

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da estabilidade à hidrólise ácida de acetais e cetais de glicerina com potencial de aditivo a combustíveis.

AUTORES:

Leonardo Peçanha Ozorio, Rafael Pianzolli, Claudio José Araújo Mota

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química – Cidade Universitária CT Bloco E, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

Estudo da estabilidade à hidrólise ácida de acetais e cetais de glicerina com potencial de aditivo a combustíveis.

Abstract

The work involved the interconversion of glycerin/formaldehyde acetals and glycerin/acetone ketal to study the interconversion between the five and six membered-ring isomers as a function of time with the acid catalyst. The results showed that the isomer ratio of the glycerin/formaldehyde acetals changes in the presence of the acid catalyst, favoring the thermodynamically more stable six-membered ring acetal. For the glycerin/acetone ketal there was no significant change in isomer distribution, yielding the five-membered ring ketal in 100% selectivity.

The stability of the acetals and ketal toward acid-catalyzed hydrolysis was also studied. The results showed that the glycerin/acetone ketal is more susceptible to acid hydrolysis than the glycerin/formaldehyde acetals. The effect of temperature, acid catalyst loading and water/acetal(ketal) molar ratio were also investigated.

Introdução

O biodiesel é uma das principais fontes de energia renovável citadas como alternativa a combustíveis fósseis. Em geral, ele é obtido a partir do tratamento de óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, com metanol ou etanol pela ação de um catalisador. Os ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos são usados como biodiesel, onde aproximadamente 10m³ de glicerol são obtidos para cada 100m³ de óleo vegetal processado (1).

O Governo Federal instituiu que a partir de janeiro de 2008 fosse obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel tradicional, o chamado B2, esta medida foi tomada visando atender questões ambientais e promover uma maior utilização do biodiesel. Em janeiro de 2010 este percentual foi aumentado para 5% (B5). Foi estimada, para o ano de 2010, oferta de 138 milhões de litros de glicerol devido a produção de biodiesel (2). Sendo, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química até o ano de 2006 a demanda pela glicerina no Brasil foi de 11,12 milhões de litros (3). Este excedente de glicerina é muito maior que a produção e consumo nacionais, estimadas hoje em torno de 30 a 40 mil toneladas ano. Assim, para que o Programa Brasileiro de Tecnologia e uso do Biodiesel tenha pleno sucesso, é imperativo que se encontrem soluções economicamente viáveis para a glicerina produzida, de forma a se fechar o ciclo produtivo e obter-se o máximo de aproveitamento.

Através da reação da glicerina com aldeídos e cetonas de cadeia diversas, sob ação de um catalisador ácido, é possível obter diferentes cetais e acetais cíclicos da glicerina que podem ser usados como aditivos para combustíveis. Por exemplo, o cetal de glicerina e acetona tem potencial de mistura com a gasolina (4). Já cetais de glicerina e aldeídos podem diminuir o ponto de congelamento de biodiesel (5).

O objetivo do trabalho foi o estudo da estabilidade dos cetais e acetais da glicerina, particularmente quanto a interconversão de isômeros contendo anéis de cinco e seis membros, e da estabilidade a hidrólise ácida sob diferentes condições. Os derivados estudados foram os acetais produzidos a partir de glicerina com formaldeído (figura 1) e o cetal produzido na reação da glicerina com acetona (figura 2).

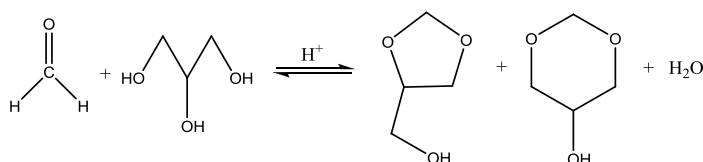


Figura 1: Reação de formação dos acetais, de glicerol e formaldeído. Os produtos gerados são 1,3-dioxolan-4-metanol (anel de 5 membros) e o 1,3-dioxan-5-ol (anel de 6 membros).

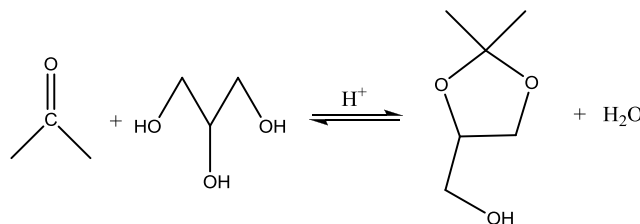


Figura 2: Reação de formação do cetal, de glicerol e acetona. O único produto gerado é o 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol (anel de 5 membros).

