

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento de Derivados Antioxidantes de Glicerina e Aldeídos Aromáticos para Aplicação em Biodiesel

AUTORES:

Rodolfo Lorençatto (IC), Valter Luis da Conceição Gonçalves (PG), Leonardo Peçanha Ozório (IC), Cláudio José de Araújo Mota (PQ)

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Desenvolvimento de Derivados Antioxidantes de Glicerina e Aldeídos Aromáticos para Aplicação em Biodiesel

Abstract

Glycerin has been widely studied as a raw material for different applications due its recently increase in availability, as a consequence of production of biodiesel. Different aromatic aldehydes glycerin acetals were developed in this study. Kinetic studies revealed that different aromatic aldehydes glycerin acetals were obtained with maximum conversion applying Montmorillonite K-10. However, synthesis and isolation of these compounds were obtained with better yields using Amberlyst-15. DPPH tests indicated that benzaldehyde and anisoldehyde glycerin acetals showed higher antioxidant activity than the standard (quercetin). On the other hand, 4-chloro-benzaldehyde and 4-nitro-benzaldehyde had less antioxidant activity than quercetin. These results can be explained by the functional group present in the aromatic ring. Electron donator groups (OCH_3) stabilize the radical formed in the transition state, while electron withdrawing groups (NO_2) turns the radical formed unstable. Anisoldehyde glycerin acetals showed similar antioxidant activity compared to a commercially available antioxidant used as biodiesel additive. Aromatic aldehydes glycerin acetals have a potentially wide range of industrial application.

Introdução

O biodiesel ocupa grande papel de destaque no cenário mundial dos biocombustíveis. Os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos são obtidos via reação de transesterificação de triglicerídeos (óleos vegetais, gordura animal) utilizando um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (homogêneo, geralmente bases), tendo glicerina como co-produto.

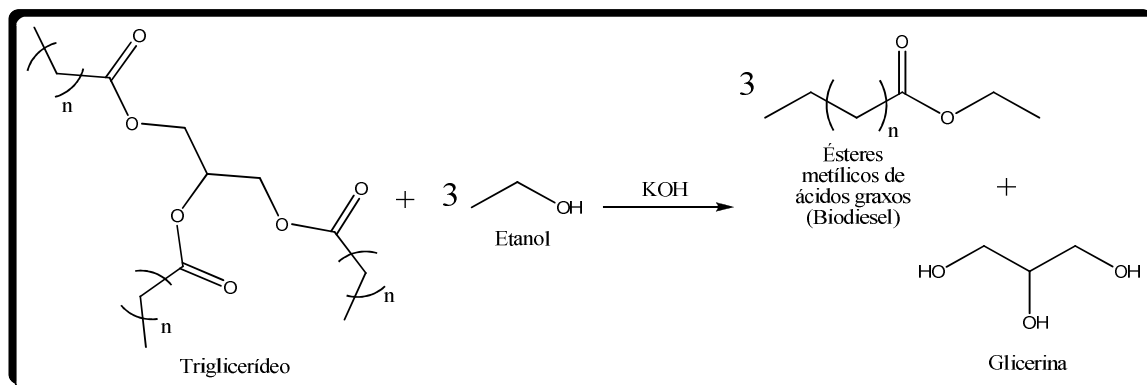


Figura 1: Esquema reacional da transesterificação de um triglicerídeo utilizando etanol, na presença de KOH . O índice n corresponde ao número de metilas e eventuais metilenos ao longo da cadeia hidrocarbônica.

O uso de biodiesel como combustível requer o cumprimento de uma série de exigências relacionadas com sua produção e seu armazenamento e estocagem. A resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 se presta a especificar quais são os parâmetros que um biodiesel deve atender para ser comercializado e exportado. Ponto de fulgor, ponto de névoa, viscosidade cinemática e glicerina total são algumas das várias características controladas pelo emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN). Dentre os parâmetros supervisionados, a estabilidade à

oxidação é um fator importante a ser considerado quando grandes quantidades de biodiesel são produzidas e armazenadas. Os ésteres que compõem o biodiesel podem ser facilmente oxidados¹⁴, dependendo da matéria-prima utilizada, e levados a compostos de alto peso molecular, formando precipitados, comprometendo qualidade do produto. Além disso, este processo de oxidação e formação de gomas é acelerado no momento da queima do biodiesel, acumulando resíduos nas partes internas do motor, o que causa grandes transtornos para o utilitário deste biocombustível.

