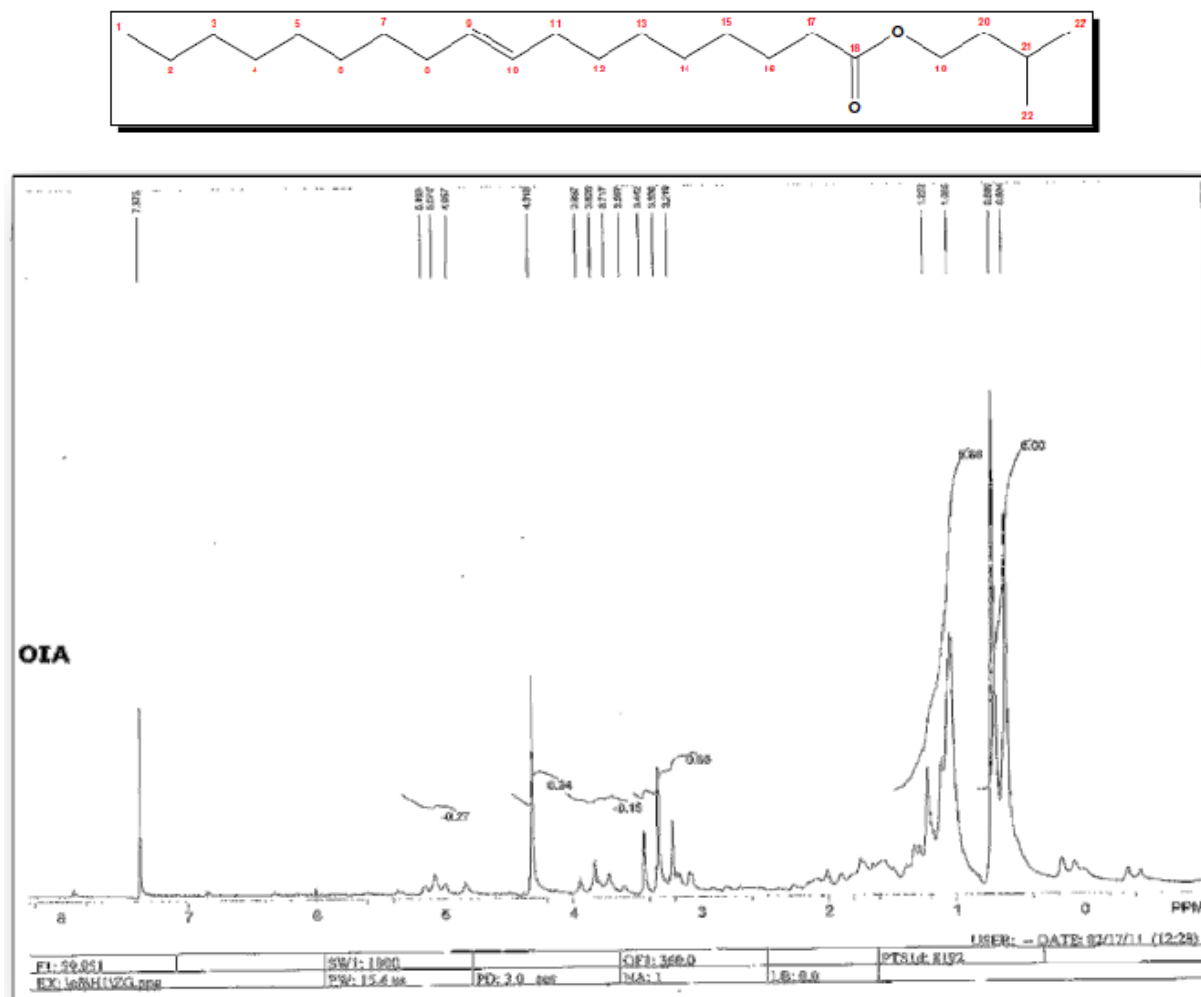
**Espectro 8.26:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do álcool isoamílico (60MHz, CDCl<sub>3</sub>).



