

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Síntese de Acetais de Furfural e Glicerina com Potencial para Uso como Aditivos Antioxidantes em Biodiesel

AUTORES:

Thales Avellar Soares (PG); DSc Cláudio José de Araújo Mota (PQ)

INSTITUIÇÃO:

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

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.

Síntese de Acetais de Furfural e Glicerina com Potencial para Uso como Aditivos Antioxidantes em Biodiesel

Abstract

A mixture of four acetals of furfural and glycerin, two acetals of five-membered ring (E+Z) and two acetals of six-membered ring (E+Z) was synthesized, using heterogeneous catalysis. The production of acetals was confirmed using gas chromatography coupled with mass spectrometer. We analyzed the behavior of acetals as antioxidants additives in biodiesel on Rancimat instrument, according to European standard EN14112. It was seen that there were an increase of the induction time of all the samples of biodiesel doped with different loadings of acetals of furfural and glycerin.

Introdução

A maioria de toda a energia consumida no mundo provém de fontes não renováveis, tais como petróleo, no qual possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo. Por este motivo, políticas de incentivo a produção de biocombustíveis, como o biodiesel, são incentivadas no mundo.

O biodiesel¹ é um combustível derivado de matéria-prima renovável. Possui valor de flash point mais alto que o do diesel, e apresenta propriedades comparáveis a ele, tais como número de cetano², viscosidade, densidade e conteúdo de energia. Porém, é mais susceptível à oxidação³ se comparado ao diesel petroquímico. Este biocombustível pode ser produzido a partir de várias matérias-primas, tais como óleo de soja, algodão, palma, sebo bovino e até mesmo óleo de fritura para descarte. No Brasil, a utilização do óleo de soja através do processo de transesterificação é responsável por cerca de 80% da produção de biodiesel⁴. Industrialmente, para cada 90m³ de biodiesel obtidos através de transesterificação do óleo de soja, são gerados aproximadamente 10m³ de glicerina. Esta quantidade tende a aumentar, devido à crescente adição de biodiesel no diesel petroquímico. Portanto, o sucesso da implementação do programa de biodiesel está associado ao destino da glicerina.

A glicerina pode ser utilizada como matéria-prima para produção de diversos produtos⁵, dentre eles aditivos para combustível, particularmente no biodiesel, resultando em melhora no ponto de escoamento e propriedades antioxidantes. Processos que utilizam catálise heterogênea são importantes para a indústria do ponto de vista econômico, pois o catalisador pode ser facilmente separado e reutilizado.

A possibilidade de utilização da glicerina para a produção de aditivos para combustível é particularmente interessante, pois desta forma há o aproveitamento de um subproduto da produção de biodiesel no próprio combustível. Desta forma, haveria agregação de valor neste subproduto, além de amenizar problemas em relação ao seu destino. Recentemente, mostramos⁶ que os acetais de glicerina com aldeídos aromáticos possuem potencial antioxidante. Neste trabalho, descrevemos a síntese e a utilização como aditivos antioxidantes para o biodiesel de acetais de glicerina e furfural, um aldeído aromático que pode ser obtido de matérias-primas renováveis.

Metodologia

Sintetizou-se uma mistura de acetais de furfural e glicerina utilizando-se catalisador heterogêneo (amberlyst-15) e ciclohexano com aparelhagem de Dean-Stark. Após neutralização e lavagem, o solvente foi eliminado através do rotaevaporador, e a quantidade residual do aldeído precursor através de destilação fracionada à pressão reduzida. As substâncias foram identificadas através de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. Avaliou-se o comportamento antioxidante dos acetais de furfural e glicerina no biodiesel através do Rancimat, em amostras de biodiesel metílico de soja puro, bem como em amostras de biodiesel metílico de soja previamente aditivado com BHT.

Resultados e Discussão

A síntese dos acetais de furfural e glicerina foi executada utilizando-se o dispositivo de Dean-Stark, pois a reação química é reversível. A figura 1 mostra a equação da reação química. Deste modo, conforme há formação de água no meio reacional, forma-se uma mistura azeotrópica entre o tolueno e a água, que é gradativamente eliminada, deslocando o equilíbrio da reação química no sentido de formação dos acetais.