Amplamente discutida na literatura¹⁻¹¹, a estabilidade oxidativa do biodiesel não está relacionada com o número de insaturações presentes nas cadeias hidrocarbônicas dos ésteres derivados dos óleos vegetais, mas sim com o número de sítios bis-alílicos, metilenos entre duas ligações duplas, presentes nas estruturas destes compostos (ou seja, são as posições das ligações duplas que devem ser levadas em conta). Dados na literatura^{1,2,3} mostram a distribuição da composição dos ácidos graxos de triglicerídeos vegetais, relacionando o biodiesel produzido utilizando estas matérias-prima e sua estabilidade oxidativa.

Esta constatação acarreta na necessidade constante de adição de antioxidantes comerciais em misturas de biodiesel/diesel e B100, a fim de especificá-los de acordo com a norma EN-14112 (definida como padrão de estabilidade oxidativa de *blends* e B100). Ainda que antioxidantes sejam adicionados normalmente em quantidades inferiores a 1% do total de biodiesel (segundo resolução ANP Nº7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008), o alto custo destas substâncias sintéticas acarreta no aumento do custo final do biodiesel, tornando mais difícil manter sua competitividade no cenário mundial dos combustíveis.

Um problema comumente relatado por diversos autores sobre a produção de biodiesel em larga escala é o destino para a glicerina, co-produto da reação de transesterificação de triglicerídeos e álcoois. Sabe-se que, para cada tonelada de biodiesel produzido, cerca de 100 quilos de glicerina são formados.¹² Com a implementação do B3 a partir de Julho de 2008, o mercado brasileiro passou a receber uma quantidade estimada em 100 mil toneladas de glicerol provinda do processo de produção de biodiesel. Projeções indicam que cerca de 250 mil toneladas de glicerina serão produzidas, por ano, a partir de 2013, quando a diluição de 5% de biodiesel em diesel mineral passa a vigorar. Atualmente¹², o mercado consumidor brasileiro de glicerina absorve somente 30 mil toneladas deste substrato por ano. É possível constatar que atualmente a economia baseada neste insumo tornou-se frágil e sensível, a ponto de haver fechamento de indústrias que produziam glicerina¹³.

Uma outra forma em potencial de utilizar o glicerol é transformá-lo em acetais, realizando uma reação de acetalização com aldeídos. Os acetais derivados da reação de glicerina e acetaldeído foram estudados por Ferreira e colaboradores¹⁴ quanto às suas propriedades organolépticas e possíveis aplicações para a indústria de vinhos. Já os acetais derivados de glicerina e acetona apresentam futuro promissor na área de aplicação como aditivos de combustíveis¹².

Ao observarmos as estruturas dos compostos antioxidantes amplamente empregados em misturas de biodiesel/diesel e B100 (Figura 4), é possível que acetais de glicerina e aldeídos aromáticos tenham eventual atividade antioxidante, pois a presença do anel aromático estabilizaria o estado de transição formado pelo ataque de um eventual radical livre ao hidrogênio do carbono α ao anel. Determinados substituintes no anel aromático podem, inclusive, potencializar a ação antioxidante destas substâncias.

