



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DA
GLICERINA RESIDUAL DO BIODIESEL NA
OBTENÇÃO DE FLUIDO DE ARREFECIMENTO À
BASE DE ETILENOGLICOL**

Autor: William de Oliveira Medeiros

Orientadora: Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF
2022**



WILLIAM DE OLIVEIRA MEDEIROS

**PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DA GLICERINA RESIDUAL DO
BIODIESEL NA OBTENÇÃO DE FLUIDO DE ARREFECIMENTO À BASE DE
ETILENOGLICOL**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF
2022**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

De Oliveira Medeiros, William.

Proposta para Aproveitamento da Glicerina Residual do Biodiesel na Obtenção de Fluido de Arrefecimento à base de Etilenoglicol/William de Oliveira Medeiros. Brasília: UnB, 2022. 54 p. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2022. Orientação: Maria del Pilar
Hidalgo Falla

1. Etilenoglicol. 2. Glicerol. 3. Fluidos de Arrefecimento. Hidalgo
Falla, Maria del Pilar. II. Título.

CDU Classificação



**PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DA GLICERINA RESIDUAL DO
BIODIESEL NA OBTENÇÃO DE FLUIDO DE ARREFECIMENTO À BASE DE
ETILENOGLICOL**

William de Oliveira Medeiros

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 15 de Setembro de 2022. Apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Orientadora

Prof. Dr. Osvaldo Kojiro Iha, UDF
Membro Convidado

**Me. Luiz Fávero e Silva, Engenheiro Especialista
em Produto da *Rosenberger Hochfrequenztechnik***
Membro Convidado

Brasília, DF
2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha mãe, por ter me proporcionado não só o amor e suporte familiar, mas também os ensinamentos e oportunidades para me desenvolver como pessoa, aluno e cidadão ao longo da vida, me apoiando em todos os momentos e sempre tendo uma palavra de amor durante essa estrada realizada.

Aos meus amigos que criei ao longo da graduação, também dedico um imenso agradecimento, com especial ênfase para Lúcio, Luiz, Higor, Gabriel, Josias, Lucas Diniz, Lucas Magalhães, Ricardo e Átila, que me ajudaram em momentos de dificuldade e me deram a oportunidade de poder conviver com pessoas tão especiais ao longo desse período.

A professora Pilar, minha orientadora, que apoiou o trabalho e constantemente me auxiliou em ideias, propostas e experimentos para sua realização, mantendo o tema e oportunidade de realização mesmo em períodos difíceis, como durante a Pandemia.

Aos demais funcionários e colaboradores da Universidade de Brasília, principalmente no campus do Gama (FGA), pois de alguma forma conviveram e contribuíram com meu período na universidade, realizando suas funções de formas a proporcionar o melhor possível em termos de ensino, estrutura e possibilidades, não só para mim, como para cada um dos demais alunos dos cursos de Engenharia de Energia.

Por fim, a banca de avaliação, a própria professora Pilar, o professor Osvaldo Kojiro e engenheiro especialista Luiz Fávero, que se dispuseram a participar desse processo, dedicando parte de seus tempos nessa avaliação e permitindo que eu possa apresentar o trabalho aqui realizado como uma contribuição, ainda que mínima, para o conhecimento acadêmico.

RESUMO

Este presente trabalho envolve a revisão bibliográfica e proposta de uma rota para aproveitamento da glicerina residual de biodiesel a partir de sua utilização para produção de fluidos de arrefecimento automotivo a base de etilenoglicol. Basicamente, sua justificativa relaciona-se com a atual necessidade de produzir novas atividades econômicas para a glicerina, devido à diminuição do seu valor comercial, diante da hiperprodução vinda da rota de produção derivada do biodiesel. Neste sentido, a conversão da glicerina para outros produtos pode garantir uma oportunidade econômica, diminuindo a incidência de seu descarte, que traz consigo impactos ambientais. Assim, é proposta sua conversão em etilenoglicol, através da reação de hidrogenólise, sendo este novo produto posteriormente utilizado como base para aditivos de fluido de arrefecimento automotivo. Como resultados do trabalho, são apresentadas as caracterizações da glicerina produzida no trabalho, a proposta do catalisador que seria utilizado na reação de hidrogenólise, bem sua caracterização, do fluido de arrefecimento que poderia ser obtido e sua comparação com um fluido comercial já comercializado.

Palavras-chave: Etilenoglicol, Glicerol, Hidrogenólise, Fluidos de Arrefecimento.

ABSTRACT

This present work involves a literature review and a proposal for a route to use residual glycerin from biodiesel from its use for the production of ethylene glycol-based automotive cooling fluids. Basically, its justification is related to the current need to produce new economic activities for glycerin, due to the decrease in its commercial value, due to the hyper production coming from the production route derived from biodiesel. In this sense, the conversion of glycerin to other products can guarantee an economic opportunity, reducing the incidence of its disposal, which brings with it environmental impacts. Thus, its conversion into ethylene glycol is proposed, through the hydrogenolysis reaction, and this new product is later used as a base for automotive coolant fluid additives. As a result of the work, the characterizations of the glycerin produced in the work are presented, the proposal of the catalyst that would be used in the hydrogenolysis reaction, its characterization, the cooling fluid that could be obtained, and its comparison with a commercial fluid already commercialized.

Keywords: Ethylene Glycol, Glycerol, Hydrogenolysis, Cooling Fluids.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação de Transesterificação.....	14
Figura 2: Fluxograma de produção de ésteres a partir de óleo vegetal e gordura animal	15
Figura 3: Reator para Hidrogenólise	15
Figura 4: Molécula de Glicerol	18
Figura 5: Glicerina gerada na produção do Biodiesel (B100) – m ³	17
Figura 6: Principais indústrias de aplicação da glicerina	19
Figura 7: Molécula de Etilenoglicol	20
Figura 8: Produção de etilenoglicol e derivados.	21
Figura 9: Reação de Hidrogenólise do Glicerol	21
Figura 10: Atuação do catalisador no caminho da reação	23
Figura 11: Resultado da busca na base de dados do SciFinder	25
Figura 12: Método de Pechini	26
Figura 13: Componentes do Sistema de Arrefecimento.....	27
Figura 14: Agitação da Mistura Óleo + Metanol + Hidróxido de Potássio.....	30
Figura 15: Mistura Acetato de Níquel com Óxido de Titânio e Acetato de Níquel com Óxido de Alumínio	32
Figura 16: Catalisador Ni/TiO ₂ e Ni/Al ₂ O ₃	31
Figura 17: Nicolet iS10 da Thermo Scientific.....	32
Figura 18: Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30	33
Figura 19: Placas Metálicas utilizadas no teste de corrosão.....	35
Figura 20: Equipamentos durante o processo de corrosão	36
Figura 21: Espectro Infravermelho do Glicerol produzido	38
Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura do Óxido de Titânio em duas escalas	39
Figura 23: Espectroscopia de Energia Dispersiva do Óxido de Titânio.....	40
Figura 24: Espectro Infravermelho do Óxido de Titânio	40
Figura 25: Microscopia Eletrônica de Varredura do Óxido de Alumínio	41
Figura 26: Espectro Infravermelho do Óxido de Alumínio.....	42
Figura 27: Espectro Infravermelho do nanocatalisador Ni/TiO ₂	42
Figura 28: Espectro Infravermelho do nanocatalisador Ni/ Al ₂ O ₃	44
Figura 29: Placas Metálicas após o processo de corrosão	45
Figura 30: Estados dos fluidos de arrefecimento após o processo de corrosão.....	48
Figura 31: Reator para Hidrogenólise - 1	47
Figura 32: Reator para Hidrogenólise - 2	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais culturas de produção de biodiesel no Brasil.....	15
Tabela 2: Produção de Biodiesel Puro nos períodos 2012-2022.....	16
Tabela 3: Propriedades do Etilenoglicol	19
Tabela 4: Análise Experimental de Atividade Catalítica.....	24
Tabela 5: Propriedades termofísicas de fluidos de arrefecimento.....	19
Tabela 6: Resultados do Teste de Corrosão.....	19
Tabela 7: Resultado dos testes de pH, PE e Massa Específica.....	19

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo;

EG – Etilenoglicol ou Monoetilenoglicol;

FAA – Fluido de Arrefecimento Automotivo;

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada;

SAA – Sistema de Arrefecimento Automotivo;

UnB/FGA – Universidade de Brasília – Faculdade do Gama;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVO GERAL	12
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 BIODIESEL	14
2.2 GLICERINA	17
2.3 ETILENOGLICOL	20
2.4 CATALISADORES METÁLICOS	23
2.4.1 Método de Pechini	26
2.5 SISTEMAS DE ARREFECIMENTO AUTOMOTIVO	27
2.5.1 Fluidos de Arrefecimento	28
3 METODOLOGIA	30
3.1 PRODUÇÃO DE GLICERINA DO BIODIESEL	30
3.1.1 Materiais e Procedimento Experimental	30
3.2 PRODUÇÃO DOS CATALISADORES Ni/Al ₂ O ₃ E Ni/TiO ₂	31
3.2.1 Materiais e Procedimento Experimental	31
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUTOS	33
3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	33
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.4 FLUIDO DE ARREFECIMENTO	34
3.4.1 Materiais e Procedimento Experimental	34
3.5 TESTE DE CORROSÃO – ABNT NBR 13705:2016 e 14261:2016	35
3.5.1 Materiais e Procedimento Experimental	36
3.6 TESTES DE PH, PONTO DE EBULIÇÃO E MASSA ESPECÍFICA	37
3.6.1 Materiais e Procedimento Experimental	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TITÂNIO	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO	42
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ni/TiO ₂	43
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ni/Al ₂ O ₃	44
4.6 TESTE DE CORROSÃO	45
4.7 TESTE DE PH, PONTO DE EBULIÇÃO E MASSA ESPECÍFICA	47
4.8 REATOR ACADÊMICO	48
5 CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1. INTRODUÇÃO

A indústria mundial é fortemente dependente da produção petroquímica, visto que em inúmeros segmentos, derivados do petróleo são o insumo principal. Seja no ramo automotivo, até na produção de borracha e na área farmacêutica, o petróleo ocupa uma posição de destaque e necessidade na economia global. Entretanto, o caráter finito de sua disponibilidade tem tornado cada vez mais urgente a necessidade de se encontrar soluções que consigam diminuir, ainda que parcialmente, a enorme dependência existente.

Já estabelecidos como uma alternativa têm-se os biocombustíveis, que como o nome sugere, são produzidos a partir de biomassa não fóssil, portanto renováveis, e que em certo grau são capazes de substituir o petróleo em alguns de seus usos, como em motores à combustão. Dentre eles, o biodiesel tem aparecido em escala crescente, principalmente devido aos acréscimos sucessivos de sua utilização em associação com o diesel fóssil (ANP, 2022), com uma produção de destaque não só por seu produto principal, como também no uso de coprodutos e resíduos de sua produção, como a glicerina.

Entretanto atualmente, em muitos casos não existe uma estrutura de beneficiamento determinada da glicerina, fazendo com que seja descartada como um resíduo da produção de biodiesel. Diversos trabalhos e pesquisas tem tentado obter uma resposta à essa questão, trazendo opções de conversões da glicerina residual em outros produtos de maior valor econômico, criando assim contextos econômicos favoráveis a seu aproveitamento e melhores acoplamento em relação à produção do biodiesel.

Nesse contexto, a conversão da glicerina em etilenoglicol surge como um potencial para utilização do produto, sanando não só a questão referente a destinação do glicerol, como também criando uma possível rota renovável para obtenção do etilenoglicol que atualmente é obtido através da síntese do óxido de eteno, um produto derivado do petróleo, indo ao encontro da passagem inicialmente citada referente à busca por soluções para substituição do uso do petróleo.

O etilenoglicol tem diversas utilizações e aplicações (Martins, L; Cardoso, D, 2005 & Quimidrol), entretanto, destaca-se principalmente sua capacidade de utilização como um aditivo, em complementariedade com a água, para a produção de um fluido de arrefecimento para veículos automotivos, visto que suas propriedades térmicas podem aumentar a faixa de utilização de fluidos dessa natureza, garantindo que ele consiga atender as diversas solicitações exigidas pelo sistema de arrefecimento automotivo, o que auxilia o veículo a manter uma temperatura de trabalho ideal durante seu funcionamento.

Este projeto se encontra nesse contexto, indicando uma proposta de rota para a obtenção de etilenoglicol a partir da reação de hidrogenólise da glicerina residual obtida da produção de biodiesel, indicando sua possível utilização como aditivo para a composição de um fluido de arrefecimento, propondo catalisadores que poderiam ser utilizados nesse processo, e também um possível desempenho do próprio fluido indicado.

1.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é a proposta para aproveitamento da glicerina produzida residualmente na produção de biodiesel, indicando uma solução acadêmica para sua transformação em etilenoglicol e posterior utilização para produção de fluido de arrefecimento automotivo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar-se o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

1. Utilizando óleo de soja comercial, produzir biodiesel e glicerina através da reação de transesterificação, observando o processo e o potencial de conversão da glicerina obtida em etilenoglicol de acordo com a reação envolvida em sua conversão;
2. Produzir nanopartículas de óxidos cerâmicos a partir do Método de Pechini, permitindo criar o suporte dos nanocatalisadores propostos no projeto;
3. Produzir nanocatalisadores para a reação de hidrogenólise, relacionando-o com os conceitos teóricos já pesquisados, observando metais com melhores seletividades e que sejam potencial economicamente atrativos, utilizando as nanopartículas obtidas anteriormente como suporte;
4. Realizar a caracterização da glicerina obtida, bem como das nanopartículas e dos catalisadores propostos, através de métodos de análise química disponíveis no laboratório de Nanotecnologia da Faculdade do Gama (FGA) e no LabMicro da Universidade de São Paulo (USP).
5. Elaboração das amostras de fluidos de arrefecimento a partir de etilenoglicol comercial, permitindo propor um fluido que poderia ser obtido através da rota proposta no trabalho, comparando-o com um fluido comercial e observando sua conformidade com especificações exigidas;

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para melhor organização, este trabalho foi dividido em tópicos específicos, onde cada um abordará:

- Tópico 1: Introdução e definição do escopo do projeto, a partir dos objetivos específicos e geral desejados;
- Tópico 2: Revisão Bibliográfica de todos os temas considerados pertinentes para o projeto, como o entendimento sobre o atual cenário do Biodiesel;
- Tópico 3: Metodologia relativa aos procedimentos experimentais e materiais utilizados durante o trabalho;
- Tópico 4: Caracterização dos compostos químicos pertinentes, como glicerol e os catalisadores, e uma análise qualitativa dos dados;
- Tópico 5: Aspectos finais como conclusão e referências;

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido como um éster alquila de ácidos graxos, e sua principal rota de obtenção é através da reação de transesterificação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) de origem animal ou vegetal com um álcool. Em geral, os álcoois utilizados no processo costumam ser o metanol e o etanol, com especial destaque para o uso do primeiro, mais barato, polar e de cadeia mais curta (RAMOS, L. P. et al, 2003). Apesar disso, em regiões onde a produção de etanol é mais abundante, seu preço torna-se competitivo o suficiente para substituir o metanol, como no caso do Brasil (GERPEN, et al, 2005). Na Fig. (1) apresenta-se a reação de transesterificação.

