



# INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GAMA-VALEROLACTONA NO PONTO DE FULGOR DE BIODIESEL ETÍLICO

**Palavras-Chave:** BIOCOMBUSTÍVEL, PONTO DE FULGOR, GAMA-VALEROLACTONA

**Autores(as):**

**GABRIELA GARCIA BLANCO, LEF – FEQ**

**RAFAEL MACEDO DIAS (co-orientador), LEF - FEQ**

**SERGIO ANTONIO MENDES VILAS BOAS (co-orientador), LEF - FEQ**

**Profa. Dra. MARIANA CONCEIÇÃO DA COSTA (orientadora), LEF - FEQ**

## INTRODUÇÃO:

A partir do século XX, com o avanço da industrialização e desenvolvimento da sociedade, o constante aumento da demanda de energia foi suprido pelas fontes fósseis, gerando, assim, uma alta dependência de petróleo no mundo (RATHMANN et al., 2005). Sob uma ótica nacional, no Brasil essa dependência se intensifica a partir dos anos 40, quando houve grandes investimentos na infraestrutura do país, dando-se destaque à malha rodoviária. Conforme este meio de transporte se consolidou, o diesel se tornou o principal derivado de petróleo consumido no país (TOLMASQUIM et al., 2007).

Nas últimas décadas, com acordos e conferências em todo o mundo, novas alternativas ganharam força, visando uma transição da matriz energética mundial, a qual teria maior foco em meios energéticos renováveis e menos agressivos ao meio ambiente. Nesse âmbito, pesquisadores brasileiros têm buscado, constantemente, diferentes formas de realizar essa mudança no país.

Embora o tema biocombustível já tenha sido muito estudado, com início no Brasil a partir de 1980, com a primeira patente de biodiesel depositada pelo Dr. Expedito Parente (RATHMANN et al., 2005), ainda tem muitos pontos que carecem de mais investigação e desenvolvimento. Um deles é o ponto de névoa, uma propriedade que firma um empecilho à sua ampla utilização como combustível. Devido às cadeias saturadas que o compõe, sua temperatura de cristalização e nucleação de cristais é, geralmente, superior à do diesel, tornando sua adoção inviável em regiões frias do país (BOROS et al., 2009). Uma alternativa para sanar este contratempo é a utilização de um componente que reduza a temperatura de cristalização e melhore suas propriedades a frio sem alterar significativamente propriedades importantes para seu uso como combustível nos motores a combustão convencionais, como por exemplo a viscosidade, a densidade e estabilidade oxidativa. Esses aditivos também não podem alterar propriedades relacionadas à segurança, como por exemplo o ponto de fulgor.

O ponto de fulgor é a menor temperatura corrigida para uma pressão de 101,3 kPa na qual a aplicação de uma fonte de ignição causa combustão momentânea sob condições específicas

(PRODUCTS; PRINCIPLES, 2011), ou seja, está intimamente relacionado com a segurança do processo, transporte e armazenamento de combustíveis e solventes.

O objetivo do projeto foi verificar como a gama-valerolactona, um composto sintetizado a partir de biomassa, pode alterar o ponto de fulgor de diversos sistemas binários de ésteres etílicos por meio da determinação dessas propriedades de misturas binárias e ternárias formadas sempre por um ou dois ésteres e a gama-valerolactona.

Tendo em vista os trabalhos já existentes, o projeto visa estudar sistemas binários de ésteres etílicos com o aditivo gama-valerolactona, os quais diferem dos já existentes na literatura, focando na verificação da alteração do ponto de fulgor dos ésteres quando se visa reduzir sua temperatura de cristalização.

## **METODOLOGIA:**

O ponto de fulgor de cada sistema binário escolhido foi determinado em triplicata para cada composição, seguindo a metodologia ASTM 6450 *closed cup*. O equipamento utilizado foi o MiniFlash FLP Touch (Grabner Instruments, Austria), disponível no Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF) da UNICAMP.

Foram estudados cinco sistemas binários, sendo eles compostos de gama-valerolactona e laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, linoleato de etila e estearato de etila, variando-se a concentração da gama-valerolactona de 0 a 100%.