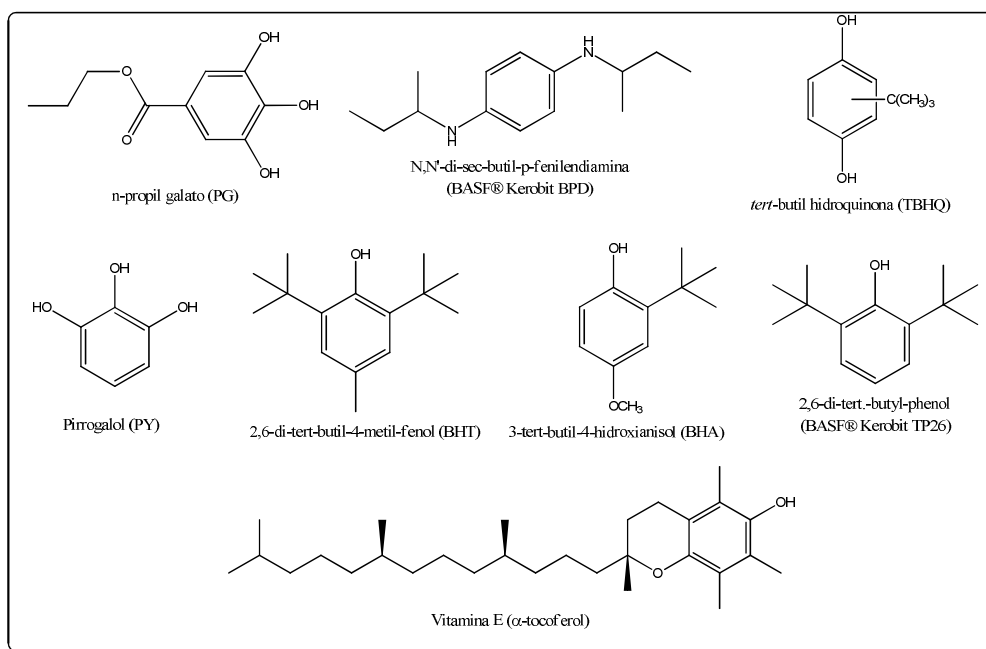


Figura 2: Exemplos de alguns antioxidantes naturais e sintéticos disponíveis para aplicação em B100 e blends.

Uma série de vantagens está envolvida na utilização de derivados antioxidantes de glicerina. Além de ser uma ótima proposta para destinar o glicerol produzido pela obtenção do biodiesel, esta rota tem como objetivo a produção de substâncias que podem ser, dentre outros possíveis destinos, aplicadas ao próprio biodiesel. Desta forma, haveria a consolidação de um ciclo industrial, o que acarretaria na redução do custo final do produto comercial. Os acetais derivados de aldeídos aromáticos e glicerina já são utilizados na indústria alimentícia e cosmética, como flavorizantes e aromatizantes¹⁵.

Metodologia

1) Síntese, isolamento e purificação dos acetais de glicerina e diferentes aldeídos aromáticos:

As sínteses de acetais cíclicos de glicerina e um aldeído aromático foram executadas colocando, em um balão de 250 mL, os seguintes materiais: 0,55 mol de glicerina, 0,46 mol de um aldeído aromático (benzaldeído, 4-cloro-benzaldeído, 4-metóxi-benzaldeído e 4-nitro-benzaldeído), 3,2 g de Amberlyst-15 (correspondente à 0,015 mol H^+) e 0,38 moles de tolueno. A relação entre os reagentes utilizadas foi de 1,2:1:0,015, respectivos à glicerina, ao aldeído aromático e ao número de sítios ácidos do catalisador (em mol).

O balão foi adaptado a um Dean-Stark, sendo este acoplado a um condensador de refluxo. As reações foram realizadas a 80°C, em banho de silicone e agitadas a cerca de 1000 RPM por 3 horas.

Após remover o balão do aquecimento e agitação, o produto foi deixado à temperatura ambiente e, depois de resfriado, foi filtrado a vácuo. O líquido obtido foi vertido em um funil de separação de 250 mL, lavado com três porções de 100 mL de solução de $NaHCO_3$ 10% e três porções de 100 mL de H_2O destilada. Quando houve formação de emulsão durante os processos de neutralização e lavagem, NaCl foi adicionado até haver completa separação de fases. Os produtos foram secos com Na_2SO_4 e submetidos a rotaevaporação. Por fim, os produtos foram submetidos à destilação fracionada à pressão reduzida, havendo remoção do aldeído aromático precursor. Os rendimentos de cada síntese podem ser vistos na tabela 1.

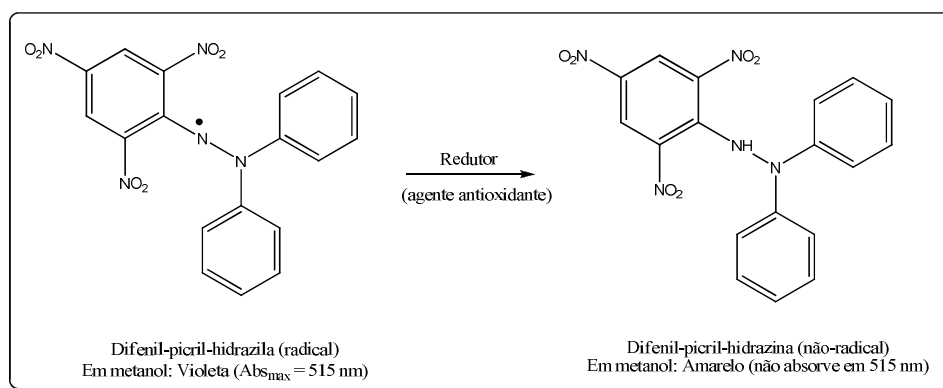
Tabela 1: Rendimento das sínteses dos acetais de glicerina e diferentes aldeídos aromáticos.