Metodologia

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram dioxana (Fluka, P.A.), etanol (Vetec, 95%), acetal de formaldeído e glicerina e cetal de acetona e glicerina. Os cetais e acetais trabalhados foram produzidos de acordo com procedimento desenvolvido pelo grupo e descrito na literatura (6). Os demais reagentes e solventes foram utilizados como recebidos, sem purificação prévia.

No estudo da interconversão efetuou-se as reações com os acetais ou cetal na presença de resina ácida Amberlyst-15, (1,5 mmol de sítios ácidos) a 80°C. Para o estudo de estabilidade à hidrólise as reações ocorreram na presença de 1,5 e 3,0 mmol de sítios ácidos, com proporção molar de água/acetal(cetal) de 1:1, 5:1 e 10:1 e nas temperaturas de 40°C e 80°C.

Os estudos realizados foram acompanhados durante 6 horas com coleta de alíquotas, que posteriormente foram analisadas por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas.

Resultados e Discussão

A figura 3 mostra a interconversão dos acetais de glicerina/formaldeído ao longo do tempo. Nota-se que em pouco mais de uma hora alcançou-se o equilíbrio termodinâmico, que favoreceu o acetal com anel de 6 membros, de maior estabilidade. De uma proporção inicial de cerca de 45% do isômero com anel de cinco membros, obteve-se uma mistura dos acetais com cerca de 68% do produto com anel de seis membros e 32% do acetal com anel de cinco membros. Esta distribuição reflete a estabilidade termodinâmica dos isômeros, pois a formação de anel menos tensionado é mais favorecida. Já para o cetal de glicerina/acetona não foi verificada nenhuma mudança perceptível na composição ao longo do tempo, que mostrou praticamente 100% do cetal com anel de cinco membros. A razão para esta invariância na composição dos cetais de glicerina/acetona não é bem entendida, mas pode estar ligada ao seu mecanismo de formação, que envolve um carbocátion terciário.

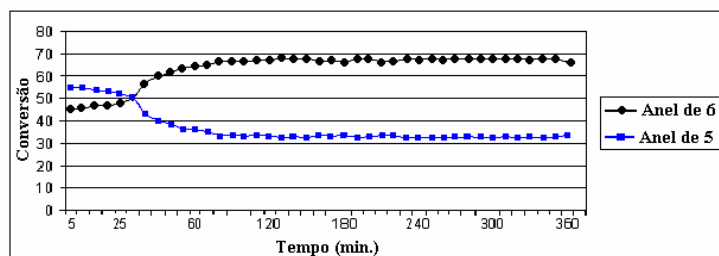


Figura 3: Análise do estudo de interconversão dos acetais de formaldeído e glicerina.

Quanto a hidrólise pode-se notar a interferência das condições reacionais avaliadas na velocidade da reação. As reações realizadas a 80°C apresentaram uma maior velocidade na degradação de ambos os compostos estudados quando comparadas as reações realizadas a 40°C, evidenciando que estas reações necessitam de energia para sua ocorrência. No entanto, os acetais de glicerina/formaldeído demonstraram em ambas temperaturas uma menor degradação, comparado ao cetal de glicerina/acetona, possivelmente devido ao fato deste necessitar de uma reorganização estrutural para que ocorra a quebra da cadeia, que explicaria a ocorrência em menor proporção da hidrólise de tais compostos frente aos cetais, que não carecem de uma reestruturação, ver figura 4 e 5.

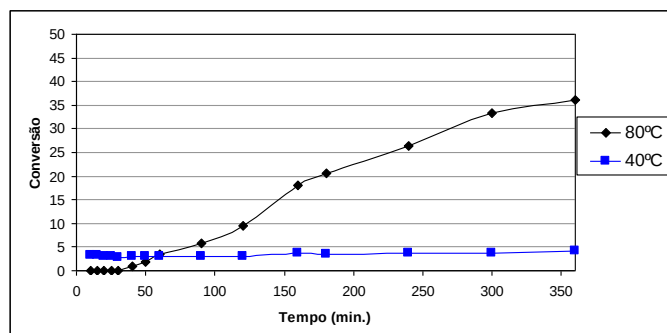


Figura 4: Gráfico de conversão x tempo, referente a hidrólise dos acetais nas temperaturas 80°C e 40°C, nas condições: 5:1 e 1,5mmol de H⁺.

