



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DIEGO GALVAN

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL B100**

LONDRINA
2014

DIEGO GALVAN

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL B100**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre..

Orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato

Londrina
2014

DIEGO GALVAN

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DO BIODIESEL B100**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina- UEL

Profa. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Adelaide Del Pino Beleia
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Londrina, 10 de março de 2014.

Dedico este trabalho a meus pais e familiares, ao meu orientador e a Juliane minha companheira de pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar paz, saúde, sabedoria, guiar e iluminar durante todos os momentos e obstáculos encontrados para realização deste trabalho.

A meus pais e familiares por sempre me apoiar em todos esses anos e pela sólida formação que me proporcionaram para realização deste trabalho, pois sem estes nada seria possível.

Agradeço ao Prof. Dr. Dionísio Borsato não só pela orientação, mas pela forma como me acolheu no grupo de pesquisa, pelo carinho, paciência e oportunidade concebida, fundamental para o crescimento profissional e pessoal.

Aos meus queridos amigos: Flávia, Pâmela e Jhonatan, bons e velhos amigos de graduação. Quero também agradecer aos meus amigos que me acolheram aqui em Londrina: Jaque, Bia, Jéssição, Jéssica Naves, Freddy, Ju, Rodolfo, Hágata, Karina, Talita, Ronaldo, Matheus, Eduardo e Fabiano, sem vocês nada seria o mesmo, valeu pessoal!!!

Agradeço também aos meus amigos e colegas de laboratório (LPAC) Cézar, Tavares e Kelly pelos momentos de descontração, ajuda com os experimentos, companherismo e momentos de descontração. Principalmente a Juliane companheira de pesquisa, que acabou se tornando uma grande amiga, te desejo muito sucesso e tenho certeza que você será uma ótima pesquisadora cheia de vontade e interesse.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

*“O insucesso é apenas uma oportunidade para
recomeçar de novo com mais inteligência”*

(Henry Ford)

GALVAN, Diego. **Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel B100**. 2014. 52 f. Dissertação de Mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

O estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel B100 é de fundamental importância para o controle de qualidade, principalmente no que diz respeito ao armazenamento. A estabilidade oxidativa do biodiesel produzido sob condições otimizadas a partir da mistura de óleo de soja (50%), gordura de ave (30%) e sebo bovino (20%), sem adição de antioxidantes foi investigada utilizando o método de estabilidade oxidativa por meio dos dados de condutividade elétrica obtidos pelo equipamento Rancimat nas temperaturas de 110 a 130 °C. A dependência da temperatura sobre a estabilidade a oxidação do biodiesel foi avaliada através da aplicação da equação de Arrhenius, apresentando elevados coeficientes de determinação. Com base na equação, os parâmetros cinéticos determinados, considerando-se uma cinética de reação de primeira ordem, foram: constante de velocidade (k) para cada temperatura, cujos valores variaram de 0,5479 a 1,7110 h⁻¹, energia de ativação (E_a) de 72,01 kJ mol⁻¹, fator pré-exponencial (A) de 3,84 x 10⁹ h⁻¹. O logaritmo dos períodos de indução (PI) mostrou uma elevada correlação linear com a temperatura, possibilitando a extrapolação dos dados em outras temperaturas, apresentando uma estimativa de tempo para estocagem de 3595,72 h ou 149,82 d a 25 °C, que é uma recomendação atual de tempo de prateleira ou estocagem para o biodiesel em condições comuns de mercado.

Palavras-chave: Óleo de Soja. Gordura de Ave. Sebo Bovino. Estabilidade Oxidativa. Equação de Arrhenius. Rancimat.

