

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo de Antioxidantes Fenólicos Derivados de Alcatrão de Eucalyptus para Gasolinas Automotivas

AUTORES:

Lilian Araújo Moraes*^{1,2} (PG), Mariana da Silva Corrêa¹ (IC), Isabel Cristina Pereira Fortes¹ (PQ), Vânia Márcia Duarte Pasa¹ (PQ).

INSTITUIÇÃO:

¹ Departamento de Química – Laboratório de Ensaios de combustíveis (LEC) - Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – MG - Brasil

² Escola Preparatória de Cadetes do Ar (EPCAr) – Comando da Aeronáutica – Barbacena – MG - Brasil

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.

Estudo de Antioxidantes Fenólicos Derivados de Alcatrão de Eucalyptus para Gasolinas Automotivas

Abstract

The gasoline is composed by a mixture of paraffinic, naphthenic, and aromatic hydrocarbons (C4-C12). The gasoline can be degraded by the action of heat and air, especially in presence of catalysts. The oxidative reactions yield some macromolecular compounds named gum, which can cause undesirable effects such as deposition in car filters and distribution lines. The car industries and petroleum companies have been interested in the development of additives to minimize these reactions. Some antioxidants with phenolic character have been used, and different new additives have been tested. This study used BHT (2,6-ditertbutyltoluene) as reference, in order to compare with renewable antioxidants, by-products of Eucalyptus sp. tar distillation. The new antioxidants tested are 2,6-dimethoxyphenol and 4-methyl-2,6 dimethoxyphenol, besides the biopitch, obtained as a distillation residue of tar and/or other oily fractions. We prepared four synthetic gasolines, rich in cyclohexene (GI, GII, GIII and GIV), which were doped with the antioxidants, in different contents (0, 10, 25, 40 and 60 ppm). The induction period (ASTM D525) of each sample was performed and the results showed the good performance for the ligno-cellulosic antioxidants, mainly for the biopitch.

Keywords: gasoline, additive, induction period, oxidation stability

Introdução

A gasolina contém em sua composição hidrocarbonetos insaturados que podem se degradar sob a ação do ar, calor e de substâncias que possuam ação catalítica, sofrendo reações de oxidação e polimerização, com conseqüente formação de goma, que é um produto indesejável por causar obstruções nos motores¹. Tanto a indústria do petróleo como a automobilística têm investido em pesquisas no sentido de descobrir meios de reduzir a formação de depósitos, com interesse especial em tecnologias verdes². As formulações de gasolinas, normalmente são diferentes, o que modifica a susceptibilidade à oxidação. Estudos realizados em nosso grupo mostram que o teor de etanol não afeta diretamente este parâmetro, o mesmo não ocorre para o teor de olefinas³. Normalmente, quanto maior o teor de olefinas, menor é o período de indução das gasolinas e conseqüentemente, maior o teor de goma formada. Entretanto, estudos realizados por Pereira e Pasa⁴ mostram que nem todas as olefinas são precursoras de goma. As olefinas que formam, durante o processo de oxidação, radicais alílicos secundários (como o cicloexeno e 2,4 hexadieno) são as mais danosas. Estes radicais apresentam maior vida útil e, portanto tem maior probabilidade de reagirem entre si, polimerizando-se e formando a goma, indesejável devido a sua elevada massa molecular e baixa solubilidade.

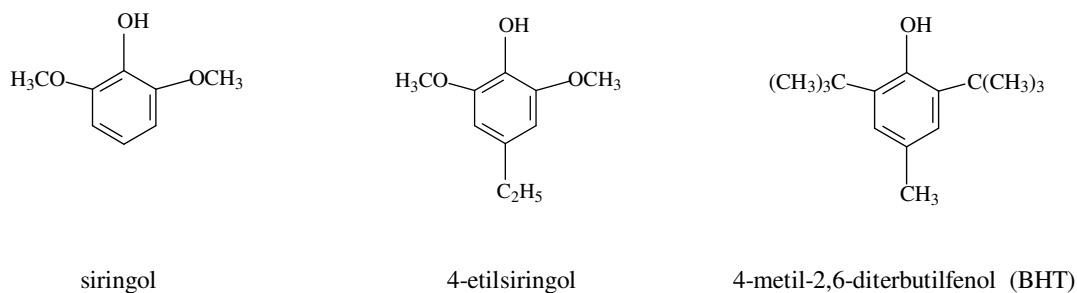


Figura 1 – Estruturas químicas das moléculas de (a) siringol; (b) 4-etilsiringol; (c) BHT

