



Funcionalização do glicerol com os ácidos mirístico e propiônico, uma potencial aplicação como aditivos de combustíveis

Daniella Cintra Hilário¹ (IC)*, Olacir Alves Araújo¹ (PQ), Maísa Borges Costa¹ (PQ)

***daniella-cintra-hilario@hotmail.com**

¹ Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo

Resumo: Busca-se crescentemente fontes de energias alternativas que possam substituir os combustíveis fósseis. Neste contexto, a aplicação e aprimoramento do biodiesel, um biocombustível de alta produção, e seus subprodutos é de grande importância. O glicerol é um subproduto da produção do biodiesel, representando 10% da massa total. Assim, a disponibilidade dele é grande no mercado e desenvolver formas de convertê-lo em um produto de maior valor agregado é desejável. Uma potencial possibilidade é utilizar processos de eterificação e esterificação com o glicerol para sintetizar aditivos de combustíveis. Sintetizou-se e caracterizou-se derivados do glicerol por meio de reações de condensação com os ácidos propiônico, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COOH}$, e mirístico (tetradecanóico), $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Usou-se quantidades equimolares de glicerol e dos respectivos ácidos, o catalisador foi adicionado em quantidades pré-determinadas em relação as massas de ácido. Em todos os testes de caracterização foi confirmada a obtenção do glicerol funcionalizado. Observou-se que o calor de combustão obtido para o glicerol funcionalizado com ácido mirístico foi 94,2% maior do que o valor do glicerol, indicando que este derivado tem potencial para ser usado como aditivo de combustível.

Palavras-chave: Biodiesel. Eterificação. Esterificação. Condensação. Calor de combustão.

Introdução

Com o grande aumento na produção de biodiesel e, conseqüentemente, o aumento na purificação e venda do glicerol, houve também o crescimento da oferta deste produto, o que resultou na diminuição do seu preço. Assim, pequenos produtores simplesmente descartam o glicerol como resíduo nos mananciais aquáticos, o que pode tornar-se um sério problema ambiental. O glicerol como subproduto representa aproximadamente 10% da massa total de biodiesel produzido e, portanto, pode ser utilizado para melhorar a rentabilidade do processo. Assim, a conversão do glicerol em outro produto de valor agregado é altamente desejável (VALERIO et al., 2013).

Espera-se que a produção mundial de biodiesel em 2016 supere 140 bilhões





de litros, com uma projeção de crescimento de 42% ao ano. Com esta produção, estima-se que a quantidade de glicerol, produzida como subproduto da transesterificação, ultrapasse a marca dos 15 bilhões em 2016 (GARLAPATI et al., 2016).

O uso eficiente do glicerol está se tornando, na atualidade, um ramo de pesquisa promissor. Nesse sentido, os processos de eterificação e esterificação, para a síntese de aditivos de combustíveis são considerados como vias promissoras para a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado. Os derivados de glicerol, tais como ésteres de glicerol, acetil glicerol e glicerol acetal, têm um bom potencial para a aplicação como aditivos de combustível que ajudam na diminuição de emissão de partículas, de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e emissão de aldeídos não regulados. (SUN et al., 2016). Quando a acetilação é conduzida usando ácido acético (ácido monocarboxílico com 2 átomos de carbono) ou anidrido acético, forma-se monoacetina, diacetina e triacetina. Entretanto, outros ácidos monocarboxílicos com cadeias carbônicas maiores podem ser usados, originando diferentes derivados do glicerol, cujas propriedades ainda devem ser exploradas.

Pretende-se neste trabalho sintetizar e caracterizar derivados do glicerol por meio de reações de condensação com os ácidos propiônico, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COOH}$, e mirístico (tetradecanóico), $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Assim, cada um destes poderão ser testados como aditivo de combustível, e como precursores na síntese de poliésteres, convertendo o glicerol em outro produto com valor agregado e que possa fazer parte da cadeia produtiva do biodiesel.

Material e Métodos

A parte experimental foi executada no Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique-Santillo (CCET) da Universidade Estadual de Goiás (UEG), nos laboratórios de Pesquisa 1 e 2.