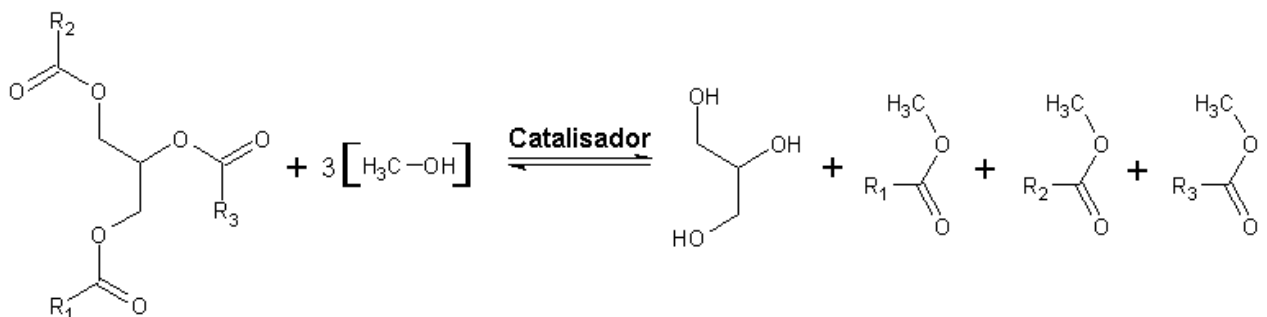


Figura 1: Reação de Transesterificação (Scientia, 2017)

A transesterificação é basicamente uma reação reversível na qual a gordura ou óleo vegetal vai perdendo radicais, ou seja, é convertida de triglicerídeo até se transformar em glicerol, liberando uma molécula de éster a cada etapa sucedida. É importante comentar que em escala industrial, a reação é feita em meio catalítico, podendo ser ácido, básico ou enzimático. A reação em meio alcalino é geralmente mais utilizada, por ser mais rápida que em meio ácido, entretanto, exige reagentes com maior grau de pureza, principalmente em relação à quantidade de água, visto que, sua presença na reação favorece a produção de sabão, que diminui o rendimento e torna mais difícil a separação dos ésteres do glicerol. No caso de grande presença de água e de ácidos graxos, a reação em meio ácido se torna mais viável (MA, F.; HANNA, M. A., 1999). Na Figura (2), têm-se um fluxograma do processo de obtenção de biodiesel.

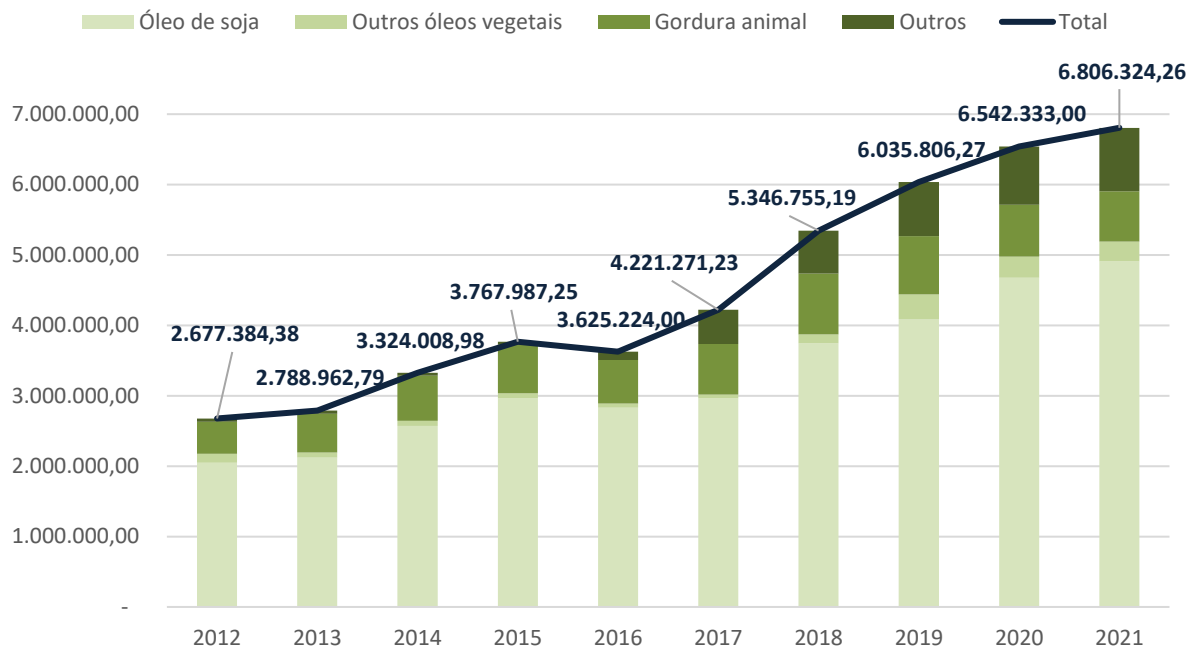


Figura 3: Principais matérias utilizadas na produção de Biodiesel (B100) – m³ (Autoria própria a partir de ANP, 2022)

A Tabela (1) amplia a discussão, ao apresentar valores para porcentagens médias de óleo em algumas culturas, bem como as suas produções agrícolas para o ano de 2020, as mais recentes divulgadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

Cultura	Porcentagem Média de Óleo (%)	Produção Anual – 2020 (t)
Mamona	50	35.800
Girassol	42	79.680
Amendoim	39	651.130
Soja	18	121.797.712
Algodão	15	7.070.136

Tabela (1): Principais culturas de produção de biodiesel no Brasil. (Adaptado a partir de KNOTHE, G. et al, 2010 & IBGE, 2021)

No Brasil, o Biodiesel se desenvolveu principalmente devido a programas como o Probi biodiesel e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), mesmo que os primeiros estudos nacionais referentes à produção de ésteres alquínicos através de óleo vegetal tenham surgido logo após a 1ª Guerra Mundial. (RAMOS, L. P. et al, 2016). Foram através desses programas que surgiram as bases para o atual processo de mistura do biodiesel ao diesel

comercial, sendo que o derivado do petróleo só era utilizado puro em condições específicas, como geração de energia elétrica.

Inicialmente a porcentagem de mistura foi de apenas 2%, mas foi progressivamente subindo até alcançar o atual patamar de 10%, implementado ao longo de 2021 em caráter temporário, para enfrentamento da elevação de preços do diesel diante do cenário de aumento do petróleo internacional diante da retomada econômica pós-COVID 19, em substituição aos 13% que foi originalmente implementado seguindo as premissas instituídas pela Lei 13.263/16. Existem perspectivas para retomada do percentual e avanço até 15%.

O cenário relativo ao atual estágio de produção do biodiesel puro (B100) é apresentado na Tabela (2), demonstrando o nítido ritmo de expansão de sua produção, com incremento de 149,0% entre 2012 e 2021. Destaca-se especialmente o aumento visto nas regiões Centro-Oeste e Sul do Brasil, que além de terem se tornado os principais polos de produção entre 2006 e 2008, ultrapassando Sudeste e Nordeste, mantêm-se como os principais incrementos no período apresentado. Os estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Goiás e Mato Grosso são responsáveis por 79,3% de toda a produção nacional.

Produção de biodiesel (B100) - (m³)						
Ano	Região Norte	Região Nordeste	Região Sudeste	Região Sul	Região Centro-Oeste	Brasil
2012	78.654	293.573	255.733	926.611	1.162.913	2.717.483
2013	62.239	278.379	261.373	1.132.405	1.183.092	2.917.488
2014	84.581	233.176	270.891	1.361.320	1.472.242	3.422.210
2015	66.225	314.717	295.436	1.512.484	1.748.407	3.937.269
2016	38.958	304.605	254.259	1.556.690	1.646.828	3.801.339
2017	7.821	290.945	332.620	1.762.174	1.896.280	4.289.840
2018	101.332	376.338	457.702	2.198.927	2.202.230	5.336.529
2019	108.351	454.326	499.875	2.396.698	2.443.516	5.902.766
2020	148.611	478.224	506.121	2.741.261	2.570.773	6.444.990
2021	144.422	452.821	425.277	3.182.198	2.561.132	6.765.850
Varição 20/21	-2,8%	-5,3%	-16,0%	16,1%	-0,4%	5,0%
Varição 12/21	83,6%	54,2%	66,3%	243,4%	120,2%	149,0%

Tabela (2): Produção de Biodiesel Puro nos períodos 2012-2022 (Adaptado a partir do Anuário Estatístico ANP - 2022)

2.2 GLICERINA

O aumento da produção do biodiesel traz consigo também alguns desafios a serem considerados no seu ciclo produtivo. O principal deles é a destinação e beneficiamento do coproduto principal do processo de transesterificação, o glicerol, ou como é conhecida comercialmente, glicerina. Apesar de se confundirem, a glicerina é na verdade o produto purificado, contendo pelo menos 95% do glicerol. (Mota C. J. A et al, 2009)

Chamado oficialmente pela IUPAC como 1,2,3-propanotriol, o glicerol constitui cerca de 10% do produto final da reação de transesterificação, ou seja, para 9kg de biodiesel produzido, haverá a produção de 1kg de glicerol (KNOTHE, G. et al, 2010). Esse aspecto criou uma nova possibilidade de rota de obtenção da glicerina, e a obrigatoriedade de uso do biodiesel na mistura com o diesel comercial gera por si um aumento da disponibilidade do coproduto, alcançando uma disponibilidade acima da demanda no país.

A Figura (4) apresenta a molécula de glicerol, enquanto a Figura (5) indica a produção de glicerina residual do Biodiesel ao longo do período entre 2013 e 2021, bem como a variação percentual ano a ano da produção. Nota-se o avanço relativamente progressivo da geração de glicerina, acompanhando o ritmo da produção de biodiesel, com exceção de 2016. Apesar de um decréscimo no incremento anual em 2021, o país continua produzindo mais glicerina que sua demanda, com destaques para região Sul e Centro-Oeste.

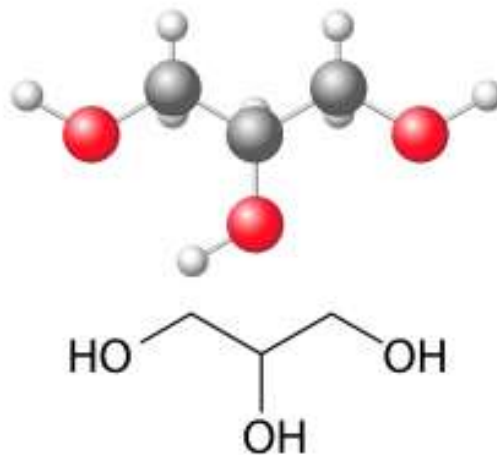


Figura 4: Molécula de Glicerol (Cremer, 2017)

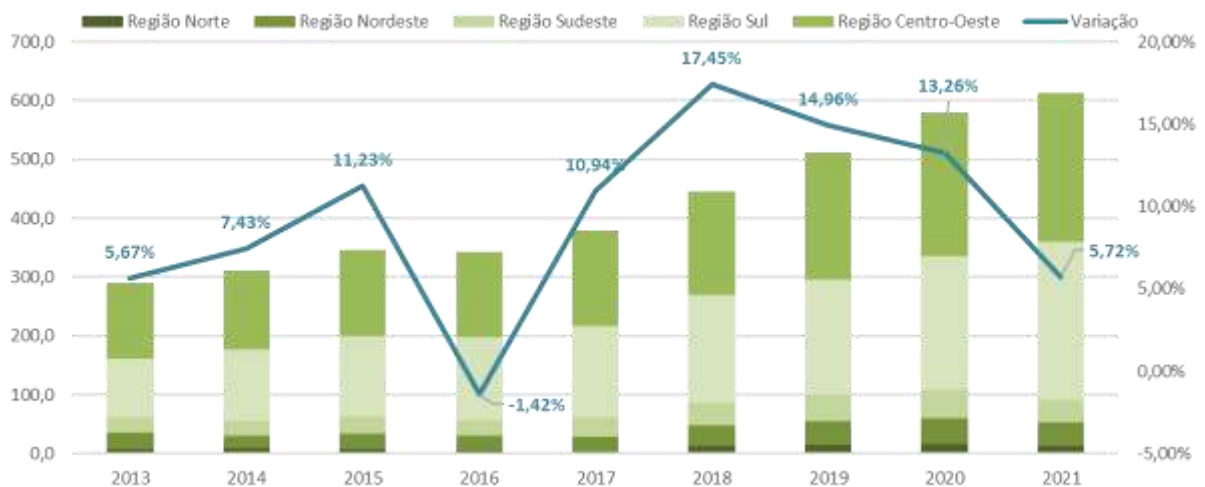


Figura 5: Glicerina gerada na produção do Biodiesel (B100) – m³ (Autoria própria a partir de ANP, 2022)

Cabe comentar que o tipo de oleaginosa utilizada na transesterificação, bem como o álcool e o catalisador interferem na composição final da glicerina, fazendo com que ela possua cerca de 20% de impurezas e ganhe o nome de “glicerina loira”. Também é possível citar que no caso do uso de metanol, a separação se torna mais fácil, ocorrendo por simples decantação. (Beatriz A. et al, 2011)

Com uma crescente demanda por produtos de higienização e farmacêuticos devido a pandemia de COVID-19, o ano de 2020 marcou um novo paradigma para o mercado de glicerina mundialmente, apresentando um aumento de 5,8% em relação à variação anual média entre 2017 e 2019 (Fortune, 2021), bem como um acréscimo da demanda da ordem de 32,4%, com especial participação da China, que observou um aumento de quase 69,1%. Em 2021, o Brasil bateu seu recorde de exportação do produto, alcançando 487,6 mil toneladas (BiodieselBR, 2022), sendo 345,9 mil da glicerina loira e 140,8 mil da bidestilada. Considerando uma massa específica média de 1.259,4 kg/m³ para a glicerina, pode-se estimar a produção brasileira em 772,3 mil toneladas, apenas na rota derivada do biodiesel. Para os próximos anos, estima-se uma diminuição da taxa de crescimento anual do mercado, devido à normalização da demanda pós efeitos da pandemia, mas ainda assim, mantendo um certo nível de crescimento, na casa de 5,3% (Fortune, 2021). Cabe-se dizer que a outra rota de obtenção usual é a síntese do propeno. (Mota C. J. A et al, 2009).

De forma geral, diversos autores (KNOTHE, G. et al, 2010; Vieira, T. M.; D’Arce, M. A, 2008; Mota C. J. A et al, 2009; Beatriz A. et al, 2011) abordam os prospectos relativos ao uso da glicerina residual do biodiesel para atividades que permitam aumentar seu valor econômico atual, viabilizando não só a produção do biodiesel como uma rota econômica mais atrativa, como também dando uma destinação a glicerina, visto que, instalações produtoras de pequeno porte acabam dispendo-a como lixo, o que pode contribuir para a ocorrência de impactos ambientais.