A lignina tem sido investigada para uso como antioxidante em materiais poliméricos, mas devido a sua baixa solubilidade não se aplica aos combustíveis. No Brasil, a pirólise da madeira para a produção de carvão vegetal é uma atividade bastante comum, uma vez que grande parte das siderúrgicas utiliza o carvão vegetal como termo-redutor na produção de ferro-gusa. Na carbonização da madeira são geradas substâncias fenólicas tais como siringol (2,6-dimetoxifenol) (Figura 1a), 4-metilsiringol (4-metil-2,6-dimetoxifenol) e fenóis derivados do guaiacol: 4-metilguaiacol, etilguaiacol, propilguaiacol e vanilina, dentre muitos outros⁵. Assim, há uma grande necessidade de se aproveitar estes derivados obtidos na condensação da fumaça liberada nos fornos, agregando valor e gerando receita para plantio de florestas homogêneas.

Neste estudo as gasolinas foram dopadas com cicloexeno, uma das olefinas de grande potencial como precursora de gomas. Analisou-se também o comportamento antioxidante de compostos obtidos na pirólise lenta de *Eucalyptus* sp. os quais foram obtidos durante processo de produção de carvão vegetal de uso siderúrgico. Tais moléculas são derivadas de fenóis substituídos, ou seja: 2,6-dimetoxifenol, 4-etil-2,6-dimetoxifenol (Figuras 1a e 1b), além do piche vegetal, obtido como resíduo da destilação do alcatrão e de frações do alcatrão.

Metodologia

1 – Preparação das amostras

Quatro tipos de gasolina foram formulados e denominados: I, II, III e IV. A gasolina I é uma mistura de 20% de nafta leve (NL) com 80% de nafta craqueada (NC), frações cedidas pela Petrobrás. As gasolinas II, III e IV referem-se à gasolina I, com adição de cicloexeno nas quantidades de 15, 30 e 45 %, respectivamente. A adição de cicloexeno foi feita visando produzir gasolinas susceptíveis à oxidação, conforme estudos desenvolvidos em nosso grupo². Cada uma das gasolinas foi testada sem aditivo e com os aditivos siringol, etil siringol e BHT (Figura 1) e piche, nas concentrações de 10, 25, 40 e 60 ppm. O BHT serviu de referência para o estudo comparativo entre os períodos de indução (até o ponto de quebra), devido ao seu grande emprego como antioxidante, em escala industrial.

2 - Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação foi avaliada determinando-se o período de indução (ASTM D 525/ NBR 14478). Este teste mede o tempo que uma gasolina suporta em presença de oxigênio, sob aquecimento, sem se oxidar. Pode ser usado como uma indicação da tendência que uma gasolina tem em se oxidar quando a mesma é submetida à presença de calor e oxigênio, podendo ser correlacionada com o tempo de estocagem. Para esta análise foi utilizado o equipamento de período de indução da marca PETROTEST. Foram utilizados 50,0 mL de gasolina sintética e em seguida a amostra foi oxidada na bomba, inicialmente a 20°C com uma pressão de oxigênio entre 690-705 kPa. A gasolina foi aquecida a uma temperatura entre 98-100°C. A pressão foi registrada até que o ponto de quebra foi alcançado. O tempo, em minutos, para a amostra alcançar esse ponto é o chamado período de indução. Ponto de quebra é o ponto na curva de pressão em função do tempo em que há uma queda na pressão de exatamente 14 kPa dentro de 15 minutos, indicando um consumo significativo de oxigênio, devido às reações de oxidação da amostra de gasolina. Quanto mais estável, mais resistente à oxidação e maior o tempo de indução, para que haja a “quebra”.

Resultados e Discussão

Observou-se uma variação ampla no período de indução das amostras analisadas. As Figuras 2, 3, 4 e 5 mostram, respectivamente, o período de indução para as gasolinas I, II, III e IV, que possuem teores crescentes de cicloexeno.