Os reagentes e solventes P. A. NEON, Vetec e Cromoline foram utilizados sem purificação prévia.

Os produtos obtidos da funcionalização do glicerol com os ácidos mirístico e propiônico foram purificados a partir de técnicas cromatográficas - A Cromatografia



em Camada Delgada Preparativa (CCDP). A mesma foi realizada com placa de vidro ou alumínio (20 X 20 cm) com 0,20 mm de sílica gel 60 com indicador de fluorescência UV₂₅₄ (Macherey-Nagel) em Acetato/Etanol 20% para o glicerol funcionalizado com Ácido Mirístico e Hexano/Acetato 80% para o glicerol funcionalizado com Ácido Propiônico.

Síntese do Glicerol Funcionalizado

Para a síntese de glicerol funcionalizado com ácido mirístico (GM), utilizou-se glicerol e ácido mirístico na proporção molar de 1:1. O catalisador, acetilacetato de manganês (II) foi adicionado na proporção de 0,6% em relação à massa de glicerol. O sistema reacional montado teve como fonte de calor uma manta aquecedora. Os reagentes e o catalisador foram adicionados no reator do tipo Kettle juntamente com pérolas de vidro. Como sistema de refrigeração utilizou-se um condensador. Para coletar a água condensada acoplou-se um tubo Dean Stark no sistema. Foi inserido um termômetro do lado exterior ao reator e outro no interior do reator. A temperatura na parte interior do reator variou de 155°C a 170°C.

O mesmo sistema foi montado para as sínteses do glicerol funcionalizado com o ácido propiônico. Utilizou-se a proporção molar de glicerol e ácido propiônico de 1:1. Na primeira síntese, utilizou-se 0,6% de acetilacetato de manganês (II). Na segunda síntese utilizou-se 0,6% de ADBS como catalisador. Todas as porcentagens utilizadas foram na proporção de massa de glicerol.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada para as amostras dos reagentes e do glicerol funcionalizado com ácido mirístico. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo da UEG. Como meio dispersante utilizou-se KBr. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas e inseridas para leitura no espectrômetro *Pelkin Elmer*, modelo *Spectrum Frontier*. A leitura dos espectros foi feita na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm⁻¹).

Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H - unidimensional) foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG), no qual usado o espectrômetro Bruker Avance III (500 MHz para RMN ^1H , 11,7T), com sondas utilizadas (ATB e SW), 5 mm de diâmetro interno, à temperatura ambiente e com pulso de 45° para hidrogênio e carbono. Os deslocamentos químicos (δ) no RMN ^1H e de ^{13}C , com clorofórmio deuterado, foram referenciados com tetrametilsilano (TMS) e com o resíduo de CDCl_3 (δ 7,25), respectivamente. As multiplicidades foram definidas de modo usual, s (simpleto), d (duplete), dd (duplo duplete), t (triplete), q (quadruplete), m (multiplete).

Determinação do Calor de Combustão

O calor de combustão foi determinado no Laboratório de Eficiência Energética da CAO A Montadora de Veículos Ltda – Hyundai, fábrica Anápolis. Utilizou-se uma bomba calorimétrica IKA – MODELO C200. A amostra foi inserida em um cadinho e colocada em contato com um fio de algodão (50J) que atuava como pavio. Em um vaso de pressão foi injetado O_2 4.0 (99,9% de pureza) submetido a uma pressão de 30 Bar. No sistema também foi inserida água na temperatura entre 18 °C a 24 °C. O teste foi realizado em triplicata para as amostras de glicerol funcionalizado com ácido mirístico e glicerol bidestilado (99,5% de pureza).