Atualmente, a principal demanda pelo produto ocorre na indústria de cosméticos sendo utilizado como umectante em pastas de dente, cremes e desodorantes, devido a não toxicidade e não irritabilidade. Outra indústria de destaque é a alimentícia, onde pode ser utilizado também como umectante e conservante de alimentos como refrigerantes, balas e ração animal, em substituição ao sorbitol. Pela sua constituição lipídica, algumas aplicações também incluem: ingrediente de molhos e coberturas. Outros usos possíveis são: componente ativo de cargas explosivas (nitroglicerina), emolientes para xaropes e até componente de filtros de cigarro. As principais aplicações industriais da glicerina são apresentadas na figura (6).

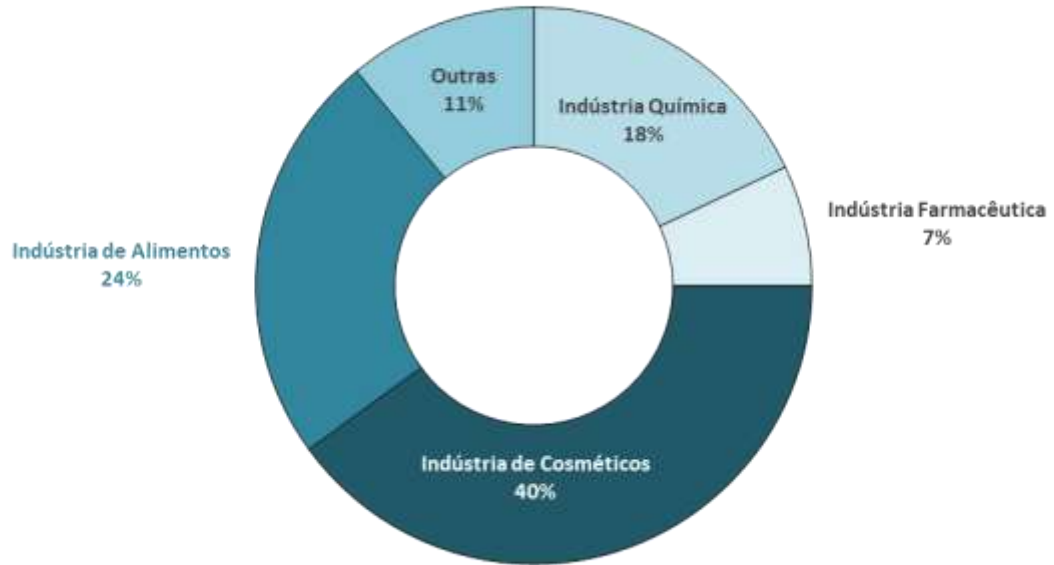


Figura 6: Principais indústrias de aplicação da glicerina (Adaptado a partir de Dos Santos, 2013)

Como dito, os principais esforços atualmente rumam para perspectivas de transformação da glicerina em outros produtos químicos com maior valor agregado. Dentre esses produtos derivados, pode-se citar: Propanodios (1,2-Propanodiol e 1,3-Propanodiol), Acetato de Metila, Ácido Acrílico, Etilenoglicol, Óxido de Propileno, Epicloridrina, Acroleína e Etanol. Neste trabalho, destaca-se que a proposta para aproveitamento da glicerina, passa pela sua transformação para etilenoglicol, tornando-se um produto de maior valor agregado e capaz de ser utilizado em funções mais economicamente vantajosas.

2.3 ETILENOGLICOL

Como já comentado, o etilenoglicol (EG) é um dos muitos produtos derivados da glicerina que se apresentam como uma rota econômica interessante para destinação do coproduto da produção de biodiesel. Oficialmente, 1,2-etanodiol, mas também conhecido como monoetileno glicol (MEG), é basicamente um álcool incolor e inodoro, com sabor adocicado. Apesar disso, a sua ingestão traz efeitos graves ao corpo humano, como danos renais, cardiopulmonares e até mesmo no Sistema Nervoso Central. (Pubchem)

Dentre as diversas aplicações possíveis do etilenoglicol, as mais usuais são relacionadas à refrigeração, tanto em sistemas industriais quanto em motores a combustão, geralmente adicionado à água, atuando como um anticongelante, ao diminuir o ponto de fusão da mistura, além de não possuir propriedades corrosivas. Na indústria têxtil, suas reações com ácidos dibásicos formam fibras, fios e filmes de poliéster, além de também servir como agente umectante, devido a sua higroscopicidade. Na produção de explosivos, pode substituir a

glicerina comum na produção de nitroglicerina, tendo como vantagem sua resistência a solicitações mais intensas. Na indústria química também é empregado como solvente de produtos aromáticos. Na indústria automotiva, os derivados têm aplicações em fluidos de freio devido ao elevado ponto de ebulição e baixo ponto de fusão. (Martins, L; Cardoso, D, 2005 & Quimidrol). A Figura (7) apresenta a molécula do etilenoglicol, enquanto na Tabela (3) as propriedades físico-químicas do produto são detalhadas, algumas das quais serão abordadas posteriormente no tópico sobre fluidos refrigerantes.

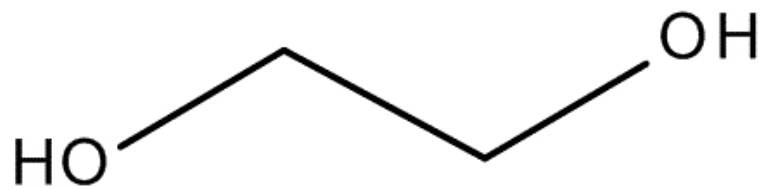


Figura 7: Molécula de Etilenoglicol

Etilenoglicol C₂H₆O₂	Valores
Peso Molecular	62.07 g/mol
Ponto de Ebulição	197,4°C
Ponto de Fusão	-11.2°C
Solubilidade na Água a 20°C	100 %
Solubilidade da Water no EG a 20°C	100 %
Viscosidade Dinâmica 20°C	19,83 mPa S
Condutividade Térmica	0,26 W(m.K)

Tabela (3): Propriedades do Etilenoglicol (Adaptado a partir de PORTANTIOLO, C. S.; FARIAS, F. D. S., 2013)

A principal forma de obtenção do etilenoglicol e seus derivados, atualmente, é a reação do óxido de eteno com algum composto possuidor de hidrogênio ativo (água, álcoois ou amins) devido à alta reatividade presente no óxido diante da ligação do oxigênio com dois carbonos vizinhos. (Martins, L; Cardoso, D.; 2005) A reação pode ocorrer sob influência de catalisadores ácidos, básicos ou em meio neutro, desde que com elevadas temperaturas. Os principais rendimentos são vistos quando esta ocorre em meio ácido ou em meio neutro com excesso de água (Karkling Junior *et al.*, 2009). Na figura (8) pode ser visualizada a produção do etilenoglicol e dois derivados (di e trietilenoglicol) a partir da reação entre o óxido de eteno e a água.

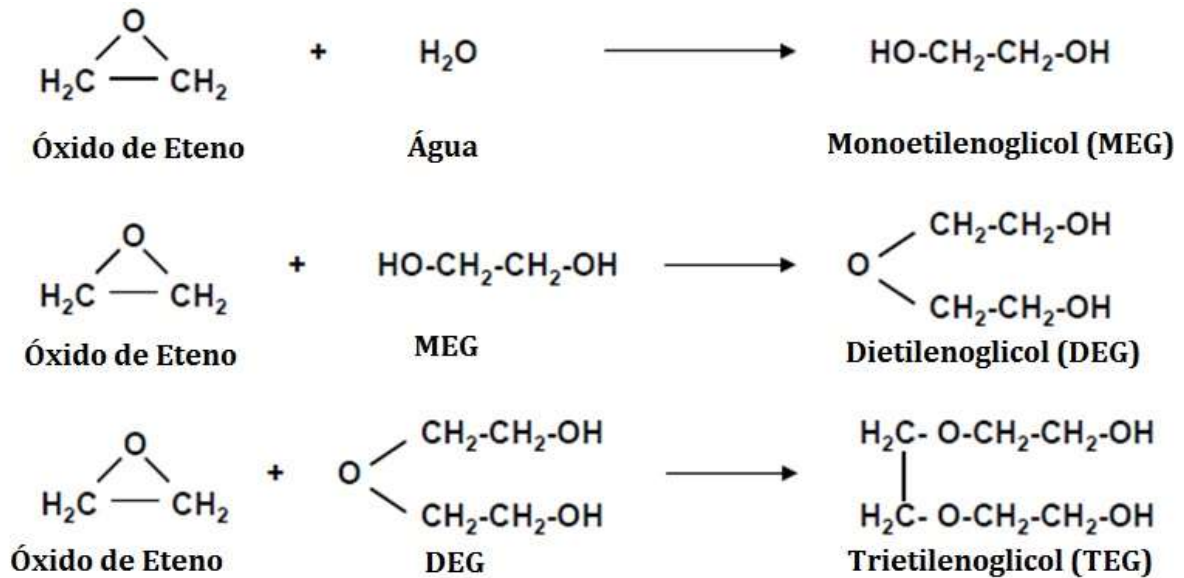


Figura 8: Produção de etilenoglicol e derivados. (Karkling Jr et al., 2009)*

Utilizando a glicerina, outras três rotas surgem como possibilidades para a produção do etilenoglicol: a hidrogenólise, a reação retro-aldol ou a descarboxilação do glicerol. Segundo Knothe *et al* (2010), a reação de descarboxilação tende a não ser dependente do hidrogênio como reagente, entretanto a maior parte dos sistemas só observa uma produção significativa diante de alta pressão parcial de hidrogênio. A formação de etilenoglicol através do processo de hidrogenólise é apresentada na Figura (9). A partir da figura pode-se observar a produção de metanol como coproduto da reação, entretanto, em uma quantidade pequena e insuficiente para tornar sua recuperação economicamente viável. (KNOTHE, G. *et al.*, 2010)

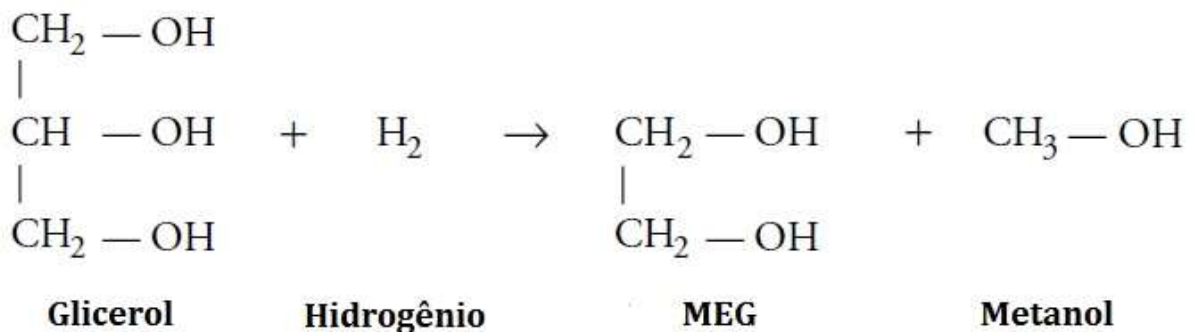


Figura 9: Reação de Hidrogenólise do Glicerol (KNOTHE, G. *et al.*, 2010)

Como sugerido pelo nome, a hidrogenólise é uma reação de quebra molecular, ocorrendo em meio catalítico (catalisador metálico) e na presença de altas temperaturas e pressões. Dos Santos afirma que ela ocorre de forma seletiva nas ligações C-C e C-O, de acordo

com o produto de interesse (etilenoglicol, 1,2-propanodiol ou 1,3-propanodiol), e que os principais parâmetros que definem o produto seriam o tipo de suporte, a espécie metálica adsorvida na superfície do catalisador e as condições usadas na reação (concentração de glicerol, pressão, temperatura, etc.). (Dos Santos, B.F. 2013)

2.4 CATALISADORES METÁLICOS

De forma geral, catalisadores podem ser definidos como qualquer substância, que não sendo consumida durante a reação, consegue diminuir a energia de ativação desta, ao “criar” um caminho alternativo para que ela se processe, fazendo assim com que a velocidade da reação seja aumentada. Basicamente, ele é utilizado durante uma primeira etapa da reação e regenerado posteriormente. A Figura (10) ilustra o processo.



Figura 10: Atuação do catalisador no caminho da reação (de Almeida et al., 2008)

Um catalisador já possui objetivos definidos quando criado, dessa forma, é possível afirmar que ele deve atender a certas características desejadas de acordo com o seu uso. Basicamente citam-se três delas: a atividade, relacionada a uma velocidade de reação elevada; a seletividade, relacionada à capacidade do catalisador de direcionar a reação para formação de produtos desejados; e estabilidade, relativa à quantidade de vezes que o catalisador continuará a ser usado, sua “vida útil”.

Os catalisadores possuem algumas divisões, entretanto, neste trabalho cabe citar apenas a diferença entre catalisadores homogêneos, aqueles onde a fase do catalisador e dos reagentes é a mesma, e os heterogêneos, onde esta relação se difere, tendo então fases distintas. A proposta então está relacionada à produção de catalisadores heterogêneos metálicos suportados em nanopartículas de alumina e óxido de titânio.

Para reações de hidrogenólise, Jorin, afirma que os metais de transição são os catalisadores mais utilizados, destacando os conhecimentos já existentes em reações utilizando Pt (Platina), Ru (Rutênio), Ir (Írídio), Rh (Ródio), Ni (Níquel) e Pd (Paládio), e em outras pesquisas que utilizavam Cu (Cobre), Cr (Cromo), Mn (Manganês) e Zn (Zinco). Também se destaca os avanços de outros autores no campo catalisadores metálicos visando uma seletividade voltada para a produção de etilenoglicol e propilenoglicol. Salgado (2021) indica que as pesquisas iniciais com os metais nobres estavam relacionadas a suas habilidades de ativação com o hidrogênio, enquanto os metais de transição foram testados devido ao seu menor custo e altas resistências ao envenenamento catalítico (Salgado, 2021), que pode ser considerado como a diminuição da atividade do catalisador diante da adsorção de substâncias em seus sítios ativos. (Carvalho, 2003).

