

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de Cetais da Glicerina para Mistura com Combustíveis

AUTORES:

Carolina Xavier de Araujo da Silva (PG)

Claudio José de Araujo Mota (PQ)

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

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.

PRODUÇÃO DE CETAS DA GLICERINA PARA MISTURA COM COMBUSTÍVEIS

Abstract

In this work, the acid-catalysed acetalisation of the glycerin derived from biodiesel production was investigated. The acidic Amberlyst-15 resin was used as catalyst. Reactions were carried out under reflux (70-80°C) in discontinuous conditions, analyzing the kinetics of transformation to products, notably the glycerin-acetone ketals, in a period of 60 minutes. The results show that the significantly lower than conversion with pure glycerin. The glycerin-acetone ketals have potential to blend with gasoline, to diminish the carbon monoxide emission (CO), improve the octane number, and reduce to gum formation.

Introdução

As crescentes emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Se nada for feito para conter o aquecimento da atmosfera, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema são os biocombustíveis e dentre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel “Pinto *et al.* (2005)”. Este produto é, em geral, obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica ou pela esterificação desses materiais na presença de catalisadores ácidos.

Desde 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A partir de julho de 2009, este percentual se elevará para 4%, o que evidencia o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e mostra que o Brasil tem condições de continuar sendo líder na produção e no uso em larga escala de energia obtida a partir de fontes renováveis.

Em 2013 está previsto o aumento deste percentual para 5% (B5), mas o governo em diversas ocasiões, já manifestou a possibilidade de antecipação destas metas. O Brasil já é o terceiro maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, de 3,7 bilhões de litros. Se por um lado estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os co-produtos de produção do biodiesel, como a glicerina.

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008, envolvendo uma reação de transesterificação. O óleo vegetal é um triglicerídeo, ou seja, é um triéster derivado da glicerina. Sob ação de um catalisador básico, ou mesmo ácido, e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, e liberando a glicerina (Figura 1).

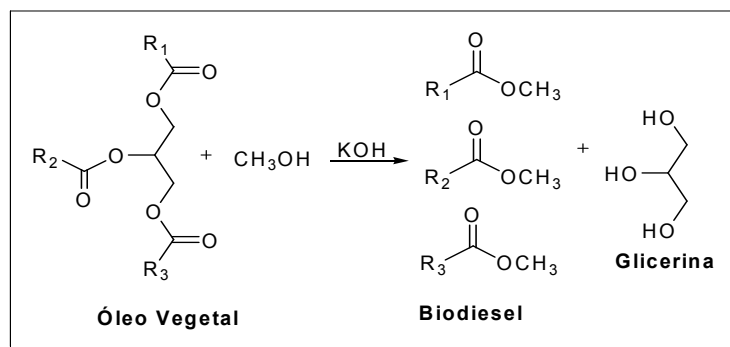


Figura 1. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.

Para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerina por ano com a entrada do B3 em 2008 e cerca de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2013, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacionais atuais, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais “ABIQUIM (2005)”. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva.

A principal aplicação da glicerina é nas indústrias de cosméticos, saboaria e fármacos. Com a introdução de um grande volume de glicerina no país é imperioso que sejam desenvolvidas novas aplicações para este produto, visando sua aplicação no Brasil e até mesmo no mercado internacional.

A glicerina ou glicerol é um triol, que pode ter suas três hidroxilas funcionalizadas. Alguns derivados ésteres e éteres da glicerina têm uma diversidade de aplicações, indo desde a indústria cosmética “Nabeshima e Ito (1997)” até a indústria petroquímica “Taguchi et al (2000)”, e utilização como aditivo para combustíveis “Blake (1960), Hofmann (1986), Wessendorf (1995)”. No que tange a este último item, vale salientar a situação do principal aditivo utilizado no mundo, o metil-t-butil-éter (MTBE). Devido a questões ambientais seu uso vem sendo drasticamente reduzido, abrindo espaço para outros aditivos oxigenados. O mercado mundial deste produto é da ordem de 19 milhões de ton/ano, para uma utilização de cerca de 11% em peso na gasolina. Isto corresponde a 2% de oxigênio na gasolina. Se considerarmos o mesmo percentual, e levando-se em conta que na molécula de glicerina os átomos de oxigênio correspondem a 52% do peso total, teríamos um mercado potencial em todo o mundo da ordem de 7 milhões de toneladas para a glicerina, considerando somente sua utilização como aditivo para combustível. Assim, derivados acetais da glicerina (Figura 2) surgem como potenciais candidatos e o objetivo deste trabalho é mostrar a preparação de alguns destes compostos.

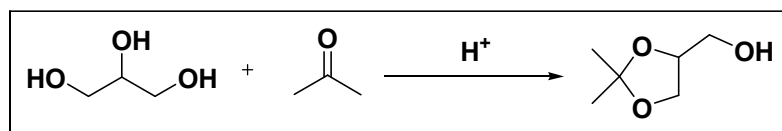


Figura 2. Esquema da reação de acetaliação da glicerina com acetona.