Resultados e Discussão

Síntese do Glicerol Funcionalizado

Na síntese de glicerol funcionalizado com ácido mirístico foi obtido um produto sólido em virtude do ácido mirístico possuir cadeia carbônica longa. Na síntese de glicerol funcionalizado com ácido propiônico, o produto obtido foi líquido. Foi possível notar mudança de coloração em todas as amostras, uma evidência de que houve reação química. O tempo de reação foi de 4 horas. A purificação do glicerol funcionalizado com ácido propiônico foi realizada a partir da CCDP, no qual 100 mg

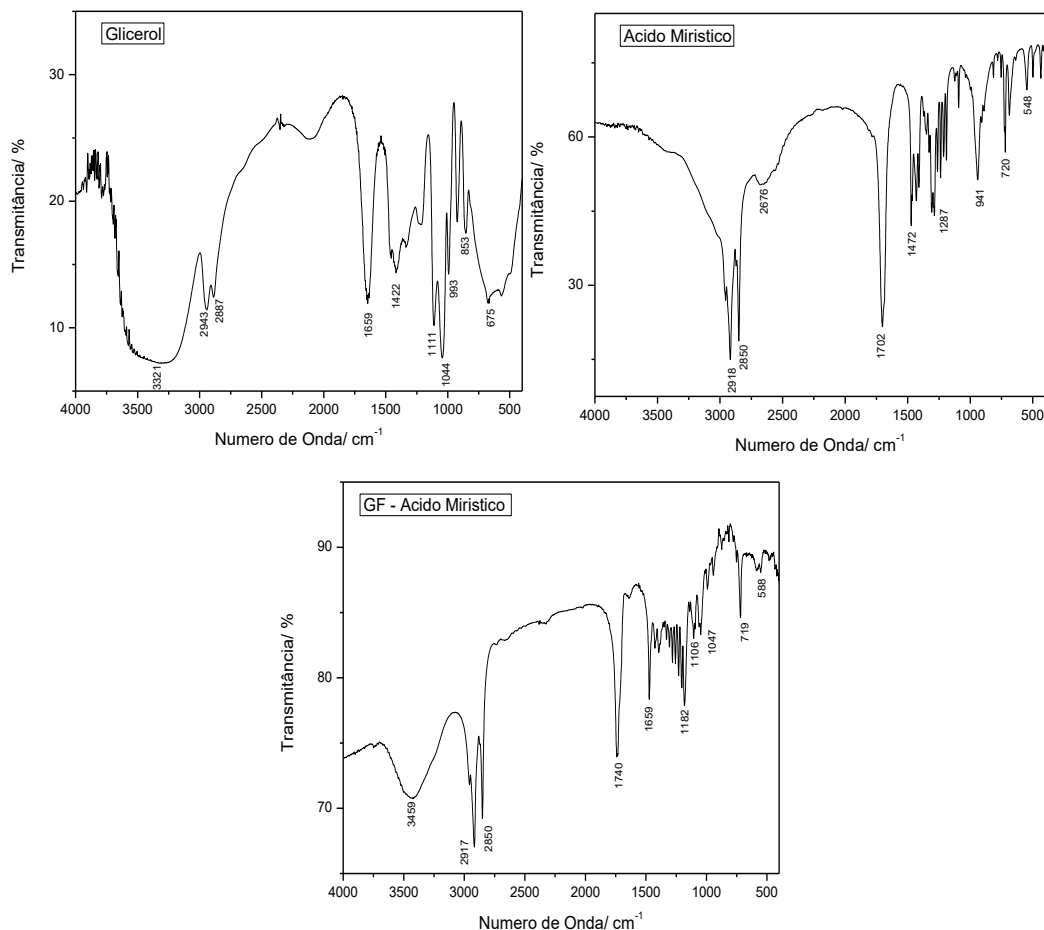


foram eluídas em Hexano/Acetato 80%. Nesta purificação 9 frações foram obtidas e analisadas por RMN ^1H unidimensional. Sendo que a fração 3 evidenciou a funcionalização do glicerol. Na CCDP com o glicerol funcionalizado com ácido mirístico obteve-se apenas uma fração, a qual foi analisada por RMN ^1H unidimensional.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras estão mostrados na Figura 1. O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do glicerol funcionalizado com ácido mirístico (GF – Ácido Mirístico) apresenta bandas de absorção em 3459 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O—H de álcool. Os dois picos de absorção observados na região de $2950\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$ e 2850 cm^{-1} correspondem ao estiramento C—H, presente tanto nos precursores ácido mirístico quanto no glicerol. O pico em 1740 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C=O, sendo observado um deslocamento quando comparado ao mesmo estiramento no ácido mirístico, 1702 cm^{-1} , indicando a formação do grupo éster. A absorção em 1659 cm^{-1} corresponde à deformação angular o grupo O—H, corroborando a presença de hidroxila de álcool, proveniente do glicerol. O pico intenso em 1182 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C—O de grupo éster, o qual corrobora a ocorrência da reação de esterificação. As absorções em 1106 e 1047 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento C—O de álcool secundário e primário, respectivamente. Comparando essas