Rodrigues *et al.* (2012) propôs o estudo dos efeitos nos produtos da hidrogenólise do glicerol através do uso de um catalisador de Ru (Rutênio) em 5% Nb₂O₅/Al₂O₃ em reação com Amberlyst e solução aquosa de glicerol conduzida a 50 bar de H₂ e 413 K de temperatura durante dez horas. A seletividade se mostrou maior para a produção de propilenoglicol, chegando a 77,22 % após as dez horas, enquanto manteve-se em 45,64% após sete horas para a produção de etilenoglicol. Ele também destaca o aumento da acidez diante da adição de 5% de massa de Nióbio na superfície de Alumina. (Rodrigues *et al.*, 2012 *apud* dos Santos, 2013)

Dentre os metais de transição, o Níquel também aparece com algum destaque entre os investigados. Dieuzeide *et al.* (2013) comenta que os catalisadores a base de Ni possuem boa atividade para a clivagem das ligações C-C, O-H e C-H, tendo como suportes mais habituais a alumina, carbono ou alumina modificada com cério, lantânio, magnésio ou zircônio. (Dieuzeide *et al.*, 2013 *apud* de Freitas, 2013)

Yin *et al.* (2009) realizou a hidrogenólise usando Níquel Raney em autoclave. A partir de condições de reação de 30 mL de glicerol, 1g de catalisador em atmosfera inerte igual a 0,1 MPa de N₂ e uma hora de reação, observou-se alta atividade catalítica com conversão de 100% a 180°C e com maior seletividade voltada para etilenoglicol. (Yin *et al.*, 2009 *apud* dos Santos, 2013)

A escolha entre principais metais e suportes para a produção de um catalisador efetivo, também foi investigada por Feng *et al.* (2008), realizando um estudo amplo sobre o efeito que o suporte possui na hidrogenólise do glicerol utilizando o rutênio como fase ativa. Utilizando autoclave com agitação magnética, temperatura de 180° C e 12 horas de reação, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela (4). Observa-se que o catalisador Ru/TiO₂ alcançou a maior taxa de conversão entre todos os comparados, com a seletividade voltada para a produção do etilenoglicol. Nota-se também que foi pesquisada a atividade catalítica do suporte isoladamente, para avaliação de sua relevância no processo, porém ficou indicado que sem a presença de um metal, não existe atividade catalítica relevante realizada. (Feng *et al.*, 2008 *apud* dos Santos, 2013)

Catalisador	Taxa de Conversão (%)	Seletividade - EG (%)
Ru/SO ₂	3,1	12,5
Ru/NaY	10,8	27
Ru/Al ₂ O ₃	34,3	26,5
Ru/C	42,8	37,4
Ru/TiO ₂	90,1	41,3
TiO ₂	-	-

Tabela 4: Análise Experimental de Atividade Catalítica (Adaptado de Feng *et al.* 2008 *apud* dos Santos, 2013)

Nesse sentido, é interessante observar que o Rutênio é um metal de maior custo agregado, existindo na literatura indicações de sua possível substituição por um outro com menor custo, o Níquel (dos Santos, 2013). Já citado anteriormente, Yin *et al.* (2009), além de Jinhua *et al.* (2012) e Yu *et al.* (2010) investigaram o comportamento do níquel na hidrogenólise, com o primeiro obtendo um rendimento de 58,2% com alta seletividade para etilenoglicol, enquanto os outros dois tiveram melhores seletividades para 1,2 propanodiol, ainda sim demonstrando o potencial de atividade catalítica que o Níquel possui.

Cabe destacar ainda, a interessante análise realizada por Salgado (2021), que realizou uma pesquisa referente a resultados relativos a metais e suportes relacionados à reação de hidrogenólise do glicerol na base de dados SciFinder, uma plataforma de informações e científicas e tecnológicas desenvolvida pelo *Chemical Abstracts Service* (CAS). Foram avaliados estudos limitados entre 1988 e 2020, referentes a publicações em periódicos e patentes. O resultado obtido é apresentado na Figura (11), sendo interessante notar como o Rutênio e Níquel estão próximos em relevância, com o suporte Al₂O₃, também se apresentando como um dos mais explorados.

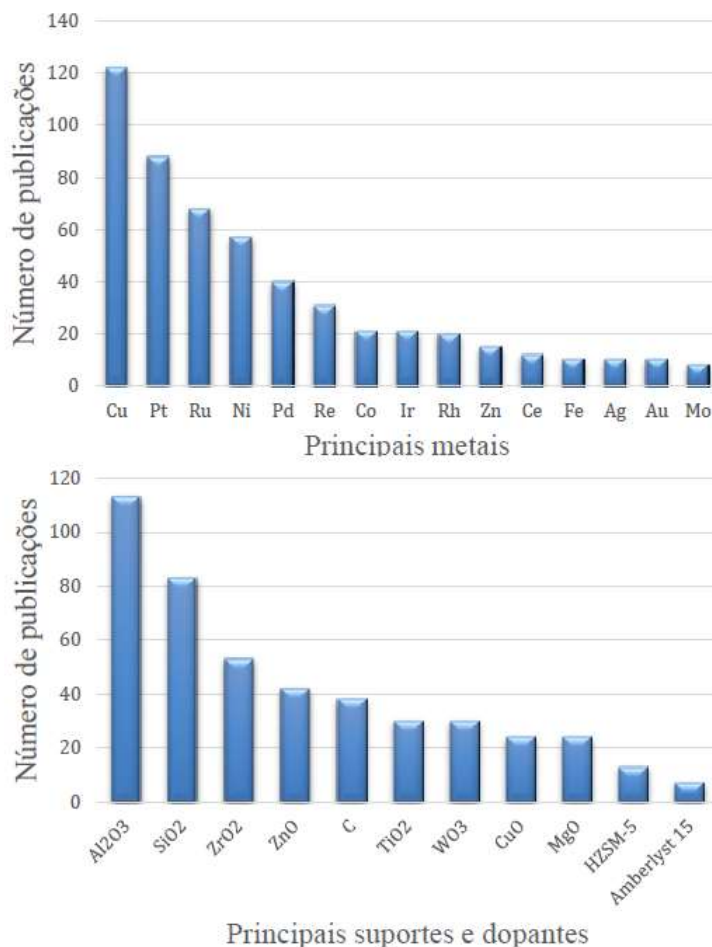


Figura 11: Resultado da busca na base de dados do SciFinder (Salgado, 2021)

Finalmente, indica-se que para esse trabalho, foram propostos dois nanocatalisadores a serem preparados, ambos utilizando o Níquel, aproveitando-se da ideia de usá-lo como uma substituição mais economicamente atrativa para o Rutênio, garantindo um caráter de viabilidade econômica à proposta. Além disso, em termos de suportes, o Al₂O₃ foi um dos escolhidos, diante de sua relevância em publicações, bem como o TiO₂, que apresentou resultados interessantes associado ao Rutênio, com alta conversão e boa seletividade para o etilenoglicol, ao mesmo também indicou ser “inerte” quando considerado isoladamente, garantindo que a atividade catalítica seria realizada de fato pelo metal selecionado.

2.4.1 Método de Pechini

Para o desenvolvimento de nanocatalisadores, uma das metodologias mais práticas e de relativa facilidade em sua utilização para sintetização dos reagentes, é o Método de Pechini ou Método dos Precursores Poliméricos. O método foi patenteado por Maggio Pechini em 1967, onde se apresentava o desenvolvimento de óxidos cerâmicos de titânio e nióbio a partir de um

ácido policarboxílico com um álcool polidroxílico, formando então uma resina, que posteriormente seria pirolisada formando o óxido (Suehara, 2013 & Salem et al., 2014). Alguns autores (Suehara, 2013; Salem et al., 2014) destacam que o processo permite a criação de elementos com elevado grau de pureza e homogeneidade, além de permitir o controle do tamanho da partícula e ser um processo simples, não exigindo equipamentos sofisticados. A representação do método é apresentada na Figura (12).

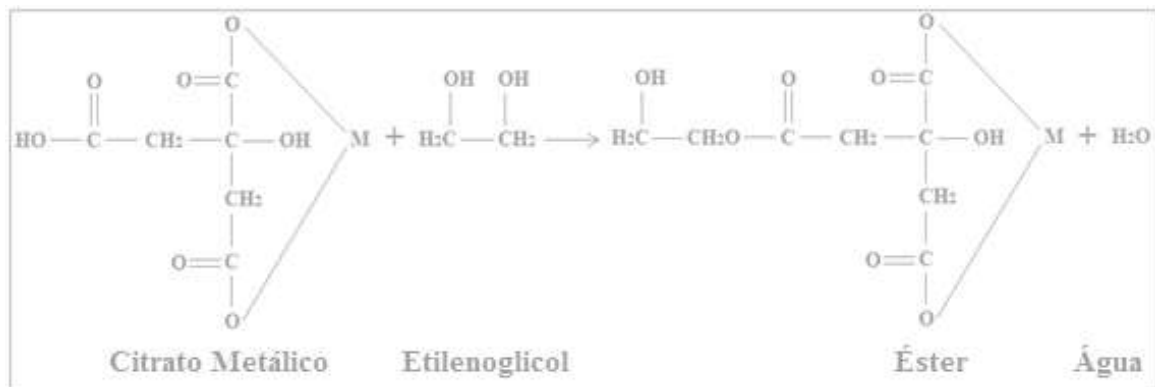


Figura 12: Método de Pechini (Suehara, 2013)

2.5 SISTEMA DE ARREFECIMENTO AUTOMOTIVO

O motor de um automóvel opera a grandes temperaturas e deve funcionar continuamente para que todo o veículo siga atuando e realizando a conversão da energia química da ignição do combustível em energia mecânica para o movimento das rodas. Para esse funcionamento, o motor deve operar a um nível específico e desejado de temperatura, fazendo necessária a existência de um sistema que consiga manter esse nível. O responsável por tal função é o Sistema de Arrefecimento Automotivo (SAA), que basicamente atua na manutenção da temperatura ideal de trabalho, na propagação dessa temperatura por todo o motor e no auxílio para que essa temperatura seja atingida o mais rapidamente possível. (MTE-Thomson)

O funcionamento do Sistema de Arrefecimento ocorre através do bombeamento do fluido de arrefecimento (FAA), fazendo com que este circule pelas paredes dos cilindros e pelo cabeçote do motor, trocando calor com as partes e tornando-se um líquido aquecido. Esse líquido aquecido sobe para o radiador através da mangueira superior e é resfriado pelo ar existente, sendo re-circulado pela mangueira inferior, para realizar um novo ciclo de troca de calor. A figura (13) apresenta um desenho para visualização de alguns componentes do sistema (MTE-Thomson & CAMPOS, E. R. V., 2009).

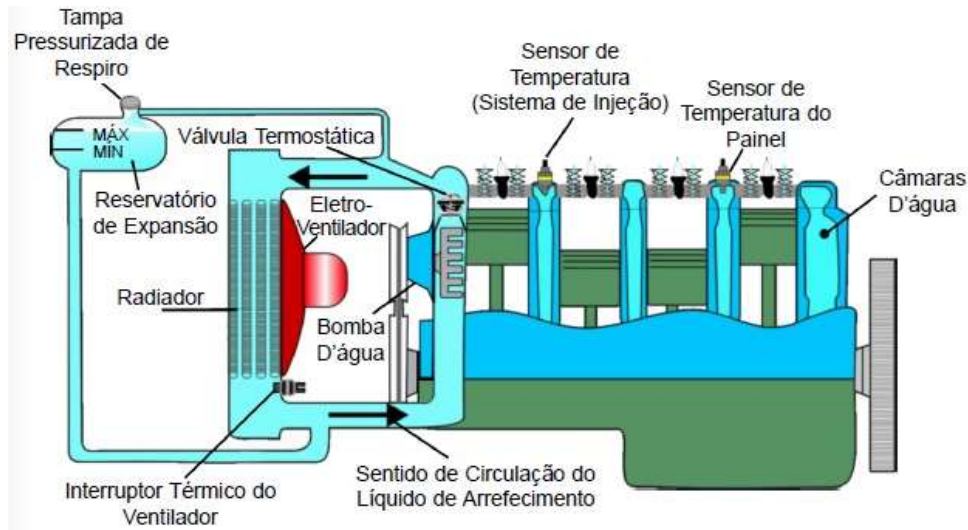


Figura 13: Componentes do Sistema de Arrefecimento (MTE-Thomson, 2012)

2.5.1. Fluidos de Arrefecimento

Como já citado anteriormente, os fluidos de arrefecimento podem ser basicamente definidos como os responsáveis por trocar calor com o motor durante o processo de combustão, levando esse calor até o radiador. Pode-se afirmar que as principais contribuições de calor ao fluido de arrefecimento ocorrem devido à compressão e expansão do pistão e ao atrito deste com a parede do cilindro. Outra grande contribuição é a temperatura alcançada pela queima do combustível, podendo alcançar 2000°C . (MTE-Thomson, 2012)

Os motores automotivos são arrefecidos por dois tipos de fluidos principais: a água e o ar. Em geral, sistemas de arrefecimento completamente a ar só são utilizados em motores que possuem poucas partes móveis, como os de motocicletas e alguns carros (como o Fusca), havendo assim um atrito menor e menor produção de calor. Os demais, e a grande maioria, são arrefecidos com fluidos à base de água. Entretanto, como já dito, a queima do combustível alcança temperaturas elevadas, fazendo com que o fluido também alcance valores grandes o suficiente para superar o ponto de ebulição da água. Além disso, seu alto ponto de condensação/congelamento e a tendência a corrosão dos metais que compõem o motor, também podem se tornar problemas para o sistema em alguns casos. Assim, o uso de aditivos junto à água se faz necessário.

Bohacz elenca algumas das necessidades que o fluido de arrefecimento deve possuir, dando indícios de quais aditivos seriam interessantes junto à água. Assim, o FAA deve ter elevada condutividade térmica e calor específico, permitindo maior facilidade na função de “transportar” o calor até o radiador; baixa viscosidade, diminuindo a necessidade de bombeamento; baixa tendência à corrosão do material do motor; e diminuir o ponto de fusão

do fluido, permitindo a operação em condições onde a temperatura esteja abaixo de 0°C. (Bohacz, 2007 *apud* Campos, 2009)

O mais frequentemente utilizado comercialmente, é o etilenoglicol (EG), que diante das propriedades termofísicas apresentadas na Tabela (3), consegue junto à água atender alguns dos requisitos citados. Através da Tabela (5) pode-se observar o efeito da mistura do EG na água, diminuindo seu ponto de fusão e aumentando sua massa específica, ainda que ao custo da diminuição do calor específico e da condutividade térmica da mistura. É possível também citar o aumento do ponto de ebulição e o menor nível de corrosão que essa mistura traz. Outros compostos como glicerol e o propilenoglicol vem sendo utilizados em misturas com a água, visto que não são tóxicos como o EG, entretanto, suas misturas não conseguem resultados tão interessantes em termos de propriedades, visto que alcançam valores de ponto de fusão superiores e ebulição inferiores, diminuindo a faixa de operação possível para o fluido.

Fluido de Arrefecimento a 4° C	Ponto de Fusão (°C)	Massa Específica (kg/m³)	Calor Específico (kJ/kg)	Condutividade Térmica (W/m.K)
Água	0,00	1000,00	4,21	0,57
20% Etilenoglicol 80% Água	-7,87	1031,60	3,81	0,48
20% Propilenoglicol 80% Água	-7,15	1024,00	3,95	0,47
20% Glicerol 80% Água	-5,12	1050,70	3,83	0,50

Tabela (5): Propriedades termofísicas de fluidos de arrefecimento. (Adaptado a partir de MEDEIROS *et al.*, 2010)

Até 2015, os aditivos para FAA não possuíam necessidade de atendimento a requisitos mínimos específicos em diversos testes, entretanto, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), disponibilizou consulta pública no mesmo ano para a implementação e atualização das NBR 13.705 e 14.261, passando a trazer valores mínimos e máximos para diversos testes, como os de corrosão, gerando maior confiabilidade para os FAA produzidos, de acordo com o atendimento ou não das normas. É interessante citar, que as NBRs da ABNT certificam a qualidade de um determinado produto e conseqüentemente as boas práticas e eficiência produtiva de uma empresa que detém esse produto, entretanto, em muitos casos, elas não possuem caráter obrigatório, sendo utilizadas como um padrão, e não um requisito, visto que não necessariamente as NBRs são adotadas pelos legisladores.