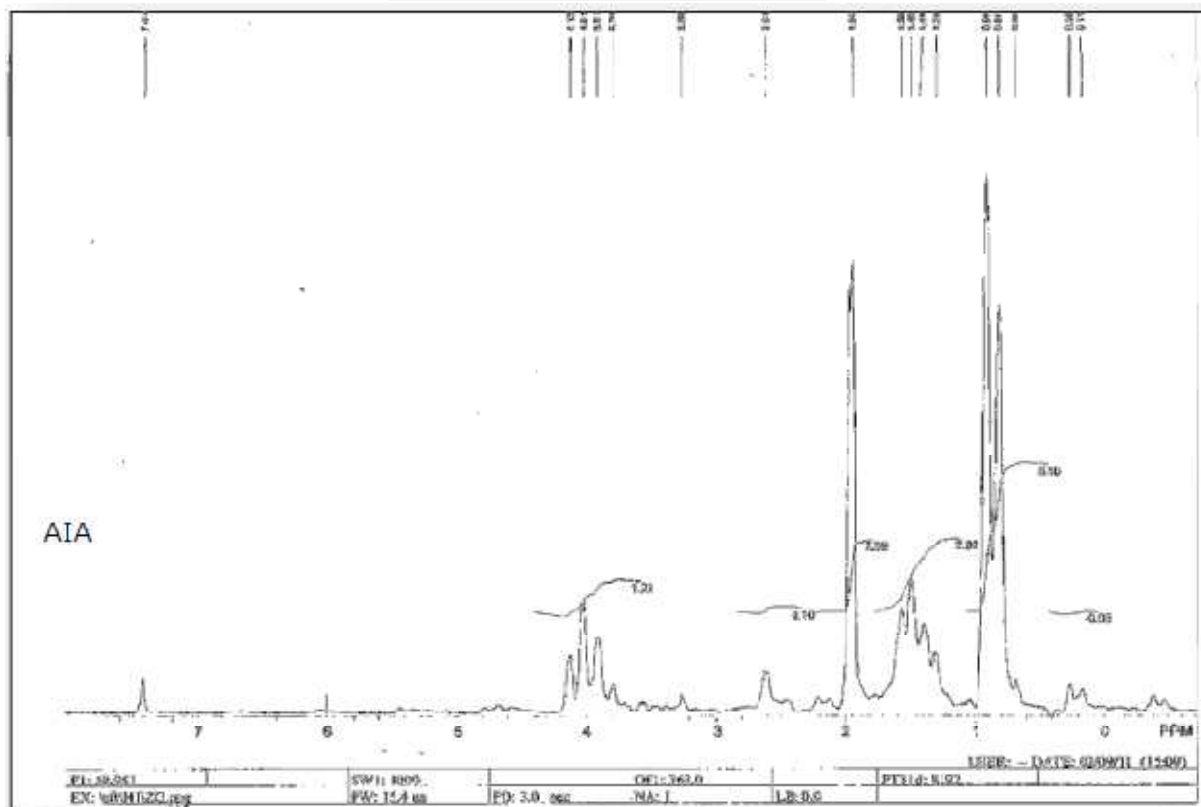
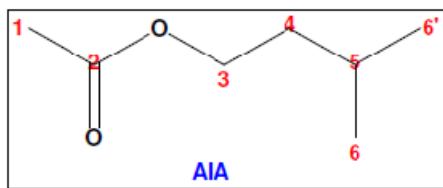
**Espectro 8.27:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do álcool isoamílico (DEPT, 60MHz)



**Espectro 8.28:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  x RMN  $^1\text{H}$  do álcool isoamílico (HETCOR)