O modelo COSMO-RS foi usado para calcular os dados experimentais usando 2 níveis de parametrização das moléculas o TZVPD-FINE e o TZVP.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

Foram medidos os pontos de fulgor de cinco sistemas de gama-valerolactona (GVL) com ésteres etílicos. Para a elaboração dos gráficos, os dados foram corrigidos para a pressão 101,3 kPa por meio da Equação 1 e podem ser observados nas Figuras 1 a 5.

$$T_{\text{corrigida}}(^{\circ}\text{C}) = (T_{\text{exp}}(^{\circ}\text{C}) + 273,15) + 0,25 \cdot (101,3 - P(\text{Pa})) - 273,15 \quad \text{Equação 1}$$

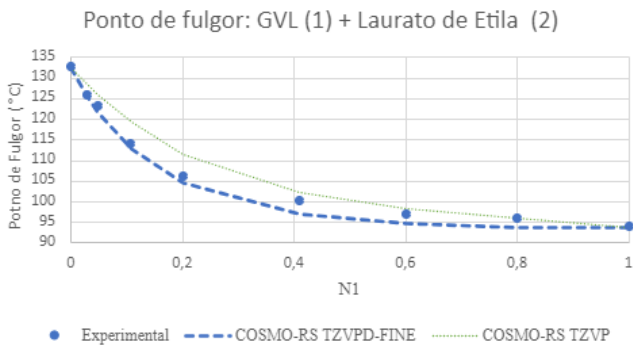


Figura 1 – Ponto de fulgor do sistema GVL e laurato de etila

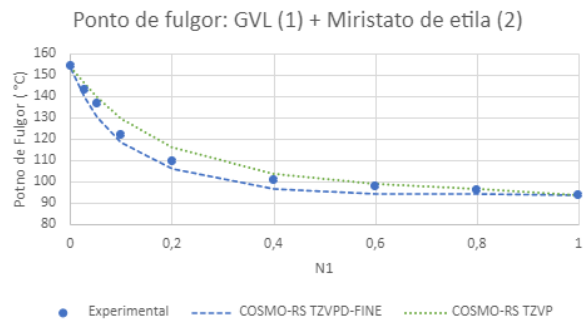


Figura 2 – Ponto de fulgor do sistema GVL e miristato de etila

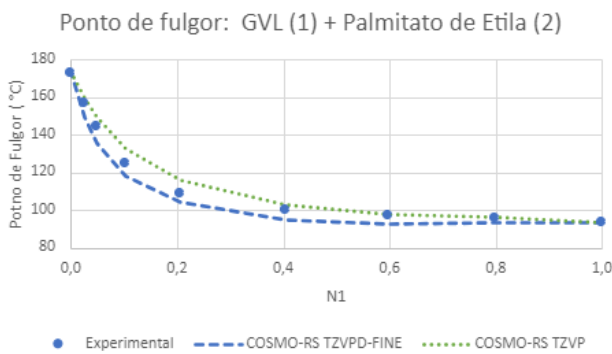


Figura 3 – Ponto de fulgor do sistema GVL e palmitato de etila

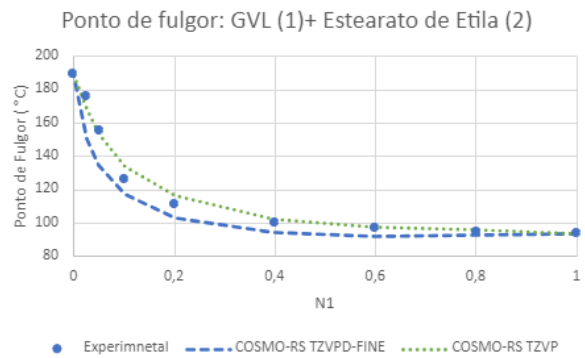


Figura 4 – Ponto de fulgor do sistema GVL e estearato de etila

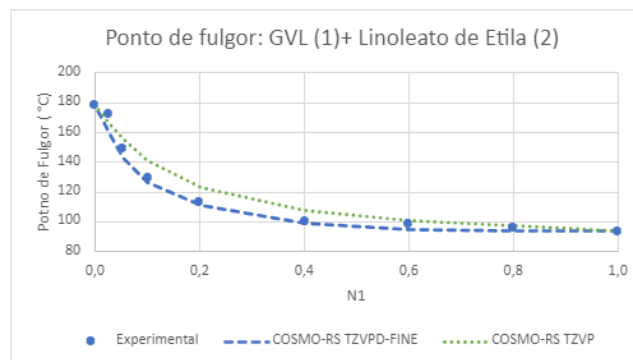


Figura 5 – Ponto de fulgor do sistema GVL e linoleato de etila

A partir dos pontos experimentais mostrados nas figuras, é visível que a gama-valerolactona reduziu consideravelmente o ponto de fulgor dos ésteres, em média 55 °C, algo indesejado quando se trata de segurança de processos. Pode-se notar também que quanto maior a cadeia carbônica do éster maior é a diminuição do ponto fulgor com a adição de 20 % da gama-valerolactona. Esse comportamento só não é observado para o linoleato de etila que, embora tenha o mesmo número de átomos de carbono em sua cadeia quanto tem o estearato de etila, a queda na sua temperatura de FP é menor (colocar o valor), o que se explica pelas insaturações da cadeia graxa.

Além dos pontos experimentais, foram realizadas modelagens termodinâmicas por meio do modelo COSMO-RS, usando a parametrização TZVP e TZVPD-FINE. Visualmente, é possível observar que os resultados obtidos pelo COSMO-RS se aproximam bastante dos dados experimentais, o que é muito bom, considerando que o COSMO-RS é um modelo preditivo.