3. METODOLOGIA

Este capítulo traz o entendimento dos procedimentos e materiais utilizados para a realização deste presente trabalho. Basicamente, cabe comentar que, devido à ideia deste documento ser propor uma rota de aproveitamento da glicerina residual do biodiesel para produção de um fluido de arrefecimento à base de etilenoglicol, faz-se necessária à separação dos procedimentos experimentais em tópicos, auxiliando na compreensão das etapas da rota. Assim, em um primeiro momento buscou-se obter a glicerina a partir do biodiesel, propondo em seguida catalisadores que possam ser utilizados na reação de hidrogenólise dessa glicerina obtida, e por fim, um fluido formulado que poderia ser produzido através do etilenoglicol resultante, aqui, representado por um comercial, devido à indisponibilidade de equipamentos para a realização da hidrogenólise diante das restrições impostas pela pandemia de COVID-19.

3.1 PRODUÇÃO DE GLICERINA DE BIODIESEL

Foi realizada uma pequena produção de biodiesel para coleta de glicerina e posterior análise, para fins didáticos e de entendimento do exato encaixe desse presente texto junto ao contexto geral de produção de biodiesel, e iniciação da definição de como poderia ser a rota de aproveitamento a ser proposta.

3.1.1. Materiais e Procedimento Experimental

Para a produção da glicerina, deve-se realizar a reação de transesterificação apresentada na Figura (1), cabendo destacar que apesar da estequiometria padrão da reação ser 3 mols de álcool para cada mol de óleo vegetal/gordura animal, na prática, a reação só ocorre efetivamente com excesso estequiométrico de álcool, exigindo praticamente 9 mols para cada mol de óleo vegetal. Inicialmente, 4,5g de hidróxido de potássio foram pesados com o auxílio de uma balança de precisão (Balança Analítica ATY 224 – Shimadzu), sendo em seguida transferidos para um béquer onde posteriormente seria adicionado 35 ml de metanol através de uma proveta. A mistura foi agitada e o hidróxido de potássio foi dissolvido junto ao metanol, atentando-se para a cor, que se manteve transparente e límpida, indicando a pouca presença de umidade, necessária para que a reação não produza sabão. Por fim, através da proveta, 100 ml de óleo foi adicionado ao béquer, que em seguida seria posicionado sobre o agitador magnético (REF754A Fisatom). No agitador a mistura ficou à temperatura de 70° C e agitação constante durante 30-45 minutos, até a observação da formação da glicerina, como apresentado na Figura (14).



Figura 14: Agitação da Mistura Óleo + Metanol + Hidróxido de Potássio (Autoria Própria)

3.2 PRODUÇÃO DOS CATALISADORES Ni/Al₂O₃ E Ni/TiO₂

Os catalisadores propostos para esse trabalho são a base de níquel, dopado junto à alumina (Al₂O₃ - ou óxido de alumínio) e óxido de titânio (TiO₂). Basicamente, foram utilizadas nanopartículas tanto de Al₂O₃ quanto de TiO₂ produzidas pelo grupo de nano tecnologia da UnB/FGA através da síntese pelo Método de Pechini, já citado no Subitem 2.4.1. Para a obtenção do Níquel que seria dopado nos óxidos produzidos, foi utilizado Acetato de Níquel II Tetra hidratado.

3.2.1. Materiais e Procedimento Experimental

Para a realização do experimento, primeiramente, todos os reagentes foram pesados na balança de precisão (Balança Analítica ATY 224 – Shimadzu), garantindo que a proporção fosse adequada para obtenção de 10% de Níquel no catalisador, visto que na produção de nanopartículas pequenas diferenças podem impactar negativamente. Assim, foram utilizados 1g de óxido (tanto de Titânio, quanto de Alumínio) para 0,235 g de Acetato de Níquel Tetra hidratado para cada nanocatalisador. Posteriormente, cada uma das duas frações de Acetato de Níquel foi colocada em um béquer próprio e em seguida foi adicionada água destilada, agitando-se a mistura manualmente, até que não houvesse mais fração sólida do acetato presente. Os óxidos foram então adicionados, um em cada béquer, voltando-se a mexer

por mais alguns instantes, para homogeneizar a mistura. Logo após, os béqueres foram levados a um agitador eletrônico por dois minutos, e então até uma estufa, para iniciar a eliminação da água. Por fim, as duas amostras foram realocadas para cadinhos, permitindo que elas fossem transferidas então para um forno para calcinação mediante as seguintes condições: temperatura final de 700°C , velocidade de aquecimento de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, duração do processo de 4 horas (240 minutos). O produto final não possuía mais líquido. Na Figura (15) apresentam-se os líquidos finais após serem agitados e na Figura (16) o resultado final após o procedimento completo.



Figura 15: Mistura de Acetato de Níquel com Óxido de Titânio (1) e Óxido de Alumínio (2) (Autoria Própria)



Figura 16: Catalisador Ni/TiO₂(1) e Ni/Al₂O₃(2) (Autoria Própria)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUTOS

3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O método de espectroscopia de infravermelho é fundamentado no princípio de absorção de uma determinada quantidade de energia eletromagnética pelas moléculas de um elemento quando este é exposto a um feixe dessa radiação eletromagnética. Basicamente, o resultado é um gráfico que pode indicar a absorbância, transmitância ou refletância do material exposto à radiação. A região chamada de infravermelha é composta pelas ondas eletromagnéticas de comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1} . (SOARES, E. P., 2002) O equipamento utilizado foi o Nicolet iS10 da Thermo Scientific, disponibilizado pela UnB – FGA (Figura 17), com o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) para líquidos e de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT) para sólidos. Os espectros coletados foram: da glicerina produzida, do óxido de titânio, da alumina e dos catalisadores depois de dopados com níquel.



Figura 17: Nicolet iS10 da Thermo Scientific (Thermo Fiscer Scientific)

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A função primária de um microscópio, em sua concepção, é tornar visíveis ao olho humano objetos que devido ao tamanho diminuto não o são originalmente. Dessa forma, o MEV é uma extensão desse conceito inicial, sendo utilizado para observar amostras, conseguindo identificar as magnificações destas, ou seja, suas informações geométricas, topográficas, etc. Além disso, também permite a análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), possibilitando a análise dos materiais presentes. (Dedavid, B., 2007) Em termos de

funcionamento, a amostra terá sua superfície varrida por um feixe de elétrons que ao interagir com a estrutura do composto irá gerar sinais distintos. O MEV utilizado foi o Philips XL-30 disponibilizado pela Universidade de São Paulo (USP) (Figura 18). O equipamento foi utilizado para caracterizar o óxido de titânio e alumina.



Figura 18: Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30 (LabMicro, USP)

3.4. FLUIDO DE ARREFECIMENTO

Neste trabalho, uma das etapas propostas, é a produção de um fluido de arrefecimento formulado, utilizando etilenoglicol comercial com aditivos, em associação com a água, na proporção de 50%/50%. Além disso, posteriormente, o fluido formulado seria comparado a outro fluido comercial, demonstrando a possibilidade de ter resultados semelhantes, observando também o atendimento ou não das conformidades exigidas pelas normas NBRs de acordo com os testes selecionados para comparação.

3.4.1. Materiais e Procedimento Experimental

Um fluido de arrefecimento automotivo é, em geral, composto por duas partes. Em uma delas haverá água, idealmente desmineralizada ou destilada para evitar corrosões e a formação de incrustações, que podem levar ao entupimento do radiador. Na outra, haverá o aditivo de arrefecimento, podendo ser concentrado ou diluído, em proporções que variam entre 33% e 60%, em geral. No caso deste trabalho, foi formulado um fluido a base de etilenoglicol com

aditivos antioxidante (o ácido pirogálico) e antiespumante (silicone), auxiliando o fluido a realizar o trabalho de forma mais efetiva e com menores impactos para o veículo.

Inicialmente, foi pesado 0,03 g do ácido pirogálico - $C_6H_6O_3$, da Vetec Química, através da balança de precisão utilizada nos demais experimentos, sendo posteriormente transferido para um béquer. No mesmo recipiente foram adicionados 300 ml de etilenoglicol (também da Vetec Química, com teor mínimo de 99,5 %), transferido a partir de uma proveta, e 0,1 ml silicone (da SoftFix), transferido através de uma pipeta volumétrica. Em seguida, a mistura foi agitada manualmente, até que houvesse a dissolução completa dos aditivos no etilenoglicol e se tornasse um líquido homogêneo. Por fim, o fluido resultante à base de EG foi transferido para um segundo béquer, maior, onde foi adicionado 300 ml de água destilada, mantendo a proporção de 50% aditivo e 50% água destilada, sendo novamente agitado até gerar um fluido também homogêneo.

3.5. TESTE DE CORROSÃO – ABNT NBR 13705:2016 e 14261:2016

Para comparar-se efetivamente o fluido formulado com o comercial, deve-se observar se os requisitos propostos para utilização em sistemas veiculares são cumpridos, sendo normatizados pela ABNT NBR 13705:2016 e 14261:2016. Ela especifica os requisitos e métodos de ensaio para a determinação das características e conformidade dos aditivos concentrados à base de monoetilenoglicol, monopropilenoglicol e glicerina, para arrefecimento de motores endotérmicos, visando observar se proporcionam proteção adequada contra corrosão, cavitação, fervura e congelamento. (ABNT, 2016). Diversos testes são especificados, mas dentre os existentes, por disponibilidade de equipamentos foram escolhidos quatro para realização: corrosão, pH, ponto de ebulição e densidade relativa.

O teste de corrosão especificado tem como objetivo avaliar o nível de perda mássica máxima experimentada por uma série de metais selecionados pela norma. Além disso, possui um caráter também qualitativo, ao comparar os tons de cor e brilho iniciais e finais, bem como a presença ou não de pontos de corrosão e erosão, chamados de “pites”. O ensaio de corrosão é considerado um dos mais importantes para o fluido de arrefecimento, pois testará sua capacidade de proteger o veículo diante das diversas solicitações que ele será exigido ao longo do uso.

Para a realização do ensaio foram selecionadas três espécies de metais: alumínio, aço e cobre. Cada uma das espécies foi apresentada na forma de placas metálicas de 6 cm de

comprimento por 2 cm de largura, suficientemente pequenas e estreitas para serem imersas em um béquer, podendo ser observadas na Figura (19).

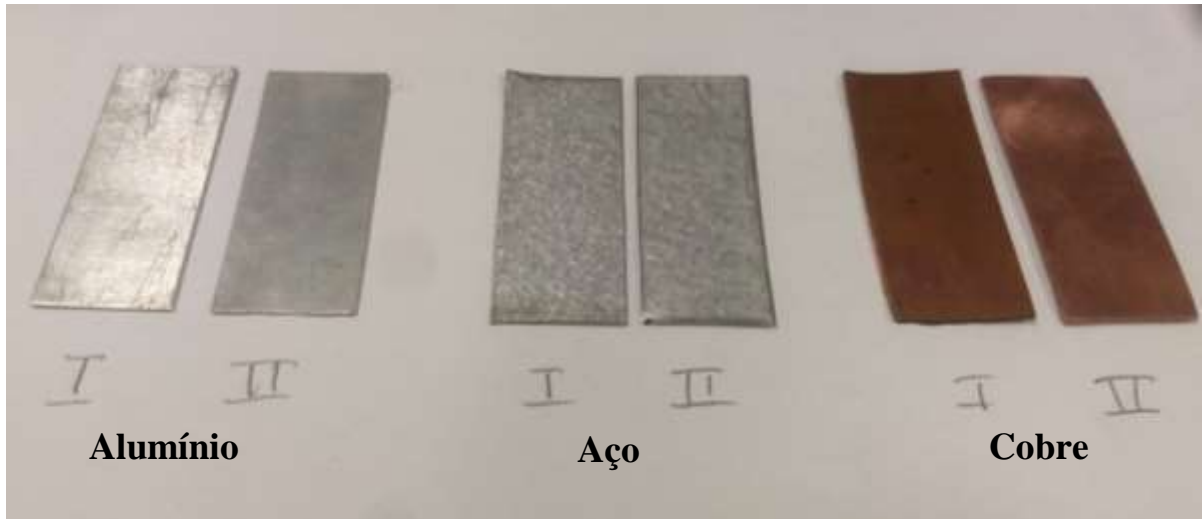


Figura 19: Placas Metálicas utilizadas no teste de corrosão (Autoria Própria)

3.5.2. Materiais e Procedimento Experimental

O primeiro passo foi a preparação de 6 béqueres com 50 ml, sendo que deste total, 25 ml se referiam ao aditivo (seja comercial, seja o formulado) e outros 25 ml de água destilada, além de uma das placas de metal, já com as massas previamente aferidas com a balança de precisão e tendo sido lixadas para exposição do material, garantindo que qualquer alteração do mesmo fosse decorrente exclusivamente da corrosão e sua interação com o fluido de arrefecimento. A lixação foi realizada utilizando uma granulometria apenas de lixa. A Norma NBR especifica que o teste deve ocorrer a uma temperatura média de 88°C, próxima à de operação do fluido no veículo, mantendo-se por um período de tempo especificado e avaliando-se os resultados tanto qualitativamente, quanto quantitativamente. Os béqueres foram transferidos e posicionados sobre o agitador magnético, que havia sido previamente mantido em aquecimento até alcançar 88°C, tendo a temperatura destes controlada através de um termômetro digital infravermelho (Mestek 400) para garantir a estabilização térmica junto ao agitador. Posteriormente, todos os béqueres foram cobertos com o papel alumínio, de forma a vedá-los, a fim de mitigar parte da evaporação de líquido. O processo foi controlado durante uma semana, com medições periódicas quanto à temperatura do fluido e realização do experimento. Na Figura (20) tem-se uma imagem dos equipamentos durante a realização do

processo. Após o período, foram feitas novas medições quanto a massa das placas, observando a perda mássica, bem como a aparência das placas e existência ou não de “pites”.



Figura 20: Equipamentos durante o processo de corrosão (Autoria Própria)

3.6. TESTES DE PH, PONTO DE EBULIÇÃO E MASSA ESPECÍFICA

Além do teste de corrosão, outros três também foram selecionados para a caracterização e comparação dos fluidos de arrefecimento: pH, Ponto de Ebulição (PE) e Massa Específica. Apesar de serem testes com maior facilidade de execução, cabe salientar que ainda são extremamente relevantes para a conformidade do fluido, principalmente o pH e o ponto de ebulição, visto que ambos podem indicar inconformidades significativas entre as solicitações a que o fluido será submetido e sua incapacidade de proteger o radiador e motor de problemas físicos decorrentes dessas solicitações. Ainda assim, por serem testes mais “diretos”, foi optado por agregá-los em uma só descrição de materiais e procedimentos experimentais.