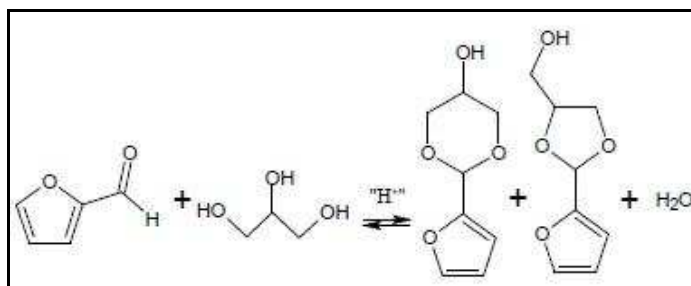


Figura 1: Reação química entre furfural e glicerol.

Uma mistura de quatro acetais foi produzida: dois acetais com anel de cinco membros (E + Z) e dois acetais com anel de seis membros. O rendimento total da reação foi de 80%. A produção dos acetais de furfural e glicerina pôde ser comprovada através do resultado da análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (figura 2):

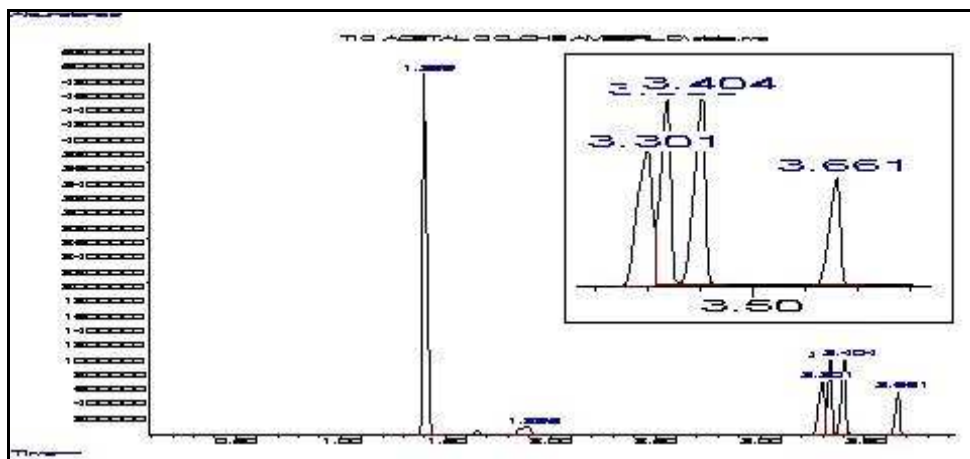


Figura 2: Cromatograma da amostra de acetais de furfural e glicerina utilizando-se cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. O sinal com o tempo de retenção menor refere-se ao solvente utilizado. Os quatro sinais em destaque referem-se aos quatro acetais.

A análise do Rancimat consiste em uma oxidação acelerada em condições específicas. Todas as análises foram realizadas de acordo com a norma européia EN14112.

Analizou-se quatro tipos de amostras de biodiesel no Rancimat:

- 1) Biodiesel metílico de soja puro;
- 2) Biodiesel metílico de soja aditivado com diferentes loadings de acetais de furfural e glicerina;
- 3) Biodiesel metílico de soja previamente aditivado com BHT;
- 4) Biodiesel metílico de soja previamente aditivado com BHT, aditivado com diferentes loadings de acetais de furfural e glicerina.

Os resultados das análises do Rancimat são mostrados a seguir:

