Determinação da energia de ativação no processo de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes naturais.

Jaqueline L. Pereira* (IC), Hágata C. da Silva (IC), Elisangela T. Silva (IC), Juliane R. Orives (IC), Diego Galvan (PG), Rodolfo L. Coppo(PG), Ivanira Moreira (PQ), Dionisio Borsato (PQ). *jaquelais@hotmail.com

*Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina***.**

Palavras Chave: *cinética de reação, constante de velocidade, estabilidade oxidativa.*

Introdução

O uso de antioxidantes naturais apresenta-se como uma alternativa bastante viável para retardar o processo de degradação oxidativa do biodiesel, pois os compostos naturais não causam danos ao meio ambiente e são facilmente obtidos. Muitos condimentos têm apresentado efeito antioxidante e, alguns estudos têm demonstrado que o alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*) e a sálvia (*Salvia officinalis L.*) são considerados os dois condimentos que apresentam os mais potentes antioxidantes naturais. Tais constatações demonstram uma grande possibilidade da utilização desses condimentos como bons antioxidantes e, possivelmente, serem substitutos dos antioxidantes sintéticos em biodiesel. O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito de antioxidantes naturais na energia de ativação de biodiesel B100.

Resultados e Discussão

O Biodiesel B100 utilizado foi obtido por transesterificação de óleo de soja por rota metílica utilizando-se o metóxido de sódio como catalisador. Foram utilizados extratos alcoólicos de três antioxidantes naturais: alecrim, orégano e manjericão, na concentração de 0,7%(v/v) e a estabilidade oxidativa foi determinada pelo método acelerado em estufa. Foi utilizado o planejamento simplex-centroide, com duas repetições no ponto central e desvio padrão 0,457, com $2^q - 1$ combinações de misturas sendo *q* o número de componentes com soma igual a 1 ou 100%. A análise de conformidade do biodiesel analisado mostrou que o ponto de fulgor, índice de acidez, teor de glicerina total e livre, mono, di e triglicerídeos, metanol e teor de ésteres estavam dentro das especificações estabelecidas pela ANP com exceção do período de indução que foi inferior ao mínimo estabelecido. Os valores do período de indução, em horas, foram determinados nas temperaturas de 45, 55 e 70 ºC e, considerando-se a ordem de reação como n=1, os valores das constantes de velocidade foram determinados para cada temperatura considerada. A partir das constantes de velocidade foram calculadas as energias de ativação para cada ensaio e controle. A Tabela 1 mostra o delineamento experimental utilizado, a energia de ativação calculada e o valor do R^2 para cada equação de reta obtida.

Tabela 1. Energia de ativação e o coeficiente linear obtido para os 7 tratamentos e o controle.

Trat.	Ensaio*	Ea (kJ mol^{-1})	R^2
1	(1;0;0)	45,228	0,999
2	(0;1;0)	48,338	0,999
3	(0;0;1)	40,622	0,999
4	(½;½;0)	47,589	0,999
5	(½;0;½)	46,592	0,986
6	(0;½;½)	47,074	0,985
7	(⅓;⅓;⅓)	44,189	0,996
Cont.	(0;0;0)	40,764	0,987

*(%Alecrim, %Orégano, %Manjericão)

De acordo com Levenspiel, reações com valores variando entre 40 e 400 kJ mol^{-1} são consideradas de baixa e alta energia de ativação, respectivamente.[1] Portanto, mesmo com a presença de antioxidantes a estabilidade oxidativa é baixa. A energia de ativação calculada para o controle (40,76 kJ mol^{-1}) foi semelhante a obtida para o ensaio contendo o manjericão (40,62 kJ mol^{-1}) indicando que este antioxidante não é adequado para estabilizar o biodiesel B100. O orégano foi o antioxidante que conferiu a maior energia de ativação, seguido do ensaio contendo a mistura deste com alecrim. Estes dados estão em acordo com Xin *et al.*, que obtiveram uma energia de ativação de 97 kJ mol^{-1} quando estudaram a cinética da reação em biodiesel de óleo de girassol utilizando o galato de propila como antioxidante.[2]

Conclusões

O biodiesel empregado apresentou pouca estabilidade química porque os valores obtidos da energia de ativação foram baixos. Como a energia de ativação, em presença de orégano e alecrim, foi maior que o controle houve um aumento da estabilidade na presença dos antioxidantes naturais com exceção do manjericão.

Agradecimentos

A UEL e CNPq pela concessão de bolsas

[1] Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering.J. Wiley Sons. 2001.
[2] Xin, J.; Imahara, H.; Saka, S.; *Fuel* **2009**, *88*, 282.