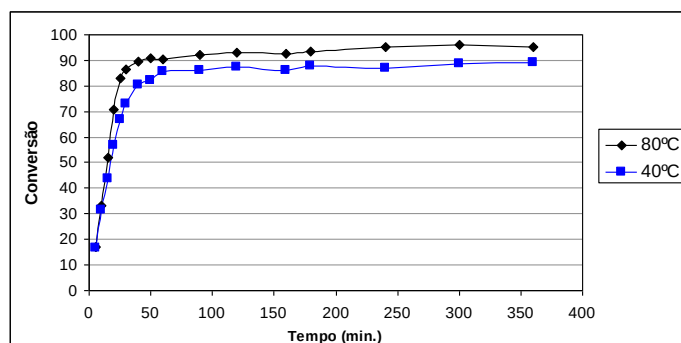
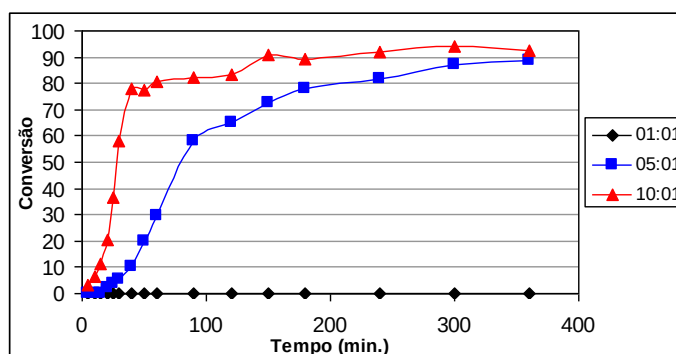


Figura 5: Gráfico de conversão x tempo, referente a hidrólise do cetal nas temperaturas 80°C e 40°C, nas condições: 5:1 e 1,5mmol de H⁺.

No que tange a proporção de água e cetal/acetona a reação para os acetais não foi observada uma variação significativa nos resultados, demonstrando que nas condições empregadas este fator não apresenta grande significância. Já para os cetais, a quantidade de água no meio reacional apresenta-se como fator determinante para sua decomposição, havendo sido observada a degradação mesmo sem a presença de catalisador (figura 6). Uma proposta para explicar este resultados seria devido ao caráter ácido da acetona, gerada na hidrólise do cetal. Esta, ao interagir com a água, favoreceria a formação de



[H₃O⁺] no meio reacional catalisando a reação.

Figura 6: Gráfico de conversão x tempo, referente a hidrólise do cetral nas proporções de água 1:1, 5:1, 10:1; nas condições 80°C e sem catalisador.

A presença de catalisador foi fundamental para que houvesse a hidrólise do acetal. O aumento da proporção de sítios ácidos, de 1,5 para 3,0 mmol, levou a valores próximos de conversão ao final das 6 horas, embora na presença de uma maior quantidade de catalisador a reação tenha ocorrido mais rapidamente (figura 7). Nas reações com o cetral as conversões finais são mais distintas de maneira que este apresenta uma maior degradação com o aumento dos sítios ácidos (figura 8).

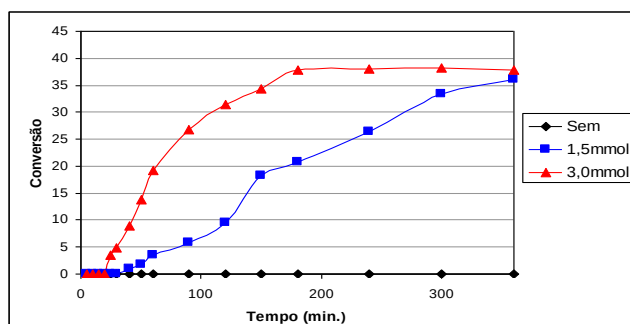


Figura 7: Gráfico de conversão x tempo, referente a hidrólise dos acetais nas proporções de íons H⁺: sem, 1,5 mmol e 3,0 mmol, nas condições: 5:1 e 80°C.

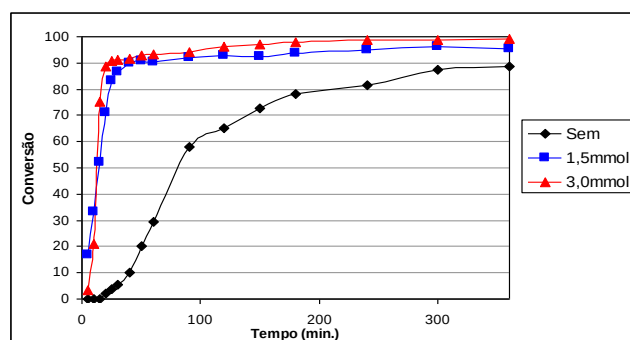


Figura 8: Gráfico de conversão x tempo, referente a hidrólise dos cetais na proporções de íons H⁺: sem, 1,5 e 3,0 mmol, nas condições: 5:1 e 80°C.