A partir dos modelos, apresentados nas figuras, foram calculados os erros RMSD (*root mean square deviation*) em relação aos dados experimentais de cada sistema, apresentados na Tabela 1. A média do RMSD mostra que, embora o desvio obtido para o sistema GVL + estearato de etila seja significativamente maior que o obtido para os demais, a média para todos os sistemas não mostra uma mudança muito significativa, ou seja, ambas as parametrizações são capazes de descrever relativamente bem os sistemas estudados. Pode-se observar que o desvio cresce com o aumento do tamanho da cadeia do éster.

<b>Erro RMSD dos modelos termodinâmicos do COSMO-RS</b>		
	RMSD (°C)	
	TZVPD-FINE	TZVP
Laurato de etila	1,8	3,5
Miristato de etila	3,9	4,1
Palmitato de etila	6,0	4,5
Estearato de etila	13,6	4,8
Linoleato de etila	6,2	7,2
Média	6,3	4,8

Tabela 1 – Desvios dos modelos termodinâmicos com relação aos dados experimentais

## CONCLUSÕES:

Com o avanço da transição da matriz energética mundial, torna-se necessário explorar melhor os biocombustíveis, mais especificamente, o biodiesel. Para isso, foram estudados cinco sistemas binários de ésteres etílicos em conjunto com uma substância, a gama-valerolactona, que pode ser usada como aditivo para reduzir o ponto de cristalização do combustível. Para tanto outras propriedades como ponto de fulgor não pode sofrer alterações significativas. A partir dos resultados obtidos, foi observado que a gama-valerolactona reduziu, em todos os casos, o ponto de fulgor dos ésteres. Além disso, as modelagens termodinâmicas preditivas realizadas no software *COSMO-RS*, se mostraram bastante satisfatórias, com erros relativamente baixos, com exceção do sistema formado com estearato de etila.

## BIBLIOGRAFIA

- BOROS, L. et al. **Crystallization behavior of mixtures of fatty acid ethyl esters with ethyl stearate.** *Energy & fuels*, v. 23, n. 9, p. 4625-4629, 2009.
- PHOON, Li Yee et al. **A review of flash point prediction models for flammable liquid mixtures.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 32, p. 12553-12565, 2014.
- PRODUCTS, P.; PRINCIPLES, S. **Standard Test Method for Flash Point by Continuously Closed Cup (CCCFP) Tester 1.** *Annual Book of ASTM Standards*, 2011.

RATHMANN, Régis et al. **Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira.** II Seminário de Gestão de Negócios, v. 1, 2005.

TOLMASQUIM, Mauricio T.; GUERREIRO, Amilcar; GORINI, Ricardo. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva.** Novos estudos CEBRAP, p. 47-69, 2007.

ZHANG, Zehui. **Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications.** ChemSusChem, v. 9, n. 2, p. 156-171, 2016.