



## INTRODUÇÃO

O aumento da parcela de combustíveis renováveis com baixa emissão de carbono é promovido por meio da integração de políticas públicas, como exemplo, o RenovaBio e similares. Outras medidas são promovidas pelo governo, como a implantação do Programa Combustível do Futuro, através da Resolução CNPE nº 7/2021.<sup>1,2</sup> A frota veicular responsável pelo transporte público e de cargas, como caminhões, ônibus e veículos marítimos, comumente utilizam como combustível o óleo diesel, uma vez que o motor destes veículos opera de maneira mais eficiente que os motores utilizando gasolina ou etanol.<sup>3</sup> Devido à crise internacional do petróleo na década de 1970, houve a implantação do Programa Nacional do Álcool (Pró-álcool), por meio do Decreto nº 76.593, de 14 de novembro de 1975, que consistiu na introdução de veículos que utilizem o etanol como combustível, substituindo os veículos à base de derivados do petróleo.<sup>4,5</sup> Paralelamente à criação do Pró-álcool foi criado pelo governo brasileiro o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes - Pró-Óleo. Posteriormente, por meio da Resolução nº 007/1980 da Comissão Nacional de Energia, foi previsto inicialmente a adição de 30% de óleos vegetais ou seus derivados na composição do diesel fóssil. Dessa época remontam-se as primeiras patentes brasileiras para a obtenção do biodiesel por transesterificação. No entanto, com a queda do preço do barril de petróleo, o programa foi extinto em 1986, apesar de as pesquisas com biodiesel continuarem a ser desenvolvidas.<sup>6</sup> Através da Lei nº 11.097/2005, foi introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, inicialmente com a adição de 2% de biodiesel no óleo diesel.<sup>7</sup> O Conselho Nacional de Políticas Energéticas-CNPE aprovou o B14 para março de 2024 e B15 para março de 2025, incentivando a produção de biocombustíveis e a transição energética.

## OBJETIVO

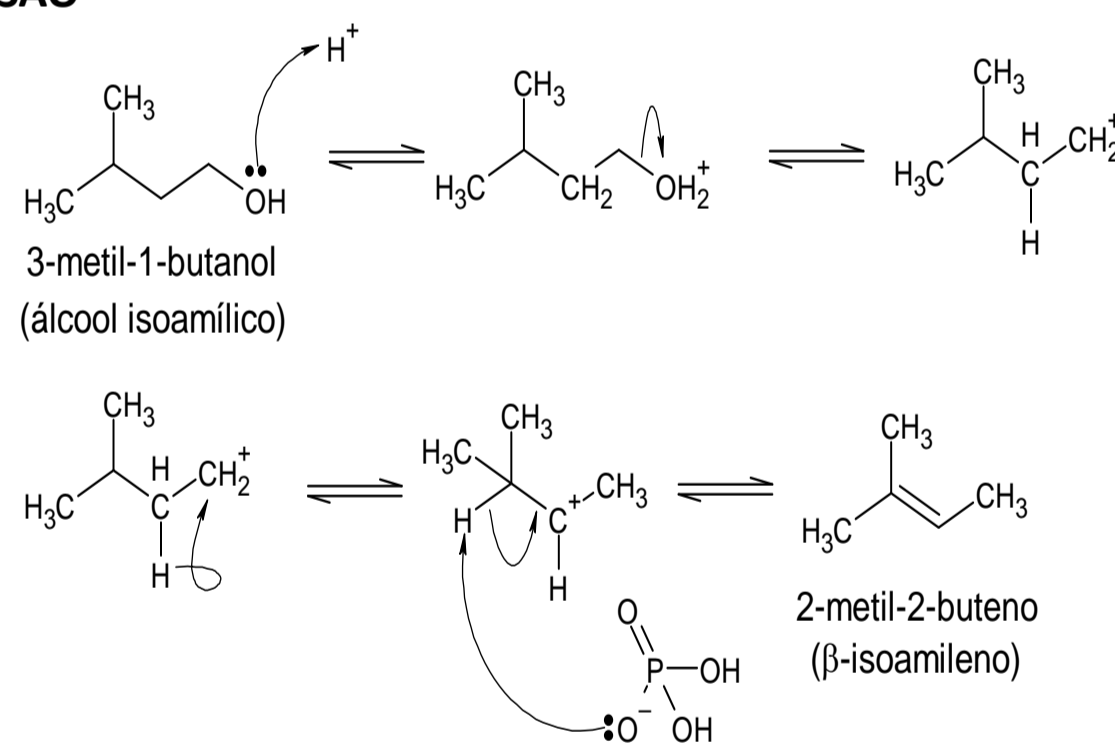
Contribuir para o Programa Nacional do Diesel Verde – PNDV, seguindo na direção à transição energética da matriz de transporte, que busca entre outras iniciativas criar oportunidades para o desenvolvimento de tecnologias verdes.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram preparadas soluções aquosas de ácido sulfúrico e ácido fosfórico em diferentes concentrações para serem utilizadas como catalisador em meio homogêneo na desidratação intramolecular do álcool isoamílico, usado neste experimento como modelo de álcoois superiores. As reações foram conduzidas durante alguns minutos a temperatura constante. O produto foi tratado, verificado o pH e as fases separadas. A fase orgânica foi filtrada e seca com sulfato de sódio anidro e peneira molecular. Foram empregadas duas metodologias na hidrogenação do produto da desidratação: 1) reação com gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) à pressão ambiente catalisada com 5 % em massa de Paládio sobre Carbono (Pd/C); 2) reação com Borohidreto de Sódio (NaBH<sub>4</sub>) na presença de Nitrato de Níquel Hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) como catalisador. O produto final teve seu rendimento estimado e as análises foram realizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio, entre outras, identificando o hidrocarboneto parafínico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A desidratação do Álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) utilizando ácido fosfórico concentrado como catalisador homogêneo resultou na obtenção do principal alceno, 2-metil-2-buteno. O catalisador mais utilizado segundo a literatura é o ácido sulfúrico, contudo mais caro do que o ácido fosfórico; controlado pela polícia federal; e libera gases nocivos e poluentes, como SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. A hidrogenação do alceno utilizando gás hidrogênio cinza catalisada com Pd/C à temperatura e pressão ambiente, originou como produto, o isopentano. A hidrogenação do 2-metil-2-buteno catalisada por nanopartículas de Níquel, utilizando Borohidreto de Sódio como fonte alternativa ao gás hidrogênio, não levou a formação do alceno.