bandas com as correspondentes bandas de absorção do glicerol (1111 e 1044 cm^{-1}) observa-se que houve alterações na intensidade relativa desses picos. O aumento na intensidade relativa do pico atribuído ao estiramento C—O de álcool secundário indica que houve a diminuição das ligações C—O de álcool primário. Esta característica sugere que a esterificação ocorreu preferencialmente na hidroxila do carbono primário do glicerol. De uma forma geral, os espectros de absorção na região do infravermelho indicam a ocorrência da reação de esterificação. Estes resultados estão de acordo com aqueles relatados na literatura (DUTRA et al., 2017).

Figura 1. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do glicerol, do ácido mirístico, e do produto da reação, o glicerol funcionalizado com ácido mirístico.



Ressonância Magnética Nuclear

Os produtos obtidos da funcionalização do glicerol com ácido mirístico e com ácido propiônico foram submetidos à elucidação estrutural por RMN H (CDCl₃ 500 mHz). Em todos os espectros é clara a formação de produto esterificado e a ausência do ácido de partida, pois não há o pico referente a hidrogênio ácido em 12 ppm. Outro fator característico da funcionalização do glicerol é a ausência de picos referentes ao átomo de hidrogênio do grupo OH (Figuras 2 e 3). A presença de picos com deslocamentos químicos entre 4.5-3.5 ppm (Figuras 2-4) característicos de átomos de hidrogênio de grupos O-CH₂ confirma a esterificação do glicerol, pois esta região é característica de grupos O-CH₂ e O-CH₃ de grupos ésteres e éteres (PAVIA,

2010). E, por fim, na amostra da Figura 4 (glicerol funcionalizado com ácido propiônico), é nítida a presença de glicerol e produto esterificado, pois o espectro evidencia uma banda larga entre 5.4-5.0 ppm que pode estar correlacionado ao átomo de hidrogênio do grupo OH.

Figura 2. Glicerol funcionalizado com ácido mirístico – RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz)

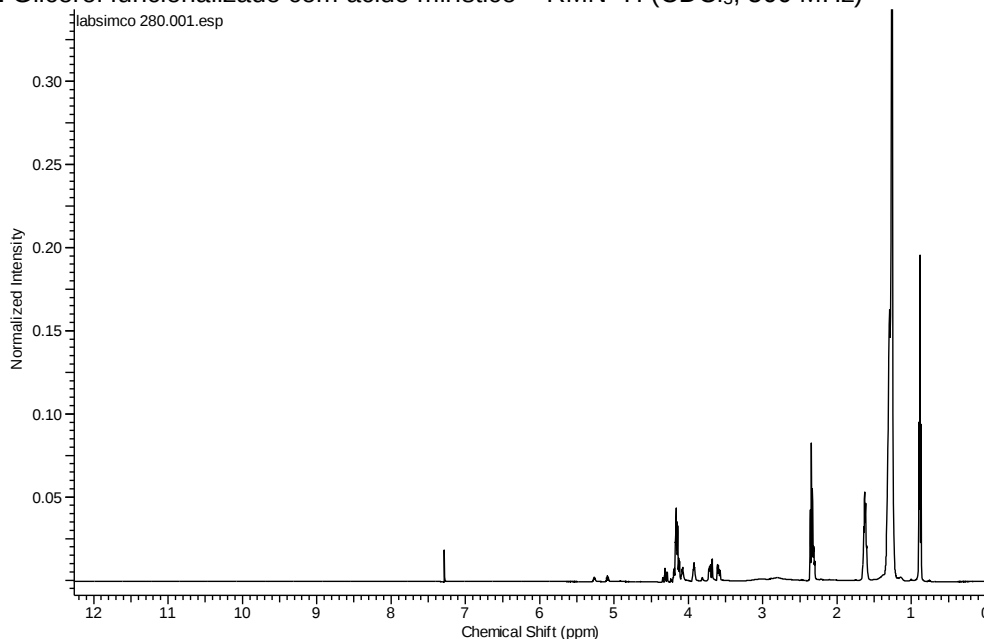


Figura 3. Glicerol funcionalizado com ácido propiônico - RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz)

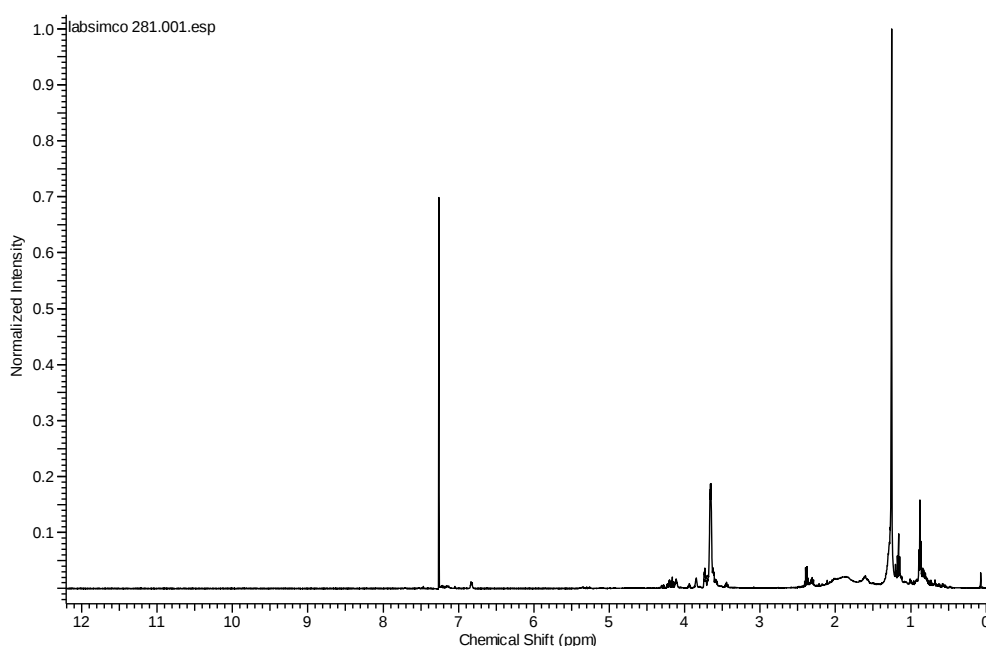
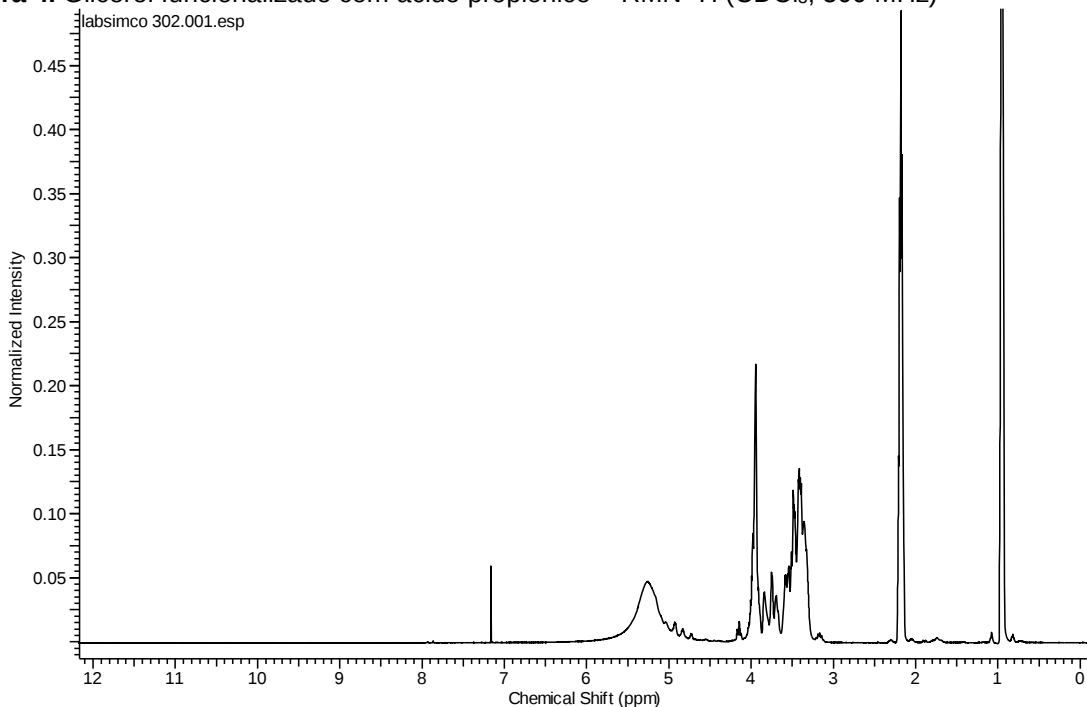


Figura 4. Glicerol funcionalizado com ácido propiônico – RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz)



Determinação do Calor de Combustão

Na Tabela 1 estão os resultados de calor de combustão da amostra de Glicerol (G). As leituras foram realizadas em triplicata e não houve variação de valores na casa de milhar.

Tabela 1. Resultados de calor de combustão para as amostras de glicerol.

AMOSTRAS	MASSA / g	CALOR DE COMBUSTÃO / (J/g)	MASSA DE RESIDUO / g
G – 01	0,8527	17.980	0,0004
G – 02	0,9633	17.969	0,0007
G – 03	0,9295	17.947	0,0154
MEDIA		17.965 ± 17	

Na Tabela 2 estão mostrados os resultados de calor de combustão da amostra de glicerol funcionalizado com ácido mirístico (GM). Observa-se que o valor médio apresentou um aumento de 94,2% quando comparado ao valor médio do calor de combustão do glicerol. Isto ocorreu porque o ácido mirístico é um composto de cadeia carbônica longa, aumentando a quantidade de ligações químicas envolvidas no processo.



Tabela 2. Resultados de calor de combustão para as amostras de glicerol funcionalizado com ácido mirístico.

AMOSTRAS	MASSA / g	CALOR DE COMBUSTÃO / (J/g)	MASSA DE RESÍDUO / g
GM – 01	0,3142	34.738	0,0012
GM – 02	0,2924	34.740	0,0020
GM – 03	0,2781	35.166	0,0009
MEDIA		34.881 ± 142	

Considerações Finais

Os resultados da espectroscopia vibracional na região do infravermelho e da ressonância magnética nuclear mostram que foi possível obter o glicerol funcionalizado com ácido mirístico, GM. Observou-se que o calor de combustão obtido para o GM foi 94,2% maior do que o valor do glicerol, indicando que este derivado tem potencial para ser usado como aditivo de combustível.

Agradecimentos

A UEG – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas que possibilitou o uso da infraestrutura laboratorial para a execução desta etapa do projeto.

A CAO A Montadora de Veículos Ltda – Hyundai, fábrica Anápolis, através do Centro de Pesquisa de Eficiência Energética que apoiou e possibilitou o uso da infraestrutura laboratorial para a execução desta etapa do projeto bem como se prontificou financeiramente.

Referências

DUTRA, G.V.S.; ARAÚJO, O.A.; NETO, W.S.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; JÚNIOR, A.F.; **Obtaining superhydrophobic magnetic nanoparticles applicable in the removal of oils on aqueous surface. Materials Chemistry and Physics.** p. 207-208, 2017.

GARLAPATI, K.; SHANKAR, U.; BUDHIRAJA, A.; **Bioconversion technologies of Crude glycerol to value added industrial.** Biotechnology Reports, p. 9-14, 2016.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; **Introduction to Spectroscopy.** 2nd. Ed. Saunders Golden Sunburst Series, 2010.



SUN, J.; TONG, X.; YU, L.; WAN, J.; **An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions.** Catalysis Today, vol. 264, p. 115-122, 2016.

VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MISRA, M.; MOHANTY, A.; **Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters.** Industrial Crops and Products, p. 141–147, 2015.