Comparando-se as figuras pode-se ver uma grande redução do período de indução com a adição do cicloexeno nas gasolinas II, III e IV, se comparados com os valores de período de indução para a gasolina I. Vale lembrar que segundo a Portaria da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) nº 309/2001⁶ o período de indução é de no mínimo 360 minutos, o que equivale a 6 horas. Este número pode indicar que esta gasolina pode ser estocada até 6 (seis) meses sem se oxidar, ou seja, a cada uma hora de período de indução tem-se um mês de estocagem sem degradação oxidativa.

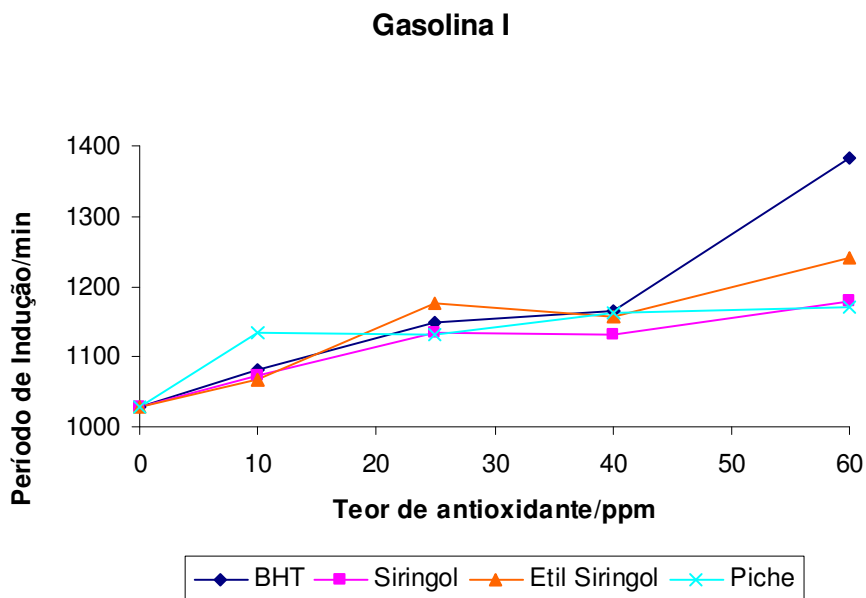


Figura 2 – Efeito dos aditivos no período de Indução da Gasolina I.

A Figura 2 mostrou que houve um desempenho muito similar entre os antioxidantes testados para os teores de 10, 25 e 40 ppm. Para o teor de 60 ppm houve um aumento significativo do período de indução para a amostra com BHT (~1380 min), seguida da amostra com etil siringol (~1200 min). Vale ressaltar que o período de indução aumentou com a adição de todos os antioxidantes e que este crescimento foi proporcional ao teor de aditivo.

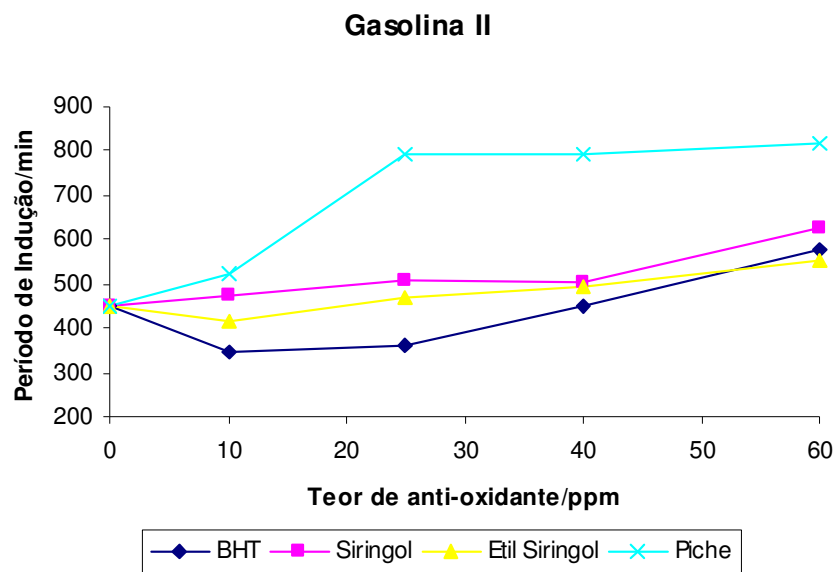


Figura 3 – Efeito dos aditivos no período de Indução da Gasolina II.

