

Estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos .

Elaine C. R. Maia[†](PG); Kelly R. Spacino (IC); Dionisio Borsato(PQ); Luiz H. Dall'Antonia(PQ); Carmen L. B. Guedes(PQ); Heverson R. de Freitas(IC); Ivanira Moreira(PQ). elainequimica@sercomtel.com.br

Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina-PR

Palavras Chave: Antioxidantes, biodiesel, delineamento de mistura, oxidação e biocombustível.

Introdução

Diante da necessária busca por fontes de energias limpas e renováveis, os biocombustíveis tem se apresentado como uma alternativa viável para a solução destes problemas. Porém o biodiesel degrada com o tempo e pode alterar-se devido à ação do ar, da luz, temperatura e umidade. A estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O processo de degradação oxidativa depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, do grau de insaturações dos ésteres que o compõem, umidade, temperatura e luz. O objetivo do presente trabalho foi apresentar uma análise da eficiência de antioxidantes sintéticos, utilizando delineamento experimental de misturas, quando adicionados ao biodiesel B100, bem como estudar a cinética de oxidação do biodiesel através do acompanhamento da reação de oxidação, na presença de antioxidantes.

Resultados e Discussão

O delineamento experimental de mistura simplex centróide foi utilizado para avaliar o efeito da adição dos antioxidantes BHA (x_1), BHT (x_2) e TBHQ (x_3), cujas quantidades não ultrapassando $6,0 \times 10^{-3}$ mol/L em biodiesel B100 obtido do óleo de soja. O delineamento utilizado foi composto de 7 ensaios com 2 repetições no ponto central. As amostras de biodiesel contendo as quantidades de antioxidantes estabelecidas pelo delineamento simplex-centróide, bem como as amostras controle, em triplicata, foram levadas ao aquecimento em estufa a 50°C , durante o tempo necessário para que todas as amostras atingissem o índice de peróxido máximo. O índice de peróxido foi determinado por titulação com tiosulfato de acordo com o método AOAC CD 8-53.¹

A ordem da reação foi obtida utilizando-se a equação:

$$V = dC/dt = kC^n$$

onde n é a ordem ($0 \leq n < 1$), C o produto da reação e k a constante de velocidade.

Os valores de n e k obtidos e o coeficiente de correlação linear r de cada tratamento encontram-se

na Tabela 1. Verifica-se que a ordem de reação, n , ficou entre 0 e 1 indicando uma reação mais complexa e que o modelo cinético postulado foi adequado. O alto coeficiente de correlação obtido mostra que as equações de retas obtidas apresentaram um bom ajuste. As ordens das reações e as constantes de velocidade obtidas para os tratamentos 5, 6 e 7 mostraram certa similaridade de comportamento entre as misturas contendo TBHQ.

Tabela 1. O coeficiente linear r , a ordem da reação n e a constante de velocidade k para os 7 tratamentos e o controle.

Trat.	Delineam [*]	r	n	k
1	(1;0;0)	0,93507	0.24592	0.20219
2	(0;1;0)	0,86861	0.37475	0.072112
3	(0;0;1)	0.95253	0.58737	0.024087
4	($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0)	0.92904	0.33837	0.148503
5	($\frac{1}{2}$; 0; $\frac{1}{2}$)	0.95546	0.39940	0.055654
6	(0; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$)	0.94953	0.39673	0.049624
7	($\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$)	0.94018	0.40907	0.058245
Cont	(0;0;0)	0.99625	0.47807	0.129103

*(%BHA, %BHT, %TBHQ)

Os menores valores de k foram obtidos para os ensaios contendo TBHQ, puro ou em mistura binária ou ternária, com destaque para o tratamento 3 que apresentou a menor de todas as constantes de velocidade, caracterizando o excelente efeito antioxidante TBHQ sobre o biodiesel B100 de óleo de soja.

Conclusões

O antioxidante TBHQ, isoladamente, mostrou-se o mais eficiente para aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel B100 de óleo de soja, fato comprovado pelo delineamento, pela mistura ótima obtida e pela constante de velocidade. Misturas binárias e ternárias contendo TBHQ também apresentaram apreciável efeito antioxidante sobre o biocombustível.

Agradecimentos

A Fundação Araucária, à UEL e CNPq.