* Cromatográfico

Produto	Rendimento	Pureza*
Acetais de glicerina e benzaldeído (E+Z) (2-fenil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol (E+Z) 2-fenil-1,3-dioxan-5-ol	74 %	95%
Acetais de glicerina e 4-cloro-benzaldeído (E+Z) (2-(4-clorofenil)-1,3-dioxolan-4-il)-metanol (E+Z) 2-(4-clorofenil)-1,3-dioxan-5-ol	59 %	98%
Acetais de glicerina e 4-metóxi-benzaldeído (E+Z) (2-(4-metóxfenil)-1,3-dioxolan-4-il)-metanol (E+Z) 2-(4-metóxfenil)-1,3-dioxan-5-ol	89 %	95%
Acetais de glicerina e 4-nitro-benzaldeído (E+Z) (2-(4-nitrofenil)-1,3-dioxolan-4-il)-metanol (E+Z) 2-(4-nitrofenil)-1,3-dioxan-5-ol	22 %	95%

Os produtos de cada síntese foram analisados utilizando a técnica de Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas. A coluna cromatográfica utilizada neste trabalho tem as seguintes especificações: Agilent 19091S-433E, 325°C Max, HP-5MS 5% Fenil Metil Siloxano. Capilaridade: 30,0 m x 250 µm x 0,25 µm nominal. As condições das análises cromatográficas utilizadas consistirem em pré-aquecer o forno a 120°C, realizando uma rampa de 10°C/min até atingir 220°C, permanecendo nesta temperatura por 4 minutos.

2) Análise da atividade antioxidante intrínseca usando o método com DPPH – radical livre estável difenil-picril-hirazila:

**Figura 3:** Reação de redução do radical livre difenil-picril-hidrazila.

As análises da atividade antioxidante dos acetais de glicerina e aldeídos aromáticos foram feitos utilizando um espectrofotômetro Bausch-Lomb, ajustado para um comprimento de onda de 515 nm. 0,59 mmol de DPPH foram diluídos em 100 mL de metanol, de onde uma alíquota de 10 mL foi coletada e diluída em 100 mL de metanol, resultando em uma solução de concentração aproximadamente 23,4 ppm. Esta solução foi guardada em local protegido da incidência de luz. Por fim, 0,041 mmoles de quercetina foram diluídos em 63 mL de metanol, resultando em uma solução de concentração aproximadamente 197 ppm.

A primeira etapa destes ensaios consistiu em preparar, em quatro cubetas, as seguintes misturas:

- 1) Tubo 1 – 2 mL da solução de DPPH + 40 µL de metanol + 10 µL da solução de quercetina, resultando em uma concentração de quercetina igual a 0,96 ppm.
- 2) Tubo 2 – 2 mL da solução de DPPH + 25 µL de metanol + 25 µL da solução de quercetina, resultando em uma concentração de quercetina igual a 2,40 ppm.
- 3) Tubo 3 – 2 mL da solução de DPPH + 50 µL da solução de quercetina, resultando em uma concentração de quercetina igual a 4,80 ppm.
- 4) Tubo 4 – 2 mL da solução de DPPH + 50 µL de metanol (branco).

Após o preparo destas misturas, as cubetas foram agitadas em *vortex* por 10 segundos e deixadas em repouso por 15 minutos. Após este intervalo de tempo, as cubetas foram inseridas no espectrofotômetro e os valores de absorvância foram lidos.

A segunda etapa consistiu em realizar o mesmo procedimento acima, substituindo 50 µL da solução de quercetina por 50 µL das substâncias analisadas (os acetais de glicerina e benzaldeído, 4-cloro-benzaldeído, 4-metóxi-benzaldeído, 4-nitro-benzaldeído; Kerobit BPD, Kerobit TP26 e Kerobit 3627), sendo os valores de absorvância em 515 nm lidos após 15 minutos do preparo das soluções.