A tabela 1 resume os resultados de hidrólise ácida dos acetais de glicerina/formaldeído após 6 horas de reação e a tabela 2 os resultados do cetral de glicerina/acetona para o mesmo tempo reacional. De forma geral, a hidrólise do cetral de glicerina/acetona é mais favorecida que a hidrólise do acetal glicerina/formaldeído, sob mesmas condições reacionais.

Tabela 1. Hidrólise do acetal de glicerina/formaldeído após 6 horas de reação.

Proporção de íons H ⁺	Temperatura					
	80°C			40°C		
	Proporção de Água			Proporção de Água		
	1:1	5:1	10:1	1:1	5:1	10:1
Sem cat.	0	0	0	0	0	0
1,5 mmol	53	36	35	29	4	11

3,0 mmol	42	38	40	-----	-----	-----
----------	----	----	----	-------	-------	-------

Tabela 2. Hidrólise do cetal de glicerina/acetona após 6 horas de reação.

Proporção de íons H ⁺	Temperatura					
	80°C			40°C		
	Proporção de Água			Proporção de Água		
	1:1	5:1	10:1	1:1	5:1	10:1
Sem cat.	0	89	92,4	0	0	-----
1,5 mmol	80	96,1	99,5	54	89	-----
3,0 mmol	73	99,2	-----	-----	-----	-----

Como tentativa de explicar os resultados obtidos fez-se proposta de mecanismos para as reações de hidrólise do cetal, figura 9, e dos acetais, figuras 10 e 11.

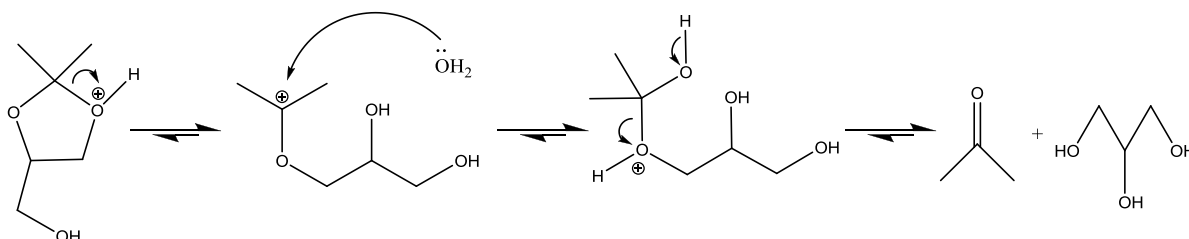


Figura 9: Proposta de mecanismo de hidrólise do cetal.

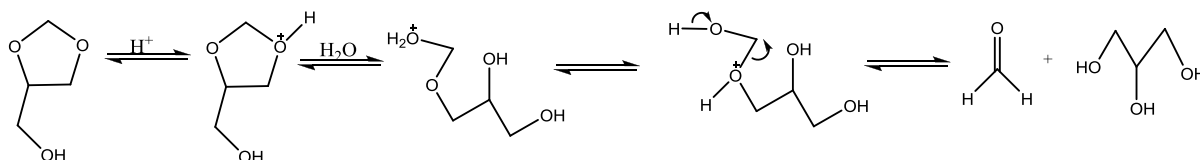


Figura 10: Proposta de mecanismo de hidrólise do acetal, com anel de 5 membros.

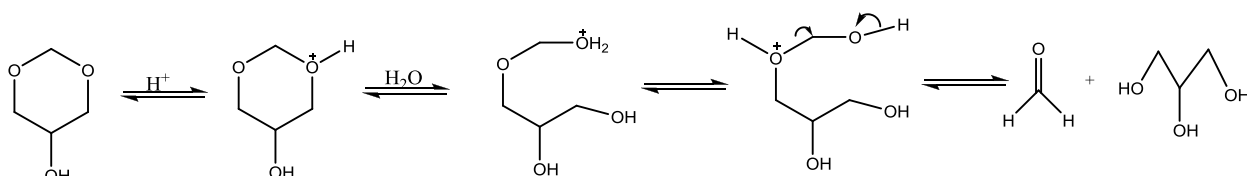


Figura 11: Proposta de mecanismo de hidrólise do acetal, com anel de 6 membros.