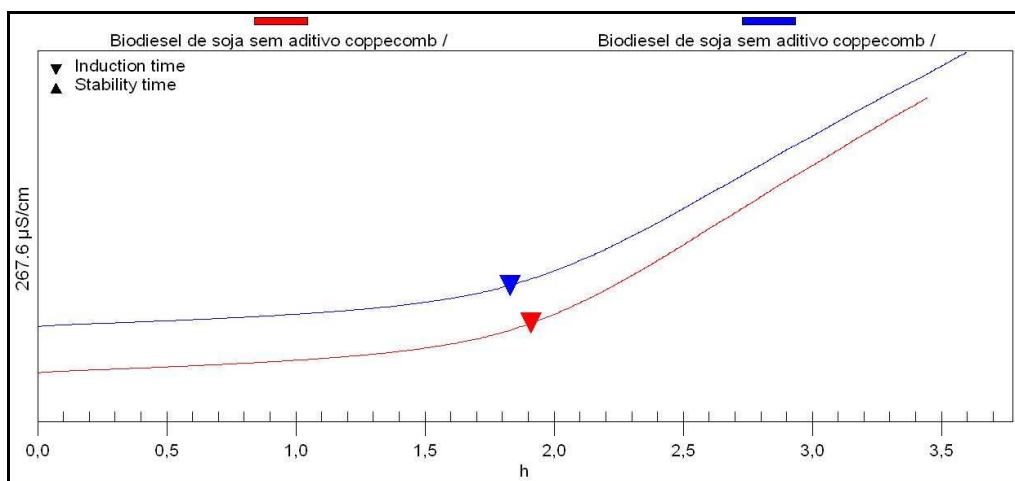


Figura 3: Resultados do biodiesel metílico de soja puro no Rancimat.

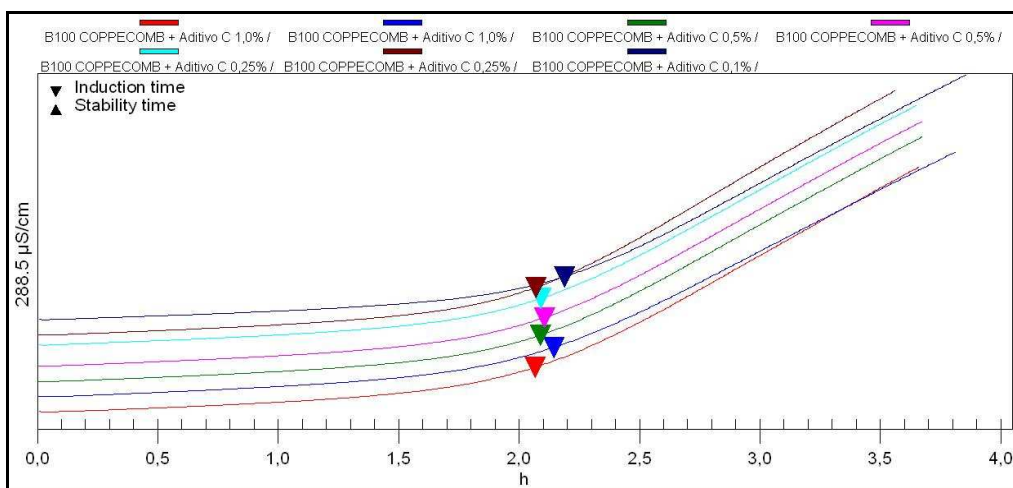


Figura 4: Resultados do biodiesel metílico de soja aditivado com acetais de furfural e glicerina em diferentes proporções no Rancimat.

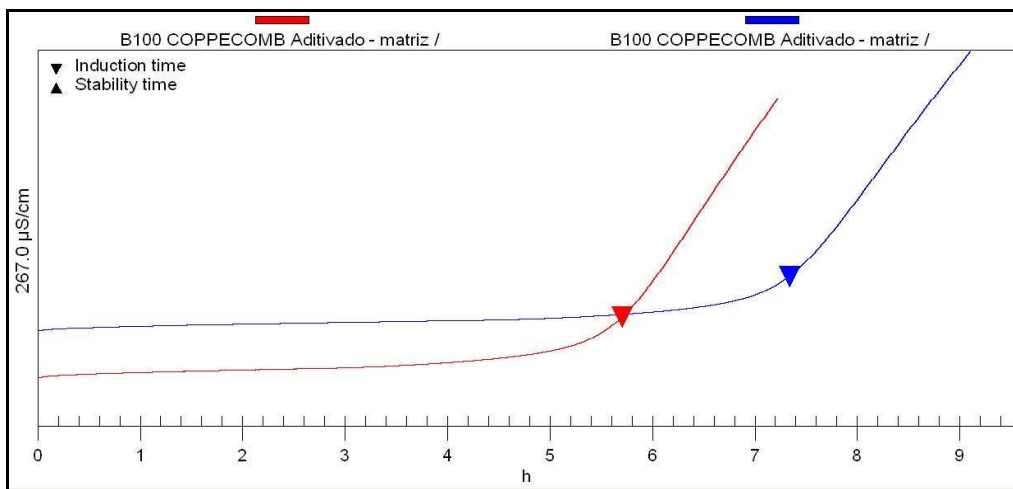


Figura 5: Resultados do Biodiesel metílico de soja previamente aditivado com BHT no Rancimat.