Resultados e Discussão

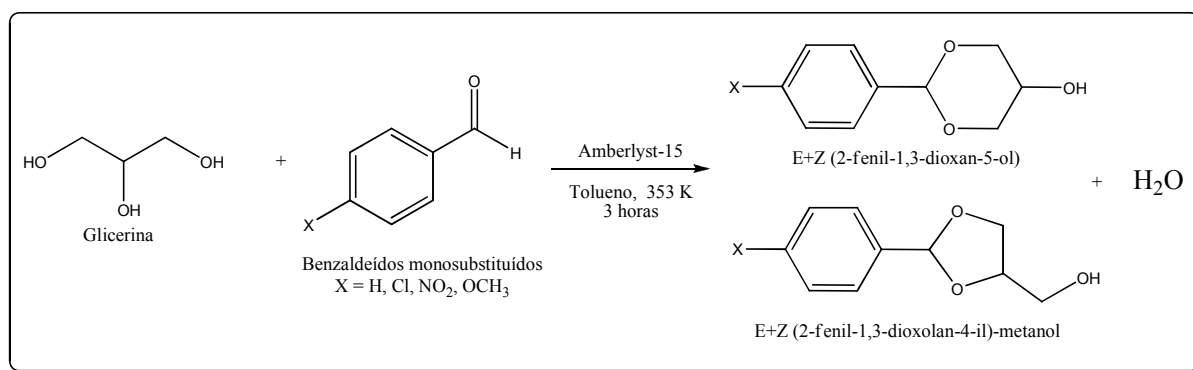


Figura 4: Reação de produção de acetais de glicerina e aldeídos aromáticos.

Com os valores de absorvância obtidos para as soluções contendo quercetina e para o branco, os valores de percentual de DPPH remanescente (%DPPH_{rem}) foram calculados utilizando a seguinte relação:

$$\%DPPH_{rem} = (Abs amostra)/(Abs branco) \cdot 100$$

A tabela abaixo mostra os valores de absorvância obtidos, assim como os valores calculados de %DPPH_{rem}.

Tabela 2: Dados utilizados para determinar o valor de %DPPHrem de referência.

Concentração de quercetina (ppm)	Absorvância	% DPPH _{rem}
Branco	0,53	(0,53)/(0,53)*100 = 100
0,96	0,39	(0,39)/(0,53)*100 = 74
2,4	0,19	(0,19)/(0,53)*100 = 36
4,8	0,05	(0,19)/(0,53)*100 = 9

Os valores de % DPPH_{rem} foram plotados contra os valores de concentração de quercetina resultantes nas cubetas de análise. Do gráfico, a equação da reta que melhor se ajusta aos pontos foi considerada para o cálculo do valor referencial. A metodologia disponível na literatura²⁶ sugere que o parâmetro IC₅₀, ou seja, a concentração onde há 50% do consumo de DPPH, seja tomado como referência para a comparação das demais amostras. Ao considerarmos um valor de 2,4 ppm como x (4,8 ppm/2), e substituir na equação da reta obtida ($y = -18,7 \cdot x + 92,86$), o valor encontrado de %DPPH_{rem} é igual a 40,79%. À este valor atribui-se o valor de referência 1,0, sendo os valores de %DPPH_{rem} das demais amostras expressas com base neste valor de referência.

Tabela 3: Valores de %DPPH_{rem} encontrados para as amostras analisadas neste trabalho.

* Para os cálculos de %DPPH_{rem} das amostras, o valor de absorvância do branco foi de 0,53.

** Não foi possível a leitura de absorvância destas amostras, pois houve forte turvação do meio.

AGB = Acetais de glicerina e benzaldeído; AGCIB = Acetais de glicerina e 4-cloro-benzaldeído; AGNB = Acetais de glicerina e 4-nitro-benzaldeído; AGAni = Acetais de glicerina e 4-metóxi-benzaldeído.