## CONCLUSÕES

O uso de ácido fosfórico ao invés de ácido sulfúrico na desidratação dos álcoois torna o processo de compra do catalisador mais simples e mais barato, portanto mais sustentável. Na tentativa de eliminar a etapa de oligomerização é possível utilizar o óleo fusel, coproduto da produção do Etanol, que é uma mistura de álcoois contendo principalmente, além do etanol, álcool isoamílico e isobutílico. Estudos abordando a produção e o uso do Hidrogênio verde para a hidrogenação dos alcenos se faz necessário, não só para o avanço na área dos biocombustíveis, mas também seria um passo à frente no processamento dos derivados de petróleo. A hidrogenação utilizando catalisadores contendo metal nobre, mesmo que sejam reutilizáveis, o custo é muito elevado para o ambiente. Atualmente estamos buscando parceiros fornecedores de hidrogênio verde e catalisadores com base em fontes renováveis para tornar a produção de biocombustíveis mais sustentável.

## AGRADECIMENTOS

NAPI HCR - Fundação Araucária, FINEP, CAPES e CNPq.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup>BRASIL. Resolução nº 7, de 20 de abril de 2021. Institui o Programa Combustível do Futuro, cria o Comitê Técnico Combustível do Futuro e dá outras providências.
- <sup>2</sup>EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. NOTA TÉCNICA DPG-SDB Nº 02/2022. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2021. Rio de Janeiro. Agosto de 2022.
- <sup>3</sup>MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. History and Fundamental Principles of the Diesel Engine. In: MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. **Handbook of Diesel Engines**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010 p. 3-30.
- <sup>4</sup>BRASIL. Decreto nº 76.593, de 14 de novembro de 1975. Institui o Programa Nacional do Álcool e dá outras Providências. Brasília, DF: Presidência da República, 14 nov. 1975.
- <sup>5</sup>MORAES, M. L. de; BACCHI, M. R. P. Etanol: do início às fases atuais de produção. **Revista de Política Agrícola**, v. 23, n. 4, p. 5–22, 25 fev. 2015.
- <sup>6</sup>SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.
- <sup>7</sup>BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 jan. 2005.