

Aplicação do delineamento de mistura simplex centróide no estudo da reação de oxidação de biodiesel B100.

Dionisio Borsato^{1*} (PQ), Kelly R. Spacino¹ (PG), Karina G. Angilelli¹ (PG), Diego Galvan¹ (PG), Jaqueline Laís Pereira¹ (PG), Elisângela T. da Silva (PG)¹, Ivanira Moreira¹ (PQ).

¹Universidade Estadual de Londrina, PR 445 s/n, Cidade Universitária, Londrina, Paraná, Brasil. *dborsato@uel.br

Palavras Chave: Estabilidade oxidativa, antioxidantes sintéticos, delineamento de mistura.

Introdução

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever o tempo de armazenagem de óleos e gorduras, pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes. Muitos trabalhos sobre a estabilidade a oxidação do biodiesel tem sido publicados levando em consideração a sua importância e poucos relatos na literatura sobre a cinética e termodinâmica da reação de oxidação do biodiesel utilizando o método acelerado de determinação da estabilidade oxidativa. Este trabalho teve como objetivo aplicar modelos matemáticos que descrevem a reação de oxidação em função da temperatura quando em presença de diferentes antioxidantes, puros ou em mistura, permitindo com isto assegurar a qualidade de armazenamento e distribuição do biodiesel por um maior tempo.

Resultados e Discussão

O biodiesel B100 foi cedido pela Biopar Bioenergia do Paraná Ltda (Rolândia - Paraná, Brasil), livre de antioxidantes, obtido por transesterificação de uma mistura de óleo de soja (90%) e gordura de porco (10%), em rota metálica, utilizando metóxido de sódio como catalisador. Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento simplex-centróide, com 3 repetições no ponto central. A função utilizada foi:

$$Y_n(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} b_{ij} x_i x_j + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Onde Y_n representa a função resposta dos dados experimentais da energia de ativação e x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis de mistura correspondendo à proporção de TBHQ, BHT, BHA e PG na mistura respectivamente e b os parâmetros estimados (Statistica, 2009). Para os testes de período de indução foi utilizado o método de oxidação acelerada (EN 14112). Por meio dos dados da condutividade elétrica (Λ) em relação ao tempo (t) os parâmetros constantes de velocidade, para cada temperatura, energia de ativação e fator pré-exponencial foram determinados através da equação de Arrhenius e a entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia de ativação (ΔS^\ddagger) pela equação de Eyring da teoria do complexo de ativação (Galvan et al, 2013). A energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) foi obtida a partir da equação fundamental da termodinâmica para todas as temperaturas. Todos os tratamentos

contendo o antioxidante PG apresentaram os maiores valores de período de indução em todas as temperaturas, mesmo quando adicionado em menor concentração em relação aos demais antioxidantes. Entre o TBHQ, BHT e BHA verificou-se que o primeiro foi mais eficiente, seguido pelo BHA e por fim o BHT.

Os parâmetros cinéticos determinados, considerando-se uma cinética de reação de primeira ordem, aplicando a equação de Arrhenius, mostrou que a adição de antioxidantes em todos os ensaios aumentou a energia de ativação, sendo o PG e o TBHQ os antioxidantes mais eficientes e que apresentaram efeito sinérgico. No entanto, o BHT e BHA foram os menos eficientes, assim como sua mistura que apresentou um efeito antagônico. Os parâmetros termodinâmicos de ativação das reações, avaliadas pela equação de Eyring, com base na teoria do complexo de ativação, apresentaram $\Delta G^\ddagger > 0$ e $\Delta H^\ddagger > 0$ para todos os tratamentos inclusive para o controle enquanto que o ΔS^\ddagger apresentou sinal negativo para alguns tratamentos e positivo para outros.

O delineamento experimental de mistura simplex-centróide, para a E_a , apresentou um valor ótimo de 174,46 kJ mol⁻¹ quando se utiliza uma mistura contendo 33,33% de TBHQ e 66,67% de PG.

Conclusões

O método Rancimat mostrou ser um método rápido e adequado na investigação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação de biodiesel na presença de antioxidantes sintéticos isoladamente ou em misturas.

O delineamento de mistura simplex-centróide provou ser uma ferramenta adequada para avaliar a energia de ativação e o efeito de antioxidantes sintéticos.

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel indicaram uma baixa estabilidade química, porém, a adição de antioxidantes aumentou a estabilidade em todos os experimentos e aqueles contendo misturas com PG e TBHQ foi observado um efeito sinérgico.

Agradecimentos

À Capes, à UEL e à Fundação Araucária.

¹ Galvan, D. et al. Energy Fuels. 2013, 27

² StatSoft: Statistica for Windows Software. v. 9.0, 2009.