3.6.1 Materiais e Procedimento Experimental

1 – Teste de pH

O teste de aferição do pH é relativamente simples, basicamente, dois béqueres de 25 ml foram preparados com um fluido de arrefecimento, um para o comercial e outro para o formulado. Em seguida, um pHâmetro digital (da marca MinyMin) foi inserido no béquer até

que o eletrodo de medição ficasse completamente submerso no líquido, permitindo a medição. Foi feita uma medição adicional com uma fita de pH, seguindo procedimento semelhante, ao submergir ela no béquer, apenas para controle da tendência dos dados, observando se havia alguma inconformidade.

2 - Ponto de Ebulição

Para a realização do teste do ponto de ebulição, foram utilizando béqueres de 10 ml, menores que os dos demais testes, visando a diminuição da quantidade de líquido existente e conseqüentemente, a facilitação da reação, já que o gradiente de temperatura poderia se espalhar mais rapidamente por toda a solução. Assim, como no teste de pH, foram preparados dois béqueres, um com o fluido comercial e outro com o fluido formulado. Em seguida, ambos foram posicionados sobre o agitador magnético que foi configurado para uma temperatura de 200° C, acima da ebulição da água e do limite superior exigido pela norma. A temperatura do líquido foi controlada com o termômetro digital, observando-se cuidadosamente o início da ebulição e anotando-se os valores.

3 – Massa Específica

O último teste a ser realizado foi para aferição da massa específica dos dois fluidos. Assim, inicialmente a balança de precisão analítica foi calibrada com a massa do béquer utilizado, permitindo medir-se apenas a massa do conteúdo. Em seguida, os fluidos de arrefecimento foram transferidos da pipeta volumétrica para o béquer, para melhor controle da precisão do volume total. Por fim, os béqueres foram pesados na balança de precisão, obtendo os valores de massa desejados, que junto aos valores de volume, permitem calcular a massa específica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo traz a discussão e os resultados acerca da caracterização da glicerina produzida através da reação de transesterificação e do Óxido de Titânio e Alumina utilizados para a produção dos catalisadores propostos. Além disso, observa-se também a caracterização dos próprios catalisadores, bem como os resultados referente ao fluido de arrefecimento formulado e sua comparação com o fluido comercial.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL

A espectroscopia do infravermelho do glicerol foi realizada algumas horas após da realização da transesterificação, permitindo que o biodiesel e o glicerol se separassem completamente por diferença de densidade. A Figura (21) apresenta o espectro, bem como os principais picos observados, assim como as ligações responsáveis pelo surgimento dos picos. A banda em $3316,07\text{ cm}^{-1}$ se refere ao alongamento da ligação O-H, geralmente relacionada a compostos de grupos alcoólicos, em conformidade com o esperado devido a utilização do etanol para a transesterificação, que juntamente com a ligação C-C em $1559,23\text{ cm}^{-1}$, as ligações C-H em $2918,81$ - $2854,10$ e $924,94\text{ cm}^{-1}$ e a ligação C-O em $1041,61\text{ cm}^{-1}$ são caracterizadoras do glicerol, contemplando todas as relações moleculares existentes no composto. Nesse sentido, a banda apresentada em $1736,04\text{ cm}^{-1}$, uma ligação C=O, parece se referir à alguma impureza ainda existente do biodiesel, já que é uma ligação característica dele. A banda pode ser referente ao tempo reacional pequeno e a não utilização de refluxo, que pode influenciar nos resultados devido a possível não transesterificação completa.

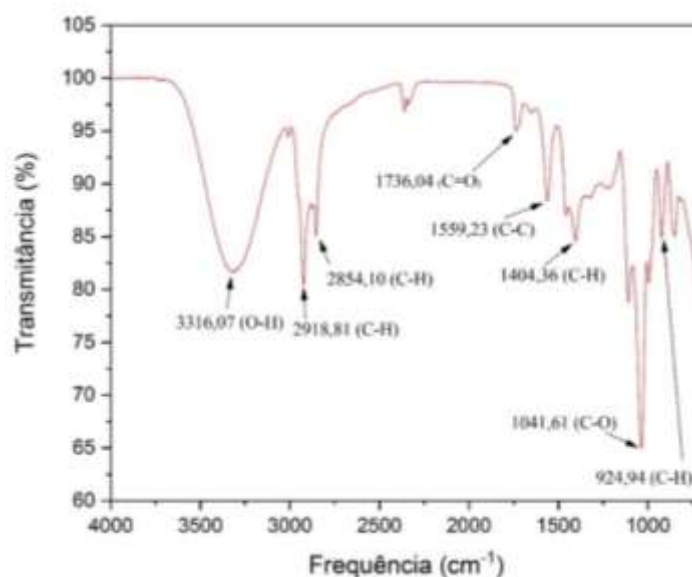


Figura 21: Espectro Infravermelho do Glicerol produzido (Autoria Própria)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TITÂNIO

A caracterização do Óxido de Titânio foi realizada através dos dois procedimentos comentados no Capítulo 3. A Microscopia Eletrônica de Varredura é apresentada a figura (22) onde podem ser vistas essencialmente imagens semelhantes, porém com magnificações distintas, tendo na segunda uma maior aproximação para observação da estrutura do Óxido de Titânio.

Observa-se que as partículas do óxido têm forma irregular (ou heterogêneas) e aglomeradas, além de terem atingido escalas manométricas, como o desejado. As imagens foram posicionadas lado a lado para permitir um efeito comparativo ao leitor.

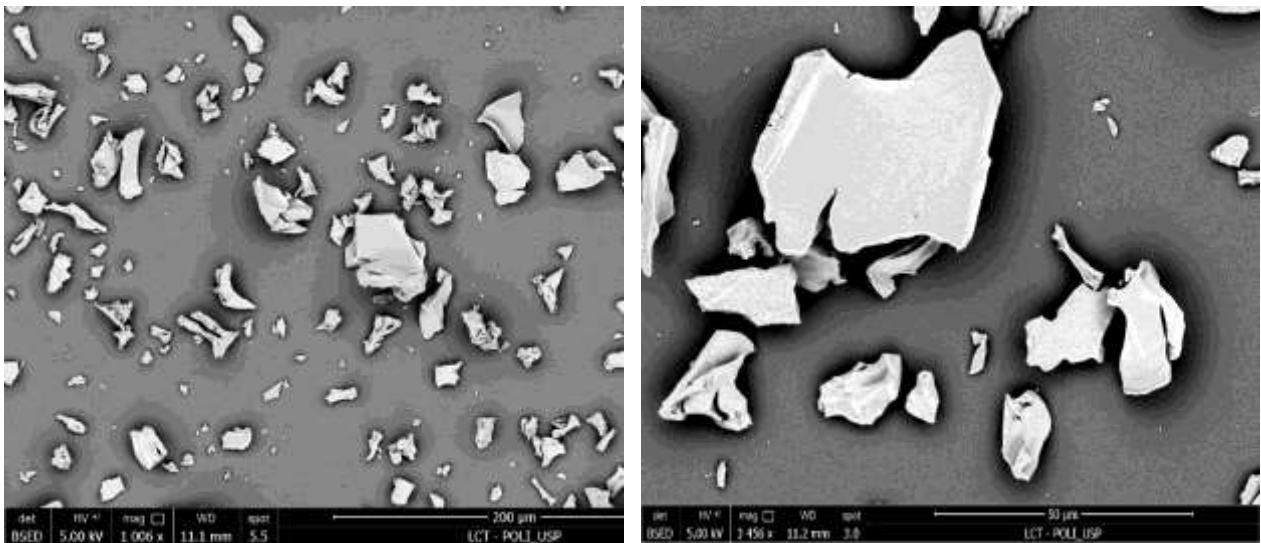


Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura do Óxido de Titânio em duas escalas (Autoria Própria)

Para o caso do TiO_2 , junto ao MEV também é possível a caracterização através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para a verificação da existência de fato dos elementos desejados na composição do óxido, no caso o Oxigênio (O) e o Titânio (Ti). O gráfico referente ao EDS é apresentado na Figura (23), onde pode ser notada a presença de ambos os elementos, Ti e O, de acordo com os picos referentes à resposta do composto à incidência das partículas carregadas.

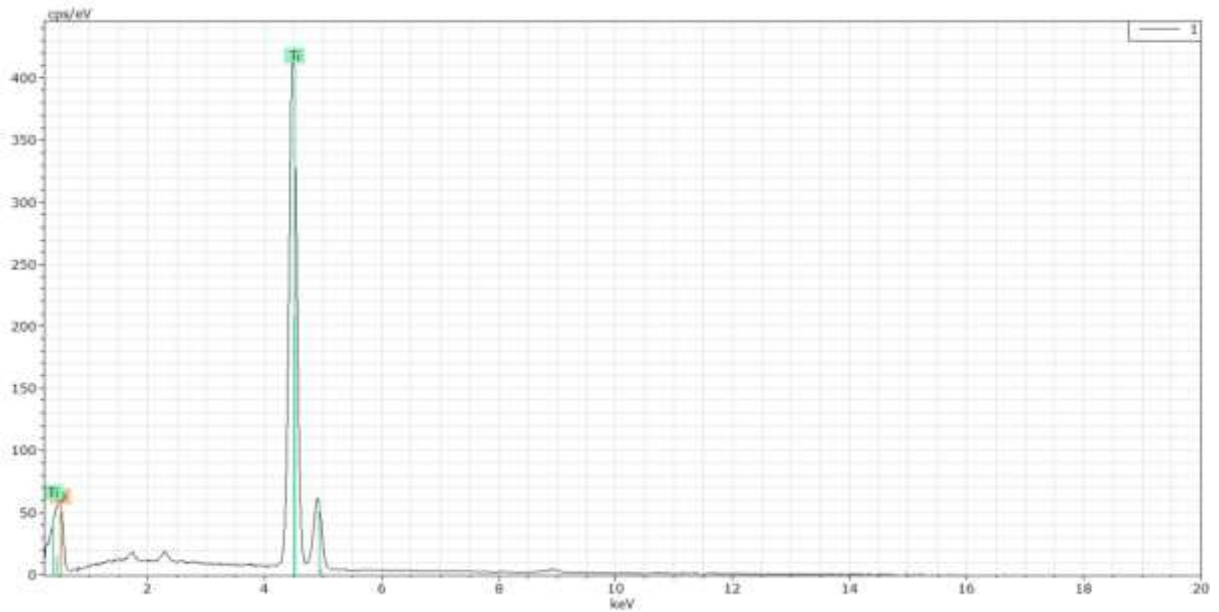


Figura 23: Espectroscopia de Energia Dispersiva do Óxido de Titânio (Autoria Própria)

Como último método de caracterização, apresenta-se espectroscopia de infravermelho, podendo ser vista na figura (24).

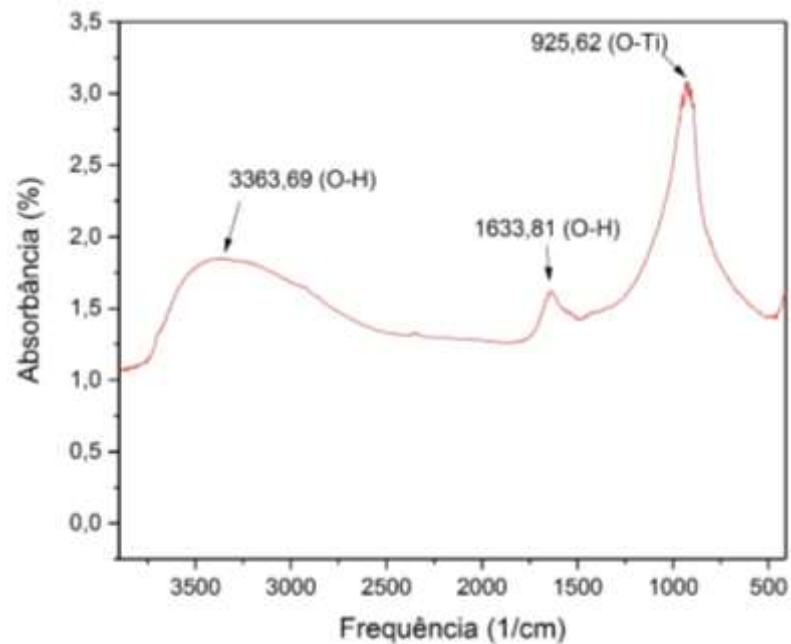


Figura 24: Espectro Infravermelho do Óxido de Titânio (Autoria Própria)

A partir do espectro apresentado é possível identificar três bandas no óxido de titânio avaliado, duas referentes ao grupo funcional hidroxila, ligações entre oxigênio e hidrogênio provenientes da água adsorvida na superfície do óxido, em 3363,69 e 1633,81 cm⁻¹, e a terceira banda, em 925,62 cm⁻¹, referente ao alongamento (ou “*stretching*”) da ligação O-Ti, que

caracteriza o composto. É interessante afirmar que o FTIR, para o caso de nanocatalisadores, caracteriza essencialmente a superfície do composto.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Assim como no caso do Óxido de Titânio, para o Óxido de Alumínio foram realizados dois procedimentos de caracterização, MEV e FTIR. Entretanto, por indisponibilidade do equipamento, não pode ser realizada a EDS da alumina a partir do MEV. Dessa forma, na figura (25) têm-se o resultado da microscopia para o composto estudado, podendo-se observar a morfologia heterogênea do Al_2O_3 , dada a diferença entre o tamanho dos grãos, semelhante ao visto em outros estudos. (de Araújo N.K.C, 2016)

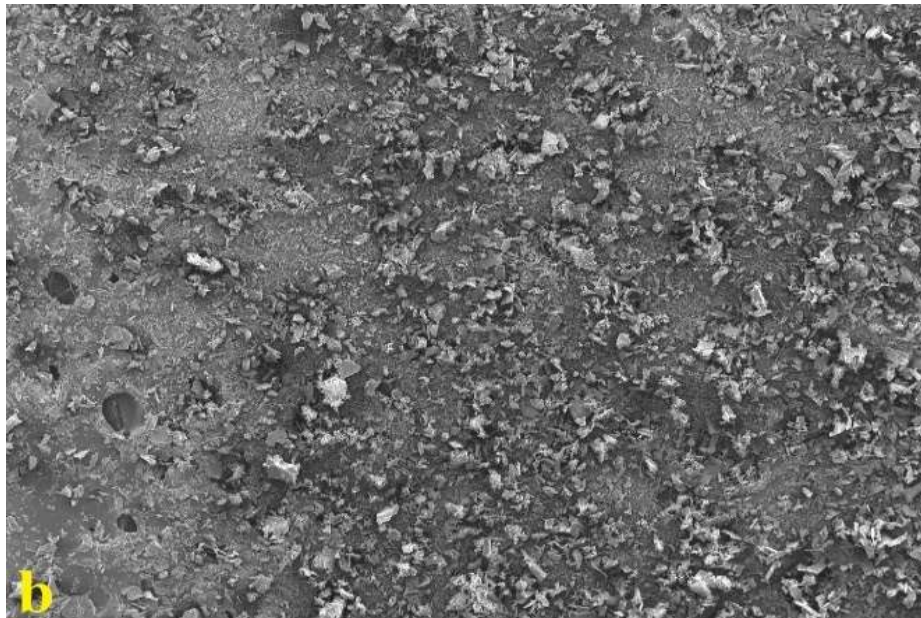


Figura 25: Microscopia Eletrônica de Varredura do Óxido de Alumínio (Autoria Própria)

Seguindo para a análise e caracterização a partir do espectro infravermelho é possível chegar a conclusões semelhantes às encontradas para o Óxido de Titânio. Assim como no anterior, as bandas relacionadas ao estiramento da ligação da hidroxila apontam para a presença de água adsorvida na superfície (em $3426,94$ e 1639 cm^{-1}). As outras bandas ($1030,33$ e $570,59\text{ cm}^{-1}$) são referentes às ligações entre Alumínio (Al) e Oxigênio, com a banda de menor frequência estando relacionada ao estiramento e deformação da ligação. (de Araújo N.K.C, 2016) O espectro é apresentado na figura (26).