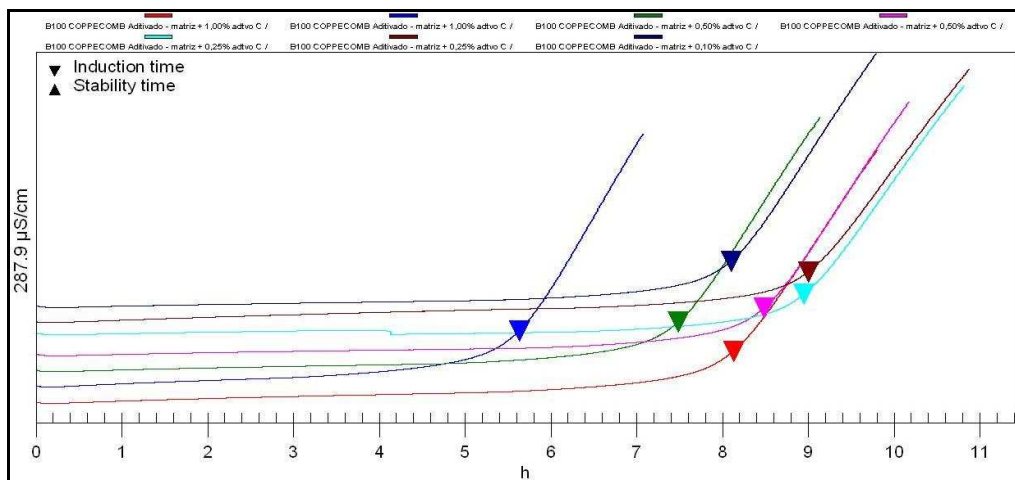


Figura 6: Resultados do Biodiesel metílico de soja (previamente aditivado com BHT) aditivado com acetais de furfural e glicerina em diferentes proporções no Rancimat.

De acordo com a figura 3, o período de indução do biodiesel metílico de soja puro foi de 1,85h. Porém, executando-se a análise com loadings de acetais de furfural e glicerina (figura 4), houve um aumento no período de indução em todas as amostras avaliadas, alcançando um máximo de 2,2h. O período de indução do biodiesel metílico de soja previamente aditivado com BHT foi de 6,5h (figura 5). Por outro lado, executando-se a análise com loadings de acetais de furfural e glicerina, houve um aumento no período de indução em todas as amostras investigadas (figura 6), alcançando um máximo de 9,0h.

Os loadings de acetais no biodiesel mencionados anteriormente referem-se às adições de 1,0%, 0,5%, 0,25% e 0,1%. De acordo com os resultados obtidos no Rancimat (segundo norma europeia EN14112), houve um incremento no período de indução de todas as amostras de biodiesel que foram aditivadas com a mistura dos acetais de furfural e glicerina.

Conclusões

Sintetizou-se uma mistura de acetais de furfural (um aldeído aromático que pode ser obtido a partir de matéria-prima renovável) e glicerina utilizando-se catálise heterogênea. A produção dos acetais foi comprovada utilizando-se cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. Foi visto que a mistura dos acetais de furfural e glicerina sintetizados apresenta potencial para ser utilizada como aditivo antioxidante no biodiesel, pois em todos os loadings adicionados, tanto no biodiesel metílico de soja puro, como também no biodiesel previamente aditivado com BHT, o período de indução das amostras do Rancimat foi maior, comparando-se com as amostras de biodiesel sem a adição dos acetais em questão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH01 – ANP – Químico de Petróleo, ao IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, FINEP, INCT e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- 1) Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.
- 2) Dunn, R. O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2:304–318 (2008).
- 3) Tang, H.; Guzman, R. C.; Salley, S. O. The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant. *Lipid Technology*. Vol. 20, No. 11, 249-252 (2008).
- 4) MME – Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis – Janeiro de 2010.
- 5) Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, vol. 32. No. 3, 639-648 (2009).
- 6) Lorençatto, R.; Gonçalves, V.L.C.; Mota, C.J.A. *Anais do 3º Congresso da RBTB*, v.3, p.289-290, 2009.