Metodologia

Foi feito um cálculo aproximado da basicidade das glicerinas através da titulação de uma amostra de 10mL de cada uma, utilizando-se como indicador o azul de bromotimol. Fez-se um cálculo aproximado da quantidade de resina ácida Amberlyst-15 necessária para a neutralização dessas glicerinas. A neutralização foi feita em um balão de uma boca acoplado a um condensador de bolas,

sob agitação e aquecimento (60°C) por uma hora. Depois realizou-se filtração com funil de Büchner para separar a resina da glicerina.

Em um balão de fundo redondo de duas bocas com 100 mL de capacidade pesou-se cerca de 320mg da resina ácida Amberlyst-15 (1,5mmol de sítios ácidos). Adicionaram-se 6,25g de glicerina bruta de Mamona, Palma e Soja e adaptou-se ao balão um condensador de refluxo, mantendo-se a outra boca do balão fechada com tampa de vidro esmerilhado. Introduziu-se uma barra de agitação magnética e colocou-se o balão em agitação e aquecimento controlado a uma temperatura de 70-80°C. Após o sistema alcançar a temperatura esperada adicionou-se 4,7mL de acetona P.A. e passou-se a retirar alíquotas em intervalos de tempo regulares, de forma a se acompanhar a cinética da reação.

As alíquotas foram recolhidas por uma pipeta automática de 50µL, e adicionadas em pequenos frascos contendo etanol como solvente. Em seguida elas foram analisadas em um espectrômetro de massas quadrupolar, modelo 5973 Network da Agilent, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV no modo SCAN. Este equipamento está acoplado a um cromatógrafo modelo 6850 da Agilent. As condições de análise utilizadas foram: coluna capilar 30 m x 320 µm HP-1, fase estacionária apolar com 0,25 µm de metil-silicone, hélio como gás de arraste e uma razão de divisão de 100:1. A temperatura do injetor e da interface do detector foi de 250°C e a da fonte de 150°C. A programação da temperatura da coluna foi 70 – 150°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram injetadas alíquotas de 1µL.

Resultados e Discussão

A glicerina de soja apresentou a maior basicidade enquanto que a de palma apresentou a menor, praticamente neutra. As reações foram feitas com a glicerina sem neutralizar e depois com ela neutralizada pela resina.

A figura 3 mostra o resultado de conversão para a glicerina de mamona antes e depois do tratamento com a resina ácida. É importante notar que mesmo depois da neutralização, a conversão foi de apenas 15%, bem inferior à da glicerina pura que chegou a cerca de 90% no mesmo período “Da Silva et al (2009)”. Isso indica que outros contaminantes possam estar influenciando a reação, causando uma baixa conversão ao produto principal (cetral). É possível que a presença de água esteja enfraquecendo os sítios ácidos do catalisador e o metanol contaminante promova outras reações paralelas, contribuindo para um resultado insatisfatório.

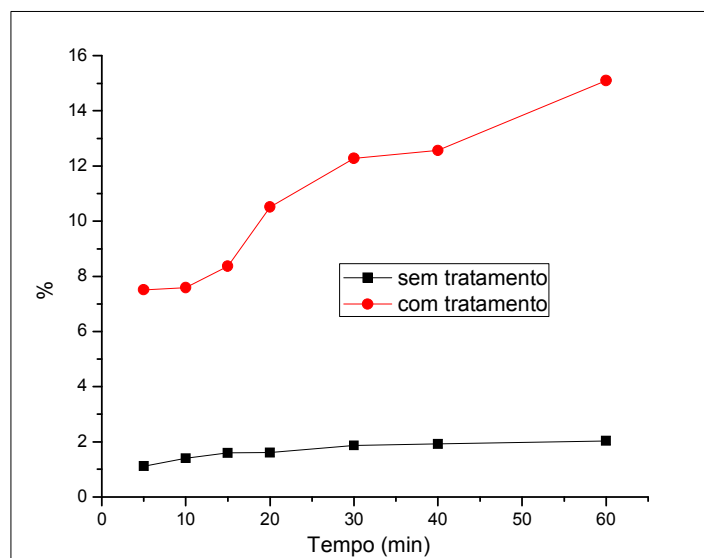


Figura 3. Cinética de acetaliação da glicerina de mamona antes e depois da neutralização.

Já nas reações envolvendo a glicerina de soja os resultados foram melhores (figura 4). A conversão antes do tratamento foi superior ao resultado obtido com a glicerina de mamona, e depois do tratamento chegou em torno de 45% de conversão. É interessante ressaltar que a presença de base é um fator importante para a reação proceder, já que a acetaliação é realizada via catálise ácida. A glicerina de soja respondeu melhor ao tratamento feito com a resina Amberlyst-15.