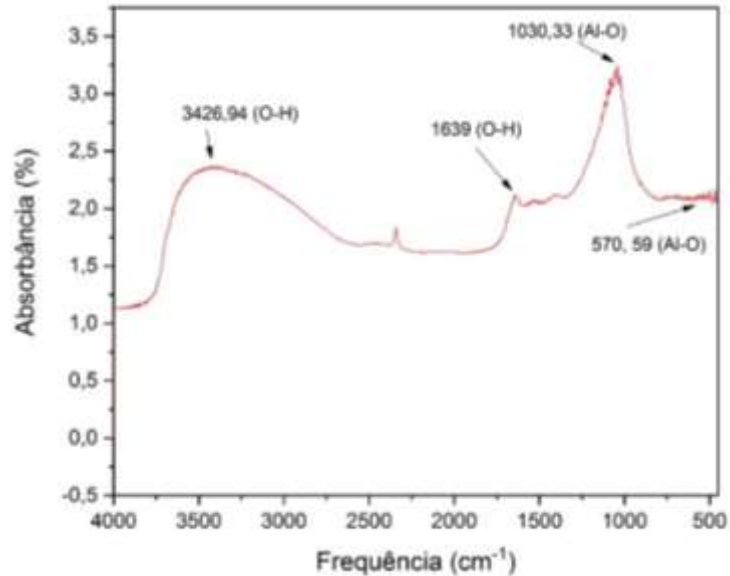


Figura 26: Espectro Infravermelho do Óxido de Alumínio (Autoria Própria)

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ni/TiO₂

Para a caracterização do catalisador a base de óxido de titânio dopado com níquel foi selecionado apenas o método FTIR, devido a disponibilidade dos equipamentos. É importante destacar que para a análise e observação das alterações sofridas a partir da presença do níquel na superfície do catalisador, o espectro apresentado na Figura (27) foi comparado ao da figura (24), do óxido de titânio.

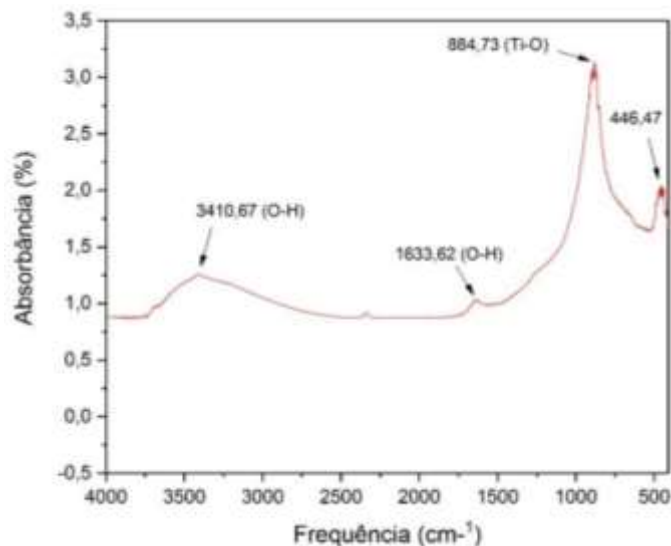


Figura 27: Espectro Infravermelho do nanocatalisador Ni/TiO₂ (Autoria Própria)

Novamente, assim como nos casos anteriores, há presença das bandas de hidroxila (3410,67 e 1633,62 cm⁻¹), e conseqüentemente de água, entretanto, é possível destacar que a

absorbância é menor, demonstrando uma menor quantidade de água adsorvida no catalisador. O processo de aquecimento pelo qual o óxido foi submetido junto ao níquel, sem dúvidas foi um dos responsáveis por esse fenômeno. Entretanto, também se pode questionar se a reatividade com a água não foi diminuída devido à própria dopagem com o níquel.

Outro ponto relevante a ser citado é o “deslocamento” da banda relativa à ligação Ti-O para a “direita” do gráfico, em $884,73\text{ cm}^{-1}$, aparecendo em frequências menores que no óxido original. O níquel possui sua banda próxima a $446,47\text{ cm}^{-1}$. Esse comportamento parece alinhado com as expectativas, visto que Ganesh *et al.* (2011), indica que essa transição das bandas para frequências menores diante da concentração de Ni, pode dever-se ao aumento do tamanho das partículas decorrente dessa maior concentração, causando também um afinamento nas bandas. (Ganesh et al., 2011)

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ni/Al₂O₃

Finalizando as caracterizações têm-se a espectroscopia infravermelha para o catalisador Ni/Al₂O₃ (Figura 28). De forma análoga ao realizado no tópico 4.4, este gráfico foi comparado ao do óxido original. Diferentemente do que ocorreu com Ni/TiO₂, não houve diminuição das bandas relativas a hidroxila, podendo até se dizer que houve um ligeiro aumento, indicando que esse catalisador pode ter uma maior reatividade com a água. Da mesma forma, o deslocamento observado que havia se dado no outro catalisador, neste aqui também não ocorre, fazendo com que os picos estejam aproximadamente na mesma frequência que estariam no óxido de alumínio. Na frequência de $1035,31\text{ cm}^{-1}$ nota-se a presença da ligação Al-O, que caracteriza o óxido. Entre as frequências de $448,26$ e $614,88\text{ cm}^{-1}$ pode-se observar a presença do níquel utilizado.

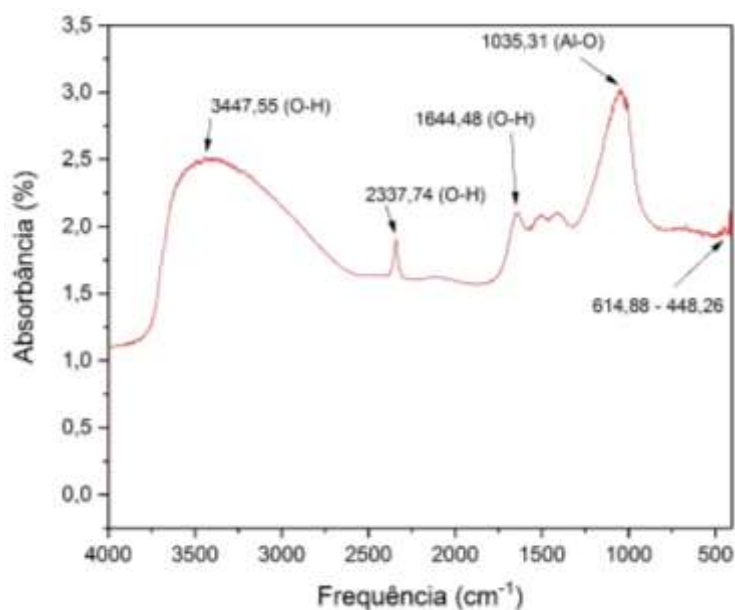


Figura 28: Espectro Infravermelho do nanocatalisador Ni/ Al₂O₃ (Autoria Própria)

4.6 TESTE DE CORROSÃO

Ao final do teste de corrosão, como já citado, a massa de cada placa de metal foi aferida, permitindo-se observar variações e perdas mássicas que cada placa observou diante do fluido utilizado. Os dados foram compilados na Tabela (6) apresentada. Nota-se que em geral, o fluido formulado proposto, obteve resultados melhores em relação ao fluido comercial, ainda que ambos tenham conseguido manter-se dentro das especificações exigidas pela NBR. Claro, salienta-se, que as condições do processo de corrosão não são as mesmas realizadas em um laboratório especializado para isso, afinal há a exigência de equipamentos mais específicos para o nível de precisão desejada. Ainda assim, é possível avaliar a tendência apresentada, bem como realizar a comparação entre os dois fluidos de arrefecimento, sem, no entanto, determinar que o fluido comercial analisado seja de “pior qualidade”.

Metal	Fluido Formulado (mg)	Fluido Comercial (mg)	Especificação NBR (mg)
Aço			
Inicial	2.855,6	2.784,3	
Final	2.854,6	2.781,9	
Variação	1,0	2,4	10,0
Alumínio			
Inicial	1.269,2	1.266,1	
Final	1.268,0	1.262,0	
Variação	1,2	4,1	30,0
Cobre			
Inicial	7.836,3	6.826,5	
Final	7.835,3	6.823,6	
Variação	1,0	2,9	10,0

Tabela 6: Resultados do Teste de Corrosão (Autoria Própria)

De forma geral, como citado, observam-se índices menores de perda mássica no fluido formulado, com destaque especialmente para o cobre, onde a perda no fluido comercial foi significativamente maior, ainda que dentro do esperado em relação ao especificado na norma. Além disso, destaca-se que no caso do fluido comercial houve uma deposição do fluido nas placas de metal, o que pode ser prejudicial para o sistema de arrefecimento, já que altera as superfícies onde ocorrem as trocas de calor, alterando o comportamento desejado para o veículo, tendo também um potencial de dificultar a passagem do fluido diante da diminuição da área transversal de escoamento e aumentando a resistência à transferência de calor diante da resistência térmica adicional (Quaglio et al, 2020). Esse comportamento também se apresentou ao comparar-se uma porção restante de ambos os fluidos após o experimento de corrosão, ficando claro que para o fluido formulado, ele manteve-se líquido, enquanto para o fluido

comercial, parte dele adquiriu um aspecto mais “gelatinoso”. Parte desse material restante parece ser o próprio corante do fluido. A Figura (29) apresenta as placas metálicas após o processo de corrosão, destacando-se que o par de placas numeradas representam o fluido formulado (1) e o comercial (2) na seguinte ordem de metais, da esquerda para direita: alumínio, aço e cobre. A Figura (30) realiza a comparação do estado dos dois fluidos após o processo, com o fluido comercial tendo a coloração rosada.



Figura 29: Placas Metálicas após o processo de corrosão (Autoria Própria)

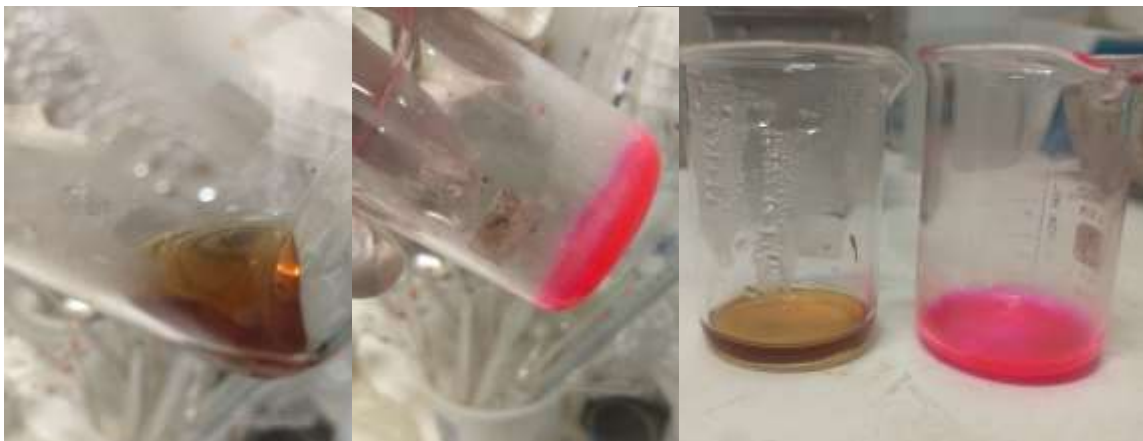


Figura 30: Estados dos fluidos de arrefecimento após o processo de corrosão (Autoria Própria)

É importante salientar também a análise qualitativa das placas. Nesse sentido, ambos os fluidos apresentam um resultado satisfatório, já que ao se comparar as Figuras (19) e (29), não se apresentam nenhum tipo de “pites”, que são pontos perfurantes de corrosão, indicando que as placas conseguiram manter sua integridade aparente, em termos estruturais. Ressalta-se, que para as medições de massa, as placas foram limpas, de forma a retirar o acumulado líquido que ficou depositado nas superfícies de alguns dos corpos de prova.

4.7 PH, PONTO DE EBULIÇÃO E MASSA ESPECÍFICA

Diferentemente da corrosão, os demais testes realizados tiveram resultados díspares em favor de cada um dos fluidos, nem sempre alcançando o nível exigido pela norma NBR. A Tabela (7) apresenta os resultados compilados, demonstrando essa diferenciação em relação ao teste anterior. No geral, ambos os fluidos tiveram deficiência em mais de um dos critérios quando comparados com os resultados esperados.

Teste	Fluido Formulado	Fluido Comercial	Especificação NBR
Ph			
pHâmetro	7,2	10,2	7,5 a 11,5
Fita de pH	7,0	10,0	7,5 a 11,5
Ponto de Ebulição (°C)	153,0	151,8	163,0
Massa Específica	1,057	1,087	1,110 a 1,140

Tabela 7: Resultado dos testes de pH, PE e Massa Específica (Autoria Própria)

Em relação ao pH, o fluido comercial se apresenta dentro da faixa normatizada, tendo um caráter relativamente básico, enquanto o fluido formulado está ligeiramente fora, com um caráter mais ácido devido a utilização do ácido pirogálico em sua composição. O teste com a fita de pH não tem caráter determinativo, apenas busca qualitativamente observar a tendência e conformidade do teste realizado através do pHâmetro. Como ambos estão próximos em termos de faixa de resultados, indica-se que os resultados estão em conformidade.

Quanto ao ponto de ebulição, observa-se que nenhum dos dois fluidos conseguiu atingir o valor indicado na norma, ainda que tenham se aproximado relativamente. A diferença de 10°C entre o desejado e o observado, pode indicar uma perda de eficiência do processo de refrigeração no veículo, porém ambos conseguiram aumentar o valor do PE quando comparado à temperatura de ebulição do fluido de arrefecimento mais “simples” possível, a água, que é o ponto de comparação original (100°C). A comparação entre os dois, indica um desempenho ligeiramente melhor do fluido formulado.