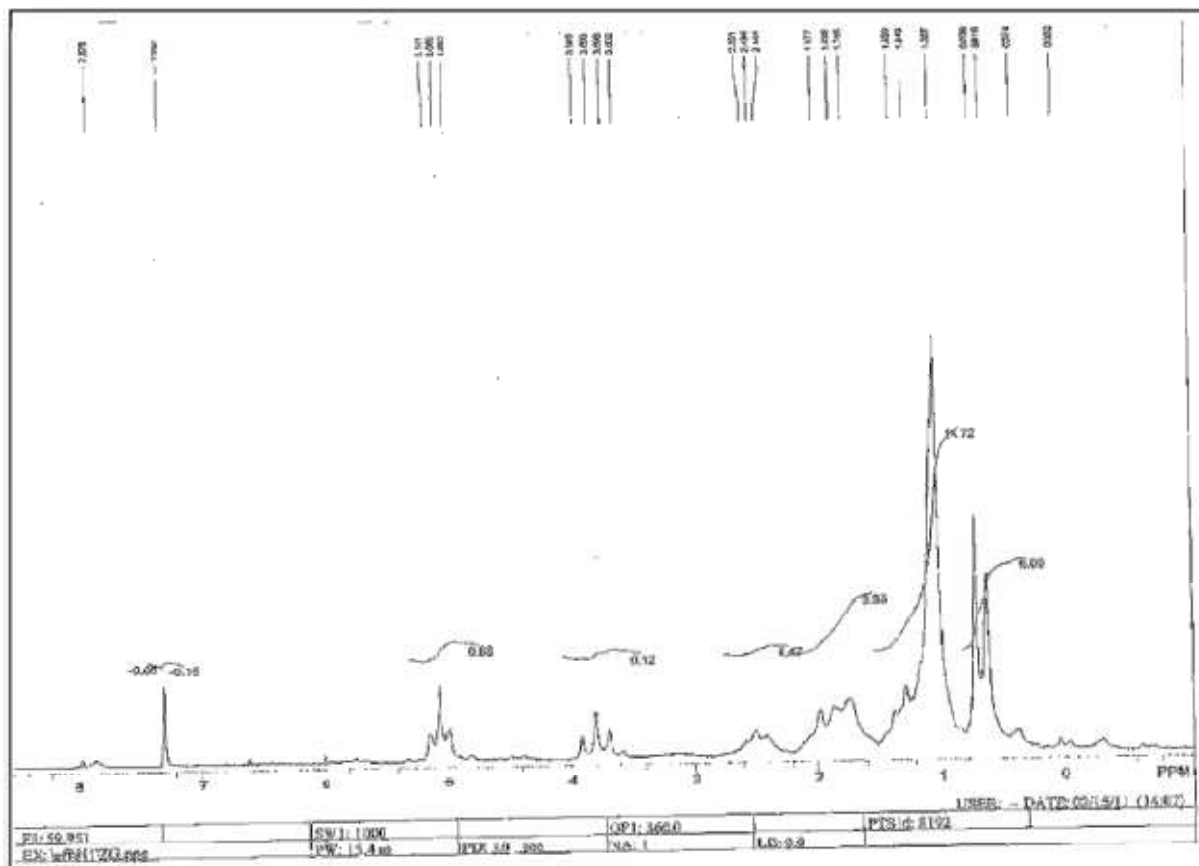


**Espectro 8.29:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do OIA (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

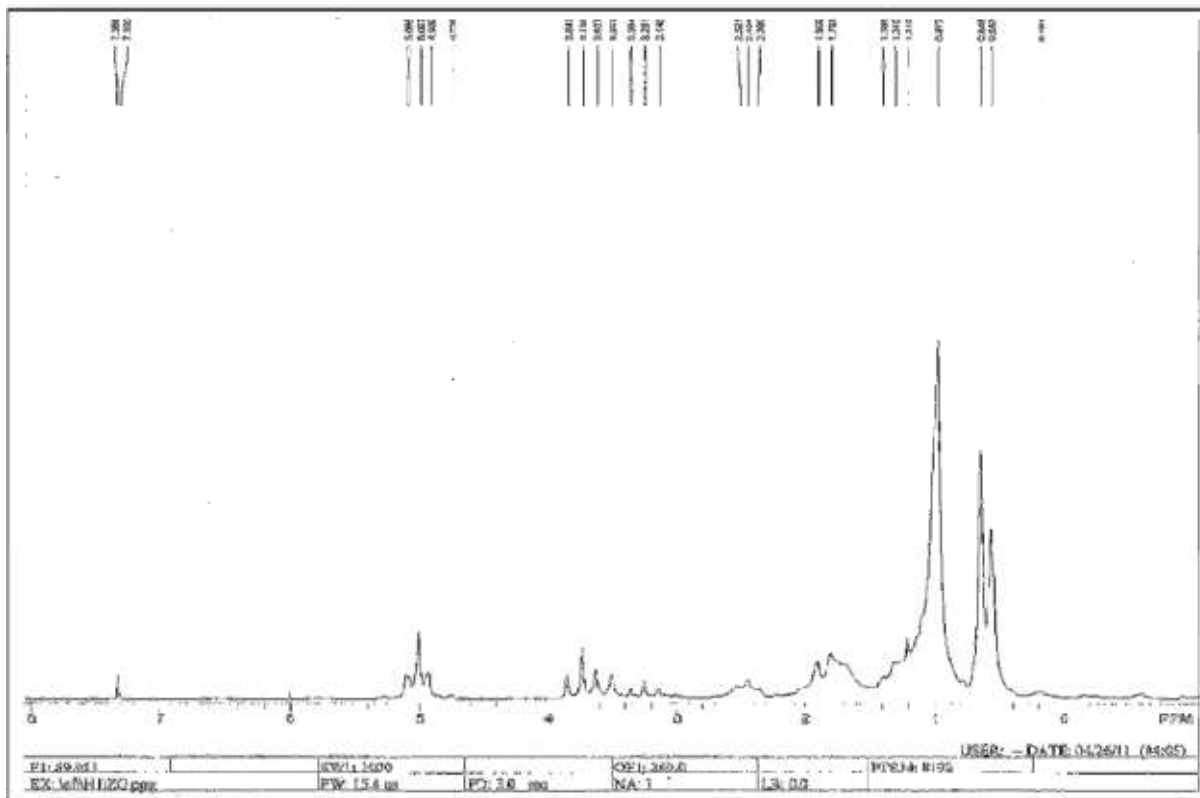


**Espectro 8.30:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do AIA (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )





**Espectro 8.31:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BD-03 (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



**Espectro 8.32:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BD-APTS (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )