



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

BRUNA FRANCIELLE GAZZONI

**PREPARAÇÃO DE ÉTERES DERIVADOS DA  
GLICERINA PARA UTILIZAÇÃO COMO ADITIVOS DE  
COMBUSTÍVEIS VEICULARES.**

---

LONDRINA  
2011.

BRUNA FRANCIELLE GAZZONI

**PREPARAÇÃO DE ÉTERES DERIVADOS DA  
GLICERINA PARA UTILIZAÇÃO COMO ADITIVOS DE  
COMBUSTÍVEIS VEICULARES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen L. Guedes

Londrina  
2011

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

G291p Gazzoni, Bruna Francielle.

Preparação de éteres derivados da glicerina para utilização como aditivos de combustíveis veiculares / Bruna Francielle Gazzoni. – Londrina, 2011.  
86 f. : il.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.  
Inclui bibliografia.

1. Química orgânica – Teses. 2. Biocombustíveis – Teses. 3. Ressonância magnética nuclear – Teses. 4. Glicerina – Desidratação – Teses. 5. Éteres – Teses. I. Guedes, Carmen Luisa Barbosa. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 547

BRUNA FRANCIELLE GAZZONI

**PREPARAÇÃO DE ÉTERES DERIVADOS DA GLICERINA PARA  
UTILIZAÇÃO COMO ADITIVOS DE COMBUSTÍVEIS VEICULARES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmen Luísa Barbosa Guedes  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosane Aguiar da Silva San Gil  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Prof. Dr. Fernando César Macedo Junior  
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 27 de setembro de 2011.

## AGRADECIMENTOS.

A Deus e nossa Santa Mãe por me darem forças e esperança diante das situações difíceis, por me auxiliar a ter sempre um sorriso nos lábios e não enlouquecer.

Aos meus pais, *Estevam e Lourdes*, que me deram a vida, por me amar, por me apoiarem, estimularem e mesmo depois de casada ainda me considerarem sua menininha.

Aos meus irmãos *Marcelo, Fernando e Paulo* pelo carinho, pelo amor e amizade, mesmo todos estando tão longe um do outro.

Ao *Jonas* por me ensinar a viver, pelo amor, carinho, atenção e pela paciência em tantos momentos (e foram muitos momentos meeeeeesmo), pela fé que sempre depositou em mim.

Aos colegas do *LAFLURPE*, *Ana Carolina, Paulinha, Camila, Caren, Caryna, Fernanda, Flávia, Grasielle, Maria Fernanda, Milena, Valéria* e principalmente *Jonathan, Lízia, Lucia e Matheus*, que me ajudaram nos momentos em que eu precisei, por toda boa conversa, companheirismo, boas risadas e, é claro, pela ajuda na bancada.

À *Talita*, companheira pra todas as horas, pela amizade, pela paciência e principalmente pela compreensão nos momentos em que eu queria explodir o mundo.

À *Kelly*, a amiga chata mais legal que eu tenho, pela parceria na arte de filosofar na fila do *RU*.

Aos técnicos *Giancarlo, Luciana e Jurandir*, por disporem do seu tempo, por toda a ajuda e paciência que tiveram comigo. *Tádinhos*, como eu infernizei suas vidas.

Aos professores *Fernando, Marcello e Rosane* por toda ajuda e disposição em tirar tantas dúvidas durante esse longo e gratificante percurso.

Aos professores do programa de mestrado em Química, que direta ou indiretamente me ajudaram na construção do meu trabalho.

À *Carmen* pelos conselhos, sugestões e ensinamentos que me ajudaram a crescer como estudante, como profissional e como pessoa.

*“Talvez uma das melhores dádivas que meus pais me deram seja a paixão por aprender, principalmente por meio dos livros. Em um único livro podemos encontrar idéias que, se postas em prática, têm o poder de reescrever cada parte de sua vida. Poucas coisas são tão sábias quanto investir em se tornar um melhor pensador e desenvolver uma mente próspera e poderosa. O aprendizado incessante é uma das principais características de uma pessoa franca e poderosa. E um obsessivo e contínuo auto-aprendizado é uma das principais táticas de sobrevivência para enfrentar tempos turbulentos. As melhores pessoas parecem ter sempre as melhores bibliotecas.”*

**Robin Sharma**

GAZZONI, Bruna Francielle. **Preparação de éteres derivados da glicerina para utilização como aditivos de combustíveis veiculares**. 2011. 86 fl.. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

## RESUMO

Com a introdução do B5 (5% de biodiesel no diesel) em 2010 na matriz de combustíveis veiculares no Brasil, a indústria de biodiesel acrescenta ao mercado brasileiro anualmente a produção de 250 mil toneladas de glicerina, porém o consumo nacional estimado é de 30 mil toneladas anuais, sendo de grande necessidade e importância a busca de alternativas para aproveitamento deste coproduto de forma a viabilizar de forma sustentável a cadeia produtiva do biodiesel. Assim, este trabalho teve como objetivo a obtenção de éteres a partir da desidratação da glicerina, promovendo reações intermoleculares entre moléculas de glicerina ou de glicerina com mono álcoois (metanol e etanol). Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de RMN na caracterização dos produtos de desidratação e modelagem molecular para avaliar a interação de moléculas da glicerina na reação de desidratação e prever os produtos da reação. O percentual de conversão da glicerina a produtos foi determinado por CG-DIC. A conversão do principal reagente, a glicerina loira (co-produto da produção de biodiesel), em produto de desidratação foi em torno de 78%, quando foi adicionado na reação o metanol ou o etanol em meio ácido. Na reação de desidratação da glicerina/metanol foram obtidos os seguintes produtos: 3-metoxi-1,2-propanodiol e 1,3-dimetoxi-2-propanol; na desidratação da glicerina/etanol obteve-se: 3-etoxi-1,2-propanodiol e 1,3-dietoxi-2-propanol; e na desidratação do álcool tri-hidroxilado, glicerina, foi também detectado por RMN o éter bis[2,3-dihidroxipropil]. Os produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol sofrem reação de substituição preferencialmente em carbono primário. Os cálculos de modelagem molecular indicaram o éter bis[2,3-dihidroxipropil] como produto principal da reação de desidratação da glicerina, confirmando os resultados experimentais obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

**Palavras-chave:** RMN. Desidratação. Reação Intermolecular. Éter.

GAZZONI, Bruna Francielle. **Preparation of ethers derivates of glycerin for use as vehicle fuel additive.** 2011. 86 fl. Dissertation (Masters in Chemistry) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

## ABSTRACT

With the introduction of B5 (5% of biodiesel in diesel) in 2010 in the matrix of vehicle fuel in Brazil, the biodiesel industry adds to the Brazilian market annually producing 250 000 tons of glycerin, but domestic consumption is estimated at 30 000 tons per year, and of great necessity and importance to search for alternatives to use of this co-product and enable a sustainable production chain of biodiesel. Thus, this study aimed to obtain ethers from the dehydration of glycerin, promoting intermolecular reaction among molecules of glycerin or between glycerin and a single alcohol (methanol and ethanol). We used NMR spectroscopy to characterize the products of dehydration and molecular modeling to evaluate the interaction of molecules of glycerin in the dehydration reaction and predict the reaction products. The percentage conversion to products of glycerin was determined by GC-FID. The conversion of the main reagent, glycerin blonde (co-product of biodiesel production), in dehydration product was around 78% when the reaction was added methanol or ethanol in acidic medium. In the dehydration reaction of glycerin/methanol were obtained the following products: 3-methoxy-1,2-propanediol and 1,3-dimethoxy-2-propanol, the dehydration of glycerol/ethanol was obtained: 3-ethoxy-1,2-propanediol and 1,3-diethoxy-2-propanol and in the dehydration of the tri-hydroxyl alcohol, glycerin, was detected also by the NMR: ether bis[2,3-dihydroxypropyl]. The products of dehydration of the glycerol, glycerol/methanol and glycerol/ethanol undergo substitution reaction preferably on primary carbon. The molecular modeling calculations indicated the bis[2,3-dihydroxypropyl] as the main product of the dehydration reaction of glycerin, confirming the experimental results obtained by NMR.

**Key words:** NMR. Dehydration. Intermolecular Reaction. Ether.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.....	14
<b>Figura 2</b> - Modelo geral da síntese de éteres assimétricos.....	21
<b>Figura 3</b> - Esquema da reação de desidratação intramolecular.....	21
<b>Figura 4</b> - Mecanismo da reação de desidratação intramolecular (eliminação) de álcoois. a) etapa de protonação b) produto de eliminação E1; c) produto de eliminação E2.....	22
<b>Figura 5</b> - Interconversão das formas cetônica e enólica.....	23
<b>Figura 6</b> - Esquema da reação de desidratação intermolecular.....	24
<b>Figura 7</b> - Mecanismo da reação de desidratação intermolecular (substituição) de álcoois. a) etapa de protonação b) produto de substituição SN1; c) produto de substituição SN2.....	25
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática da $g(r)$ .....	34
<b>Figura 9</b> - Equipamento utilizado para a desidratação da glicerina. ....	37
<b>Figura 10</b> - Equipamento utilizado para a destilação dos produtos de desidratação da glicerina.....	38
<b>Figura 11</b> - Fluxograma representativo das reações de desidratação da glicerina, destilação do produto e frações obtidas.....	38
<b>Figura 12</b> - Fluxograma representativo das reações de desidratação da glicerina/metanol, destilação do produto e frações obtidas. ....	40
<b>Figura 13</b> - Fluxograma representativo das reações de desidratação da glicerina/etanol, destilação do produto e frações obtidas. ....	41
<b>Figura 14</b> - Ilustração da molécula de glicerina e a numeração de seus átomos.....	44
<b>Figura 15</b> - Molécula numerada da glicerina.....	51
<b>Figura 16</b> - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (DMSO- $d_6$ ) da glicerina a) loira e b) P.A. ...	51
<b>Figura 17</b> - Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ (DMSO- $d_6$ ) da glicerina a) loira e b) P.A.....	52
<b>Figura 18</b> - Possíveis produtos de desidratação das reações glicerina/metanol e glicerina/ metanol.....	53

<b>Figura 19</b> - Mecanismo de desidratação da glicerina/metanol e glicerina/etanol em meio ácido. ....	54
<b>Figura 20</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) da amostra FD 02.....	55
<b>Figura 21</b> - Espectros de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ) da amostra FD 02.....	55
<b>Figura 22</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) das amostras a) FND 01 e b) FND 09.....	56
<b>Figura 23</b> - Espectros de RMN de <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> ) das amostras a) FND 01 e b) FND 09.....	57
<b>Figura 24</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) da amostra FD 14.....	58
<b>Figura 25</b> - Espectros de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ) da amostra FD 14.....	58
<b>Figura 26</b> - Espectros de RMN de <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> ) da amostra FND 13.....	59
<b>Figura 27</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) da amostra FND 13.....	60
<b>Figura 28</b> - Interações de grupos hidroxila da glicerina .....	61
<b>Figura 29</b> - Possíveis produtos de desidratação intermolecular da glicerina a) éter bis[2,3-dihidroxipropil], b) éter 2,3-dihidroxipropil-1,3-dihidroxipropílico e c) éter bis[1,3-dihidroxipropil].....	61
<b>Figura 30</b> - Mecanismo de desidratação intermolecular da glicerina com ataque ácido em carbono primário. Mecanismo SN <sub>2</sub> . ....	62
<b>Figura 31</b> - Mecanismo de desidratação intermolecular da glicerina com ataque ácido em carbono secundário. Mecanismo SN <sub>1</sub> . ....	62
<b>Figura 32</b> - Possíveis produtos de desidratação intramolecular da glicerina a) hidroxiacetona e b) acroleína. ....	63
<b>Figura 33</b> - Mecanismo de desidratação intramolecular da glicerina com ataque ácido no carbono secundário. Mecanismo E <sub>1</sub> . ....	63
<b>Figura 34</b> - Mecanismo de desidratação intramolecular da glicerina com ataque ácido no carbono primário. Mecanismo E <sub>2</sub> .....	64
<b>Figura 35</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) a) amostra FD 18 e b) amostra FD 22.....	64
<b>Figura 36</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) da amostra FND 17.....	65
<b>Figura 37</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) da amostra PNSD 17.....	65
<b>Figura 38</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) da amostra PNSD 17' (repetição) .....	66
<b>Figura 39</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) da amostra PNSD 19.....	66
<b>Figura 40</b> - Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> ) da amostra PNSD 20 .....	66

<b>Figura 41</b> - Espectros de RMN de 1H (DMSO-d6) da amostra FND 21.....	67
<b>Figura 42</b> - Espectros de RMN de 1H (DMSO-d6) da amostra PNSD 21 .....	67
<b>Figura 43</b> - Espectros de RMN de 1H (DMSO-d6) da amostra PNSD 21 (1h).....	67
<b>Figura 44</b> - Espectros de RMN de 1H (DMSO-d6) da amostra PNSD 21' (repetição) .....	68
<b>Figura 45</b> - Espectros de RMN de 1H (DMSO-d6) da amostra PNSD 23 .....	68
<b>Figura 46</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra FND 17.....	70
<b>Figura 47</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 17 .....	70
<b>Figura 48</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 17' (repetição) .....	71
<b>Figura 49</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 19 .....	71
<b>Figura 50</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 20 .....	72
<b>Figura 51</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra FND 21.....	72
<b>Figura 52</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 21 .....	73
<b>Figura 53</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 21 (1h)....	73
<b>Figura 54</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 21' (repetição) .....	74
<b>Figura 55</b> - Espectros de RMN de 13C (DMSO-d6) da amostra PNSD 23 .....	74
<b>Figura 56</b> a) Geometria mais estável para uma molécula de glicerina. b) interação mais favorável entre duas moléculas de glicerina.....	78
<b>Figura 57</b> - Geometria mais estável para produtos de desidratação da glicerina. a) interação entre dois grupos hidroxila das extremidades. b) interação de uma hidroxila da extremidade e uma hidroxila central. c) interação entre duas hidroxilas centrais. ....	79
<b>Figura 58</b> - Função de distribuição de pares entre os centros de massa das moléculas de glicerina. ....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Níveis poluentes com a variação da porcentagem de biodiesel ao diesel. ....	16
<b>Tabela 2</b> - Propriedades da glicerina .....	18
<b>Tabela 3</b> - Aditivos adicionados à gasolina em substituição ao MTBE. ....	28
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros utilizados nas reações para desidratação da glicerina. ....	36
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros Lennar-Jones ( $\epsilon$ , $\sigma$ ) e cargas parciais ( $q$ ) do potencial coulombiano. ....	45
<b>Tabela 6</b> - Frações destiladas e respectivas temperaturas de destilação dos produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol. ....	47
<b>Tabela 7</b> - Porcentagem relativa de água nos produtos de desidratação. ....	48
<b>Tabela 8</b> - Porcentagem de glicerina loira ou glicerina PA nos produtos da desidratação. ....	49
<b>Tabela 9</b> - Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ (DMSO- $d_6$ ). ....	57
<b>Tabela 10</b> -Deslocamentos químicos encontrados nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ (DMSO- $d_6$ ). ....	69
<b>Tabela 11</b> -Deslocamentos químicos encontrados nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ (DMSO- $d_6$ ). ....	75

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 BIODIESEL .....	15
1.2 GLICERINA .....	16
1.3 REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS .....	20
1.3.1 Desidratação Intramolecular .....	21
1.3.2 Desidratação Intermolecular .....	23
1.4 ADITIVOS ANTIDETONANTES NA GASOLINA .....	26
1.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) .....	29
1.6 MODELAGEM MOLECULAR .....	30
1.6.1 Métodos Híbridos de Mecânica Quântica e Mecânica Molecular (MQ/MM) .....	30
1.6.2 Teoria do Funcional da Densidade .....	32
1.6.3 Monte Carlo .....	32
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	35
2.1 OBJETIVO GERAL .....	35
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	36
3.1 DESIDRATAÇÃO DA GLICERINA .....	36
3.2 DESIDRATAÇÃO DE GLICERINA/METANOL .....	39
3.3 DESIDRATAÇÃO GLICERINA/ETANOL .....	40
3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	41
3.4.1 Índice de Acidez .....	42
3.4.2 Porcentagem Relativa de Água .....	42
3.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA EM FASE GASOSA .....	43
3.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	43
3.7 MODELAGEM MOLECULAR DOS PRODUTOS DE DESIDRATAÇÃO DA GLICERINA .....	43
3.7.1 Modelo do Funcional da Densidade .....	44
3.7.2 Monte Carlo .....	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	46
4.1 DESTILAÇÃO DAS FRAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO .....	46
4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	47

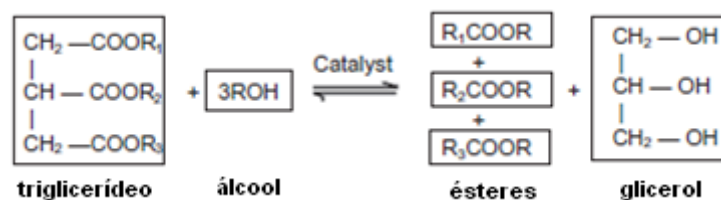
4.2.1 Índice de Acidez .....	47
4.2.2 Porcentagem Relativa de Água .....	48
4.3 DETERMINAÇÃO DE GLICERINA POR CG-DIC NOS PRODUTOS DA DESIDRATAÇÃO .....	49
4.4 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESIDRATAÇÃO POR RMN .....	50
4.4.1 Produtos da Desidratação da Glicerina/ Metanol e Glicerina/ Etanol .....	53
4.4.2 Produtos da Desidratação da Glicerina .....	60
4.5 MODELAGEM MOLECULAR PARA AS REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO INTERMOLECULARES.....	78
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na segunda fase da revolução industrial, o carvão mineral foi substituído pelo petróleo, que apresentava a vantagem de ser líquido e ter uma potência energética até duas vezes maior do que a do carvão. Porém, na década de 1970, o mundo viveu uma grande crise energética, tornando-se consciente da dependência do “ouro negro”. Levando-se em consideração o crescente aumento do consumo, que esta matéria prima é não renovável e que, portanto suas jazidas são eminentes de esgotamento, despertou-se para a necessidade de buscar fontes renováveis de energia (SOUZA et al., 2007).

O uso de óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, e seus derivados como combustível, remonta ao fim do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo à época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram ajustados, buscando-se maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não é mais possível utilizar petróleo ou óleos vegetais in natura diretamente, tendo ambos, portanto, a necessidade de tratamento para sua utilização (SUAREZ et al., 2007; HASSEB et al., 2011). Uma forma de tratamento de óleos e gorduras é a partir de sua transesterificação com álcoois (metanol e etanol), usando-se catálise básica (Figura 1), com produção do que é chamado de biodiesel (GAZZONI et al., 2010; MOTA et al., 2009).

**Figura 1** - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.



**Fonte:** adaptado de Hasseb et al. (2011)

Os óleos e gorduras utilizados na produção de biodiesel são triglicerídeos, ou seja, triésteres derivados da glicerina. Na Figura 1, R1, R2 e R3

representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos do triglicerídeo, sendo este convertido em três moléculas de ésteres (biodiesel) e uma molécula de glicerina (coproduto).

O advento do biodiesel acrescentou ao mercado uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerina por ano com a entrada do B3 (3% de biodiesel no diesel) em 2008 e cerca de 250 mil toneladas a cada ano com a introdução do B5 (5% de biodiesel no diesel), em 2010. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais (MOTA et al., 2009), sendo de grande necessidade e importância a busca de alternativas para o uso da glicerina gerada nesta produção, no sentido de agregar valor a este coproduto e viabilizar de forma sustentável a cadeia produtiva do biodiesel. Sobretudo, são necessárias alternativas que demandem processos simples e de baixo custo, além da utilização da glicerina que é a realidade de mercado, ou seja, glicerina impura advinda do processo de transesterificação.

## 1.1 BIODIESEL

Segundo a legislação brasileira o biodiesel é um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentação, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Quimicamente o biodiesel pode ser definido como sendo um monoalquil éster de ácido graxo derivado de fontes renováveis, como óleo vegetal e gordura animal. É obtido através do processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos (cadeias longas) em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos. O biodiesel encontra-se registrado na agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (*Environment Protection Agency* - EPA) como combustível e aditivo para combustíveis e pode ser usado puro (B100), em misturas com o diesel de petróleo ou em baixa proporção como aditivo de 1% a 5% (FERRARI et al., 2005). Misturas entre o biodiesel e o diesel mineral são conhecidas pela letra B, mais o número que corresponde à quantidade de biodiesel na mistura. Por exemplo, uma mistura com 20% de biodiesel, é chamada B20.

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário pesado oferece grandes vantagens para o ambiente, principalmente nos grandes centros urbanos. Entretanto, o biodiesel apresenta algumas desvantagens em relação ao diesel, tais como o custo de produção maior, a dificuldade de uso em climas mais frios e os níveis de emissão para alguns compostos orgânicos voláteis podem apresentar-se elevados como, por exemplo, o formaldeído (MCCARTHY et al.; 2011). Entretanto, o uso do biodiesel conduz à redução de poluentes na atmosfera (Tabela 1). Um fator interessante é a redução nos níveis de ozônio, um importante poluente fotoquímico. Além disso, existem outros fatores que podem provocar alterações nas emissões do biodiesel, tais como a oleaginosa de origem, a rota de produção e os tipos de motores (CORREA, 2005).

**Tabela 1** - Níveis poluentes com a variação da porcentagem de biodiesel ao diesel.

Biodiesel	VARIAÇÃO PERCENTUAL NAS CONCENTRAÇÕES		
	CO	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>
B2	-0,07	-1,25	-0,65
B5	-0,15	-1,32	-1,11
B10	-0,31	-3,63	-2,01
B20	-0,56	-5,21	-2,36
B100	-3,32	-22,5	-8,44

**Fonte:** Correa ( 2005)

Em janeiro de 2005, o Governo Federal promulgou a Lei 11.097 (DOU 14.1.205), que dispõe sobre a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer região do território nacional. Em 2008, o diesel passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3), devendo chegar a 5% em 2013 (oito anos após a publicação da lei). Porém, devido aos bons resultados obtidos, o aumento percentual de 5% foi antecipado e ocorreu em janeiro de 2010.

## 1.2 GLICERINA

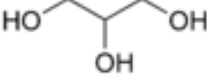
A produção de biodiesel caminha a passos largos no país, com isso o mercado de coprodutos, resultantes do processo, é um mercado à parte para os

produtores do biocombustível. Além da glicerina, há também a torta, derivada da extração dos óleos vegetais. Um mercado promissor que pode atender tanto o setor alimentício, que utiliza a torta como insumo nutricional para seres humanos e animais, quanto para recuperação de solos do plantio de oleaginosas (ABDALLA, 2008).

Segundo o dicionário Macmillan (2006) a glicerina é um líquido viscoso e claro, produzido a partir de óleos e gorduras e utilizada para fazer muitos produtos incluindo-se sabonetes e explosivos. Quimicamente a glicerina, também conhecida como glicerol ou 1,2,3 propanotriol, é um álcool tri-hidroxilado, um líquido incolor, viscoso, de sabor adocicado e higroscópico (ver Tabela 2). O termo glicerol aplica-se somente ao composto químico puro 1,2,3 propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados. Vários níveis de glicerina estão disponíveis comercialmente, eles diferem em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e traços de impureza (KNOTHE et al., 2006).

A glicerina foi descoberta por Scheele em 1779, que a extraiu de uma mistura aquecida de litargírio (PbO) e azeite de oliva. Atualmente, a glicerina possui ampla aplicação industrial, com destaque na fabricação de resinas sintéticas, gomas de éster, remédios, cosméticos e pastas de dentes. Também é utilizada em grandes quantidades no processamento de tabaco e alimentos. Este álcool é um importante intermediário no metabolismo dos organismos vivos, sendo encontrado naturalmente na forma combinada como glicerídeos em animais, gorduras vegetais e óleos. A glicerina também pode ser recuperada como um coproduto quando estes óleos são saponificados no processo de fabricação industrial de sabão, separado diretamente de gorduras na produção de ácidos graxos, ou quando óleos e gorduras são esterificados com álcool para a produção de alquil ésteres (ARRUDA et al., 2007; KNOTHE et al., 2006).

**Tabela 2** - Propriedades da glicerina

Propriedade	Valor
Massa Molecular	92,09
Fórmula Molecular	$C_3H_8O_3$
Fórmula Estrutural Plana	
Densidade (20°C)	1,2613 g/mL
Ponto de fusão (760 mmHg)	18,2°C
Ponto de ebulição (760 mmHg)	290°C
Ponto de fulgor	176°C
Temperatura crítica	492,2°C
$\Delta_{vap}H$ (kJ/mol)	61,0
$\Delta_{fus}H$ (kJ/mol)	18,3
Pressão do vapor	< 0,1 mmHg a 20°C
	< 0,1 mmHg a 50°C
	0,2 mmHg a 100°C
	4,5 mmHg a 150°C
	46 mmHg a 200°C
Viscosidade (mPa . s)	934 a 20°C
	152 a 50°C
	39,8 a 75°C
	14,8 a 100°C

**Fonte:** Handbook of Chemistry And Physics (2002-2003)

Devido à combinação de propriedades físico-químicas, como não toxicidade, grande solubilidade em água e ausência de cor e odor, a glicerina é uma substância com grande variedade de aplicações (ARRUDA et al., 2007; MOTA et al., 2009).

O consumo de glicerina em quantidades moderadas é seguro. Ela é utilizada como aditivo no preparo de muitos pratos por causa de sua viscosidade e grande solubilidade na água. A expressão 'aditivo alimentar' adquiriu uma conotação negativa nos últimos anos, como se aditivos alimentares fossem essencialmente não-orgânicos, prejudiciais a saúde e artificiais. A glicerina é certamente orgânica, não é tóxica e ocorre naturalmente em produtos como o vinho – a glicerina aumenta a viscosidade e a suavidade característica de boas safras (COUTER; BURRSON, 2006)

A glicerina possui inúmeros usos, sendo ela utilizada tanto como glicerol quanto como glicerídeo, dentre seus usos podemos citar (MOTA et al., 2009; KNOTHE et al., 2006; OOI et al., 2004):

- Indústria Farmacêutica → é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, antibióticos, antissépticos e emolientes para cremes e pomadas.
- Indústria Cosmética → emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens.
- Tabaco → processamento de tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras, empregada na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas.
- Indústria Têxtil → Amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis e na lubrificação no processamento de fibras na fiação e tecelagem.
- Alimentos e bebidas → usada como solvente, como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne ou ração animal seca.
- Síntese → Outro mercado muito importante é a aplicação da glicerina para a síntese de moléculas de alto valor agregado. Por exemplo o PDO (propanodiol), a partir de fermentação da glicerina (para uso em plásticos), como matéria-prima para fermentações de 1,3 propanodiol e dihidroxiacetona ou na síntese de aditivos oxigenados para combustíveis.

A glicerina pode ainda ser empregada como lubrificante, na fabricação de tintas e resinas, na fabricação de dinamite, como biosurfactante, como agente plastificante etc.

Mesmo com tantas aplicações, a dificuldade de acomodação de uma oferta de glicerina superior à demanda se agrava porque a glicerina resultante da produção de biodiesel apresenta impurezas e colorações diferentes da que é utilizada na indústria, o que dificulta o seu uso (OOI et al., 2004).

A glicerina obtida a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras geralmente apresenta as seguintes impurezas: água, catalisador (alcalino ou ácido), álcool (não reagido), impureza provinda dos reagentes, ácidos graxos, ésteres, propanodióis, monoéteres, oligômeros de glicerina e polímeros. Estas impurezas variam em função da natureza do óleo vegetal empregado, que é influenciada pela região de cultura e tipo de matriz vegetal. A glicerina oriunda do óleo de mamona, por exemplo, apresenta proteínas que dificultam a sua purificação, enquanto a glicerina oriunda do óleo de soja refinado não apresenta a mesma dificuldade de separação. Portanto, o tratamento de purificação deve levar em consideração estas variáveis e inicia-se com a análise química dos componentes presentes no óleo em questão (ÁVILA FILHO et al.,2006).

### 1.3 REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS

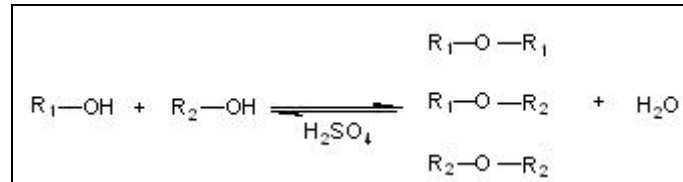
A glicerina pertence ao grupo orgânico dos álcoois e, portanto, sofre reações típicas desse grupo. Dentre elas destacamos as reações de desidratação de álcoois, tanto a desidratação intramolecular quanto a desidratação intermolecular. Os álcoois podem ser monoidroxilados (como o metanol ou o etanol) ou polihidroxilados (como o etilenoglicol ou o glicerol) (SOLOMONS; FRYHLE, 2001a; MORRISON; BOYD, 2005)

Os álcoois podem ser desidratados com ácido sulfúrico concentrado. O produto formado dependerá da temperatura em que a reação for realizada. A cerca de 180°C o produto principal é de eliminação, isto é, da reação de desidratação intramolecular com a formação de uma dupla ligação. Se a reação, porém, for realizada a cerca de 140°C, o produto principal é de substituição, isto é, da reação de desidratação intermolecular com formação de éter (SOLOMONS; FRYHLE, 2001a).

A ordem decrescente de facilidade de desidratação é a seguinte: carbono terciário > secundário > primário. Contudo, grupos do tipo “alquila secundário” possuem maior facilidade em formar alcenos do que éteres, grupos alquila terciários levam exclusivamente a alcenos, a utilização de nucleófilos fracos favorece a formação de éteres e a preparação de éteres assimétricos (Figura 2) leva a uma mistura de produtos (SOLOMONS; FRYHLE, 2001a). A utilização de um

álcool com três hidroxilas (glicerol) aumenta ainda mais a complexidade da mistura de produtos derivados das reações de desidratação.

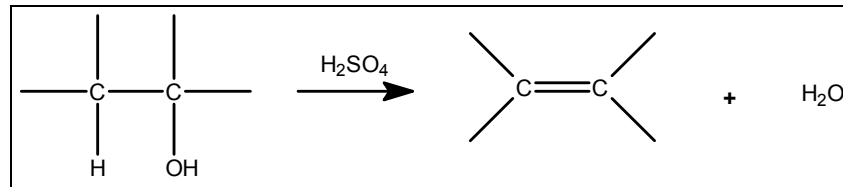
**Figura 2** - Modelo geral da síntese de éteres assimétricos.



### 1.3.1 Desidratação Intramolecular

O aquecimento de um álcool com um ácido forte (Figura 3) pode gerar um alceno através da perda de uma molécula de água (desidratação). Trata-se de uma reação de eliminação e ela é favorecida por altas temperaturas.

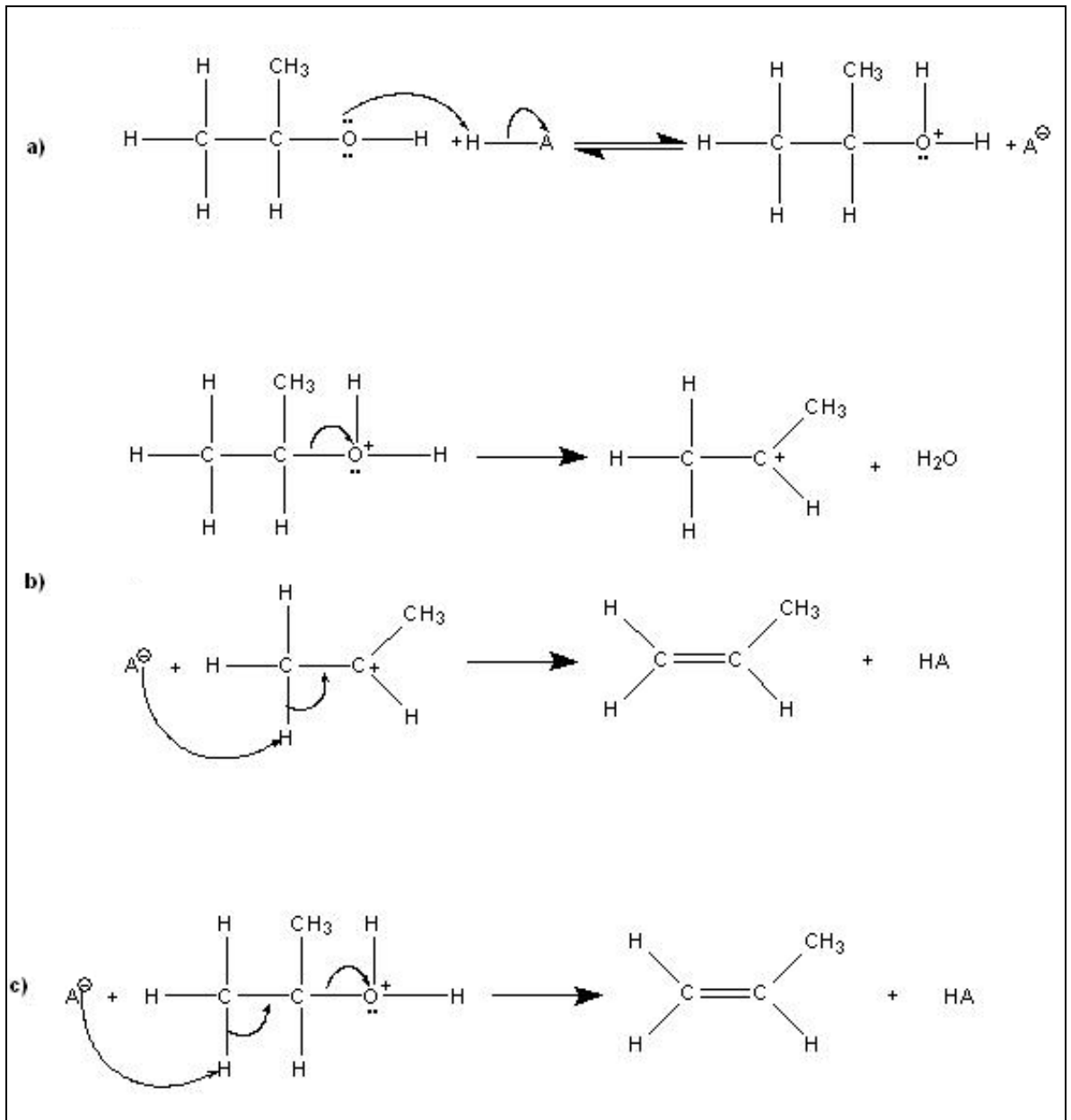
**Figura 3** - Esquema da reação de desidratação intramolecular.



O ácido forte é usado como catalisador, ele protona a hidroxila tornando-a um bom grupo abandonador ( $\text{H}_2\text{O}$ ). A sequência dessa reação pode ocorrer segundo dois mecanismos (Figura 4):

i) em duas etapas, com formação de carbocátion pela saída de uma molécula de água e posterior formação da dupla ligação (reação E1) ou ii) em uma etapa única, com a formação da dupla e a saída da molécula de água ocorrendo simultaneamente (reação E2).

**Figura 4 -** Mecanismo da reação de desidratação intramolecular (eliminação) de álcoois. **a)** etapa de protonação **b)** produto de eliminação E1; **c)** produto de eliminação E2.



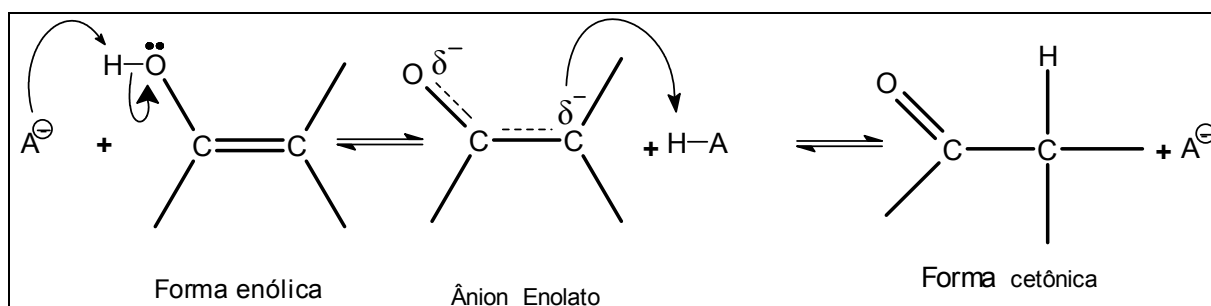
De modo geral, a desidratação de álcoois primários ocorre por mecanismo E2 devido à instabilidade de carbocátions primários, álcoois terciários reagem por mecanismo E1 devido ao seu alto impedimento estérico e em álcoois secundários há competição entre os dois mecanismos (SOLOMONS; FRYHLE, 2001a; MORRISON; BOYD, 2005).

Em álcoois monidroxilados a reação de eliminação forma simplesmente um alceno, porém ao se tratar de álcoois poli-hidroxilados como a

glicerina, após a eliminação ainda estarão presentes na molécula os radicais hidroxila, ocorrendo formação de enóis e de seus respectivos tautômeros.

Aldeídos e cetonas com pelo menos um hidrogênio  $\alpha$  (hidrogênio ligado ao carbono imediatamente adjacente à carbonila), encontram-se em equilíbrio com um isômero denominado enol. Este equilíbrio chama-se tautomeria ceto-enólica. Os tautômeros são isômeros constitucionais facilmente interconvertidos na presença de traços de ácidos e bases (Figura 5). Os tautômeros ceto-enólicos se encontram em um estado de equilíbrio. Para compostos monocarbonílicos simples, como a acetona e o acetaldeído, o percentual da forma enólica presente no equilíbrio é muito pequena. A forma cetônica é mais estável termodinamicamente do que a forma enólica, por isso, está em maior porcentagem (MORRISON; BOYD, 2005; SOLOMONS; FRYHLE, 2001b).

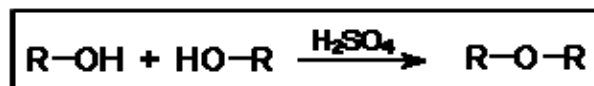
**Figura 5** - Interconversão das formas cetônica e enólica.



### 1.3.2 Desidratação Intermolecular

A reação de álcool na presença de ácido forte pode formar éter através da perda de água, ou seja, desidratação (Figura 6). Trata-se de uma reação de substituição nucleofílica favorecida por temperatura de aproximadamente  $140^\circ C$ . Nesse tipo de reação um nucleófilo (molécula de álcool neutro) reage com o substrato (molécula de álcool protonada) formando o produto: éter e água. É chamada substituição nucleofílica porque é o nucleófilo que inicia a reação.

**Figura 6** - Esquema da reação de desidratação intermolecular.

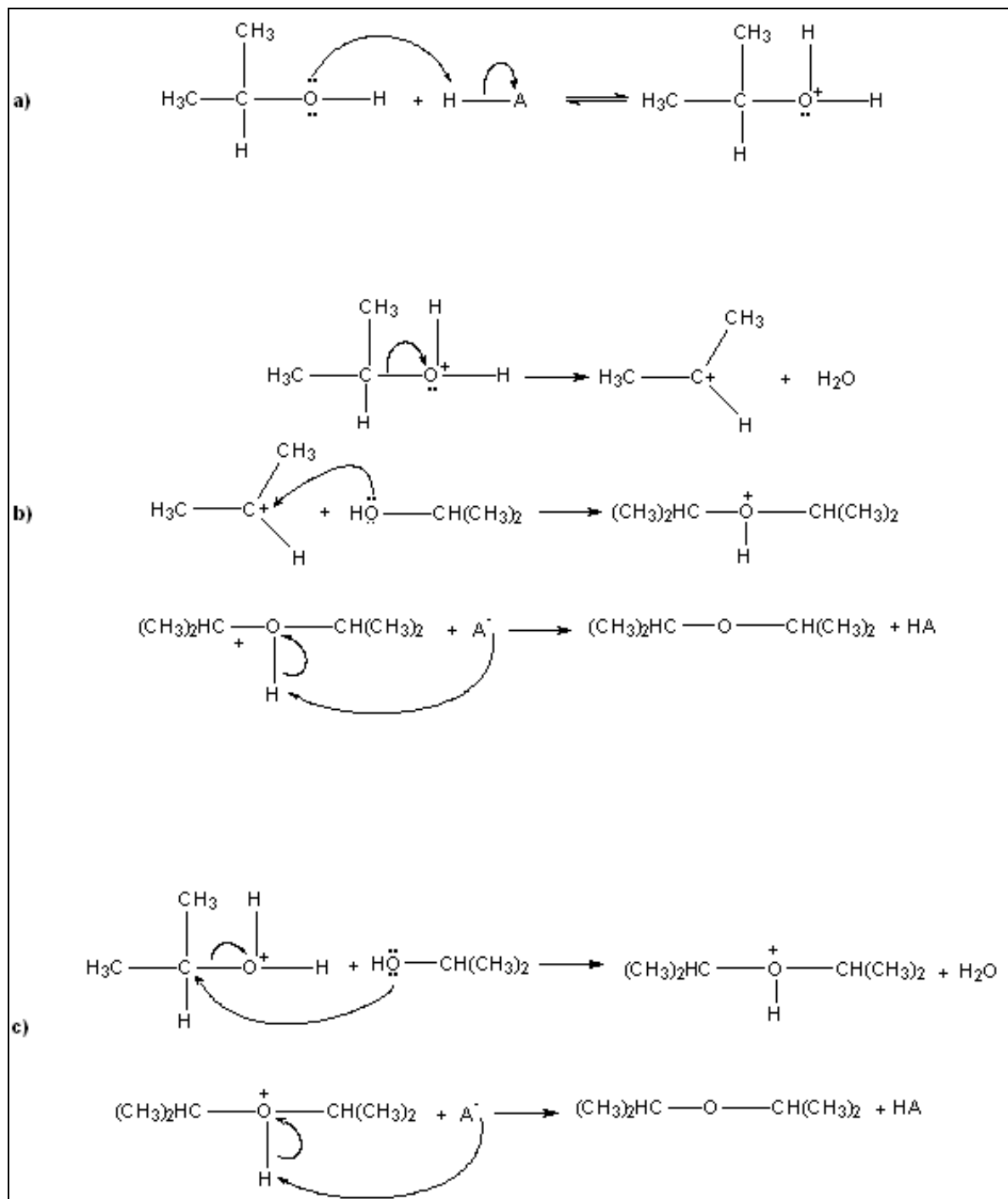


A primeira etapa é idêntica à reação de eliminação, onde um ácido forte é usado como catalisador, protonando a hidroxila e dessa forma tornando-a um bom grupo abandonador ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Após a protonação a reação pode seguir por dois mecanismos (Figura 7).

- i) Em três etapas, com formação de carbocátion pela saída de uma molécula de água e posterior ataque do nucleófilo (reação  $\text{S}_{\text{N}}1$ );
- ii) Em duas etapas, com ataque do nucleófilo e saída da molécula de água ocorrendo simultaneamente (reação  $\text{S}_{\text{N}}2$ ).

De modo geral, a desidratação de álcoois primários ocorre por mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$  devido à instabilidade de carbocátions primários, álcoois terciários reagem por mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$  devido ao impedimento estérico e em álcoois secundários há competição entre os dois mecanismos (SOLOMONS; FRYHLE, 2001a; MORRISON; BOYD, 2005).

**Figura 7** - Mecanismo da reação de desidratação intermolecular (substituição) de álcoois. **a)** etapa de protonação **b)** produto de substituição  $S_N1$ ; **c)** produto de substituição  $S_N2$ .



#### 1.4 ADITIVOS ANTIDETONANTES NA GASOLINA

Em 1916, Thomas Midgely, um cientista que trabalhava para a Research Laboratories Dayton (de Ohio) descobriu que a adição de iodo à gasolina aumentava substancialmente sua octanagem, porem o Iodo possuía dois grandes inconvenientes: corrosividade e preço elevado.

Em 1917, em uma pesquisa feita em parceria com Charles Kettering, Midgley misturou álcool etílico à gasolina e concluiu que o álcool apresentava muitas vantagens sobre outros aditivos de gasolina: queima limpa e livre de quaisquer depósitos, produção de maiores taxas de compressão dentro dos motores, além da produção de mais cavalos de potência devido ao aumento na octanagem.

Em dezembro de 1921, durante a busca por aditivos que aumentassem a octanagem da gasolina, Midgley descobriu as propriedades antidetonantes do chumbo tetraetila (CTE). A fabricação de CTE começou em 1923 com uma pequena operação que produziu cerca de 600 L de CTE por dia. Um litro de CTE era suficiente para tratar 1.150 L de gasolina. As pesquisas com etanol continuaram até agosto de 1925, porém as companhias de petróleo preferiram o CTE porque a adição de etanol à gasolina reduzia o uso de gasolina em 20-30%, tornando os carros menos dependentes dos produtos petrolíferos (o CTE não tinha um efeito significativo sobre o consumo de gasolina dos veículos).

Em 1923, algumas autoridades médicas de universidades de renome (como Harvard e Yale) já expressavam sua preocupação sobre o caráter venenoso desse composto, porem por falta de dados contundentes o CTE foi usado ainda por algumas décadas.

Nos EUA a substituição do chumbo na gasolina começou em dezembro de 1973, porem ocorreu de forma lenta. O uso de chumbo na gasolina só foi efetivamente proibido em 01 de janeiro de 1996.

No Brasil a eliminação do chumbo na gasolina começou na década de 70 com o programa pró-álcool e foi totalmente eliminado em 1992, embora cerca de 99% do petróleo refinado no país já não usasse esse aditivo desde 1989 (GRIGOLETTO, 2011; NADIM et al., 2001; LINCOLN, 2000).

Assim, na década de 70 deu-se início ao uso generalizado de compostos oxigenados na gasolina, quando o éter metil-tercbutílico (MTBE) nos

EUA e na Europa e o etanol no Brasil foram adicionados à gasolina para substituir o CTE, chumbo tetraetila. A adição de compostos oxigenados tinha duplo objetivo, aumentar a octanagem do combustível e reduzir a poluição atmosférica.

Em 1990, foi introduzida nos EUA a gasolina reformulada (RFG) para melhorar a qualidade do ar nas grandes áreas urbanas. Um dos requisitos do Congresso dos EUA era que a gasolina tivesse um teor mínimo de 2,0 % de oxigênio em peso, equivalente à adição (em volume) de 11% de MTBE ou 5,7% de etanol (NADIM et al., 2001).

Na década de 1980 o volume de MTBE utilizado chegou a mais de 15% v/v na gasolina em diversos países no mundo (Tabela 3). Este aumento do uso, associado com a alta incidência de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo e no transporte levou à contaminação de solos e de águas superficiais e subterrâneas. O MTBE possui elevada mobilidade, tanto em água quanto no solo, contaminando áreas extensas e formando misturas homogêneas com a água, o que dificulta o dimensionamento da área afetada. Uma vez que ele é liberado, ele se move no solo mais rapidamente do que outros compostos presentes na gasolina. Devido às características de alta solubilidade em água e efeito tóxico do MTBE, o mesmo vem sendo objeto de preocupação ambiental e alguns estudos têm sido realizados para que outros compostos possam substituí-lo (VENTURI, 2010; NADIM et al., 2001; HANSON, 1999).

Além do etanol e do éter etil-terc-butílico (ETBE), outros compostos vêm sendo estudados para substituir o MTBE, dentre eles podemos citar o álcool terc-butílico (TBA), o éter metil terc-amílico (TAME), o éter etil terc-amílico (TAEE), o éter diisopropílico (DIPE) e dímeros de olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> (MOTA et al., 2010; OZBAY; OKTAR, 2009; UMAR et al., 2008; UMAR et al., 2008; MICEK-ILNICKA, 2007; SAIDAKHMEDOV et al., 2006; ROSELL et al., 2006; MARCHIONNA et al., 2001; NADIM et al., 2001; YANG et al., 2000).

**Tabela 3** - Aditivos adicionados à gasolina em substituição ao MTBE.

País	% (v/v) de MTBE adicionado à gasolina	Aditivo(s) usado(s) em substituição ao MTBE	% (v/v) de aditivo adicionado à gasolina
Alemanha	máx. 14,7	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Áustria	4,0 – 9,3	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Bélgica	máx. 15,0	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Brasil	—	Etanol	13 – 25
Canadá	10 – 14	Etanol <sup>a</sup>	5 – 11
China	máx. 17,5	Etanol	7,7 – 15,0
Dinamarca	12,6 – 16,6	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
EUA	11	Etanol	mín. 5,7
Finlândia	12,2 – 15,1	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Grécia	5,2 – 15,0	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Holanda	5,0 – 12,2	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Índia	máx. 17,5	Etanol	5 – 10
Irlanda	0,7 – 9,1	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Itália	4,7 – 13,3	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Japão	—	ETBE	7
		Etanol	3 – 10
Portugal	5,9 – 13,7	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Reino Unido	1,65 – 11,4	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>
Suécia	12,1 – 14,4	Etanol/ ETBE	máx. 15,0 <sup>b</sup>

**Fonte:** Guedes et al., (2010); Szklo et al. (2007).

<sup>a</sup> O Canadá utiliza o etanol desde a década de 1980.

<sup>b</sup> A União Europeia estabelece um limite máximo de 15% (v/v) para compostos oxigenados contendo cinco ou mais átomos de carbono por molécula.

A glicerina possui cerca de 52% de oxigênio em peso, sendo uma boa matéria-prima para o desenvolvimento de moléculas oxigenadas para adição na gasolina. A glicerina em si é uma molécula polar, não solúvel em hidrocarbonetos, e tem um alto ponto de ebulição. Embora não seja adequada para a mistura com a gasolina, derivados da glicerina como cetais, acetais e éteres são ótimas opções à mistura (MOTA et al., 2010).

## 1.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências (rf) em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção de radiofrequência pelos núcleos contra suas intensidades.

Em 1953, apareceu o primeiro instrumento comercial de RMN. Os instrumentos da época usavam ímãs permanentes ou eletroímãs, com frequências de 60 a 100 MHz (para observação de hidrogênio), introduzidas por uma varredura de onda contínua e campo oscilante de frequência. A necessidade de maior resolução e sensibilidade levou ao desenvolvimento de instrumentos de 200 a 1000 MHz. Todos os instrumentos acima de 100 MHz baseiam-se em magnetos supercondutores (solenóides) resfriados com hélio e operam no modo pulsado com transformada de Fourier (FT), possuem valores de campo alto, estabilidade e homogeneidade do campo de rádio.

O procedimento de varredura lenta com onda contínua utilizado no princípio exigia uma grande quantidade de amostra e um tempo proibitivo para a obtenção do espectro de  $^{13}\text{C}$ . A disponibilidade de instrumentação, pulsada com FT, que permite a irradiação simultânea de todos os núcleos de  $^{13}\text{C}$ , resultou em um acréscimo da atividade na espectroscopia de  $^{13}\text{C}$ , a partir dos anos 1970, comparável com o rápido desenvolvimento da espectroscopia de  $^1\text{H}$  (iniciada nos anos 1950).

Um desenvolvimento muito importante foi o desacoplamento dos hidrogênios. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  com acoplamento dos hidrogênios apresentam sobreposição complexa de multipletos de difícil interpretação, enquanto no espectro desacoplado o resultado é um único sinal agudo para cada átomo de carbono não-equivalente.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  usualmente vão até cerca de 240 ppm (a partir do TMS), uma faixa aproximadamente 20 vezes superior aos espectros usuais de  $^1\text{H}$ , que vão até 12 ppm. Em consequência dessa larga faixa e do fato de os sinais desacoplados serem agudos, as impurezas são facilmente detectáveis e

espectros de misturas podem ser analisados (PAVIA et al., 2001; SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

## 1.6 MODELAGEM MOLECULAR

A aplicação de modelos teóricos para representar e manipular a estrutura de moléculas, para estudos de as reações químicas e estabelecimento de relações entre a estrutura e propriedades da matéria, constitui o domínio de atuação da modelagem molecular. Programas de modelagem molecular permitem a representação, visualização, manipulação e determinação de parâmetros geométricos (comprimento e ângulo de ligação) e eletrônicos (energia dos orbitais de fronteira, momento de dipolo, potencial de ionização etc) de uma molécula isolada, além da realização de estudos acerca da interação entre moléculas.

Os cálculos envolvidos na modelagem molecular baseiam-se numa aproximação teórica dos dados reais da molécula. As duas aproximações que têm sido usadas predominantemente nesses estudos são as aproximações clássicas (mecânica molecular, dinâmica molecular) e a mecânica quântica (modelos *ab initio* e funcional de densidade, entre outros). De modo geral, a escolha entre estas aproximações depende das propriedades que se deseja avaliar, da precisão desejada e da capacidade computacional disponível para a realização dos cálculos. Pode-se ainda utilizar-se de métodos híbridos de mecânica quântica e mecânica molecular (métodos MQ/MM) que são metodologias que unem cálculos quânticos e clássicos. Essa nomenclatura na verdade abriga uma gama enorme de metodologias e aproximações distintas (SANT'ANNA, 2009; GEORG, 2006; BALL, 2005).

### 1.6.1 Métodos Híbridos de Mecânica Quântica e Mecânica Molecular (MQ/MM)

Há uma grande variedade de diferentes aproximações abrigadas nas metodologias MQ/MM, mas elas têm em comum o fato de tratar quanticamente a região principal de interesse (no caso de soluções pode ser apenas o soluto ou o soluto e as moléculas da primeira vizinhança) e classicamente a região secundária que é o meio no qual o subsistema de interesse está inserido.

Essas metodologias híbridas foram idealizadas para tornar viáveis cálculos onde se quer observar fenômenos eminentemente quânticos de um subsistema considerando-se o ambiente ao seu redor. A parte do sistema que participa do fenômeno apenas através de uma perturbação pode ser tratada classicamente, reduzindo-se assim drasticamente o custo computacional em comparação com os métodos puramente quânticos.

Os cálculos quânticos podem ser resolvidos com exatidão para o átomo de hidrogênio, contudo não se tem uma solução exata para nenhuma molécula. Consequentemente, algumas aproximações têm de ser adotadas. Comumente utilizam-se a aproximação de Born-Oppenheimer, a aproximação de Hartree-Fock e a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA).

A aproximação de Born-Oppenheimer se baseia no fato de os núcleos serem bem mais pesados do que os elétrons, o que permite considerar que os núcleos têm movimentos relativamente muito lentos e podem ser tratados como estacionários, enquanto os elétrons se movem uns em relação aos outros. Esta aproximação é bastante boa para as moléculas no estado fundamental, permite que se fixe uma determinada separação entre os núcleos e propicia a resolução da equação de Schorödinger para os elétrons correspondente a essa separação.

A aproximação de Hartree-Fock (HF) é uma aproximação de partículas independentes que consiste em considerar a função de onda eletrônica como um produto de funções de onda de um elétron, chamados de orbitais. A aproximação de HF se baseia na utilização de um único determinante para representar o estado fundamental de um sistema molecular qualquer. Além disso, o método de HF envolve a utilização do princípio variacional para a obtenção dos spin-orbitais de modo a resultar no melhor determinante que possa descrever esse estado eletrônico. Porém, devido à aproximação de HF ser uma aproximação de campo médio, perde-se a correlação eletrônica que deve ser restaurada com outros métodos chamados de pós- HF.

Na teoria do Orbital Molecular admite-se que os elétrons não pertencem a uma determinada ligação, mas que devem ser tratados como pertencentes a totalidade da molécula. Uma descrição aproximada desses orbitais moleculares é considerá-los uma combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) que cercam os núcleos constituintes da molécula. CLOA é a soma ponderada dos

orbitais atômicos participantes. Obtém-se fazendo a adição ou a subtração das funções de onda correspondentes aos orbitais atômicos que se superpõem. A combinação linear de dois orbitais atômicos formará dois orbitais moleculares (GEORG, 2006; ATKINS e PAULA, 2004; COUTINHO, 2000).

### 1.6.2 Teoria do Funcional da Densidade

Metodologias alternativas a HF foram desenvolvidas, dentre elas podemos citar a teoria do funcional da densidade (DFT). Essa metodologia tem sido amplamente utilizada em física e em química nos cálculos de estrutura molecular. Os cálculos via DFT têm a vantagem de incluir naturalmente os efeitos de correlação eletrônica que estavam ausentes no método de HF, porém não podem ser usados para cálculos de estados excitados das moléculas. Nesse caso é necessária a aplicação de teorias de perturbação aos sistemas multi-eletrônicos (MARTINS, 2007; GEORG, 2006).

No modelo DFT considera-se que a energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica. Esta dependência aparece em dois termos da energia eletrônica, chamados funcional de troca e funcional de correlação (SANT'ANNA, 2009).

A grande vantagem da DFT é incluir efeitos de correlação eletrônica a um custo computacional pouco superior ao de HF. A grande desvantagem da DFT é que esse método não possui, até o momento, uma maneira sistemática de se aproximar do resultado exato como no caso dos métodos pós-HF (MARTINS, 2007; GEORG, 2006; BALL, 2005; ATKINS; PAULA, 2004).

### 1.6.3 Monte Carlo

Estudar sistemas solvatados ou sistemas em fase líquida é um problema que necessita dos conceitos de mecânica estatística. Por outro lado, para tratar de sistemas grandes, torna-se indispensável o uso de ferramentas computacionais aliadas às técnicas mecânico-estatísticas. O método de Monte Carlo, um método mecânico-molecular desenvolvido no início da década de 50, é

conhecido por ser um método de resolução de integrais que utiliza amostragem aleatória.

Consideremos então um cálculo de médias. Na forma da Equação 1:

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{\sum_{i=1}^M f(\mathbf{R}_i) e^{-\beta U(\mathbf{R}_i)}}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta U(\mathbf{R}_i)}} \quad (1)$$

onde  $\mathbf{R}_i$  é a  $i$ -ésima configuração do sistema. No limite  $M \rightarrow \infty$  restabelece-se a integral.

Em um procedimento de cálculo numérico padrão, dividiríamos o intervalo de cada uma das  $3N$  variáveis em  $h$  pequenos intervalos e teríamos ao todo  $M = h^{3N}$  pontos de integração. Exemplificando para indicar o que significa isso, consideremos um sistema de 10 partículas (pequeno, o sistema tratado nesse trabalho possui 729 partículas). Teríamos assim 30 variáveis. Se dividirmos o intervalo de todas as variáveis por 10 (valor bastante grosseiro para o resultado da integral) teremos então uma grade de 1030 pontos no somatório. Consideremos ainda que um computador possa realizar o cálculo de  $f$  e  $e^{-\beta U}$  em um ponto da grade a cada nanossegundo ( $10^{-9}$ s). Nestas condições teríamos o resultado da integração em 1014 anos.

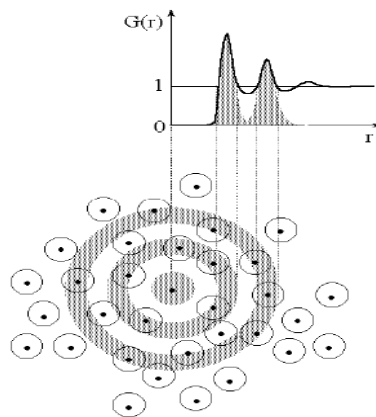
Esse problema é contornado utilizando-se a amostragem de Metropolis implementado no método Monte Carlo, que consiste em tomar pontos do espaço de configurações aleatoriamente ao invés de sequencialmente, como seria feito acima. Assim nos aproximaríamos mais rapidamente da média pretendida. A idéia da metodologia de Metropolis é selecionar configurações do sistema de modo probabilístico com um peso estatístico coerente energeticamente, dado pela distribuição de Boltzmann. Para esta finalidade é necessário que se tenha um bom gerador de números aleatórios.

Um sistema em fase líquida pode ser descrito somente em termos probabilísticos devido ao fato de um líquido consistir essencialmente de arranjos desordenados de átomos ou moléculas. Estes arranjos são então analisados por meio da Função de Distribuição Radial de Pares (RDF),  $g(r)$ . Essa função fornece a probabilidade de se encontrar um par de átomos a uma distância  $r$  relativa à mesma probabilidade para um gás ideal de mesma densidade. Esta função pode ser obtida

experimentalmente através de difração de raios X e nêutrons e espalhamento de raios X.

Na Figura 8, é mostrada uma ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da  $g(r)$  correspondente, em que os picos da RDF definem as camadas de solvatação. É através da integração desses picos que podemos calcular o número de moléculas de solvente que se distribuem nas camadas de solvatação ao redor do soluto.

**Figura 8** - Representação esquemática da  $g(r)$



**Fonte:** Fileti (2000)

As RDFs entre átomos fornecem informações sobre correlações espaciais específicas. Para analisar teoricamente a estrutura de camadas em torno do soluto, é comum se construir uma RDF entre centros de massa. A RDF de centro de massa nos mostra como as moléculas de solvente estão estruturadas em torno do soluto como um todo. Essa função de distribuição não pode ser obtida experimentalmente, mas é bastante útil para analisar as configurações obtidas na simulação (CUNHA, 2009; GEORG, 2006; ATKINS; PAULA, 2004).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de éteres a partir da desidratação intermolecular da glicerina (glicerol) por catálise ácida homogênea.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover reações de desidratação intermolecular da glicerina;
- Promover reações de desidratação intermolecular da glicerina na presença de um mono-álcool (metanol e etanol);
- Utilizar a espectroscopia de RMN (ressonância magnética nuclear) para a caracterização de produtos da desidratação da glicerina;
- Utilizar a modelagem molecular para avaliar a interação de moléculas da glicerina na reação de desidratação e prever os produtos da reação.

### 3 METODOLOGIA

Reações para desidratação da glicerina foram conduzidas em meio ácido e temperatura controlada na presença ou ausência de metanol ou etanol.

Foram utilizados dois tipos de substratos: Glicerina loira (fornecida pela BIOPAR – Bioenergia do Paraná LTDA) e Glicerina P.A. (fornecida pelo Laboratório de Produção de Medicamentos da UEL e também adquirida da FMaia Indústria e comércio Ltda).

A glicerina loira utilizada nesse trabalho foi obtida a partir da transesterificação de uma mistura composta de 70% óleo vegetal (óleo de soja) e 30% gordura animal (sebo bovino, graxa suína e óleo de vísceras de frango).

O álcool etílico P.A (99,5%) e o álcool metílico P.A. (99,9%) foram adquiridos da BIOTEC Reagentes Analíticos e o catalisador homogêneo (ácido sulfúrico com teor de 98,5%) adquirido da LABSYNTH – Produtos para Laboratório Ltda.

#### 3.1 DESIDRATAÇÃO DA GLICERINA

Foram preparados e executados oito ensaios em laboratório para desidratação da glicerina. Na Tabela 4 estão listados os parâmetros utilizados nas reações efetuadas.

**Tabela 4** - Parâmetros utilizados nas reações para desidratação da glicerina.

Ensaio	Glicerina PA (mL)	Glicerina loira (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
A	100	-	10	140	3
B	-	100	10	140	3
C	100	-	10	140	1
D	-	100	-	140	3
E	100	-	10	100	3
F	-	100	10	100	3
G <sup>a</sup>	50 <sup>b</sup>	-	2	140	3
H <sup>a</sup>	-	50	2	140	3

<sup>a</sup> os ensaios **G** e **H** foram realizados em balão com capacidade para 250 mL e os demais ensaios em balão de 500 mL.

<sup>b</sup> fornecedor: FMaia.

Os ensaios foram realizados em balão de fundo chato com três bocas angulares. No balão contendo glicerina PA ou glicerina loira foi adicionado ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi mantida a temperatura constante durante o tempo previsto para a reação, utilizando-se placa aquecedora e agitação magnética. Em uma das bocas do balão foi inserido um termômetro e, em outra, adaptado um condensador de refluxo do tipo Allihn (Figura 9).

**Figura 9** - Equipamento utilizado para a desidratação da glicerina.



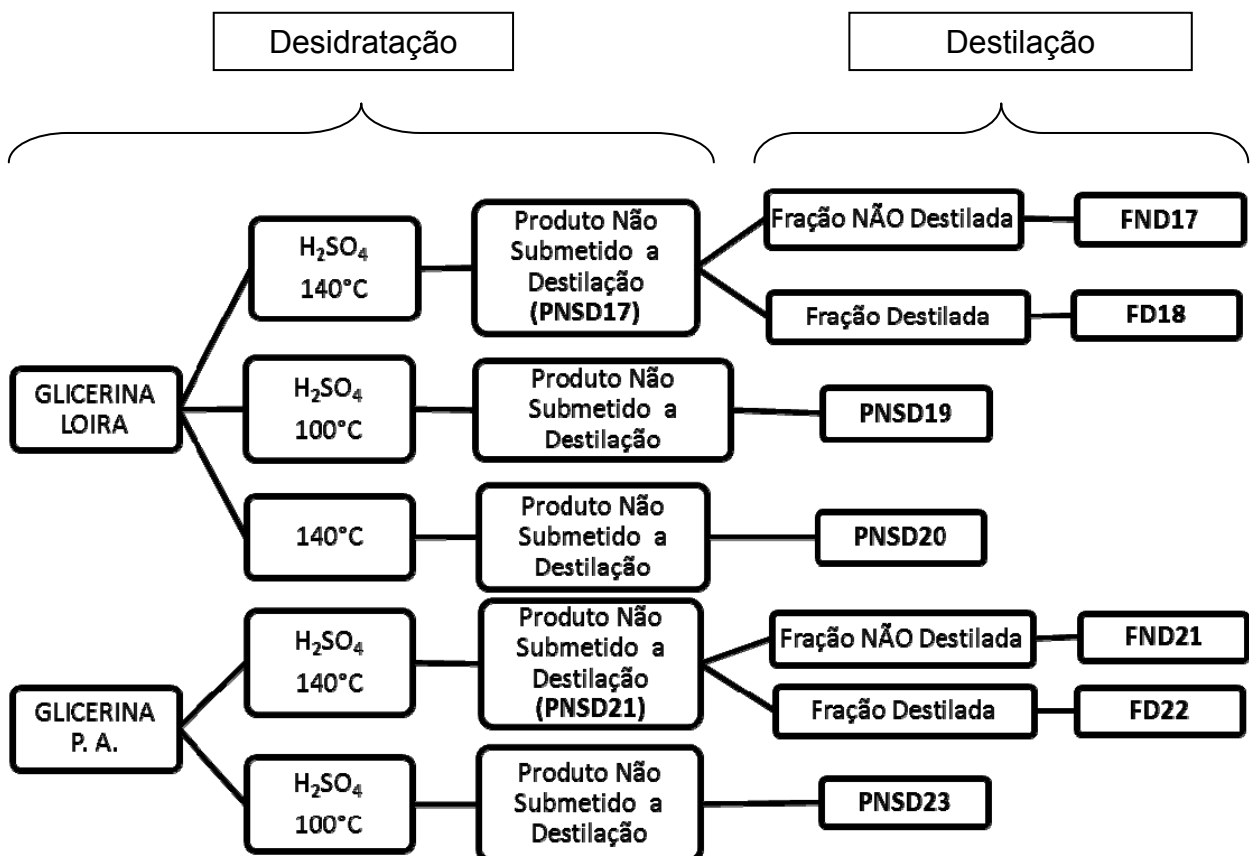
A mistura reacional recolhida ao final de cada ensaio para desidratação da glicerina foi destilado à pressão ambiente (720 mm Hg) em balão de fundo redondo com duas bocas angulares, aquecido através de uma manta (Figura 10).

No fluxograma da Figura 11 estão representadas as etapas para desidratação da glicerina e destilação do produto, assim como, a nomenclatura utilizada para identificar os reagentes, condições para catálise, produtos da desidratação e as frações da destilação.

**Figura 10 -** Equipamento utilizado para a destilação dos produtos de desidratação da glicerina



**Figura 11 -** Fluxograma representativo das reações de desidratação da glicerina, destilação do produto e frações obtidas.



O produto (de desidratação da glicerina) não submetido à destilação foi identificado com as letras maiúsculas PNSD seguidas por números arábicos.

As frações da destilação foram identificadas como segue:

- fração destilada (coletada durante a destilação) - letras maiúsculas FD seguidas por números os pares;
- fração não destilada (remanescentes no recipiente de destilação) - letras maiúsculas FND seguidas por números ímpares.

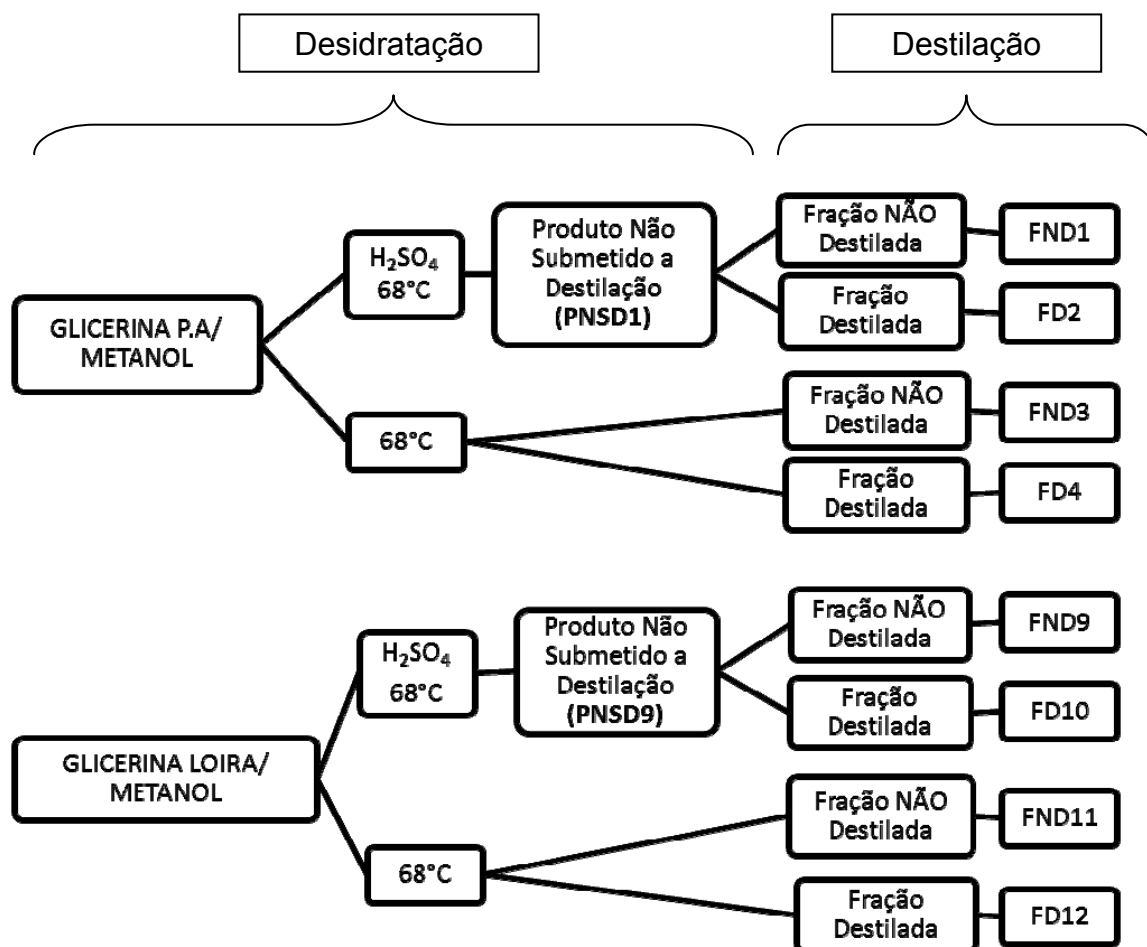
### 3.2 DESIDRATAÇÃO DE GLICERINA/METANOL

Em balão de fundo chato com três bocas angulares contendo 30 mL de glicerina, com ou sem catalisador ácido ( $H_2SO_4$ ), foram adicionados 102 mL de metanol (proporção molar de 1:6). A mistura foi mantida em refluxo a  $68^\circ C$  durante 3 h. Foram utilizados o mesmo sistema e o mesmo procedimento seguido na desidratação da glicerina.

Os produtos (de desidratação da glicerina/metanol) não submetidos à destilação e as respectivas frações da destilação do mesmo foram identificados da mesma forma que na desidratação da glicerina: letras maiúsculas seguidas por números arábicos pares ou ímpares.

No fluxograma da Figura 12 estão representadas as etapas de desidratação da glicerina/metanol e destilação dos produtos, assim como, a nomenclatura utilizada para identificar o produto da desidratação e as frações da destilação.

**Figura 12** - Fluxograma representativo das reações de desidratação da glicerina/metanol, destilação do produto e frações obtidas.



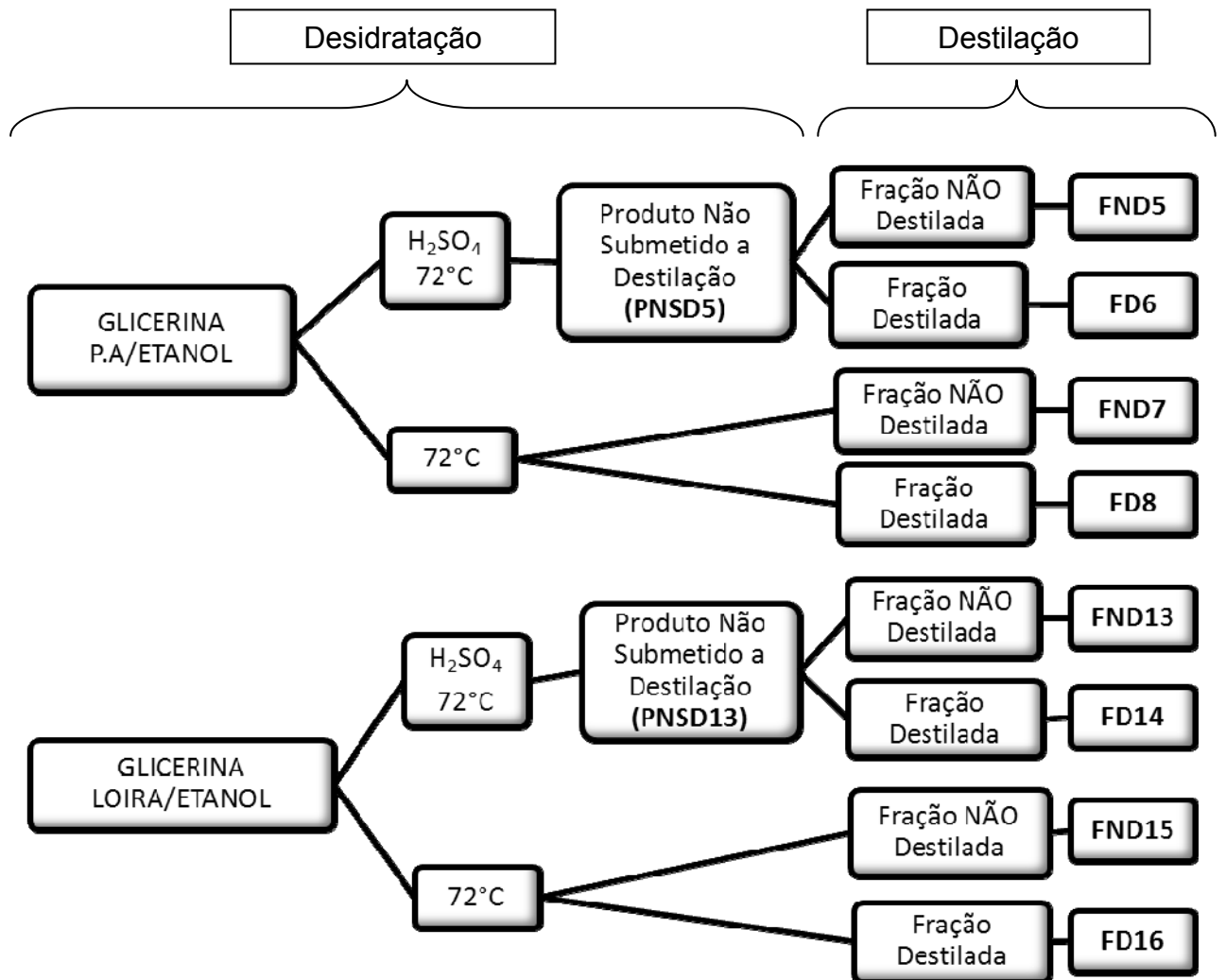
### 3.3 DESIDRATAÇÃO GLICERINA/ETANOL

Em balão de fundo chato com três bocas angulares contendo 30 mL de glicerina, com ou sem catalisador ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), foi adicionado 144 mL de etanol (proporção molar de 1:6 v/v). A mistura foi mantida em refluxo a  $82^\circ\text{C}$  durante 3 h. Foram utilizados o mesmo sistema e o mesmo procedimento seguido na desidratação da glicerina ou glicerina/metanol.

Os produtos de desidratação da glicerina/etanol não submetidos à destilação e as respectivas frações da destilação foram identificados da mesma forma que na desidratação da glicerina ou glicerina/metanol: letras maiúsculas seguidas por números arábicos pares ou ímpares.

No fluxograma da Figura 13 estão representadas as etapas de desidratação da glicerina/etanol e destilação do produto, assim como, a nomenclatura utilizada para identificar o produto e o tratamento dado ao mesmo.

**Figura 13 -** Fluxograma representativo das reações de desidratação da glicerina/etanol, destilação do produto e frações obtidas.



### 3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Foram realizadas análises físico-químicas para determinar o índice de acidez e o teor de água no produto da reação de desidratação intermolecular para obtenção de éteres.

### 3.4.1 Índice de Acidez

O índice de acidez na glicerina PA, glicerina loira e produtos da desidratação foram determinados utilizando-se a metodologia descrita na Farmacopéia Brasileira (2010, p. 150). Pesou-se 5 ou 1 g de amostra em frasco *Erlenmeyer* de 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução de éter etílico:etanol (1:1). Foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína e fez-se a titulação utilizando KOH 0,1 M. A solução de KOH foi padronizada com solução de biftalato de potássio 0,1 M.

O índice de acidez foi calculado utilizando a equação 2:

$$IA = \frac{V_{KOH} \times f \times 56,1 \times M}{m_{amostra}} \quad (2)$$

Sendo:

$V_{KOH}$ : o volume em mL de KOH gasto na titulação;

f: o fator de correção da molaridade da solução de KOH obtido pela padronização com biftalato de potássio;

56,1: massa de 1 mol de KOH em gramas;

M: a molaridade da solução de KOH em mol.L<sup>-1</sup>;

$m_{amostra}$ : a massa de amostra em gramas.

### 3.4.2 Porcentagem Relativa de Água

O teor de água na glicerina, produtos de desidratação e frações da destilação foi determinado de acordo com ASTM D6304 (*Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration*) em equipamento determinador de umidade segundo Karl Fischer – QUIMIS Q349.

### 3.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA EM FASE GASOSA

Foram realizadas análises por cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (CG-DIC) da glicerina padrão e dos produtos da desidratação da glicerina.

As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu GC17A utilizando coluna cromatográfica com fase estacionária 100% dimetil polisiloxano (30m x 0,28 mm x 0,25 $\mu$ m). Injeção *splitless*: 2,0  $\mu$ L a 330°C; temperatura inicial: 100°C durante 2 min; taxa de aquecimento: 10°C/min. ; temperatura final: 340°C durante 10 min. ; gás de arraste: N<sub>2</sub>; vazão: 1,5 mL/min.

### 3.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Foram realizadas análises por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C) dos produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol em equipamento da Bruker 200 MHz.

Cada amostra, aproximadamente 60 mg, foi diluída em 0,6 mL de dimetilsulfóxido (DMSO 99,9 % D), com exceção das amostras FD 02 e FD 14, que foram diluídas em clorofórmio (CDCl<sub>3</sub> 99,9 % D). Os parâmetros para análise de <sup>1</sup>H foram seqüência de pulso: Zg30; número de acumulações: 32; intervalo entre os pulsos: 2 s; tempo de aquisição: 2,929 s e janela espectral: 5.592,841 Hz.

Os parâmetros para análise de <sup>13</sup>C foram seqüência de pulso: Zgpg30; número de acumulações: 1k (1024); Intervalo entre os pulsos: 1,29 s; tempo de aquisição: 2,6083 s e janela espectral: 12.562,814 Hz.

### 3.7 MODELAGEM MOLECULAR DOS PRODUTOS DE DESIDRATAÇÃO DA GLICERINA

Na modelagem molecular foi utilizado o método híbrido de mecânica quântica e mecânica molecular ou mecânica clássica (QM/MM sequencial). O modelo do funcional da densidade foi o método quântico utilizado e o modelo Monte Carlo foi o método clássico.

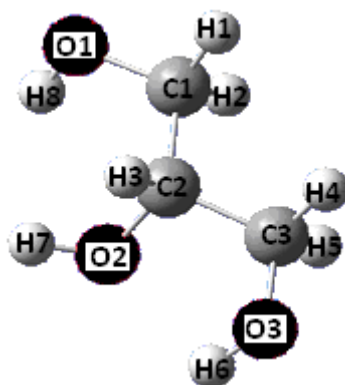
### 3.7.1 Modelo do Funcional da Densidade

Foram feitos cálculos de otimização da geometria molecular e de frequência Raman, utilizando-se o programa GAUSSIAN 03 para produtos de desidratação da glicerina (FRISCH et al., 2003). Utilizou-se o método do funcional de densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP. Para todos os sistemas foi utilizado o conjunto de funções de base 6-31+G(3df).

### 3.7.2 Monte Carlo

Para simular a molécula de glicerina no meio líquido foi utilizado o método de Monte Carlo tal como implementado no programa DICE. O “ensemble” utilizado foi o NPT onde o número de partículas é fixo em uma molécula de soluto e 499 moléculas de solvente, sendo a molécula da glicerina (Figura 14) designada como soluto e como solvente. A pressão variou em torno de uma atmosfera e a temperatura fixa em 413 K. Foram utilizadas condições periódicas de contorno numa caixa cúbica de lado aproximadamente igual a 40,3 Å.

**Figura 14** - Ilustração da molécula de glicerina e a numeração de seus átomos.



A geometria da glicerina foi mantida rígida durante a simulação e calculada em nível B3LYP/6-31+G(3df). Os parâmetros do potencial Lennard-Jones (LJ) da glicerina foram obtidos a partir de dados de Jorgensen enquanto as cargas parciais para o potencial de Coulomb foram obtidas através de ajuste do potencial

eletrostático utilizando-se a técnica CHELPG. Na Tabela 5 encontram-se os valores para todos os sítios na molécula da glicerina.

**Tabela 5** - Parâmetros Lennar-Jones ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) e cargas parciais ( $q$ ) do potencial coulombiano.

Átomo	$q$ (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)
C1 e C3	0,1820	3,8160	0,1094
C2	0,0550	3,8160	0,1094
H1 a H5	0,0260	2,7740	0,0157
H6 a H8	0,4158	1,4254	0,0498
O1 a O3	- 0,6048	2,8508	0,1591

**Fonte:** Blicck et al. (2005).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, a discussão acerca da desidratação da glicerina, glicerina/metanol ou glicerina/etanol foi baseada principalmente na caracterização de produtos por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ . A análise por cromatografia gasosa foi utilizada para verificar a conversão da glicerina em produtos de desidratação. O teor de água na glicerina foi determinado para que pudesse ser calculado, após a reação, o teor de água como produto da desidratação. A modelagem molecular foi considerada para verificar a interação da glicerina com o meio reacional e a tendência de formação dos produtos de desidratação intermolecular da glicerina.

Os mecanismos e produtos das reações típicas de desidratação intramolecular e intermolecular dos álcoois encontram-se na literatura (SOLOMONS; FRYHLE, 2001a; MORRISON; BOYD, 2005), entretanto, tudo se refere à álcoois monoidroxilados, como o etanol ou metanol. A glicerina, apesar de participar das reações com o comportamento típico dos álcoois, difere dos monoidroxilados no que diz respeito à reatividade e variedade de produtos de desidratação.

Um dos principais objetivos durante a realização dos experimentos relacionados neste trabalho foi controlar os parâmetros de reação para favorecer a desidratação intermolecular da glicerina para produção de éteres, compostos estes muito utilizados como aditivos para combustível fóssil, de forma a aumentar o desempenho de motores veiculares e principalmente como antidetonante na gasolina.

### 4.1 DESTILAÇÃO DAS FRAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO

Realizadas as reações nas condições de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol foi executada a etapa de destilação dos produtos.

Na destilação dos produtos de desidratação da glicerina loira ou glicerina PA, que ocorreu na faixa entre 95 a 100°C, foi recolhida uma única fração à pressão ambiente, correspondente a água.

Na destilação dos produtos de desidratação da glicerina/metanol e glicerina/etanol, as frações destiladas, também sob pressão atmosférica de 720 mm

de mercúrio, foram recolhidas a 64°C e 78°C, respectivamente, as seguintes frações: metanol e etanol, os quais foram utilizados como reagentes nas reações de desidratação.

Na Tabela 6 estão relacionadas as frações destiladas (FD) e as respectivas temperaturas nas quais o líquido foi recolhido.

**Tabela 6** - Frações destiladas e respectivas temperaturas de destilação dos produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol.

Reagente(s) da desidratação	Amostra	Temperatura de destilação
Glicerina	FD 18	95 a 100 °C
	FD 22	
Glicerina/metanol	FD 02	64 ± 1 °C
	FD 04	
	FD 10	
	FD 12	
Glicerina/etanol	FD 06	78 ± 2 °C
	FD 08	
	FD 14	
	FD 16	

## 4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Foram realizadas análises para determinação do índice de acidez e porcentagem relativa de água na glicerina PA, glicerina loira e nos produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol.

### 4.2.1 Índice de Acidez

A glicerina PA apresentou índice de acidez correspondente a 0,5 mg KOH/g e a glicerina loira igual a 13,0 mg KOH/g. A glicerina loira utilizada como reagente nas reações de desidratação apresentou maior índice de acidez do que a

glicerina PA, provavelmente decorrente da presença de contaminantes no processo de produção do biodiesel.

#### 4.2.2 Porcentagem Relativa de Água

A porcentagem de água determinada nas amostras de glicerina foi correspondente a 1,3 % na glicerina PA e 4,7 % na glicerina loira.

Os percentuais de água determinados nos produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol encontram-se listados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Porcentagem relativa de água nos produtos de desidratação.

Reagente(s) / condições catalíticas	Amostra	% de água no produto	% de água da desidratação
Glicerina PA /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /140°C /3h	PNSD 21	5,5	4,2
Glicerina PA /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /140°C /1h	PNSD 21'	5,6	4,3
Glicerina PA /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100°C /3h	PNSD 23	4,1	2,8
Glicerina PA /metanol /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /68°C /3h	PNSD 01	4,4	3,1
Glicerina PA /etanol /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /72°C /3h	PNSD 05	3,9	2,6
Glicerina loira /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /140°C /3h	PNSD 17	8,0	3,3
Glicerina loira /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100°C /3h	PNSD 19	7,5	2,8
Glicerina loira /sem ácido/140°C /3h	PNSD 20	7,0	2,3
Glicerina loira /metanol /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /68°C /3h	PNSD 09	5,9	1,2
Glicerina loira /etanol /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /72°C /3h	PNSD 13	5,0	0,3

**Nota:** PNSD = produto não submetido à destilação ou produto bruto.

Considerando-se que a água é um dos produtos, ou coproduto, da desidratação de álcoois, pode-se afirmar que quanto maior a porcentagem de água, também maior será a taxa de conversão do reagente.

Os maiores percentuais de água foram detectados a partir da desidratação da glicerina como reagente. Considerando-se condições catalíticas semelhantes, foi encontrada maior porcentagem de água como produto na desidratação da glicerina PA, comparando com a desidratação da glicerina loira.

A redução de 2/3 no tempo de reação não interferiu no rendimento da água como produto. No entanto, quando a reação de desidratação da glicerina PA

ou glicerina loira, na presença ou ausência de metanol ou etanol, foi conduzida a temperaturas abaixo de 140°C, a porcentagem de água como produto diminuiu de forma significativa.

A não adição de catalisador ácido desfavoreceu a desidratação da glicerina, mesmo quando utilizada a glicerina loira, cujo índice de acidez é 26 vezes maior do que na glicerina PA.

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DE GLICERINA POR CG-DIC NOS PRODUTOS DA DESIDRATAÇÃO

Encontram-se na Tabela 8 os percentuais de glicerina (reagente) determinados nos produtos da desidratação. Os percentuais de conversão apresentados se referem à conversão total da glicerina, não específicos a produto algum e sim ao somatório de produtos obtidos.

As menores porcentagens de glicerina nos produtos de desidratação foram identificadas quando o reagente utilizado foi glicerina PA. Quando utilizada a glicerina PA, a porcentagem de conversão da glicerina a produto de desidratação, considerando condições catalíticas semelhantes, foi de 61% e no caso da glicerina loira foi de 44%. As impurezas presentes na glicerina loira, decorrentes da produção do biodiesel, provavelmente interferem, pelo menos em parte, na conversão da glicerina a produto.

**Tabela 8** - Porcentagem de glicerina loira ou glicerina PA nos produtos da desidratação.

Reagente / condições catalíticas	Amostra	% glicerina	% conversão a produto
Glicerina loira /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /140°C /3h	PNSD 17	56	44
Glicerina loira / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100°C /3h	PNSD 19	58	42
Glicerina loira /sem ácido /140°C /3h	PNSD 20	68	32
Glicerina P.A. /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /140°C /3h	PNSD 21	39	61
Glicerina P.A. / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /140°C /1h	PNSD 21'	45	55
Glicerina P.A. / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100°C /3h	PNSD 23	63	37

Nota: PNSD = produto não submetido à destilação ou produto bruto.

## 4.4 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESIDRATAÇÃO POR RMN

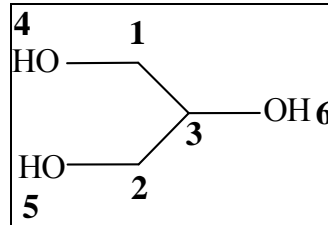
O Quadro 1 a seguir relaciona os produtos de desidratação e as frações da destilação classificando a intensidade relativa dos sinais obtidos nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

**Quadro 1** - Intensidade relativa do sinal de RMN de  $^{13}\text{C}$  nos produtos de desidratação e nas respectivas frações da destilação.

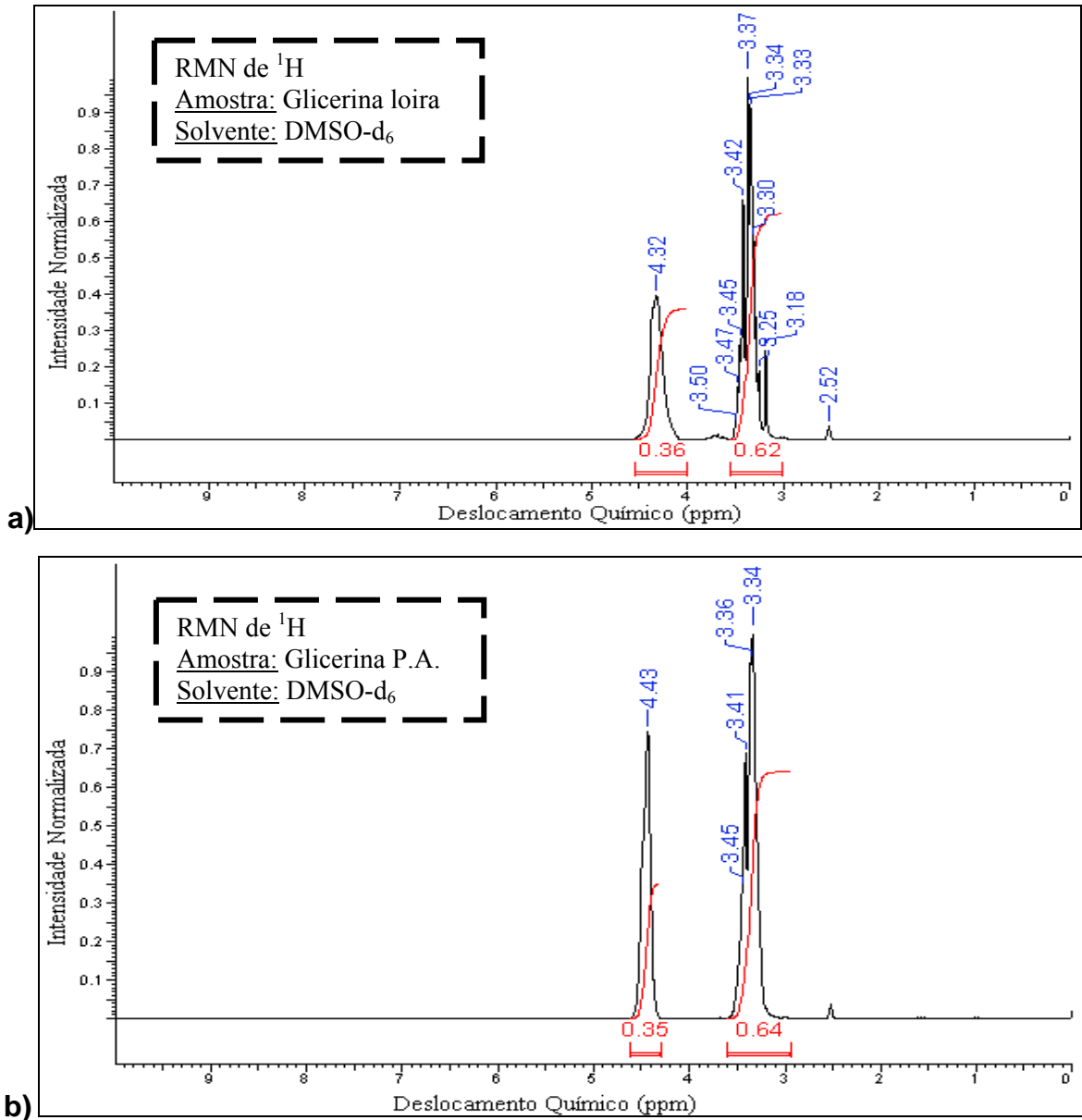
<b>Amostra</b>	<b>Produto identificado pelo RMN de <math>^{13}\text{C}</math></b>	<b>Intensidade do sinal</b>
FND 01	Glicerina 3-metoxi-1,2-propanodiol 1,3-dietoxi-2-propanol	Alta Intermediaria Intermediaria
FD 02	Metanol	Alta
FND 09	Glicerina 3-metoxi-1,2-propanodiol 1,3-dietoxi-2-propanol	Alta Baixa Baixa
FND 13	Glicerina 3-etoxi-1,2-propanodiol 1,3-dietoxi-2-propanol	Alta Intermediaria Intermediaria
FD 14	Etanol	Alta
FND 17	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Intermediaria
FD 18	Água	Alta
PNSD 17	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Intermediaria
<b>Amostra</b>	<b>Produto identificado pelo RMN de <math>^{13}\text{C}</math></b>	<b>Intensidade do sinal</b>
PNSD 17' (repetição)	Glicerina Éter bis [2,3-dihidroxiopropil]	Alta Baixa
PNSD 19	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Baixa
PNSD 20	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Baixa
FND 21	Glicerina Éter bis [2,3-dihidroxiopropil]	Alta Baixa
FD 22	Água Glicerina	Alta Baixa
PNSD 21	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Intermediaria
PNSD 21' (repetição)	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Baixa
PNSD 21'' (1h desidratação)	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Baixa
PNSD 23	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	Alta Baixa

Na Figura 15 é representada a estrutura química da glicerina devidamente numerada e nas Figuras 16 e 17 encontram-se os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  da glicerina loira e glicerina PA.

**Figura 15 - Molécula numerada da glicerina**

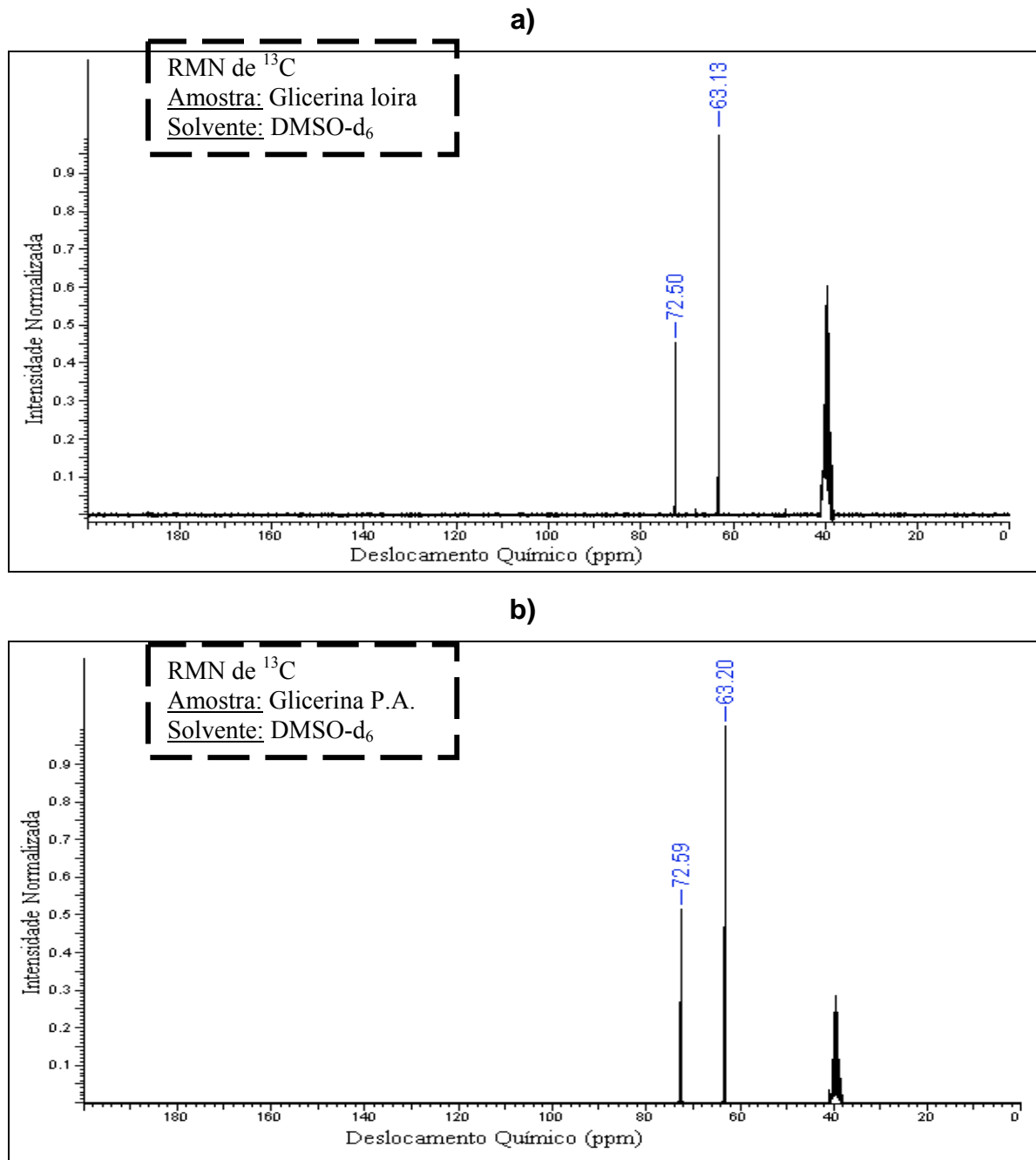


**Figura 16 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da glicerina a) loira e b) P.A.**



No espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , os sinais com deslocamento químico ( $\delta_{\text{H}}$ ) entre ( $\delta_{\text{H}}$ ) 3,25 e ( $\delta_{\text{H}}$ ) 3,50 (glicerina loira) e entre ( $\delta_{\text{H}}$ ) 3,34 e ( $\delta_{\text{H}}$ ) 3,45 (glicerina P.A.) correspondem aos hidrogênios nas posições 1, 2 e 3 e o sinal em ( $\delta_{\text{H}}$ ) 4,32 na glicerina loira e em ( $\delta_{\text{H}}$ ) 4,43 na glicerina P.A. corresponde aos hidrogênios das hidroxilas (posições 4, 5 e 6).

**Figura 17** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da glicerina **a)** loira e **b)** P.A.

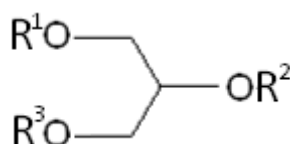


No espectro de  $^{13}\text{C}$ , o sinal em ( $\delta_{\text{C}}$ ) 63,1 na glicerina loira e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 63,2 na glicerina P.A. corresponde aos carbonos 1 e 2 ( $\text{HO-C-H}_2$ ) e o sinal em ( $\delta_{\text{C}}$ ) 72,5 na glicerina loira e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 72,6 na glicerina P.A. correspondem ao carbono 3 ( $\text{HO-C-H}$ ) da Figura 15.

#### 4.4.1 Produtos da Desidratação da Glicerina/ Metanol e Glicerina/ Etanol

Na Figura 18 estão esquematizados os possíveis produtos resultantes da desidratação da glicerina/metanol a) 1,2,3-trimetoxipropano; b) 2,3-dimetoxi-1-propanol; c) 1,3-dimetoxi-2-propanol; d) 2-metoxi-1,3-propanodiol e e) 3-metoxi-1,2-propanodiol, em decorrência da substituição de uma, duas ou três hidroxilas por molécula(s) de metanol e os possíveis produtos resultantes da desidratação da glicerina/etanol f) 1,2,3-trietoxipropano; g) 2,3-dietoxi-1-propanol; h) 1,3-dietoxi-2-propanol; i) 2-etoxi-1,3-propanodiol e j) 3-etoxi-1,2-propanodiol, em decorrência da substituição de uma, duas ou três hidroxilas por molécula(s) de etanol.

**Figura 18** - Possíveis produtos de desidratação das reações glicerina/ metanol e glicerina/ metanol

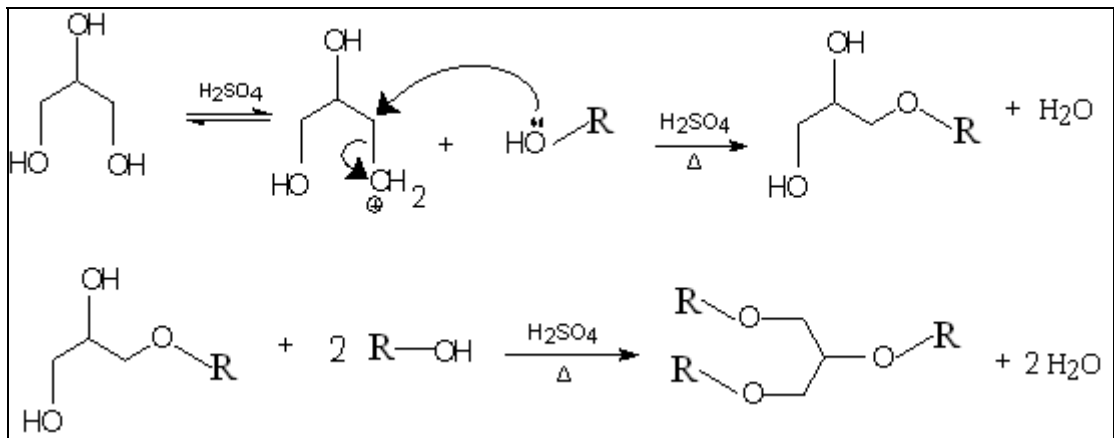


- Com: a)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Metil}$ ;  
 b)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Metil}$ ;  
 c)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Metil}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  
 d)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Metil}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ;  
 e)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Metil}$ .  
 f)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Etil}$ ;  
 g)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Etil}$ ;  
 h)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Etil}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  
 i)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Etil}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ;  
 j)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Etil}$ .

Devido à presença de três hidroxilas tornando a estrutura simétrica, o ataque ácido pode ser feito de dois modos: i) por uma das hidroxilas das extremidades (carbono primário), ou seja, grupo de entrada, nucleófilo; e grupo de saída, água, simultaneamente ( $S_N2$ ); ou ii) pela hidroxila central (carbono secundário) com formação de carbocátion ( $S_N1$ ) ou entrada do nucleófilo e saída da água, simultaneamente ( $S_N2$ ).

O mecanismo proposto para as reações de eterificação da glicerina é na Figura 19.

**Figura 19** - Mecanismo de desidratação da glicerina/metanol e glicerina/etanol em meio ácido.



Com R=Metil para a reação utilizando metanol e  
R=Etil para a reação utilizando etanol.

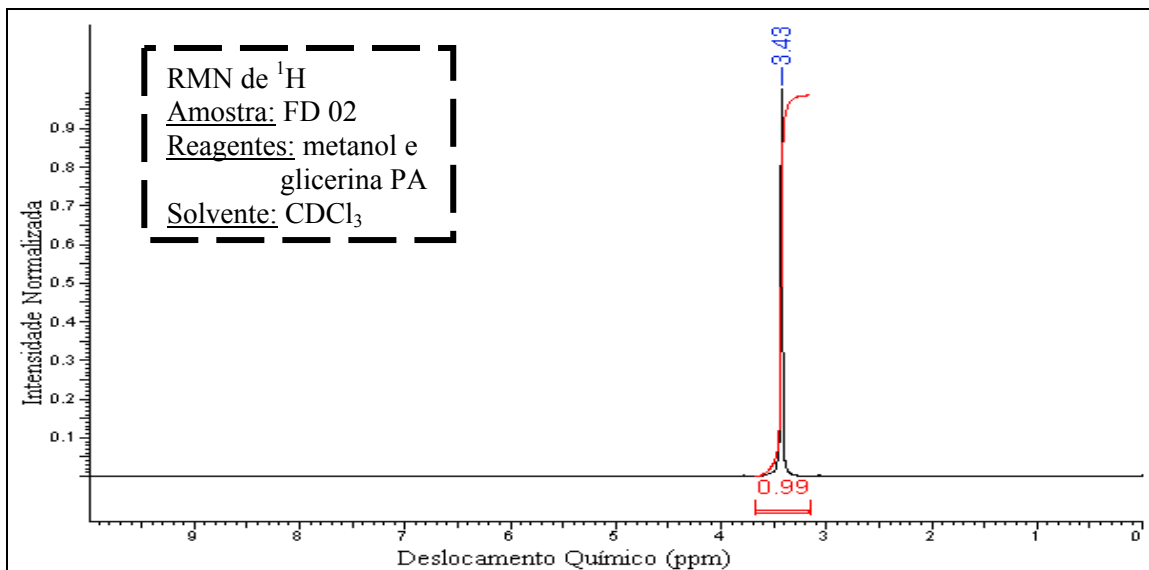
O produto tri-substituído será formado em três etapas de substituição, dois ataques a carbonos primários e um ataque a carbono secundário, porém indiferentemente da ordem de ataque o produto final tri-substituído será o mesmo.

Deve-se considerar também a formação de produtos através das seguintes reações de desidratação: intramolecular na glicerina, intramolecular no etanol, intermolecular glicerina/glicerina, intermolecular etanol/etanol e intermolecular metanol/metanol.

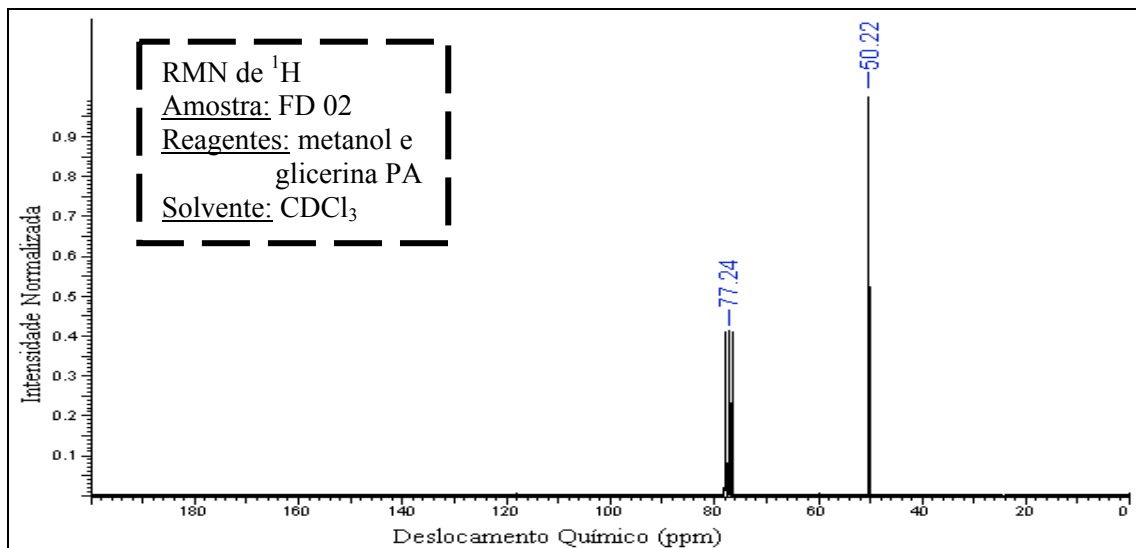
Nos espectros de RMN de  $^1H$  e de  $^{13}C$  da fração destilada FD 02, os sinais em  $(\delta_H)$  3,43 e em  $(\delta_C)$  50,2 correspondentes ao metanol utilizado como reagente na desidratação. O multiplete registrado em  $(\delta_C)$  77 corresponde ao solvente  $CDCl_3$  (Figuras 20 e 21).

O pico correspondente ao ( $\delta_H$ ) da hidroxila não foi observado, porem o ( $\delta_H$ ) da hidroxila é variável, sua posição depende da concentração, pH, solvente e temperatura utilizados, podendo o pico ter a base alargada ou mesmo não aparecer no espectro (PAVIA et al., 2001). O pico pode também ter ficado sobreposto ao singlete do  $\text{CH}_3\text{-O}$ .

**Figura 20** - Espectros.de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) da amostra FD 02.



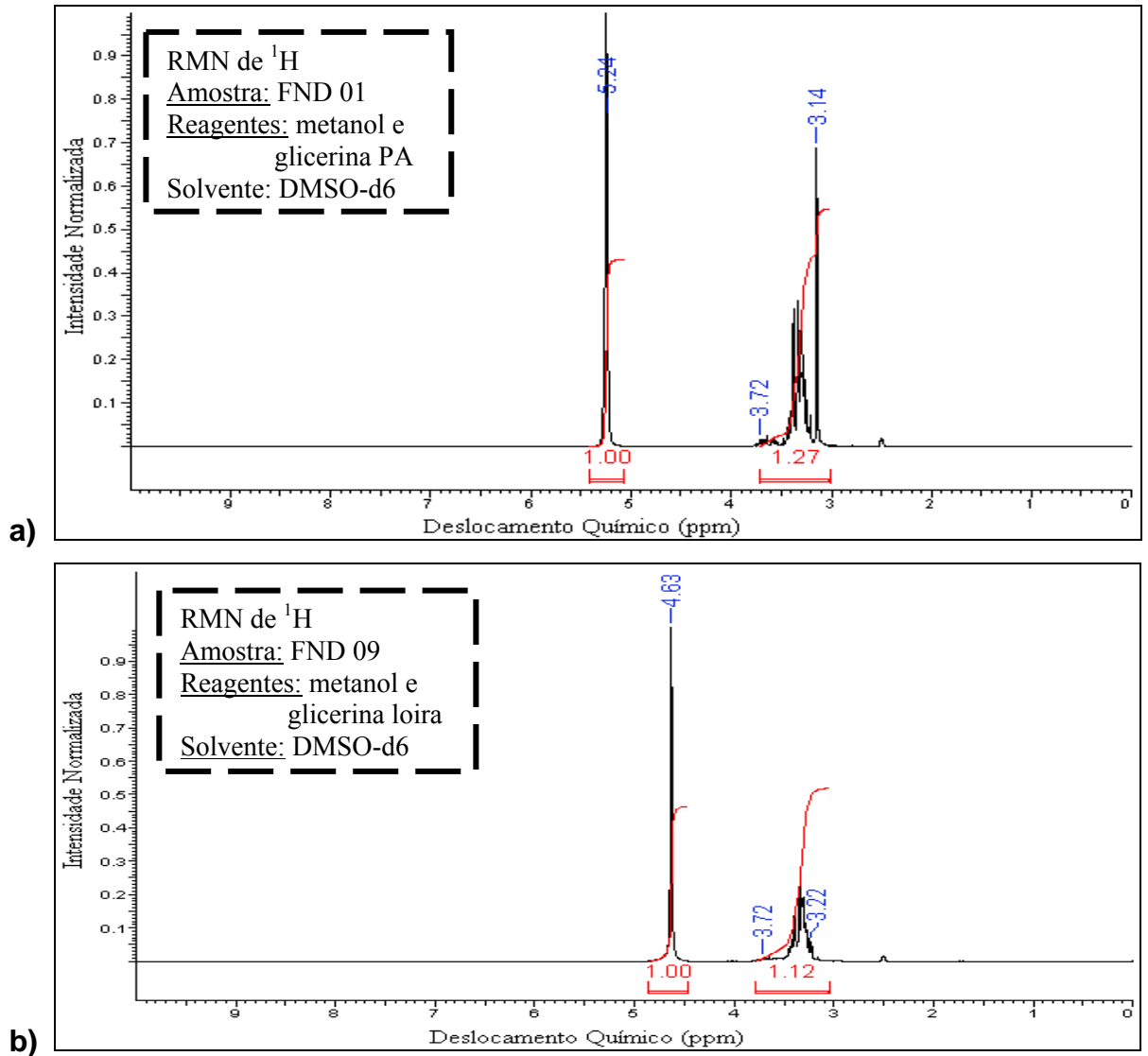
**Figura 21** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) da amostra FD 02.



Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  das amostras FND 01 e FND 09 (Figura 22) são inconclusivos em termos de formação de produtos, pois na região entre ( $\delta_H$ ) 3,7

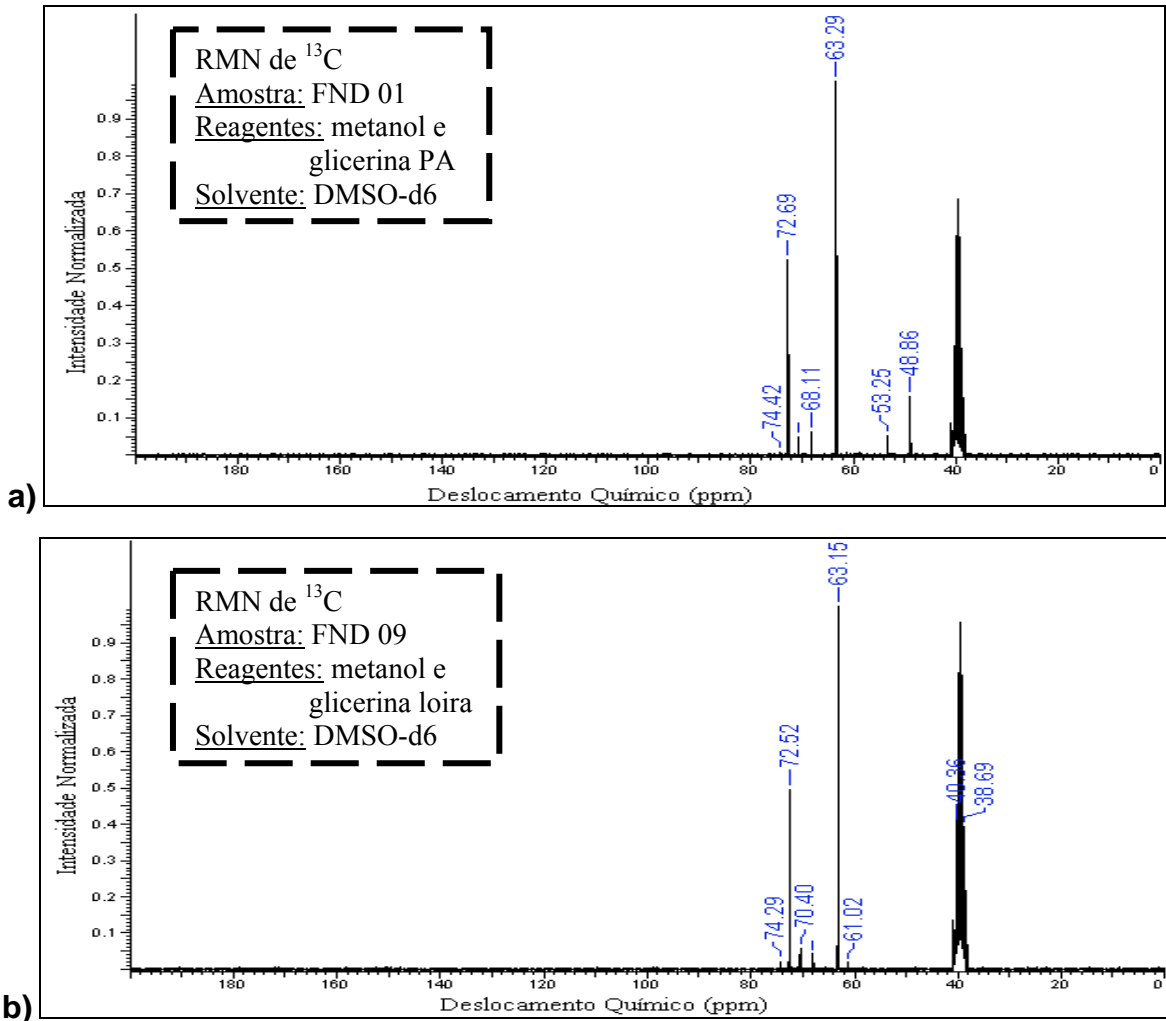
e ( $\delta_H$ ) 3,1 há uma sobreposição de picos, e é nessa região que se situam os ( $\delta_H$ ) da glicerina e também dos possíveis produtos de desidratação.

**Figura 22** - Espectros de RMN de  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ) das amostras **a)** FND 01 e **b)** FND 09



Pode-se observar nos espectros de RMN  $^{13}C$  das amostras FND 01 e FND 09 (Figura 23) picos intensos com deslocamentos químicos correspondentes à glicerina e picos de menor intensidade que podem corresponder ao 3-metoxi-1,2-propanodiol e ao 1,3-dimetoxi-2-propanol. Os deslocamentos das amostras e dos compostos correspondentes encontram-se na Tabela 9.

**Figura 23** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) das amostras **a)** FND 01 e **b)** FND 09.



**Tabela 9** - Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ (DMSO- $d_6$ )

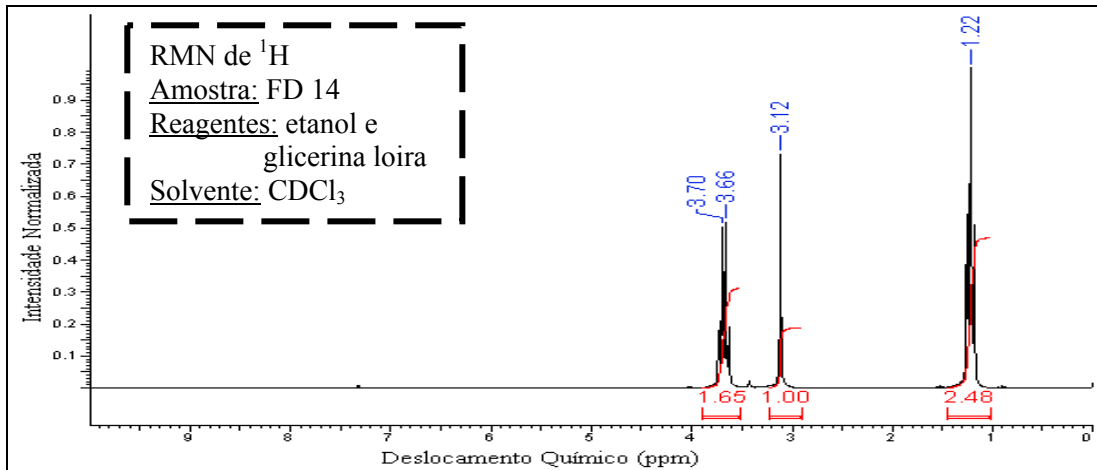
Composto referência	Deslocamentos químicos (ppm)						
Glicerina		72,5			63,2		
<sup>a</sup> 3-metoxi-1,2-propanol	74,1		70,9	64,0		59,1	
<sup>a</sup> 1,3-metoxi-2-propanol	74,1		70,9			59,1	
<i>Amostras</i>							
FND 01	74,4	72,7	70,5	68,1	63,3	53,3	48,9
FND 09	74,2	72,5	70,4	67,9	63,0	61,0	

Nota: os deslocamentos foram apresentados de modo que valores semelhantes fiquem na mesma coluna da tabela.

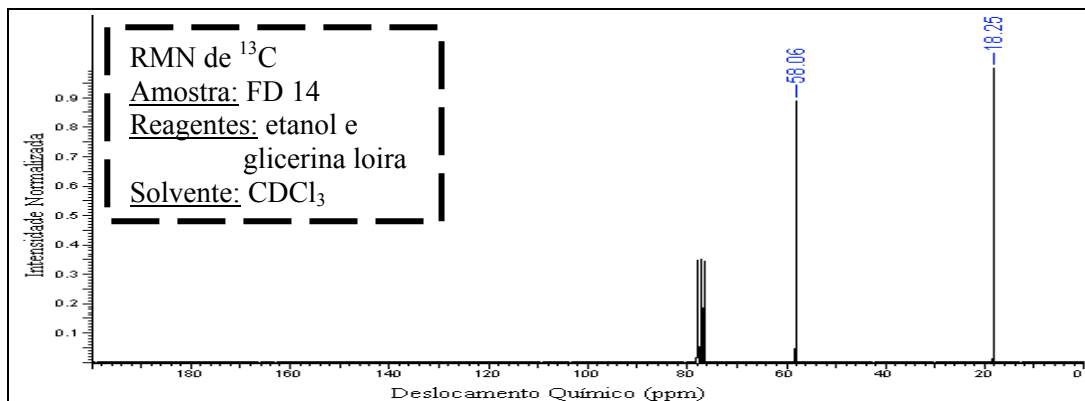
<sup>a</sup> deslocamento químico tabelado.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 24) da fração destilada FD 14, foram observados sinais em ( $\delta_{\text{H}}$ ) 3,70; ( $\delta_{\text{H}}$ ) 3,68; ( $\delta_{\text{H}}$ ) 3,12 e ( $\delta_{\text{H}}$ ) 1,22 correspondentes à presença de etanol, o que foi confirmado pelo espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  [dois sinais em ( $\delta_{\text{C}}$ ) 58,1 e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 18,3], mostrado na Figura 25.

**Figura 24** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) da amostra FD 14.

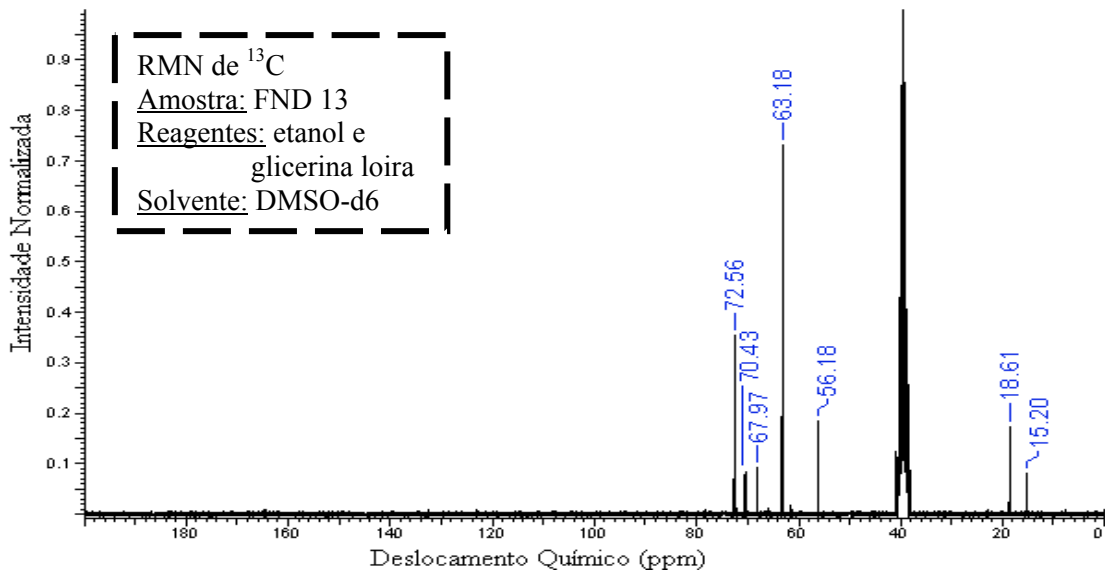


**Figura 25** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) da amostra FD 14.



O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra FND 13 (Figura 26) indicou sinais em ( $\delta_{\text{C}}$ ) 72,6; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 70,4; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 68,0; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 63,2; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 56,2; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 18,6 e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 15,2 consistentes com uma mistura contendo etanol [( $\delta_{\text{C}}$ ) 57,8 e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 18,1], glicerina [( $\delta_{\text{C}}$ ) 72,4 e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 63,1], o produto monossustituído 3-etoxi-1,2-propanodiol [( $\delta_{\text{C}}$ ) 72,0; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 70,9; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 66,9; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 64,0 e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 15,0] e o produto dissustituído 1,3-dietoxi-2-propanol [( $\delta_{\text{C}}$ ) 72,0; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 69,6; ( $\delta_{\text{C}}$ ) 63,8 e ( $\delta_{\text{C}}$ ) 15,1].

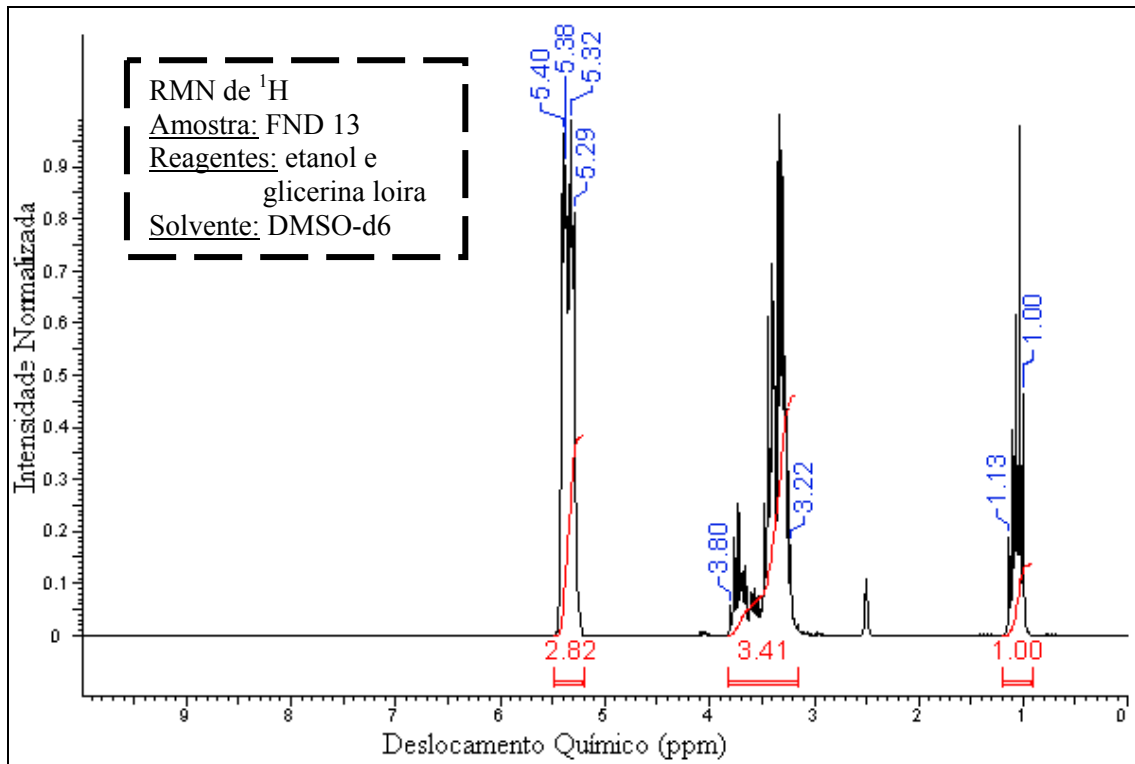
**Figura 26 - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra FND 13.**



O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra FND 13 (Figura 27) indicou diversos sinais entre  $(\delta_{\text{H}})$  3,22 e  $(\delta_{\text{H}})$  3,80 e entre  $(\delta_{\text{H}})$  1,00 e  $(\delta_{\text{H}})$  1,13 consistentes com os compostos identificados pelo RMN de  $^{13}\text{C}$  (3-etoxi-1,2-propanodiol e 1,3-dietoxi-2-propanol, glicerina).

Porem além desses picos ele apresenta dois dupletos em  $(\delta_{\text{H}})$  5,40/5,38 e em  $(\delta_{\text{H}})$  5,32/5,29 que são deslocamentos característicos de dupla ligação. O deslocamento químico correspondente à dupla ligação no RMN de  $^{13}\text{C}$  se localiza entre  $(\delta_{\text{C}})$  100 e  $(\delta_{\text{C}})$  150, porem o pico de maior deslocamento foi encontrado em  $(\delta_{\text{C}})$  72,6. Portanto, essa dupla de dupletos encontrada no RMN de  $^1\text{H}$  não encontra nenhum pico correlacionado a ele no RMN de  $^{13}\text{C}$ . Esses dupletos podem corresponder às hidroxilas (presentes nos produtos e reagente), porem essa hipótese deve ser provada com novas análises (que serão realizadas futuramente).

Figura 27 - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra FND 13.



#### 4.4.2 Produtos da Desidratação da Glicerina

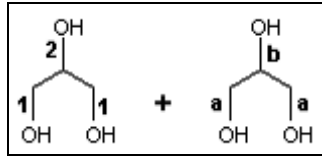
A partir da desidratação da glicerina em meio ácido podem ser obtidos cinco produtos diferentes devido à presença de três grupos hidroxila em cada molécula.

Nas reações envolvendo substituição nucleofílica ( $S_N1$  e  $S_N2$ ) pode haver interações das seguintes hidroxilas (Figura 28):

- i) 1 e a;
- ii) 2 e a;
- iii) 2 e b.

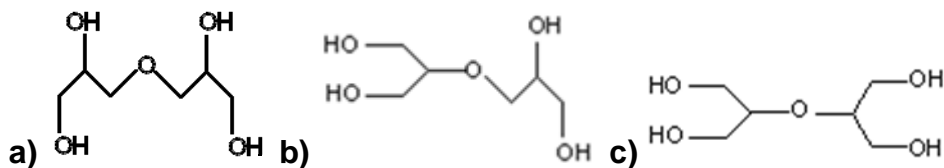
Nas reações de eliminação ( $E_1$  e  $E_2$ ) pode haver os seguintes ataques:

- iv) carbono 1 ou carbono a;
- v) carbono 2 ou carbono b.

**Figura 28** - Interações de grupos hidroxila da glicerina

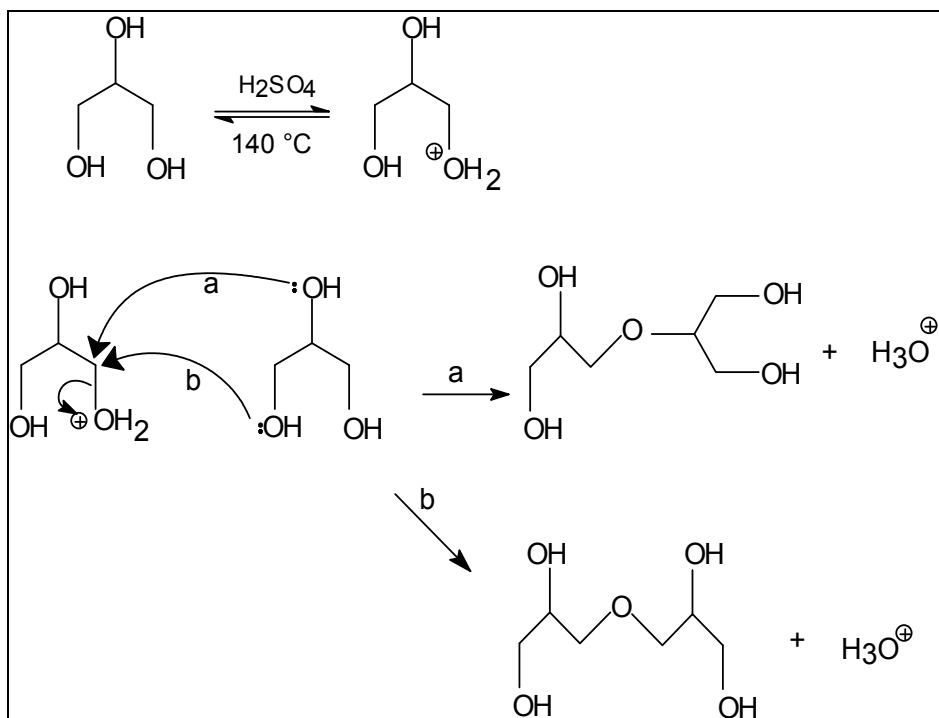
A desidratação intermolecular da glicerina pode gerar produtos através do ataque ácido em carbono secundário com formação de carbocátion (reação de substituição nucleofílica –  $S_N2$ ) e ataque nos carbonos primários ocorrendo simultaneamente entre a saída do grupo abandonador e a entrada do nucleófilo (reação de substituição nucleofílica –  $S_N1$ ), ocorrendo a formação de três produtos distintos e um produto em comum entre os dois mecanismos possíveis para a reação, sendo representados na Figura 29: éter bis[2,3-dihidroxiopropil], éter 2,3-dihidroxiopropil-1,3-dihidroxiopropílico e éter bis[1,3-dihidroxiopropil] em decorrência, respectivamente, da aproximação entre dois carbonos primários (interação i), um carbono primário e um carbono secundário (interação ii) ou dois carbonos secundários (interação iii).

**Figura 29** - Possíveis produtos de desidratação intermolecular da glicerina  
**a)** éter bis[2,3-dihidroxiopropil], **b)** éter 2,3-dihidroxiopropil-1,3-dihidroxiopropílico e **c)** éter bis[1,3-dihidroxiopropil].

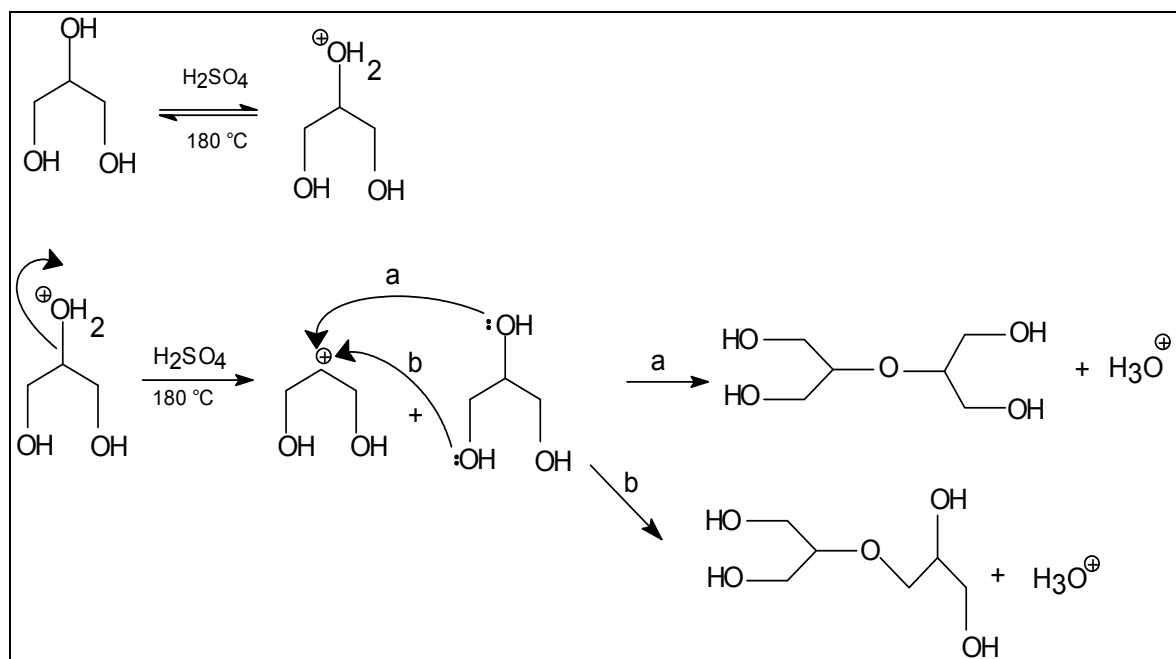


Os mecanismos propostos são mostrados nas Figuras 30 e 31.

**Figura 30** - Mecanismo de desidratação intermolecular da glicerina com ataque ácido em carbono primário. Mecanismo  $S_N2$ .

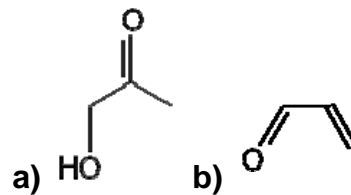


**Figura 31** - Mecanismo de desidratação intermolecular da glicerina com ataque ácido em carbono secundário. Mecanismo  $S_N1$ .



Na desidratação intramolecular da glicerina espera-se como produto (Figura 32): hidroxiacetona e acroleína (propenal), em decorrência, respectivamente, de ataque ácido no carbono primário (interação iv) ou no carbono secundário (interação v).

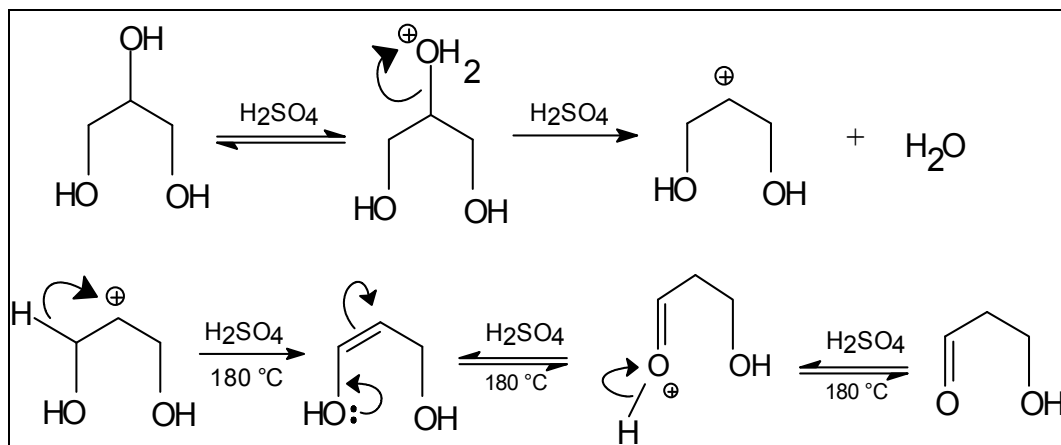
**Figura 32** - Possíveis produtos de desidratação intramolecular da glicerina  
a) hidroxiacetona e b) acroleína.



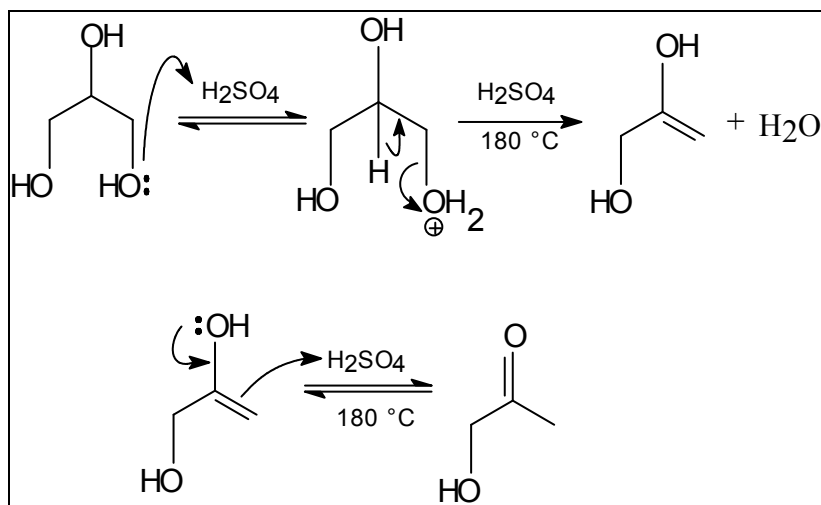
A reação de desidratação intramolecular de álcool monohidroxilado tem como produto um alceno, porém na presença de três grupos hidroxila, como o caso da glicerina, o produto da reação será um enol e devido à tautomeria ceto-enólica, esse será convertido preferencialmente a aldeído ou cetona.

A reação de eliminação em questão pode ocorrer segundo dois mecanismos: i) através do ataque ácido em carbono secundário com formação de carbocátion ( $E_1$ ); e ii) através do ataque ácido em carbono primário, ocorrendo simultaneamente entre a saída do grupo abandonador e a formação da ligação dupla ( $E_2$ ), como proposto nas Figuras 33 e 34.

**Figura 33** - Mecanismo de desidratação intramolecular da glicerina com ataque ácido no carbono secundário. Mecanismo  $E_1$ .

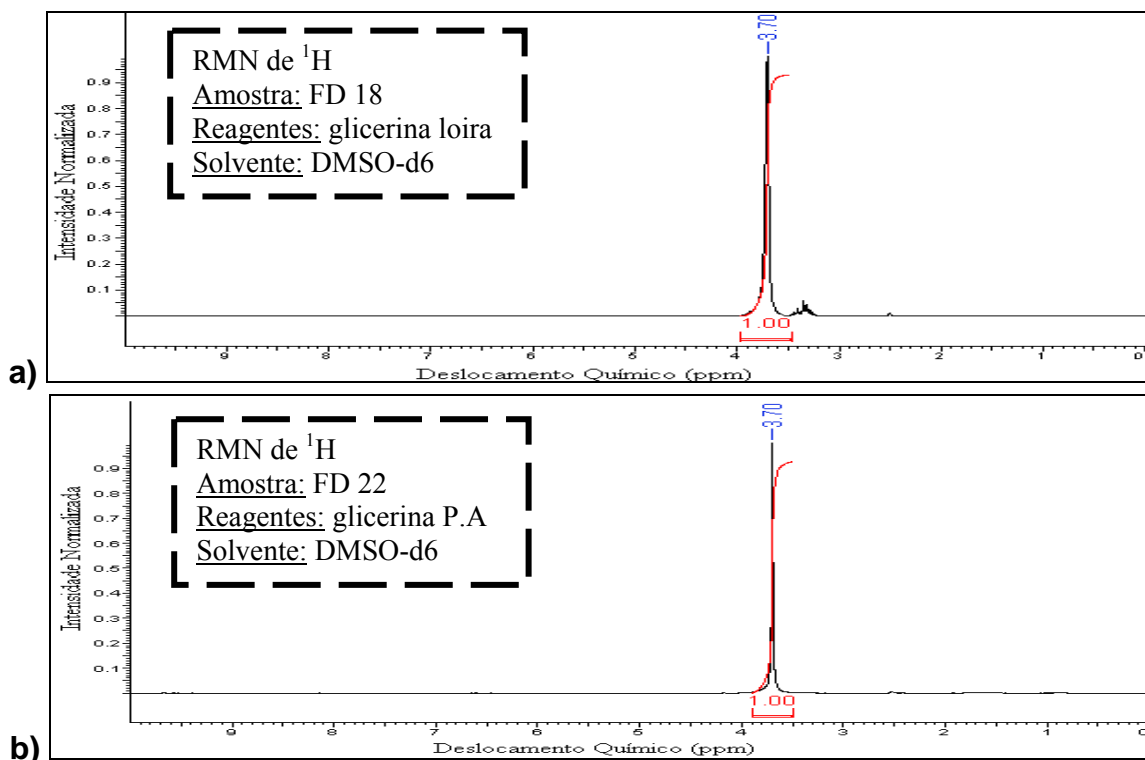


**Figura 34** - Mecanismo de desidratação intramolecular da glicerina com ataque ácido no carbono primário. Mecanismo E<sub>2</sub>.



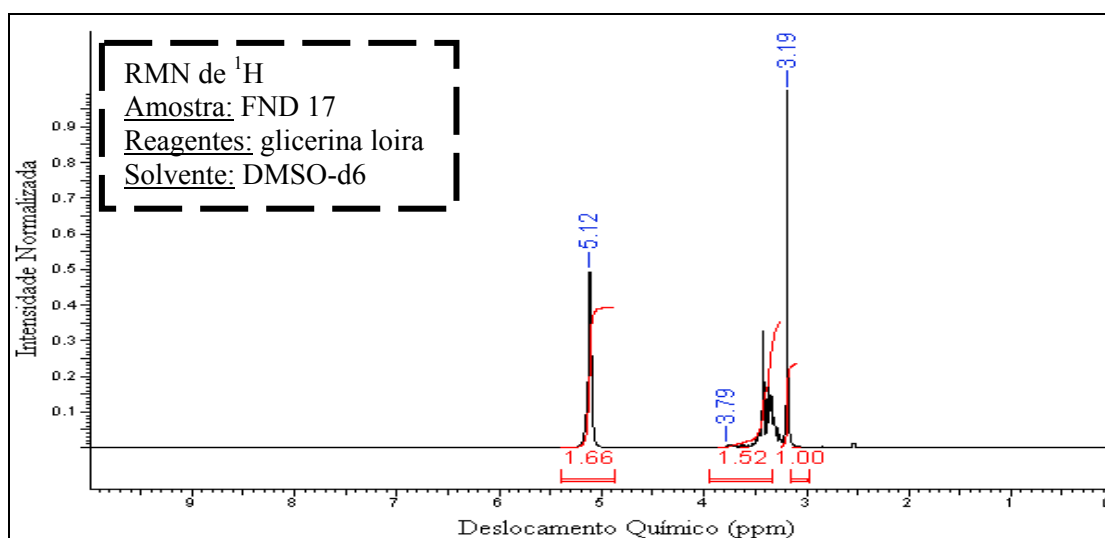
Os sinais em ( $\delta_H$ ) 3,70 encontrados nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H das frações destiladas FD 18 e FD 22 correspondem à água produzida na reação de desidratação (Figura 35) a amostra FD 18 apresentou picos de baixa intensidade entre ( $\delta_H$ ) 3,46 e ( $\delta_H$ ) 3,23 referentes a presença de glicerina.

**Figura 35** - Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) a) amostra FD 18 e b) amostra FD 22.

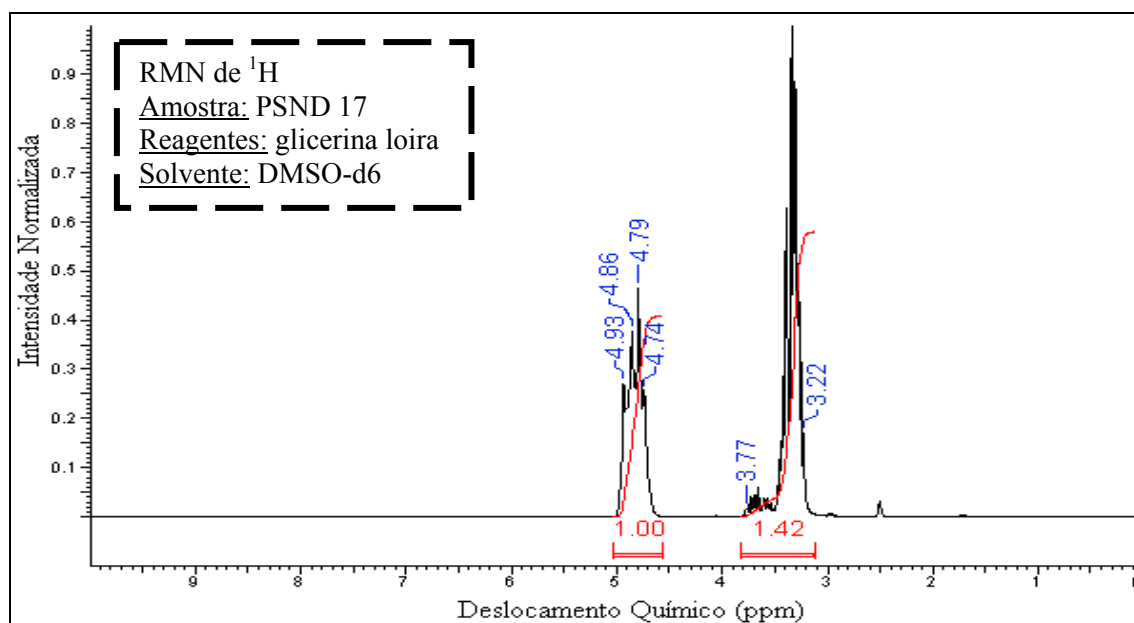


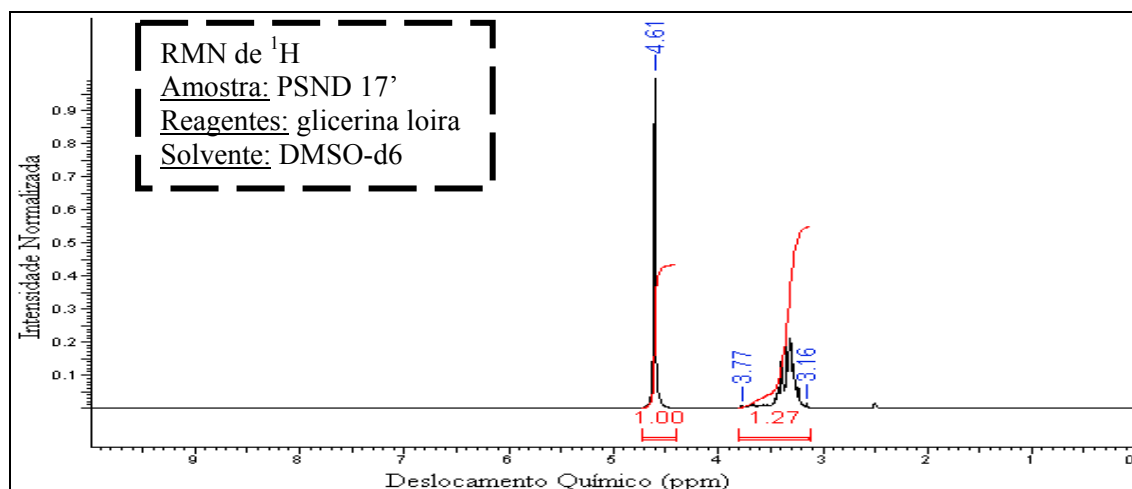
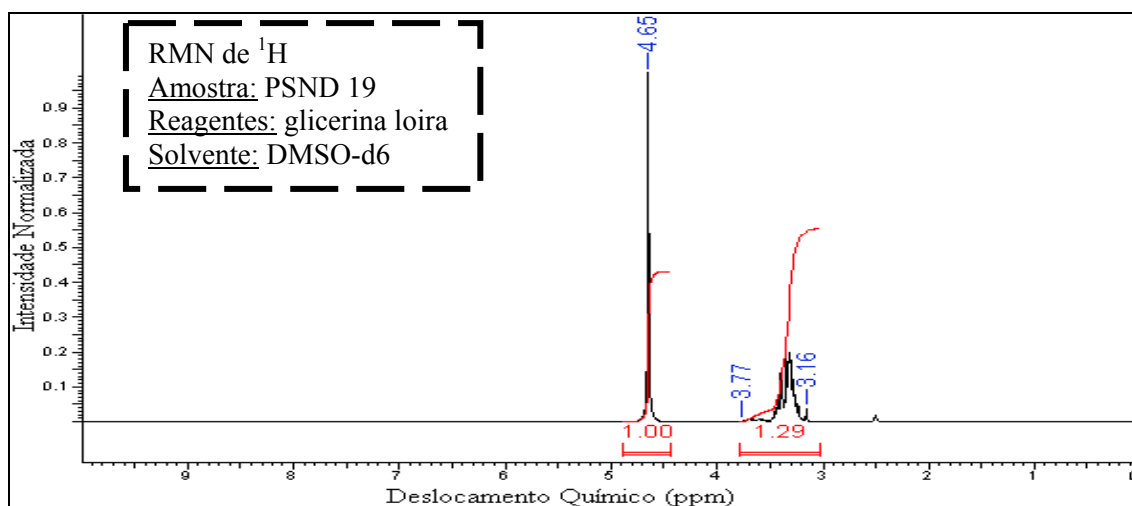
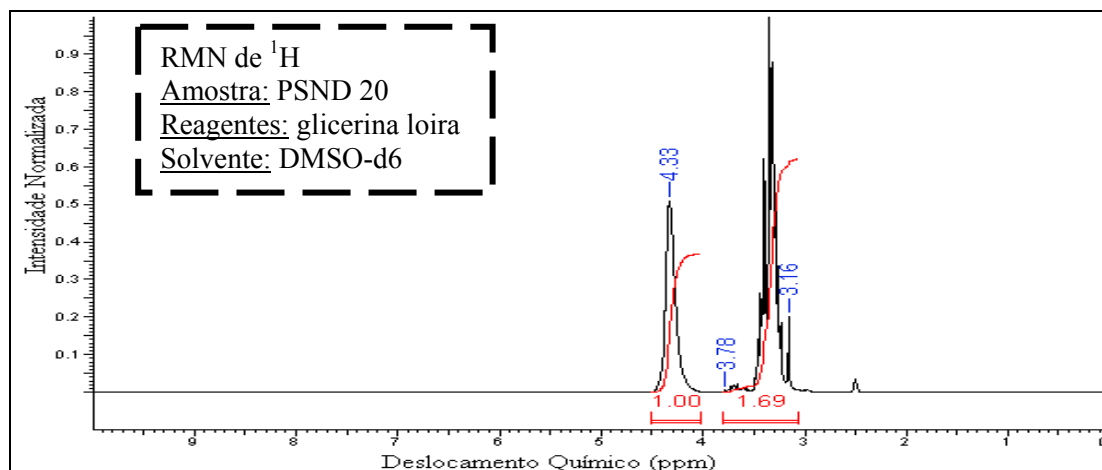
As Figuras 36 a 45 correspondem aos espectros de  $^1\text{H}$  obtidos das amostras FND 17, PNSD 17'(repetição), PNSD 19, PNSD 20, FND 21, PNSD 21, PNSD 21 (1h), PNSD 21' (repetição) e PNSD 23 de desidratação da glicerina

**Figura 36** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra FND 17

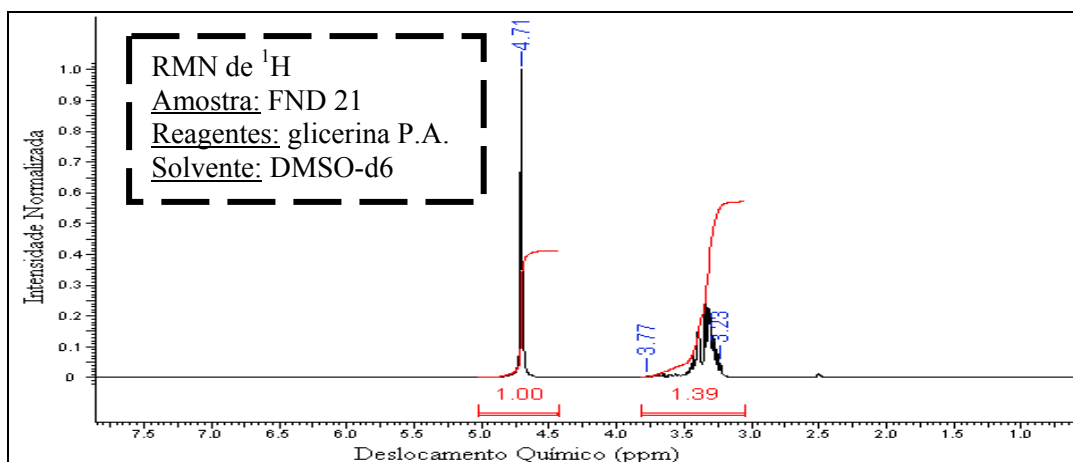


**Figura 37** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 17

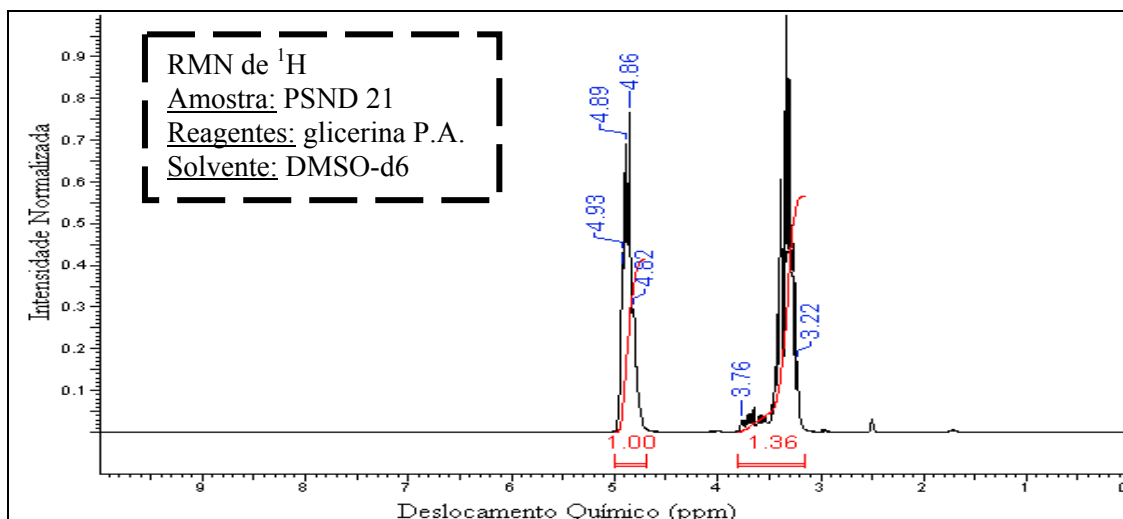


**Figura 38** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 17' (repetição)**Figura 39** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 19**Figura 40** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 20

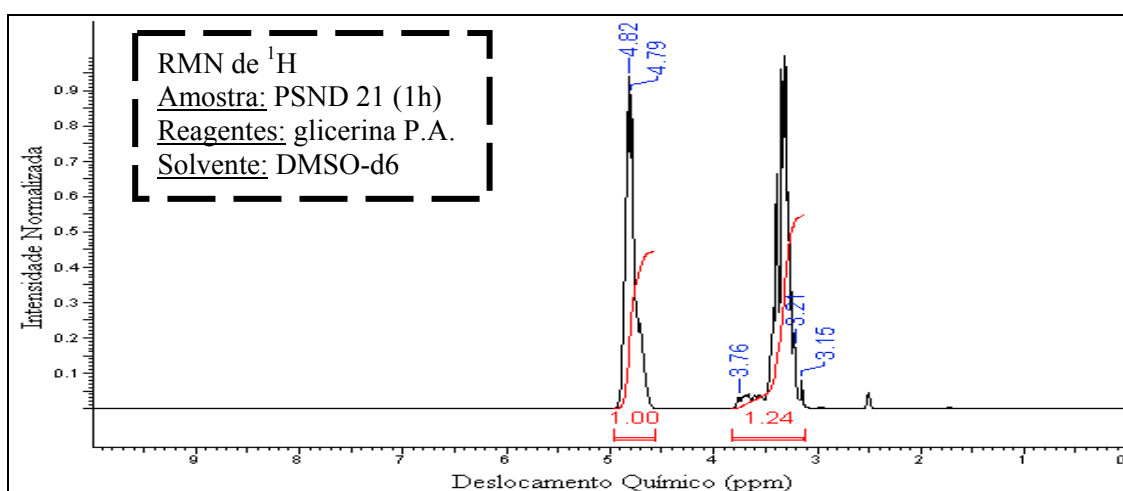
**Figura 41** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra FND 21



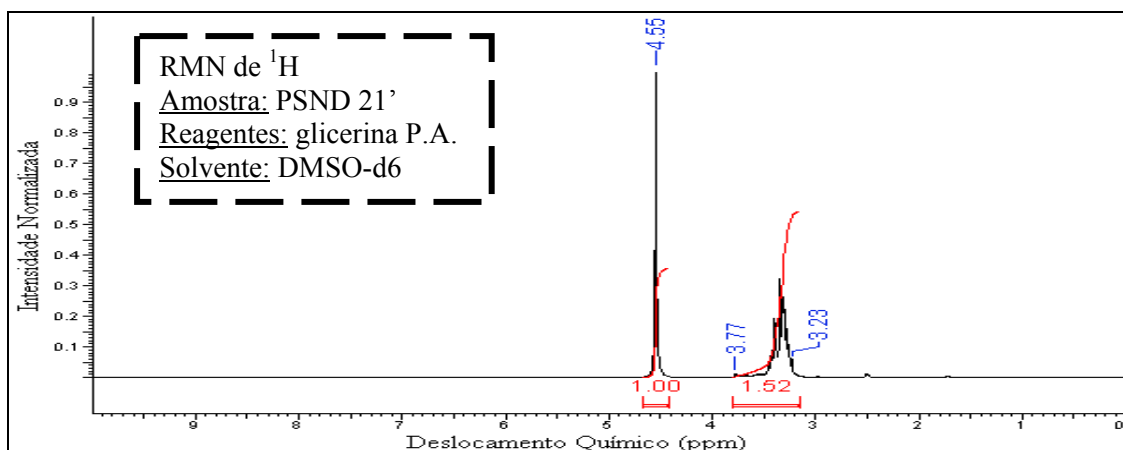
**Figura 42** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 21



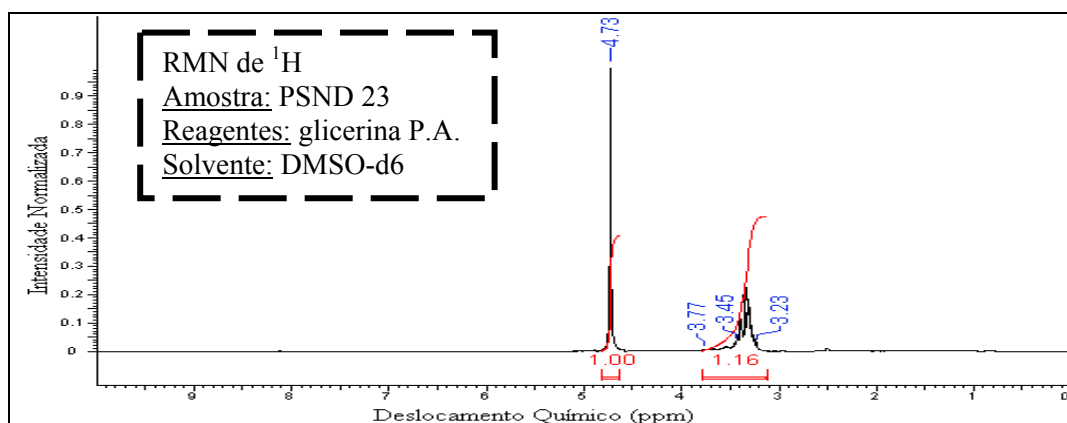
**Figura 43** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 21 (1h)



**Figura 44** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 21' (repetição)



**Figura 45** - Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) da amostra PNSD 23



Os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  acima encontram-se resumidos na Tabela 10.

**Tabela 10** - Deslocamentos químicos encontrados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )

COMPOSTO REFERENCIA	Deslocamentos químicos (ppm)					
	$\delta_{\text{H}}$ de RO-H	$\delta_{\text{H}}$ de RO-C-H ou HO-C-H				
Glicerina	4,48			3,45	3,38	
<sup>a</sup> Éter bis[2,3-dihidroxi-propil]	b	3,81/ 3,56	3,65/ 3,40	3,63		
<sup>a</sup> Éter 2,3-dihidroxi-propil-1,3-dihidroxi-propílico	b	3,81/ 3,56	3,65/ 3,40	3,63	3,48	3,01
<sup>a</sup> Éter bis[1,3-dihidroxi-propil]	b				3,48	3,01
<b>AMOSTRA/</b>						
FND 17	5,12	3,79 a 3,48*		3,42 a 3,26	3,19	
FNSD 17	4,93; 4,86; 4,79 e 4,74	3,77 a 3,51*		3,46 a 3,22		
FNSD 17' (repetição)	4,61	3,77 a 3,48*		3,39 a 3,16		
FNSD 19	4,65	3,70 a 3,60*		3,43 a 3,23		
FNSD 20	4,33	3,78 a 3,61*		3,46 a 3,22	3,16	
FND 21	4,71	3,77 a 3,45*		3,43 a 3,23		
FNSD 21	4,93; 4,89 e 4,82	3,76 a 3,54*		3,47 a 3,22		
FNSD 21 (1h)	4,82 e 4,79	3,76 a 3,45*		3,39 a 3,21	3,15	
FNSD 21 (repetição)	4,55	3,77 a 3,48*		3,42 a 3,23		
FNSD 23	4,73	3,77 a 3,52*		3,45 a 3,23		

Nota: os deslocamentos foram apresentados de modo que valores semelhantes fiquem na mesma coluna da tabela.

<sup>a</sup> deslocamento químico tabelado. Não foi feito o cálculo teórico do deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila porque é variável, sua posição depende da concentração, solvente e temperatura utilizados.

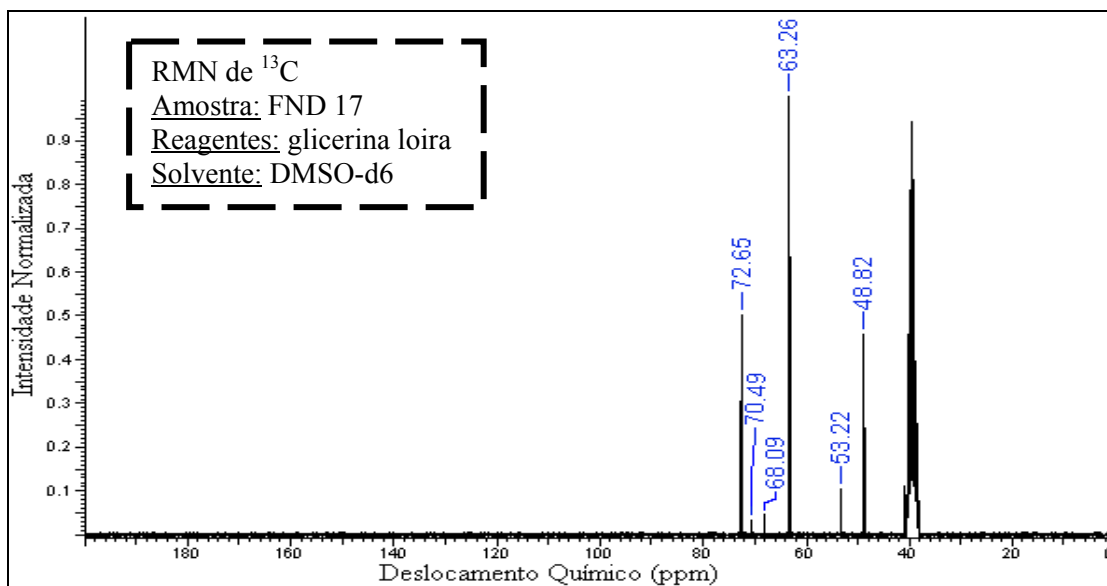
<sup>b</sup> não é possível calcular teoricamente o deslocamento químico do hidrogênio pertencente à hidroxila.

\* Picos de baixa intensidade

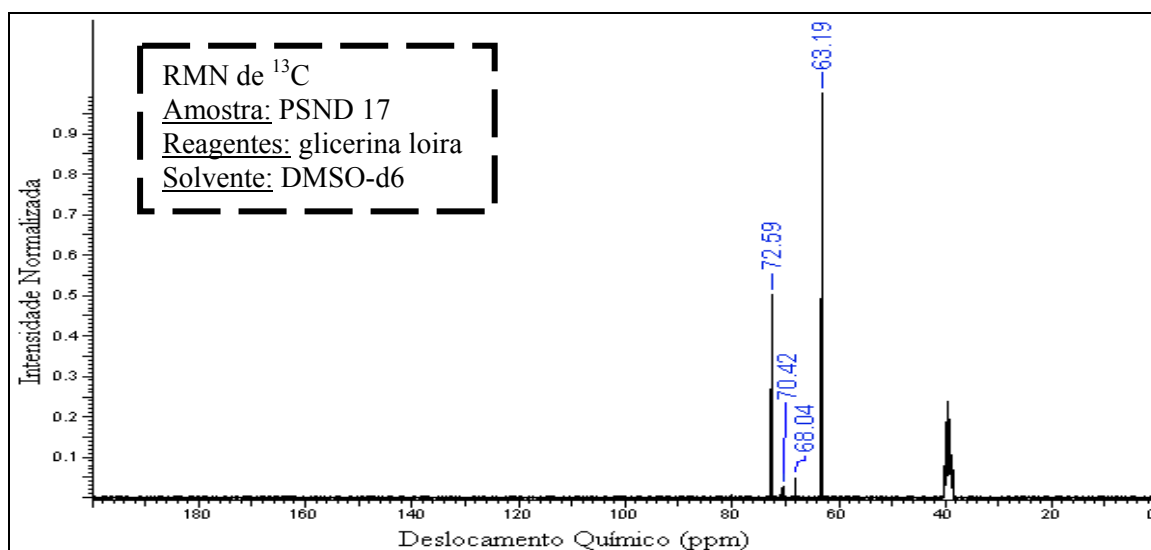
Os picos de RMN de  $^1\text{H}$  ficaram sobrepostos impossibilitando que as correlações fossem feitas a partir dele, sendo assim, as correlações foram feitas a partir dos espectros de  $^{13}\text{C}$ .

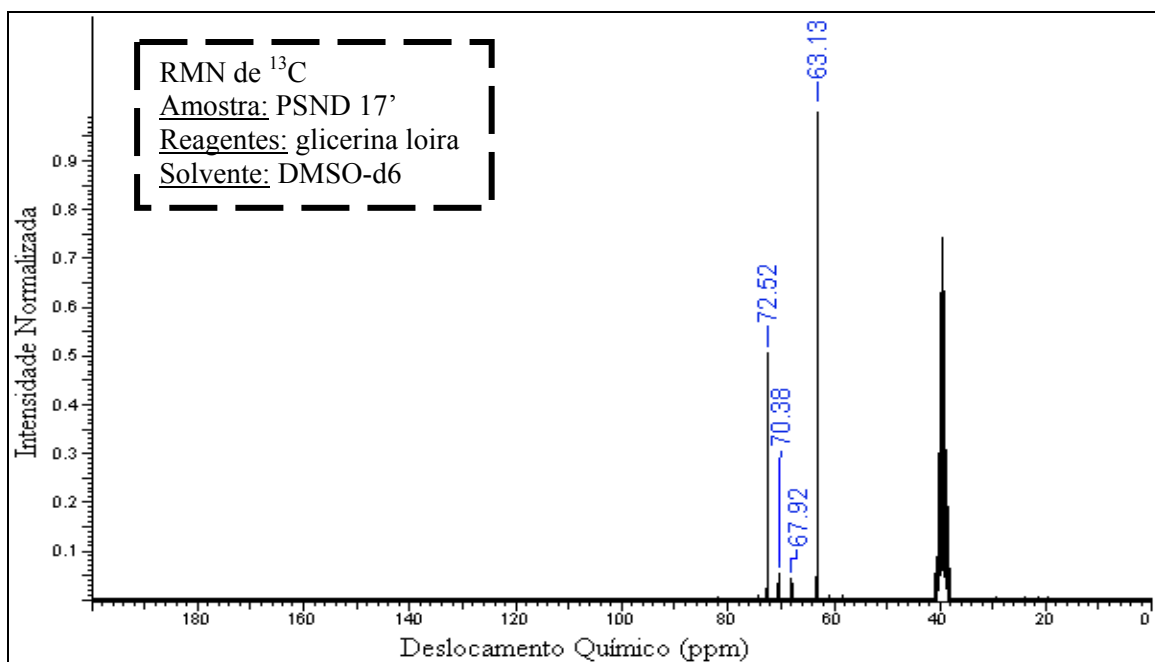
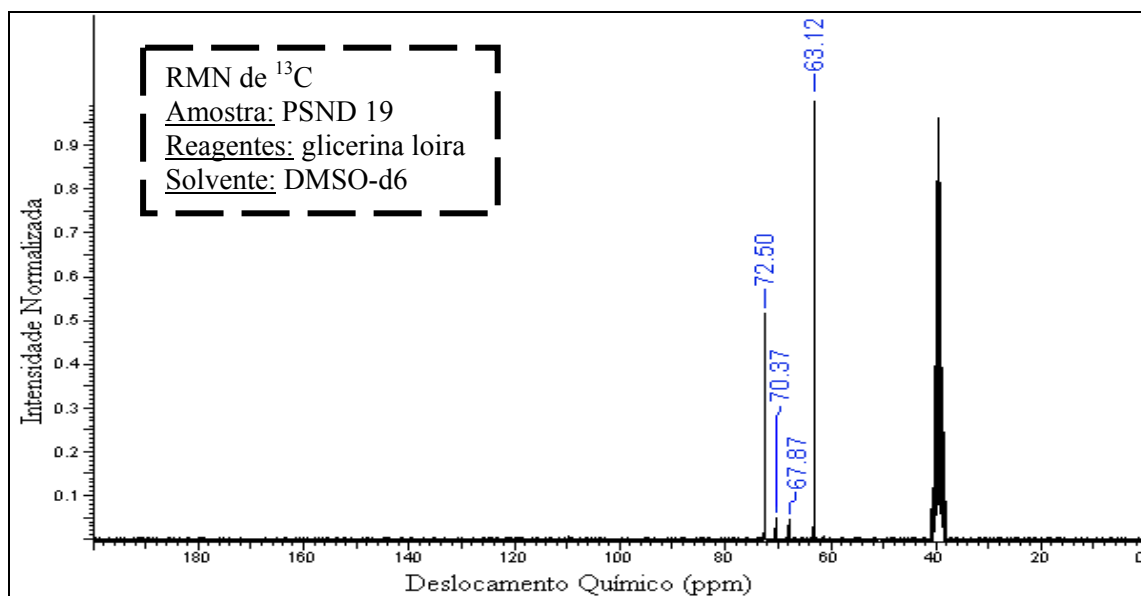
Espectros de  $^{13}\text{C}$  obtidos das amostras FND 17, PNSD 17, PNSD 17' (repetição), PNSD 19, PNSD 20, FND 21, PNSD 21, PNSD 21 (1h), PNSD 21' (repetição) e PNSD 23 de desidratação da glicerina estão representados nas Figuras 46 a 55.

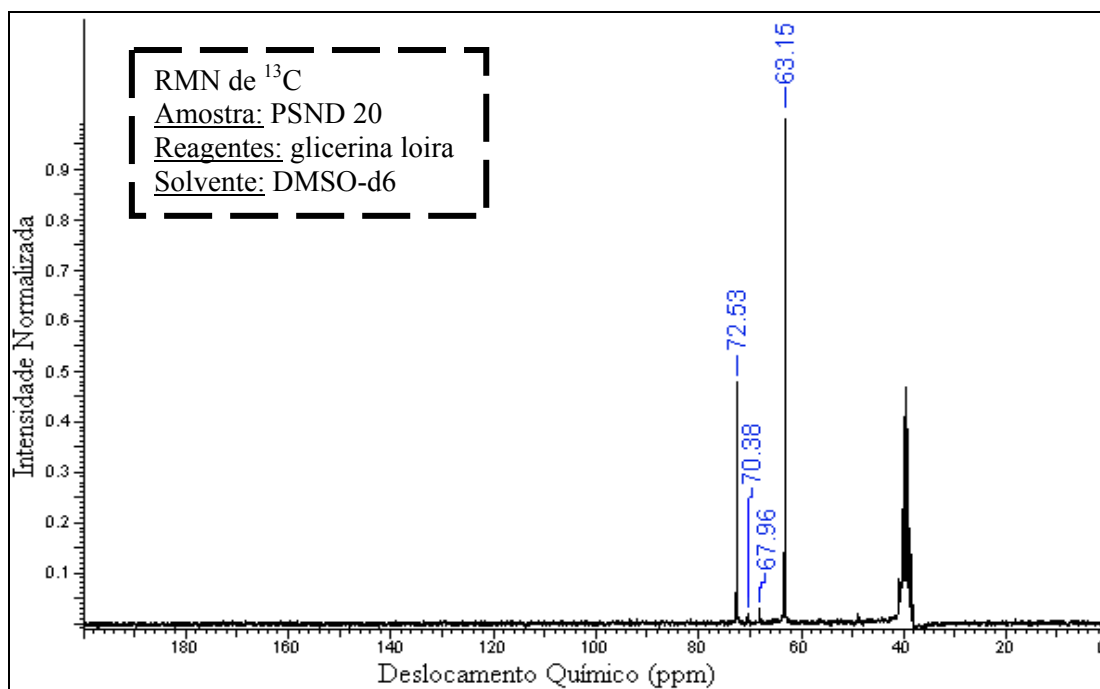
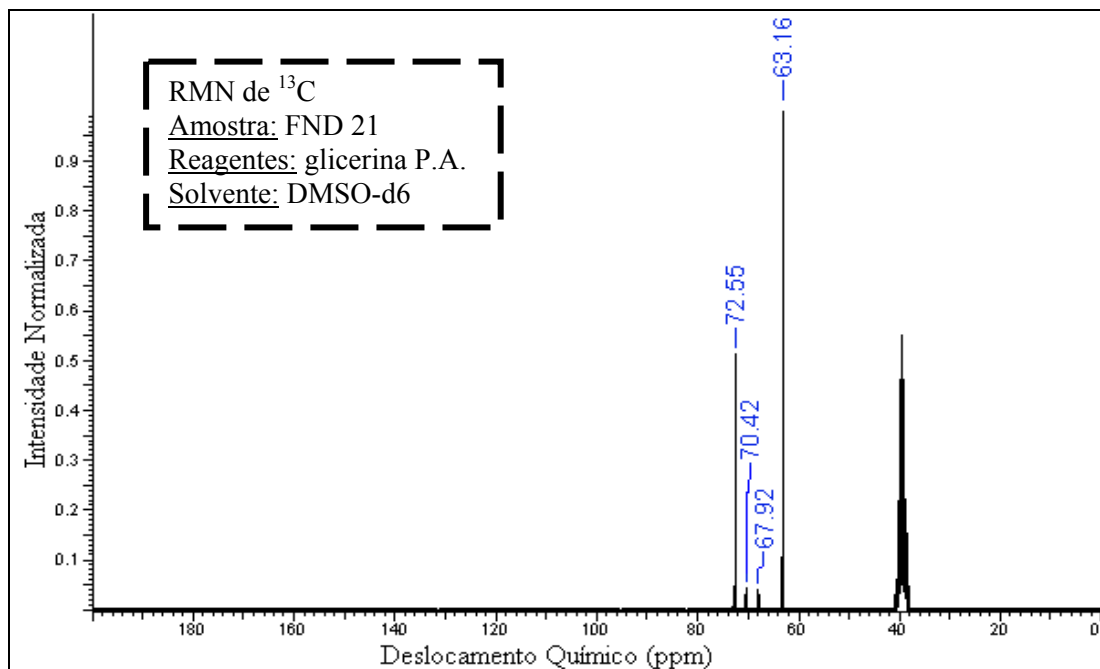
**Figura 46** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra FND 17

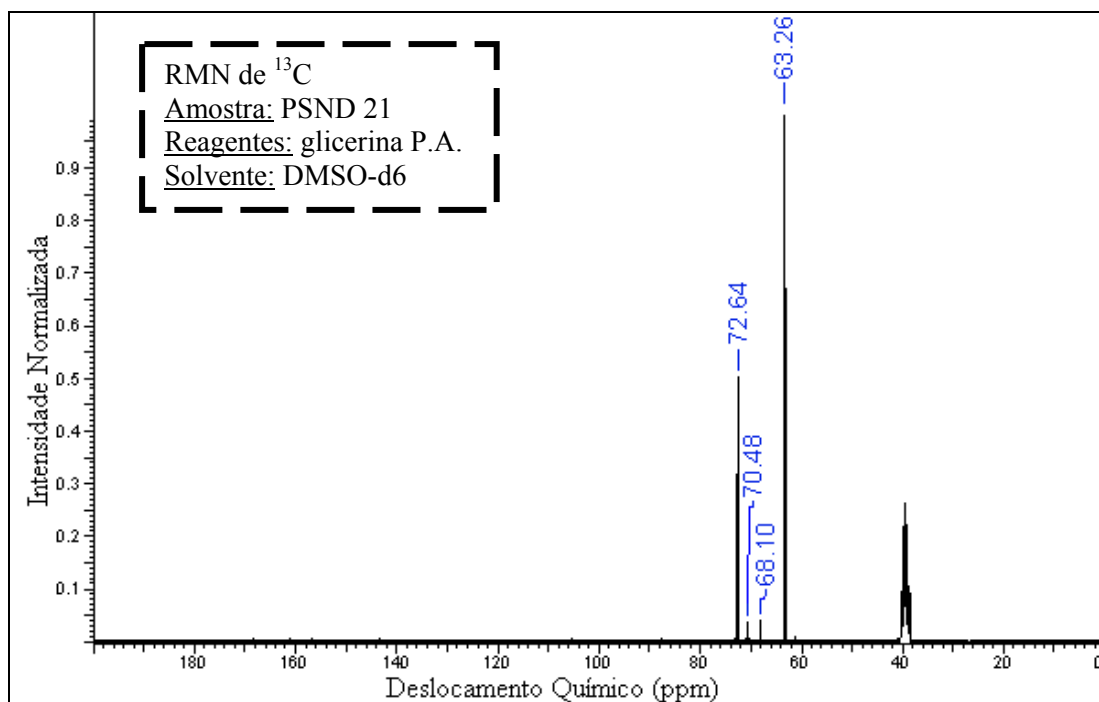
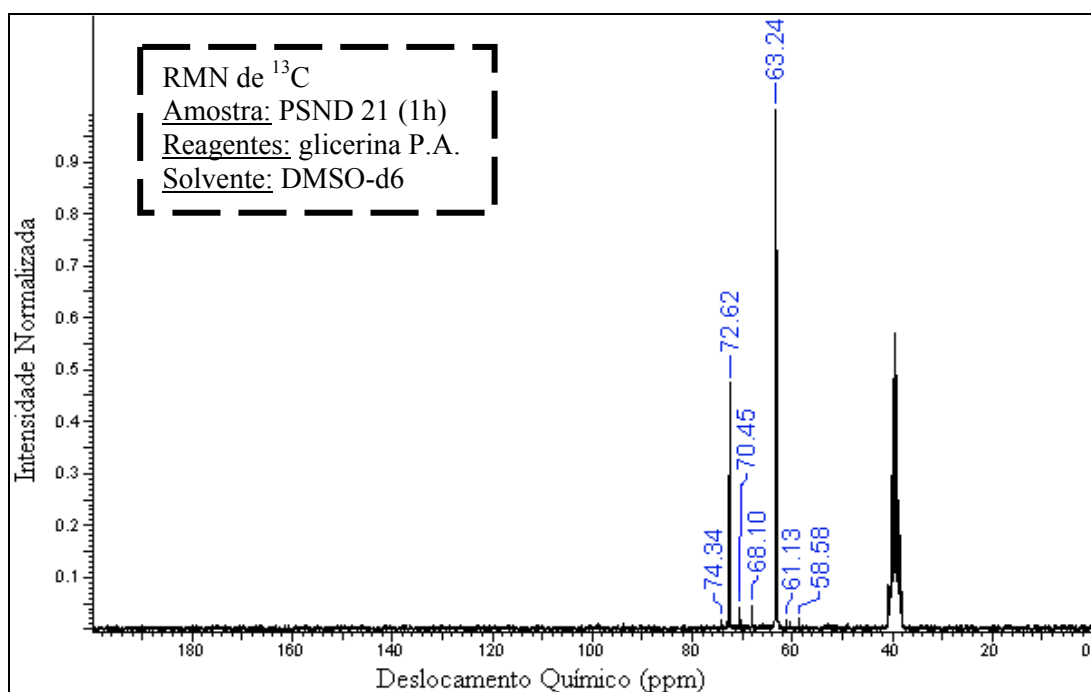


**Figura 47** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PNSD 17

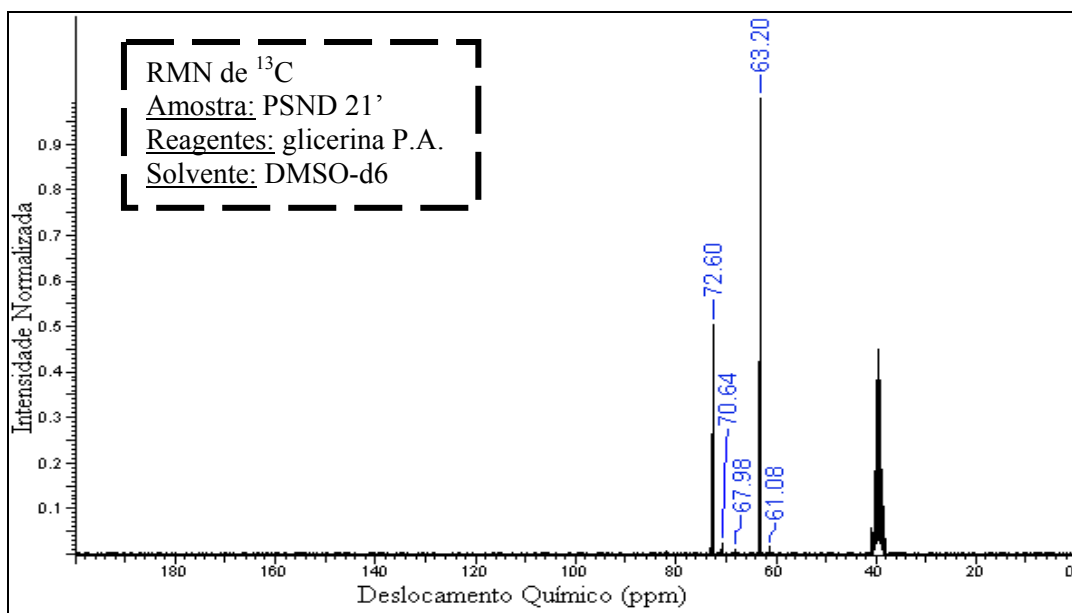


**Figura 48** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PNSD 17' (repetição)**Figura 49** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PNSD 19

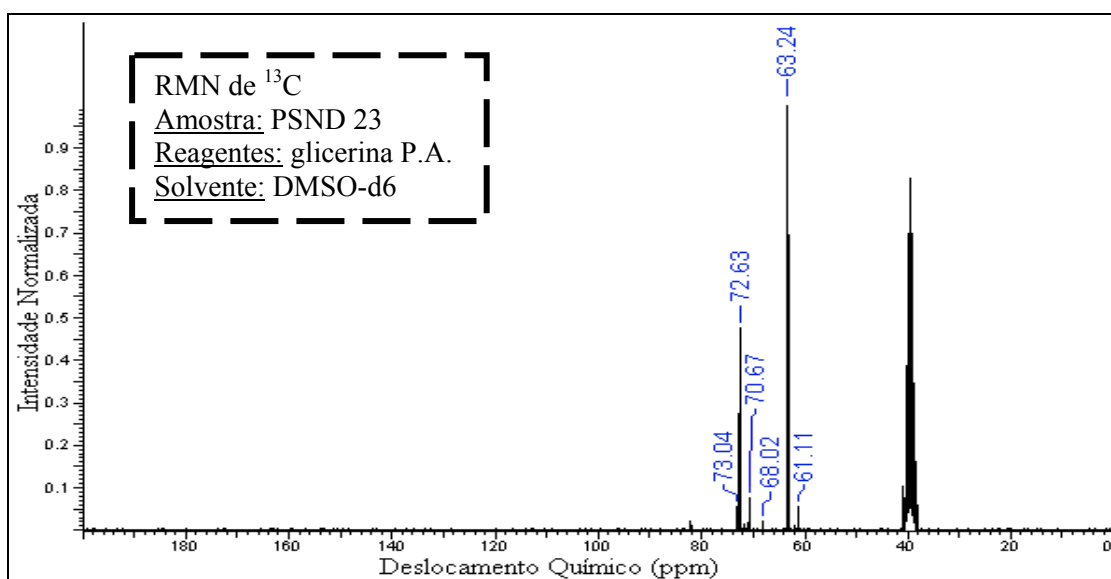
**Figura 50** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PSND 20**Figura 51** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra FND 21

**Figura 52** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PNSD 21**Figura 53** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PNSD 21 (1h)

**Figura 54** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PSND 21' (repetição)



**Figura 55** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ) da amostra PSND 23



Os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  acima encontram-se resumidos na Tabela 11.

**Tabela 11** - Deslocamentos químicos encontrados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ).

COMPOSTO REFERÊNCIA	Deslocamentos químicos (ppm)					
	$\delta_{\text{C}}$ de RO-C-H ou HO-C-H					
Glicerina		72,4		63,1		
<sup>a</sup> Éter bis[2,3-dihidroxi-propil]		73,1	70,7		63,8	
<sup>a</sup> Éter 2,3dihidroxi-propil-1,3-dihidroxi-propílico	83,8	72,0	71,0		63,8	61,3
<sup>a</sup> Éter bis[1,3-dihidroxi-propil]	86,5					61,6
<b>AMOSTRA</b>						
FND 17		72,7	70,5	68,1	63,3	53,2 48,8
FNSD 17		72,6	70,4	68,0	63,2	
FNSD 17' (repetição)		72,5	70,4	67,9	63,1	
FNSD 19		72,5	70,4	67,9	63,1	
FNSD 20		72,5	70,4	68,0	63,2	
FND 21		72,5	70,5	68,1	63,3	
FNSD 21		72,6	70,5	68,1	63,3	61,1
FNSD 21 (1h)		74,3 e 72,6	70,5	68,1	63,2	61,1 58,6
FNSD 21 (repetição)		72,6	70,6	68,0	63,2	61,0
FNSD 23		73,0 e 72,6	70,7	68,0	63,2	61,1

Nota: os deslocamentos foram apresentados de modo que valores semelhantes fiquem na mesma coluna da tabela.

<sup>a</sup> deslocamento químico tabelado;

Carbonos  $sp^2$  apresentam deslocamento químico superior a 100 ppm e variam de 100 ppm a 150 ppm em alcenos e variam de 155 ppm a 220 ppm em compostos carbonílicos (PAVIA et al., 2001). De acordo com o valor de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido com o auxílio de tabelas, a reação de substituição nucleofílica a partir do carbono secundário apresenta um C com deslocamento próximo a 85 ppm (Tabela 11). Como não foram identificados sinais com deslocamentos químicos superiores a

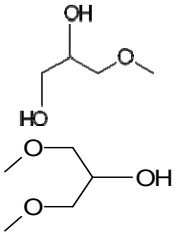
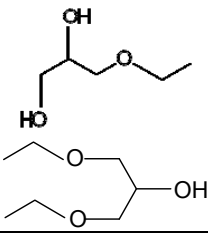
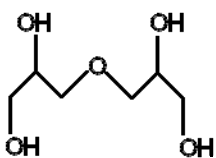
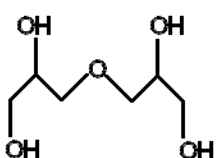
75 ppm nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos produtos obtidos, pode-se inferir que não houve formação de produto por desidratação intramolecular (reação de eliminação) nem de substituição nucleofílica a partir do carbono secundário.

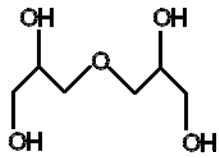
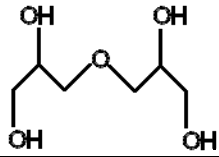
A presença de picos com deslocamentos semelhantes a 73,1 ppm, 70,7 ppm e 63,8 ppm em todas as amostras confirma como produto o éter bis[2,3-dihidroxiopropil] como produto principal da reação.

O Quadro 2 apresenta, de modo sucinto, os resultados obtidos por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  para as reações de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol

**Quadro 2** - Produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol e frações da destilação dos produtos identificados por RMN:

(continua)

<sup>a</sup> Tipo de glicerina e condições para desidratação	<sup>b</sup> Sigla do produto ou fração	<sup>c</sup> Produto ou fração identificado por RMN	Estrutura do principal produto
<i>Frações da destilação do produto de desidratação da glicerina/metanol</i>			
Glicerina PA / metanol (1:6 molar) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 68°C - 3 h	FD 02 (64°C)	Metanol	
	FND 01	Glicerina (34 %) 3-metoxi-1,2-propanodiol 1,3-dimetoxi-2-propanol	
Glicerina loira / metanol (1:6 molar) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 68°C - 3 h	FND 09	Glicerina (22 %) 3-metoxi-1,2-propanodiol 1,3-dimetoxi-2-propanol	
<i>Frações da destilação do produto de desidratação da glicerina/etanol</i>			
Glicerina loira / etanol (1:6 molar) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 72°C - 3 h	FND 13	Glicerina (22 %) 3-etoxi-1,2-propanodiol 1,3-dietoxi-2-propanol	
	FD 14 (78°C)	Etanol	
<i>Produtos de desidratação da glicerina</i>			
Glicerina loira H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 140°C - 3 h	PNSD 17	Glicerina (53 %) Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
	PNSD 17' (repetição)	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
Glicerina loira H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 100°C - 3 h	PNSD 19	Glicerina (58 %) Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
<sup>a</sup> Tipo de glicerina e condições para desidratação	<sup>b</sup> Sigla do produto ou fração	<sup>c</sup> Produto ou fração identificado por RMN	Estrutura do principal produto
Glicerina loira s/ adição de ácido - 100°C - 3 h	PNSD 20	Glicerina (68 %) Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
Glicerina PA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 140°C - 3 h	PNSD 21	Glicerina (39 %) Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
	PNSD 21' (repetição)	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
Glicerina PA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 140°C - 1h	PNSD 21''	Glicerina (63 %) Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
Glicerina PA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 100°C - 3h	PNSD 23	Glicerina (45 %) Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	

<i>Frações da destilação do produto de desidratação da glicerina</i>			
Glicerina loira $H_2SO_4 - 140^\circ C - 3$ h	FND 17	Glicerina Éter bis[2,3-dihidroxiopropil]	
	FD 18 (95-100°C)	Água	
Glicerina PA $H_2SO_4 - 140^\circ C - 3$ h	FND 21	Glicerina Éter bis [2,3-dihidroxiopropil]	
	FD 22 (95-100°C)	Água	

<sup>a</sup> 68°C, 72°C, 100°C e 140°C são as temperaturas em que as reações foram mantidas em refluxo.

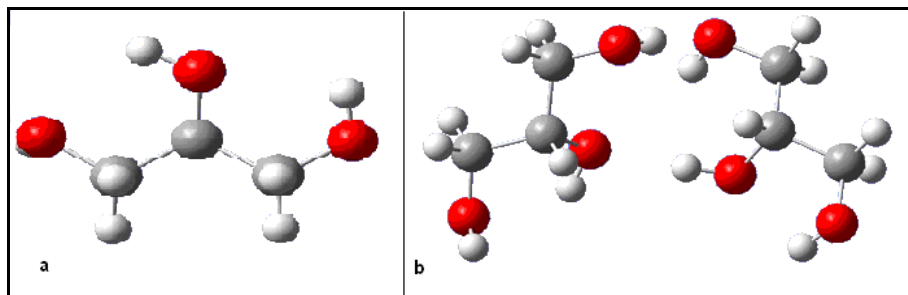
<sup>b</sup> 64°C, 78°C e 95-100°C foram as temperaturas em que as frações foram destiladas.

<sup>c</sup> porcentagem se refere à quantidade de glicerina remanescente no produto

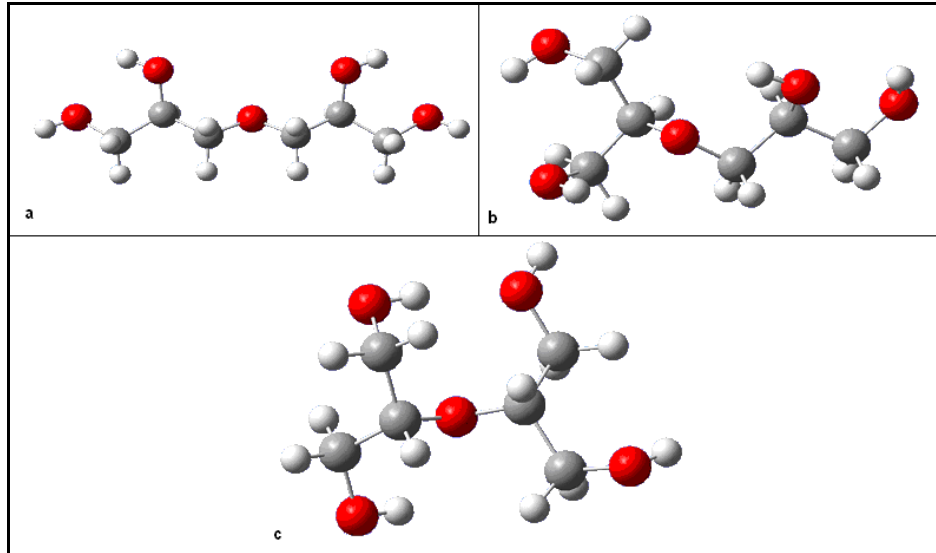
#### 4.5 MODELAGEM MOLECULAR PARA AS REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO INTERMOLECULARES

Através de cálculos foi possível encontrar as configurações mais estáveis para reagentes e produtos da reação. Nas Figuras 56 e 57 estão representados em vermelho, os átomos de oxigênio, em cinza átomos de carbono e em branco, átomos de hidrogênio.

**Figura 56 a)** Geometria mais estável para uma molécula de glicerina. **b)** interação mais favorável entre duas moléculas de glicerina.



**Figura 57** - Geometria mais estável para produtos de desidratação da glicerina. **a)** interação entre dois grupos hidroxila das extremidades. **b)** interação de uma hidroxila da extremidade e uma hidroxila central. **c)** interação entre duas hidroxilas centrais.



Importante salientar que todos os dados se referem somente às moléculas diretamente envolvidas, puras e no vácuo.

Não foi encontrado nenhum valor negativo de frequência Raman, significando que as moléculas obtidas estão em seu mínimo de energia, ou seja, são os produtos finais da reação de desidratação da glicerina e não produtos de reações intermediárias.

Quanto mais negativo o valor de  $\Delta H$ , mais espontânea é a reação e mais estável são os produtos. Dessa forma, de acordo com a modelagem molecular, os produtos possuem energias muito próximas, ou seja, os três produtos possuem estabilidade termodinâmica semelhante. A estabilidade termodinâmica dos produtos varia na ordem decrescente:  $A > C > B$ .

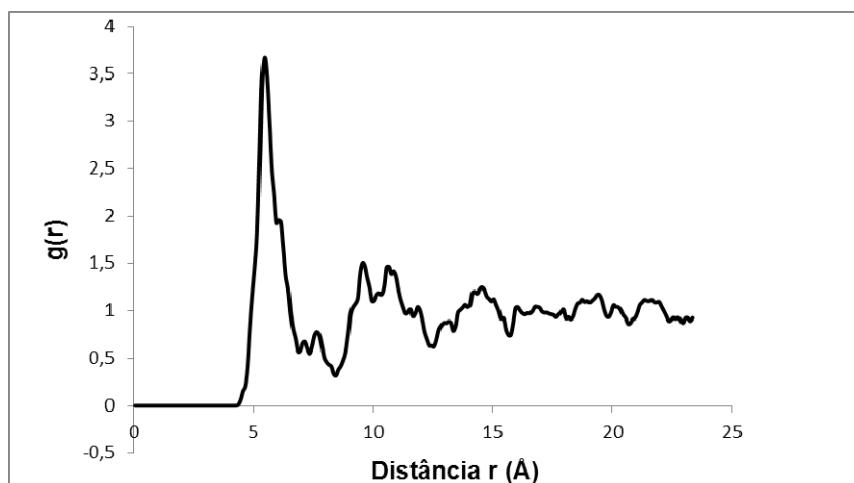
Os valores de  $\Delta H$  encontrados para a reação foram de -47965,59 kcal/mol; -47964,23 kcal/mol e -47965,05 kcal/mol, respectivamente para os produtos A, B e C (Figura 57).

A Figura 58 apresenta a função radial de pares (RDF) entre os centros de massas das glicerinas. A RDF estuda a distribuição das moléculas de solvente ao redor do soluto, ou seja, a camada de solvatação. Convencionamos serem as moléculas que estão na primeira camada de solvatação as que fazem

interação intermolecular com o soluto. No nosso caso, soluto e solvente se tratam do mesmo composto (glicerina).

A primeira camada de solvatação da glicerina situa-se a uma distância de 4,35 Å a 8,45 Å e possui 16 moléculas de glicerina.

**Figura 58** - Função de distribuição de pares entre os centros de massa das moléculas de glicerina.



## 5 CONCLUSÃO

A chamada glicerina loira, cedida pela BIOPAR para a realização deste trabalho, apresentou índice de acidez e teor de umidade superiores aos da glicerina PA decorrentes de resíduos do processo de produção do biodiesel.

A conversão parcial da glicerina loira, em produto de desidratação foi em torno de 78% (FND 09 e FND 13), quando foi adicionado na reação o metanol ou o etanol em meio ácido, à temperatura de refluxo dos álcoois monoidroxilados, respectivamente. A menor porcentagem de conversão da glicerina foi de 32 % (PNSD 20), observada para desidratação da glicerina loira quando não foi adicionado o ácido sulfúrico no meio reacional, indicando que a acidez da glicerina loira não foi suficiente para catalisar a reação de desidratação.

Na reação de desidratação da glicerina/metanol foram obtidos os seguintes produtos: 3-metoxi-1,2-propanodiol e 1,3-dimetoxi-2-propanol; na desidratação da glicerina/etanol obteve-se: 3-etoxi-1,2-propanodiol e 1,3-dietoxi-2-propanol; e na desidratação do álcool tri-hidroxilado, glicerina, foi também detectado por RMN o éter bis[2,3-dihidroxiopropil].

Os produtos de desidratação da glicerina, glicerina/metanol e glicerina/etanol sofrem reação de substituição preferencialmente em carbono primário. Através dos dados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  pode-se afirmar que não houve substituição da hidroxila em carbono secundário na molécula da glicerina.

Segundo a modelagem molecular, a formação dos produtos de desidratação é favorecida na seguinte ordem: éter bis[2,3-dihidroxiopropil]; éter bis[1,3-dihidroxiopropil] e éter 2,3-dihidroxiopropil-1,3-dihidroxiopropílico. A função radial de pares entre os centros de massa das moléculas da glicerina indicou que a primeira camada de solvatação da glicerina situa-se a uma distância de 4,35 Å a 8,45 Å e possui 16 moléculas de glicerina. Assim, os cálculos de modelagem molecular indicaram o éter bis[2,3-dihidroxiopropil] como o produto termodinâmico da reação.

## REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L.; SILVA FILHO, J. C.; GODOI, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 260-258, 2008.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo. Resolução nº. 7, de 19 de março de 2008. DOU de 20.03.2008. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.
- ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R. C. L.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, n. 26, p. 56-62, dez. 2006/jan 2007.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC– Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004. 593p.
- ÁVILA FILHO, S.; MACHADO, A.S.; SANTOS, E. P. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. In: **Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 5., 2006, Varginha MG. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Coprodutos/Purificacao4.pdf>>. Acesso em 26 ago. 2011.
- BALL, D. W. **Físico-química**. São Paulo: Pioneira Thonson Learning, 2005. 450 p.
- BLIECK, J.; AFFOUARD, F.; BORDAT, P.; LERBRET, A.; DESCAMPS, M. Molecular dynamics simulations of glycerol glass-forming liquid. **Chemical Physics**. V.317, p. 253-257, 2005.
- CORREA, S. M. Efeito do Biodiesel na qualidade do ar nas grandes cidades. In: **II Congresso Brasileiro de Plantas e Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. 4., 2005, Varginha, MG.
- COUTER, P.; BURRSON, J. **Os Botões de Napoleão**. Rio de Janeiro: ZAHAR. 2006, 344 p.
- COUTINHO, K. Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. In: Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. 7., 2000, Goiania. **Resumos...** Goiânia: SBF. 2000. p. 48-73.
- CUNHA, A. R. **Estudos Teóricos de Propriedades Estruturais e Eletrônicas da Molécula Emodina em Solução**. 2009, 164f. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo - Instituto de Física, São Paulo.
- FARMACOPÉIA Brasileira. 5.ed. Brasília: Anvisa, 2010. 546p. v. 1. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd\\_farmacopeia/pdf/volume1%2020110216.pdf](http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/pdf/volume1%2020110216.pdf)> Acesso em: 15 ago. 2011.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja -Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.

**Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FILETI, E. E. **Implementação e Aplicações do Método Monte Carlo Reverso para Líquidos Homogêneos**. 2000, 66f. Dissertação de Mestrado Universidade de São Paulo - Instituto de Física, São Paulo.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; CHTERSKI, J. W.; AYALA, P.Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V.G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P.M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A.; **Gaussian 03** (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).

GAZZONI, B. F. G.; Pavanelli, A. G.; Quessada, T. P.; Brito, O. R.; Guedes, C. L. B. Tratamento de Água Residual Contendo Diesel de Petróleo e B2 Utilizando *Thypha latifolia*. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, n. 11; p. 1-11, 2010.

GEORG, H.C. **Efeitos do Meio em Propriedades Conformacionais e Eletrônicas de Moléculas**. 2006. 186f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - Instituto de Física, São Paulo.

GRIGOLETTO, T. L. B. **Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos, físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças**. 2011, 83f. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo - Instituto de Química, Ribeirão Preto.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. Davd R. Lide (Editor-in-Chief 83rd edition). Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 2002-2003.

HANSON, J. R.; ACKERMAN, C. E.; SCOW, K. M. Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether by a Bacterial Pure Culture. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 11, p. 4788–4792, 1999

HASEEB, A.S.M.A.; FAZAL, M.A.; JAHIRUL, M.I.; MASJUKI, H.H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, p. 922–931, 2011.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 332p.

LINCOLN, K.J. The secret history of lead: special report. **The Nation**, 20 March. 2000

Disponível em: <<http://www.thenation.com/article/secret-history-lead>> Acesso em: 30 ago. 2011.

MARCHIONNA, M.; DI GIROLAMO, M.; PATRINI, R. Light olefins dimerization to high quality gasoline components. **Catalysis Today**, v. 65, p. 397–403, 2001.

MARTINS, F. T.; CRUZ Jr., J. W.; DEROGIS, P. B. M. C.; SANTOS, M. H.; VELOSO, M. P.; ELLENA, J.; DORIGUETTO, A. C. Natural Polyprenylated Benzophenones: Keto-Enol Tautomerism and Stereochemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p. 1515-1523, 2007.

MCCARTHY, P.; RASUL, M.G.; MOAZZEM, S. Analysis and comparison of performance and emissions of an internal combustion engine fuelled with petroleum diesel and different bio-diesels. **Fuel**, n. 90, p. 2147–2157, 2011.

MACMILLAN – **English Dictionary for Advanced Learners**. China: Macmillan Publishers. 10ª impressão, 2006, p. 604.

MICEK-ILNICKA, A. The effect of water vapour on kinetics of ethyl-tert-butyl ether (ETBE) and tert-butyl alcohol (TBA) synthesis in the gas phase on Wells–Dawson catalyt. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 277, p. 252–261, 2007.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 14. ed. Lisboa: Fundação Lacoste Gulbenkian, 2005. Cap. 5 a 8 e 21, 1510 p.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V.L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; ROSENBAACH Jr., N.; COSTA, J.; SILVA, F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. **Energy Fuels**, n. 24, p. 2733–2736, 2010.

NADIM, F.; ZACK, P.; HOAG, G. E.; LIU, S. United States experience with gasoline additives. **Energy Policy**, n. 29, p. 1-5, 2001.

OOI, T.L.; YONG, K.C.; HAZIMAH, A.H.; DZULKEFLY, K.; Wan YUNUS, W.M.Z.. Glycerol Residue - A Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acids. **Journal of Oleo Science**, v. 53, n. 1, p. 29-33, 2004.

OZBAY, N.; OKTAR, N.. Thermodynamic Study of Liquid Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether Using tert-Butyl Alcohol and Ethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 3208–3214, 2009.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. USA: Thomson Learning, 2001. 580 p.

ROSELL, M.; LACORTE, S.; BARCELO, D.. Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 10, p. 1016-1029, 2006.

SAIDAKHMEDOV, S. I.; KAPUSTIN, V. M.; SAIDAKHMEDOV, A. I.. Octane-Increasing Composite Additive Based on Ethanol. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 42, n. 2, p. 120-123, 2006.

SANT'ANNA, C. M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. **Revista Virtual de Química**, v. 1, n. 1, p. 49-57, 2009. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/13/32>> Acesso em: 26 ago. 2011.

SDBS - Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Organized by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan. Disponível em: <[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi)>. Acesso em: 20 ago. 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC– Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 460 p.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2001a, Cap. 6, 7 e 11, v. 1, 645p.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2001b, Cap. 17 e 19, v. 2, 504p.

SOUZA, L. D.; BARROS NETO, E. L.; NUNES, A. O.; SANTOS, A. G. D. Caracterização padronizada de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN. In: **Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 6., 2007, Varginha MG. Disponível em: <[http://www.annq.org/congresso2007/trabalhos\\_apresentados/T37.pdf](http://www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T37.pdf)>. Acesso em: 30 ago. 2011.

SUAREZ, P.A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SZKLO, A.; SCHAEFFER, R.; DELGADO, F. Can one say ethanol is a real threat to gasoline? **Energy Policy**, v. 35, p. 5411–5421, 2007.

UMAR, M.; SALEEMI, A. R.; QAISER, S. Synthesis of ethyl tert-butyl ether with tert-butyl alcohol and ethanol on various ion exchange resin catalysts. **Catalysis Communications**, n. 9, p. 721–727, 2008.

VENTURI, V. **DAE (di-amil-éter): um novo bioéter combustível**. 2010. 104f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química, Porto Alegre.

YANG, B.; YANG, S.; YAO, R. Synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol on strong acid cation-exchange resins. **Reactive & Functional Polymers**. v. 44, p. 167–175, 2000.