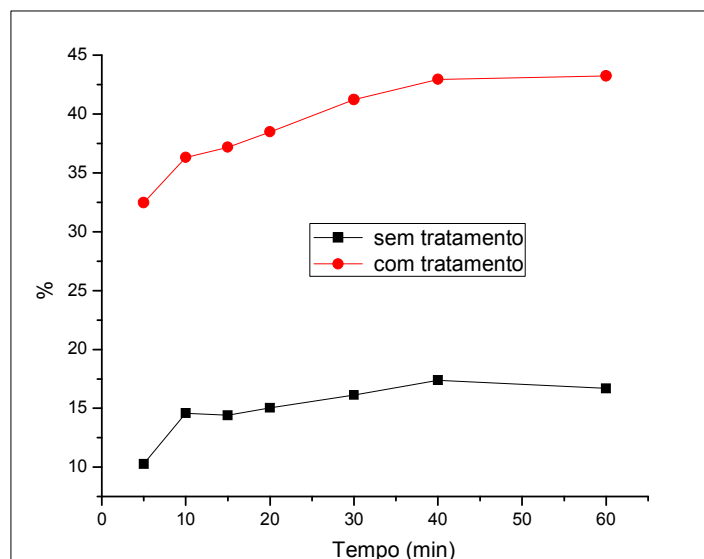


Figura 4. Cinética de acetaliação da glicerina de soja antes e depois da neutralização.

Por último, foi realizada reação com a glicerina de palma, sem nenhum tratamento prévio (figura 5), já que esta se apresentou neutra na titulação. A conversão foi baixa, cerca de 12%, o que pode ser atribuído a outros contaminantes que estão influenciando a reação de acetaliação.

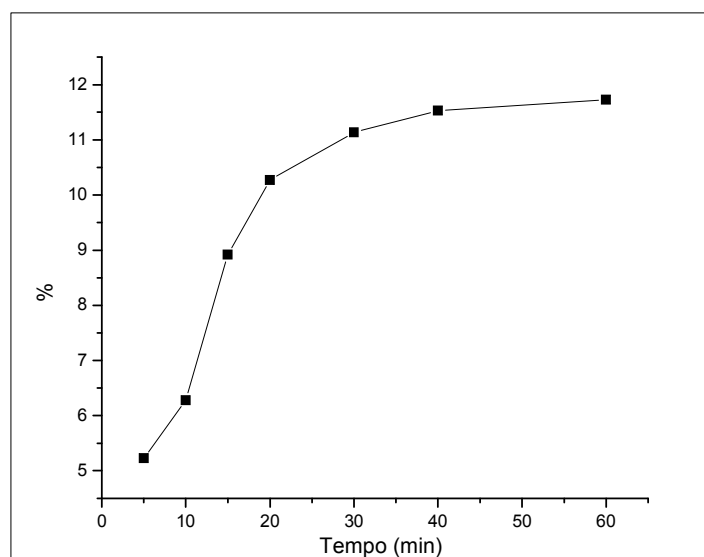


Figura 5. Cinética de acetaliação da glicerina de palma sem tratamento.

Conclusões

O uso direto de glicerina bruta, sem passar por qualquer tipo de tratamento, leva a muito baixos rendimentos da reação de acetalização com acetona catalisada pela resina ácida Amberlyst-15. A neutralização prévia da glicerina com a própria Amberlyst-15, para remoção do catalisador ácido, não se mostrou plenamente satisfatório. A glicerina oriunda de diferentes oleaginosas possuem inúmeros contaminantes, como álcool (metanol ou etanol), água, ácidos graxos, sais e bases (KOH ou NaOH). Todos esses contaminantes podem estar, de alguma forma, interferindo na acetalização, quer seja enfraquecendo os sítios ácidos, quer seja promovendo reações laterais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a FINEP, RepsolYPF, e ao PRH-ANP pelo auxílio financeiro à realização destas pesquisas.

Referências Bibliográficas

Anuário da Indústria Química Brasileira, **ABIQUM**, São Paulo, (2005).

BLAKE, E. S. **US patent 2932670**. 1960.

DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**. v.11 (1), p. 38-41. 2009.

HOFMANN, P. Transesterifying fat with alcohol and iron oxide or alumina catalyst - with prodn. of fatty acid ester, glycerol and possibly glycerol ether, the ester, ether mixt. being useful without purificn. as diesel fuel. **DE patent 85-3512497**. 1986.

NABESHIMA, H.; ITO, K. **JP patent 95-276787**. 1997.

PINTO, A C. et al. Biodiesel: An overview. **Journal Brazilian Chemical. Society**. v. 16, p. 1313-30. nov./dez. 2005.

TAGUCHI, Y. et al. **JP patent 2000-298099** 20000929.

WESSENDORF, R. Glycerol Derivatives as Fuel Components. **Erdoel & Kohle Erdgas Petrochemie**. v. 48(3), p. 138-143, 1995.