A Figura 3 mostra que o piche vegetal praticamente dobrou o período de indução da gasolina II, quando adicionados 25 ppm. Teores mais elevados de piche não apresentaram períodos de indução superiores. O BHT foi o antioxidante de pior desempenho para os teores de 10, 25 e 40 ppm.

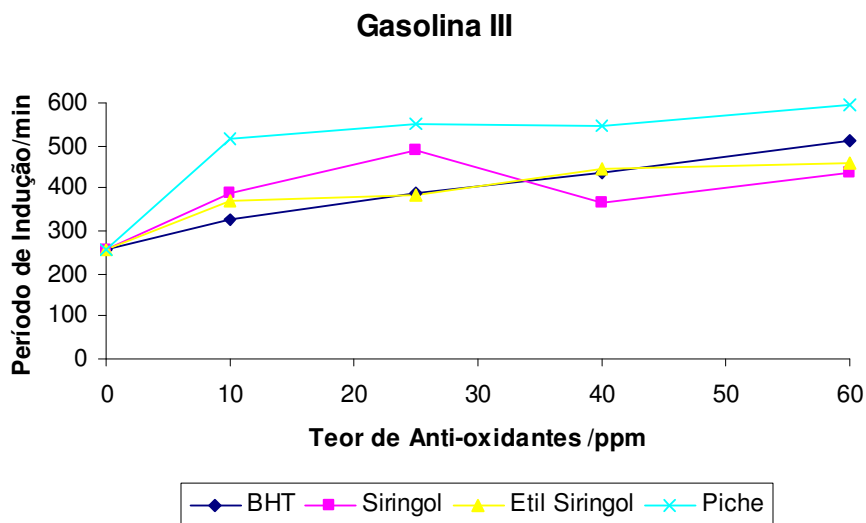


Figura 4 – Efeito dos aditivos no período de Indução da Gasolina III.

Para a gasolina IV (Figura 5), o piche vegetal tem um desempenho inferior ao do etil siringol, que duplicou o período de indução da gasolina a partir da adição de 10 ppm deste aditivo.

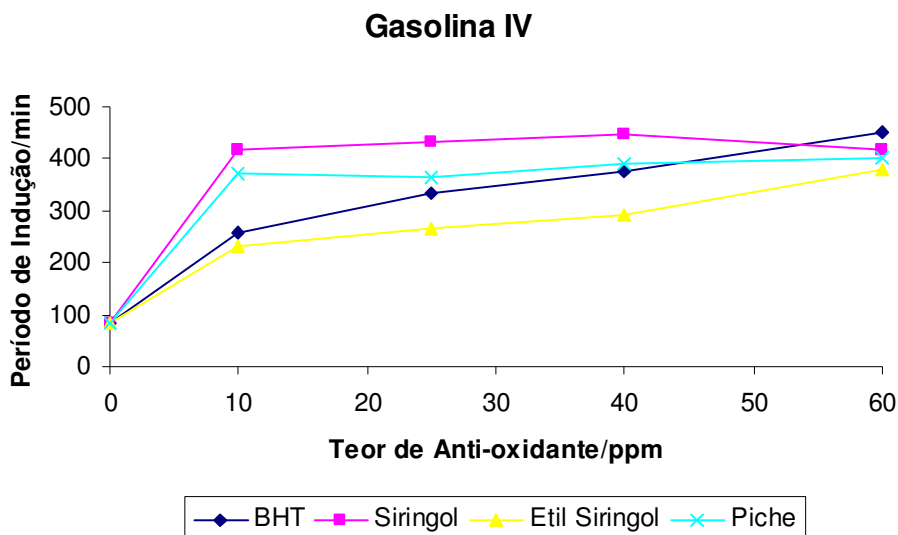


Figura 5 – Efeito dos aditivos no período de Indução da Gasolina IV.

A Figura 6 (curva A) mostra a variação do período de indução em função do teor de olefinas para as gasolinas não aditivadas, deixando claro, que o cicloexeno é um importante precursor de goma, pois reduz de forma acentuada o período de indução das gasolinas. Já a curva B (Figura 6), mostra o período de indução de gasolinas aditivadas com 60 ppm de piche, ressaltando o efeito eficaz deste aditivo.