Amostra	Absorvância	%DPPH _{rem}	Parâmetro
Quercetina	-	40,79	1,00
AGB	0,28	53	1,30
AGCIB	0,53	100	2,45
AGNB	0,51	96	2,35
AGAni	0,09	17	0,42
K. 3627**	-	-	-
K. BPD**	-	-	-
K. TP26	0,07	13	0,32

Os resultados indicam que, para o período de reação estudado (15 minutos), as amostras que apresentaram o melhor desempenho como agentes antioxidantes foram os acetais de glicerina e 4-metoxi-benzaldeído e o antioxidante comercial BASF Kerobit TP26. Já os acetais de glicerina e benzaldeído apresentaram ação antioxidante sensivelmente menores do que o padrão utilizado. Os acetais de glicerina e 4-cloro-benzaldeído e 4-nitro-benzaldeído, por sua vez, apresentaram um pouco menos da metade da ação antioxidante intrínseca do que o padrão utilizado, e quase seis vezes menos do que os acetais de glicerina e 4-metóxi-benzaldeído. Os antioxidantes comerciais BASF Kerobit 3627 e BPD não tiveram seus valores de %DPPH_{rem} obtidos pois houve forte turvação após alguns minutos da mistura, impedindo a passagem de luz. Conseqüentemente, a medição do valor do percentual de transmitância foi comprometida, de modo a impedir a determinação do valor de absorvância respectivo. Uma possível explicação para o bom desempenho dos acetais de glicerina e 4-metóxi-benzaldeído no teste realizado é a presença de um grupo doador de elétrons (OCH₃). A presença deste grupo confere alta estabilização ao radical análogo ao acetal, formado pela perda do hidrogênio ácido doado ao radical livre difenil-picril-hidrazila.

Conclusões

Acetais de glicerina e aldeídos aromáticos são possíveis candidatos a aditivos antioxidantes em diferentes setores industriais. Grupos funcionais doadores de elétrons, tal como OCH₃, são capazes de conferir maior atividade antioxidante para a molécula derivada de glicerina e aldeídos aromáticos. A possibilidade de misturá-los em blends e B100 que necessitam de aditivos antioxidantes faz com que haja o fechamento de um provável ciclo industrial, diminuindo o custo do produto final e contribuindo com o escoamento do excedente de glicerina no mercado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-01/ANP, FAPERJ, CNPq e CAPES.

Referências Bibliográficas

1. Dinkov, R.; Hristov, G.; Stratiev, D.; Aldayri, V.B.; Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability; Fuel 88 (2009) 732-737.
2. Knothe, G.; Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, Fuel Process Tech 86 (2005) 1059-1070.
3. Dunn, R.O.; Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel); Fuel Processing Technology 86 (2005) 1071-1085.
4. McCormick, R.L.; Ratcliff, M.; Moens, L.; Lawrence, R.; Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests; Fuel Processing Technology 88 (2007) 651-657.
5. Mittelbach, M.; Schober, S.; The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel; JAOCS 80 8 (2003) 817-823.
6. Liang, Y.C.; May, C.Y.; Foon, C.S.; Ngan, M.A.; Hock, C.C.; Basiron, Y.; The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidation stability of palm diesel; Fuel 85 (2006) 867-870.
7. Tang, H.; Wang, A.; Salley, S.O.; The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel; JAOCS 85 (2008) 873-882.
8. Knothe, G.; Dunn, R.O.; Dependence of oil stability index of fatty acid compounds on their structure and concentration and presence of metals; JAOCS 80 (2003).
9. Dunn, R.O.; Antioxidants for improving storage stability of biodiesel; Biofuels, Bioproducts and Biorefining 2 (2008) 304-318.
10. Dunn, R.O.; Effect of temperature on the Oil Stability Index (OSI) of biodiesel; Energy Fuels 22 1 (2008) 657-662.
11. Dunn, R.O.; Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel); JAOCS 79 9 (2002) 915-920.
12. Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.
13. Prates, C.P.T.; Pierobon, E. C.; da Costa, R.C.; Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil, Departamento de Gás, Petróleo e Fontes Alternativas de Energia, BNDES, 40-64.
14. Ferreira, A.C.S.; Barbe, J. C.; Bertrand, A.; Heterocyclic Acetals from Glycerol and Acetaldehyde in Port Wines: Evolution with Aging; J. Agric, Food Chem. 50 (2002) 2560-2564.
15. The Good Scent Company, <http://www.thegoodscentcompany.com/index.html>, acessado em 07/06/2009.
16. Molyneux, P.; The use of the free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity; Songklanakarin J. Sci. Technol., 26 2 (2004) 211-219.