Para a hidrólise dos acetais ocorre a quebra do anel por um mecanismo S_N2 , onde o ataque da água ocorre concomitantemente a quebra da ligação C-O do anel. Enquanto que para o cetal há formação de um intermediário que apresenta um carbono terciário, bastante estabilizado, que explica a baixa resistência a hidrólise.

Outro fato que corrobora com a proposta de mecanismos esta nas análises dos cromatogramas dos experimentos de hidrólise dos acetais pode-se notar a presença de 4 picos que por meio da avaliação do espectro de massas obteve-se estruturas correspondentes a compostos gerados pelas reações dos acetais, de 5 e 6 membros, com a glicerina (figura 12). Enquanto que na hidrólise dos cetais não há formação de outros compostos, além de glicerina e acetona.

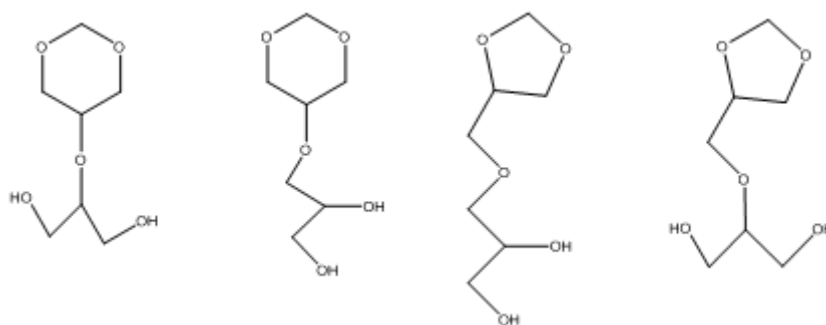


Figura 12: Proposta de estruturas para os compostos gerados pelas reações dos acetais com glicerina.

Conclusões

Os resultados gerados pelo estudo da interconversão de cetais de glicerina e acetona mostram que a energia necessária para a geração do constituinte de anel de 6 membros é bastante elevada, o que evidência a geração de apenas constituintes de anel de 5 membros na síntese, pois para que houvesse a geração do primeiro seria necessária uma reorganização estrutural do intermediário que não foi possível nas condições empregadas. No mesmo estudo realizado com os acetais de formaldeído e glicerina, foi possível notar a interconversão entre o produto favorecido cineticamente, anel de 5 membros, e o de controle termodinâmico, acetal com anel de 6.

Através dos resultados obtidos pelo estudo da estabilidade a hidrólise dos acetais de formaldeído/glicerina e do cetel de cetona/glicerina, ficou evidente a baixa capacidade do cetel de suportar tal ataque, nos parâmetros do estudo. Não sendo necessária a presença de catalisador para que ocorra a reação. Enquanto que os acetais demonstraram um maior tempo de reação para ocorrência do decaimento da concentração, apresentando bons valores, quando comparado ao cetel. Esta diferença na estabilidade dos cetais e acetais se deve aos intermediários das reações, onde o cetel forma um carbocátion terciário e dos acetais este intermediário não é gerado e a reação ocorre por deslocamento direto (SN2) levando a uma reação mais lenta. Sendo estas propostas de mecanismos concordantes com a formação de co-produtos apenas no caso da hidrólise dos acetais.

Logo, cetais não podem ser utilizados em combustíveis com presença de água que poderia decompor tais produtos. Enquanto, que os acetais a princípio poderiam tomando-se devidas precauções quanto à neutralização do combustível.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP, FAPERJ, CNPq e INCT de Energia e Ambiente pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Pinto, A. C.; Guariero, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; et al., J. Braz. Chem. Soc, 2005, v.16, n.6B, 1313-1330.
2. Ministério de Minas de Energia – MME, 2006. Brasil e a futura matriz energética. Palestra proferida na Câmara do Comércio Americana, 04 de Dezembro de 2006. Disponível em: www.mme.gov.br; Acessado em: 23/03/2010.
3. ABIQUIM, Anuário da Indústria Química Brasileira, 2007.
4. Mota, C. J. de A.; Silva, C. X. A.; Rosenbach, N.; Costa, J.; Silva, F.; Energy & fuels article, 2010, n. 24, 2733-2736.
5. Silva, P. H. R.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A.; Bioresource Technology, 2010, n.101, 6225-6229.
6. Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. de A.; Green Chemistry, 2007, n. 11, 38-41.