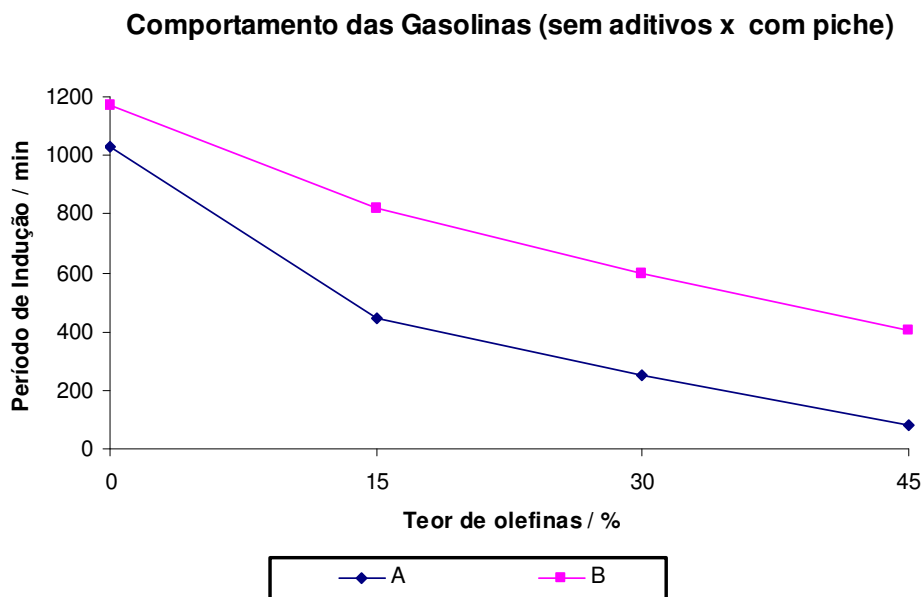


Figura 6 – Curva A: Período de Indução da Gasolina I em função do teor de cicloexeno, para gasolinas não aditivadas; Curva B: Período de Indução das Gasolinas I, II, III e IV, com adição de 60 ppm de piche, em função do teor de cicloexeno.

Conclusões

O cicloexeno adicionado reduziu significativamente o período de indução das gasolinas, ratificando o efeito negativo desta ciclo-olefina na estabilidade das gasolinas, o que sugere que este composto deve ser evitado na formulação de gasolinas.

Os resultados mostraram que os aditivos fenólicos derivados do alcatrão de *Eucalyptus sp.* apresentaram desempenho promissor no que se refere ao período de indução de gasolinas automotivas. Estes aditivos aumentaram a estabilidade à oxidação das gasolinas, especialmente as ricas em cicloexeno, que é uma olefina precursora de goma. Estudos complementares devem ser feitos para avaliar o impacto destes aditivos em outras propriedades dos combustíveis.

Dentre os aditivos, o piche vegetal mostrou-se o mais eficaz na redução do período de indução, provavelmente devido ao seu caráter fenólico, mas com cadeia macromolecular, o que favorece a estabilização dos radicais por efeito indutivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a REGAP pelo fornecimento das amostras e a PETROBRAS e FAPEMIG pelo apoio financeiro. Agradecem, também, à EPCAr pelo incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

¹ GALVÃO, L. P. F. C.; FERNANDES JUNIOR, Valter José. *A Influência do Aditivo Surfactante na Caracterização da Goma Oriunda da Gasolina Nacional*. In: 3 Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás Natural, 2005, Salvador-BA. 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás Natural, 2005.

² Neiva, J. ; *Conheça o Petróleo*, 6ª Edição, Rio de Janeiro, Expressão e Cultura, **1993**, 104.

³ PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. . *Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline*. Energy & Fuels, v. 19, p. 426-432, 2005.

⁴ PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D.. *Effect of Mono-Olefins and Diolefins on the Stability of Automotive Gasoline*. Fuel (Guildford), v. 85, n. 12, p. 1860-1865, 2006.

⁵ Carazza, F.; Rezende, E.A.; Pasa, V.M. D.; Lessa, A. *Fractionation of wood tar In: Conference Advances in Thermochemical Biomass Conversion, **Proceedings...*** Interlaken, Switzerland, 1991.

⁶ Portaria da ANP nº309/2001, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Normas ASTM

American Society for Testing and Materials, ASTM D 525, *Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method)*, 2005.

Normas ABNT

Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, Normas Brasileiras, NBR 14478, *Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução*.