Por fim, em relação a massa específica, ambos também não atingiram o valor desejado, ainda que também estejam próximos do limite inferior de massa específica indicado pela norma. Nesse caso, o resultado aponta vantagem para o fluido comercial, que está mais próximo do resultado desejado e 0,03 acima do fluido formulado. Assim, fica explícito que nenhum dos dois fluidos está em completa consonância com a norma, havendo espaço para aperfeiçoamentos, ao menos no caso do fluido formulado. Para o fluido comercial, como já citado, os testes aqui realizados não possuem caráter de aferição “completa”, indicando que as não conformidades não necessariamente indicam uma “má qualidade” do produto. Entretanto,

a tendência é interessante, podendo demonstrar que também há espaço para aperfeiçoamento do produto.

4.8 REATOR ACADÊMICO

Complementando a proposta de produção do fluido de arrefecimento, é interessante gerar uma primeira ideia para o “centro” do processo, o reator, onde seria realizada a reação de hidrogenólise, utilizando-se dos catalisadores propostos, com posterior avaliação da seletividade e conversão, e utilização do etilenoglicol produzido para criar um fluido de arrefecimento experimental. Nesse sentido, a confecção de um reator que permita a hidrogenólise da glicerina, se configuraria como um novo recurso e possibilidade de aprendizado e pesquisas para os alunos da UnB/FGA. Se propõe aqui que se seja utilizado como inspiração, o modelo apresentado pelo professor Neira Montoya Enrique, produzido na Univesidad de Ingenieria, em Lima - Peru, que é retratado nas Figuras (31 e 32).



Figura 31: Reator para Hidrogenólise – Equipamento (Cedido pelo professor Montoya)



Figura 32: Reator para Hidrogenólise – Visão Geral (Cedido pelo professor Montoya)

5. CONCLUSÃO

A partir da consulta a literatura existente, como parte do processo de construção do referencial teórico deste texto, é possível afirmar que a grande disponibilidade de glicerina residual da produção do biodiesel tende a se tornar uma questão recorrente no ciclo produtivo do combustível, principalmente ao considerar-se o potencial de aumento do percentual de utilização de biodiesel na mistura com o diesel comum, algo previsto atualmente na legislação nacional. Dessa forma, mais biodiesel será produzido para atender a demanda crescente, e conseqüentemente, mais glicerina, gerando uma demanda latente para sua destinação. Assim, o direcionamento de uma rota econômica para seu aproveitamento é um aspecto chave, podendo permitir o acoplamento do material no processo produtivo de outros produtos, de maior valor agregado, onde a rota de utilização da glicerina para produção de etilenoglicol através da hidrogenólise catalítica parece se apresentar como uma alternativa interessante para sua destinação, com alguns estudos apontando esse caminho, além de abrir para portas para outros glicóis de valor econômico, como o 1,2 e 1,3-propanodiol.

Em relação aos catalisadores, indica-se que o Método de Pechini se apresentou como uma alternativa simples e eficiente de obtenção dos produtos desejados, obtendo-se dois nanocatalisadores efetivamente dopados pelo Níquel, que podem ser utilizados na reação de hidrogenólise, com boas perspectivas de conversão e seletividade diante do referencial teórico apresentado. Os espectros FTIR demonstraram a presença do Níquel tanto na superfície do suporte de alumina, quanto no óxido de titânio.

O fluido de arrefecimento proposto apresentou, em certo grau, similaridades com o fluido comercial, atendendo parte dos requisitos apresentados pela Norma NBR, ao mesmo passo que não obteve valores tão satisfatórios para outros. Do ponto de vista da corrosão do material, ambos foram efetivos no atendimento a perda mássica máxima, apesar do fluido comercial ter apresentado maior deposição e solidificação do fluido, que poderia gerar deficiências no fluxo e maior necessidade de bombeamento, fazendo com que o fluido formulado se apresente melhor para essa solicitação. Cabe destacar que nos demais aspectos, o fluido formulado não ficou tão distante dos valores apresentados pelo fluido comercial, o que indica que ainda que tenha um espaço relevante para aperfeiçoamento, ele apresentou sucesso em demonstrar as possibilidades de efetiva construção da rota de utilização da glicerina residual quando comparado a um produto já estabelecido comercialmente. Como aspecto futuro, sugere-se a substituição do ácido pirogálico como antioxidante, utilizando algum componente mais básico, permitindo assim o atendimento imediato do requisito referente ao pH.

Finalmente, ressalta-se que devido às restrições proporcionadas pela Pandemia de COVID-19 e indisponibilidade de laboratórios e equipamentos decorrentes do fato, infelizmente o escopo do trabalho acabou sensivelmente alterado, sem a possibilidade de realização da hidrogenólise da glicerina com os catalisadores propostos, sendo então assim repensado como uma proposta de rota para aproveitamento da glicerina, e não mais como produção de um fluido a partir da glicerina residual utilizando-se os nanocatalisadores produzidos. Ainda assim, dentro do novo escopo, a rota apresentada parece promissora, deixando-se um espaço para investigação da seletividade e conversão da glicerina dos catalisadores propostos, com potencial para obtenção de entendimentos quanto aos parâmetros reacionais ótimos para a produção, que poderiam gerar uma análise de viabilidade econômica quando comparada à rota tradicional de obtenção do etilenoglicol a partir do óxido de eteno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology - Elsevier**, Moscow, v. 86, p. 1097-1107, 2005.
2. PRODUÇÃO de Biodiesel. **Scientia**. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/biocombustiveis/producao-de-biodiesel>>. Acesso em: 04 Novembro 2017.
3. BIODIESEL. ANP - **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 20 de Fevereiro de 2022.
4. KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Nova York: American Chemical Society, v. 666, 1997. Cap. 10, p. 172-208.
5. KNOTHE, G. et al. **The Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, v. 2, 2010.
6. RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, 2003. 28-37. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/textos/Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 20 de Fevereiro de 2022.
7. MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: A review. **Bioresource Technology - Elsevier**, 2 Fevereiro 1999. 1-15.
8. RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 09, n. 1, p. 317-369, Dezembro 2016. ISSN 1984-6835.
9. BRASIL. Lei Nº 13.263, de 23 de Março de 2016. **Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.**, Brasília, DF, Março 2016.
- 10 ANP. Anuário Estatístico 2022. **Produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões e unidades da Federação – 2005-2016**, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2441-anuario-estatistico-2016>>. Acesso em: 20 de Fevereiro de 2022.
- 11 VIEIRA, T. M. F. D. S.; D'ARCE, M. A. B. R. Novos usos agregam valor à glicerina residual do Biodiesel. **Visão Agrícola**, v. 8, p. 63-65, Jan/Jun 2008.
- 12 FICHA Técnica: Etilenoglicol. **Quimidrol**. Disponível em: <http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Etileno_Glicol_Mono_2.pdf>. Acesso em: 20 de Fevereiro de 2022.
- 13 MARTINS, L.; CARDOSO, D. Produção de Etilenoglicóis e derivados por Reações do Óxido de Eteno. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 264-273, 2005.
- 14 JUNIOR, G. K.; AYALA, J. A. D.; NONEMACHER, J. F. Produção de Etilenoglicol. **Universidade Estadual do Oeste do Paraná**, Toledo, 2009.
- 15 PORTANTIOLO, C. S.; FARIAS, F. D. S. Quimidrol: Ficha Técnica Etilenoglicol. **Quimidrol**, 2013. Disponível em: <http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Etileno_Glicol_Mono_2.pdf>. Acesso em: 20 de Fevereiro de 2022.
- 16 SANTOS, B. F. D. Hidrogenólise Catalítica da Glicerina para Produção de Glicóis (1,2 – Propanodiol e Etilenoglicol). **Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de**

- Pernambuco, CTG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, Fevereiro 2013. 106.**
- 17 CAMPOS, E. R. V. Modelagem do uso de nanofluidos no sistema de arrefecimento de motores a combustão interna. **Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio de Janeiro, Outubro 2009. 33-48.**
- 18 RODRIGUES, R. et al. Hidrogenólise do glicerol catalisada por Ru/Nb₂O₅Al₂O₃. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2012. 1.**
- 19 SOARES, E. P. Caracterização de Componentes Inorgânicos e tipos de Polímeros em Materiais Plásticos Metalizados. **Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 76 p. 2002. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Eufemia%20Paez%20Soares_M.pdf>. Acesso em: 10 de Março de 2022.**
- 20 MANUAL de Arrefecimento. **MTE-Thomson, 2012. Disponível em: <<http://www.mte-thomson.com.br/site/wp-content/uploads/2012/06/Manual%20de%20Arrefecimento%20MTE-Thomson.pdf>>. Acesso em: 10 de Março de 2022.**
- 21 MEDEIROS, P. S. G.; BARBOSA, C. R. F.; FONTES, F. D. A. O. Propriedades termofísicas de fluidos secundários à base de álcool para termoacumulação. **HOLOS, Ano 26, Vol. 4, 2010. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/viewFile/413/357>>. Acesso em: 24 de Março de 2022.**
- 22 JORRIN, M. M. Hidrogenólise seletiva do glicerol em catalisadores de rutênio. **Tese (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Faculdade de Engenharia Química. 95p. Campinas, SP, 2010. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266935/1/MartinezJorrin_Michael_M.pdf>. Acesso em: 10 de Março de 2022.**
- 23 SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. D. C. D. A. Caracterização de Materiais Catalíticos. **Qualificação (Doutorado), Ministério da Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2008. 71.**
- 24 BIODIESEL, G. N. P. E. P. A. P. D. G. D. P. D. Claudio J. A. Mota; Carolia X.A. da Silva; Valter L.C Gonçalves. **Química Nova, vol. 32, n. 3, 25 Março 2009. 639-648.**
- 25 BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. D. GLICEROL: UM BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÃO EM SÍNTESES ESTEREOSSELETIVAS. **Química Nova, vol. 34, n.2, 2011. 306-319.**
- 26 ETHYLENE Glycol. **Pubchem, 2016. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylene_glycol>. Acesso em: 20 de Março de 2022.**
- 27 MARTINS, L.; CARDOSO, D. APLICAÇÃO CATALÍTICA DE PENEIRAS MOLECULARES BÁSICAS MICRO E MESOPOROSAS. **Química Nova, vol. 29, n. 2, Maio 2006. 358-364.**
- 28 PORTANTIOLO, C. S. Ficha Técnica - Etileno Glicol (Mono). **Quimidrol, 2013. Disponível em: <http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Etileno_Glicol_Mono_2.pdf>. Acesso em: 20 de Março de 2022.**

- 29 FREITAS, I. C. D. Obtenção do Propilenoglicol a partir do glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ. **Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química**, Rio de Janeiro, Outubro 2013. 113.
- 30 CAMPOS, E. R. V. Modelagem do Uso de Nanofluidos no Sistema de Arrefecimento de Motores a Combustão Interna. **Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, Outubro 2009.
- 31 SUEHARA, B. B. Síntese de Nanoaditivo de Argila Bentonítica para formulação de fluidos de perfuração à base de água. **Dissertação (Graduação), Universidade de Brasília (UnB), Faculdade do Gama**, Gama, DF, 2013. 90.
- 32 SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método de Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica** **60**, 2014. 108-116.
- 33 P., E. et al. Caracterização de Polímeros e Determinação de Constituintes Inorgânicos em Embalagens Plásticas Metalizadas. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, vol. **12**, n.3, 2002. 206-212.
- 34 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Digital de Varredura: Aplicação e Preparação de Amostrar. **Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2007. 60.
- 35 UNIVERSITY, T. O. S. **Center for Electron Microscopy and Analysis (CEMAS)**. Disponível em: <<https://cemas.osu.edu/sites/cemas.osu.edu/files/styles/large/public/media/legacy/esem-1%20copy.jpg?itok=Uoij4S4a>>. Acesso em: 20 de Março 2022.
- 36 TERMOFISCHER Fourier Transformed Infrared. **Termofischer**. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-ftir-spectroscopy.html>>. Acesso em: 20 Novembro 2017.
37. DE ALMEIDA, V.V; BONAFÉ, E.G; STEVANATO, F.B; DE SOUZA, N.E. **Catalisando a Hidrolise da Ureia em Urina**. Química Nova na Escola n.28, 2008.
38. SALGADO, A. L. de P; Hidrogenólise do Glicerol sobre Catalisadores Bimetálicos Rutênio-Cobre suportados em Zircônia Sulfatada e Zircônia Tungstenada. **Universidade Federal Fluminense – UFF**, Niterói, RJ, 2021. 141p.
39. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.705: Veículos Rodoviários Automotores - Aditivos para arrefecimento de motor endotérmico**. Rio de Janeiro. 2016
40. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14.261: Veículos Rodoviários Automotores - Aditivos para arrefecimento de motor endotérmico**. Rio de Janeiro. 2016
41. FORTUNE BUSSINESS INSIGHTS. **Glycerine Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, by Grade, Application and Regional Forecast, 2021-2028**. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/glycerine-market-102168> Acesso em: 12 de Abril de 2022

42. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Anuário Estatístico 2022**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022> Acesso em: 12 de Abril de 2022
43. BIODIESELBR. **Exportação brasileira de glicerina em 2021 traz 1,53 bilhão de reais para o Brasil**. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/exportacao-brasileira-de-glicerina-em-2021-traz-1-53-bilhao-de-reais-para-o-brasil> Acesso em: 12 de Abril de 2022
44. GANESH, Ibram; GUPTA, A. K.; KUMAR, P.P; SEKHAR, P.S.C.; RADHA, K.; PADMANABHAM, G.; SUNDARARAJAN, G. Preparation and Characterization of Ni-Doped TiO₂ Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications. The Scientific World Journal, v. 2012, 16 p, 2012. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/issues/204520/> Acesso em: 12 de Abril de 2022
45. CARVALHO, Luciene Santos. Avaliação do Desempenho de Catalisadores do Tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃ na reforma do n-Octano. 2003. Tese (Doutorado) – Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/10004/1/Luciene%20Carvalho.pdf> Acesso em: 20 de Setembro de 2022
46. QUAGLIO, Pedro H. P.; MIRRE, Reinaldo C.; DE SOUZA, Ana L.B.; PESSOA, Fernando L. P. Deposição em trocadores de calor: uma breve revisão de modelos matemáticos. IV Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e III Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD), Anuário 2020. Disponível em: <https://doity.com.br/media/doity/submissoes/5cd83bd7-0490-4841-9eb9-5f5143cda1d7-artigomodelosdedeposicaosaptec.pdf> Acesso em: 20 de Setembro de 2022
47. DE ARAÚJO, Nayonara K.C.; Estudo da eficiência dos adsorventes de Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃ para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina. 2016. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/21100> Acesso em: 20 de Setembro de 2022
48. CREMER. Glycerine, 2017. Disponível em: <https://www.cremer.de> Acesso em: 20 de Setembro de 2022

49. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Produção Agrícola Municipal – 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=destaques>

Acesso em: 20 de Setembro de 2022

50. ThermoFisher Scientific. Nicolet™ iS™ 10 FTIR Spectrometer. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/> Acesso em: 20 de Setembro de 2022

51. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade de São Paulo. Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica – LabMicro. Disponível em: <http://pmt.usp.br/Labmicro/> Acesso em: 20 de Setembro de 2022