Galvan, Diego. **Determination of the kinetics parameters of B100 biodiesel oxidation reaction**. 2014. 52 f. Dissertation (Master's Degree Dissertation) – State University of Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

The B100 biodiesel oxidative stability study is important for its quality control, especially regarding storage. The oxidative stability of biodiesel optimized from a mixture of soybean oil (50%), poultry fat (30%) and beef tallow (20%) free of antioxidants, were investigated using the oxidative stability method by the results of electrical conductivity obtained through the Rancimat at temperatures 110 to 130 °C. The temperature dependence on the oxidation stability of biodiesel was evaluated by applying the Arrhenius equation, showing high coefficients of determination. Based on the equation, the kinetic parameters determined, considering first-order reaction, were: rate constant (k), varying from 0.5479 to 1.7110 h⁻¹, activation energy (E_a) of 72.01 kJ mol⁻¹, pre-exponential factor (A) of 3.84x10⁹ h⁻¹. The logarithm of induction periods (IP) showed a high linear correlation with the temperature, allowing the extrapolation of the data at other temperatures, showing a estimated storage time of 3595.72 h or 149.82 d at 25 °C, which is recommendation from a current shelf life for commercial biodiesel in ordinary market conditions.

Key words: Soybean Oil. Poultry Fat. Beef Tallow. Oxidation stability. Arrhenius Equation. Rancimat.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de oxidação primária.....	19
Figura 2 - Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada	20
Figura 3 - Equipamento Rancimat modelo 873 (Metrohm®)	28
Figura 4 - Esquema de determinação das constantes de velocidade para cada temperatura, ajustando os dados da condutividade elétrica obtida pelo equipamento Rancimat pelo tempo, considerando uma cinética de reação de primeira ordem	29
Figura 5 - Otimização multirresposta para as variáveis rendimento, custo, PI e PEFF da transesterificação	31
Figura 6 - Perfil cromatográfico do biodiesel B100 utilizado	32
Figura 7 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 110°C	35
Figura 8 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 115°C	36
Figura 9 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 120°C	36
Figura 10 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 125°C	37
Figura 11 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 130°C	37
Figura 12 - Gráfico $\ln A$ versus tempo (h) para a constante de velocidade (k) nas diferentes temperaturas	39
Figura 13 - Dependência da temperatura em função do $\ln k$ para o biodiesel Regressão Linear: $\ln k = - 8661,150 T^{-1}(K) + 22,068$	41
Figura 14 - Valores da condutividade elétrica pelo tempo para cada temperatura aplicada, que permitiram a obtenção dos valores de PI	44
Figura 15 - Relação entre as temperaturas e o $\ln PI$ do biodiesel. Regressão Linear: $\ln PI = - 0,0727 T(^{\circ}C) + 10,005$	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de conformidade do biodiesel utilizado	33
Tabela 2 - Constantes de velocidade (k) a diferentes temperaturas e coeficientes de determinação considerando uma cinética de velocidade de reação de primeira ordem	38
Tabela 3 - Parâmetros de Arrhenius estimados para reação de oxidação do biodiesel e seus respectivos coeficientes de regressão (R_2)	40
Tabela 4 - PI do biodiesel nas diferentes temperaturas	43

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Velocidade de uma reação	22
Equação 2 - Lei de velocidade para reação de primeira ordem.....	22
Equação 3 - Equação de velocidade de primeira ordem ajustada aos dados obtidos pelo Rancimat	23
Equação 4 - Equação de Arrhenius.....	23
Equação 5 - Rendimento da reação de transesterificação do biodiesel	26
Equação 6 - Cinética de reação de primeira ordem para a equação integrada.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Agência Internacional de Energia
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHA	Butil-hidroxi-anisol
DESV.PAD	Desvio Padrão
EN	Européen Normalisation
FAMEs	Fatty Acid Methyl Esters
FFAs	Free Fatty Acids
MME	Ministério de Minas e Energia
PEFF	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PG	Propil Galato
PI	Período de Indução
PY	Pirogalol
TBHQ	<i>Terc</i> -butil-hidroquinona

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	BIODIESEL	16
2.2	ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL	18
2.3	CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	22
3	OBJETIVOS	25
3.1	OBJETIVO GERAL	25
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	ÓLEO, GORDURA E BIODIESEL	26
4.2	RENDIMENTO	26
4.3	ANÁLISE DE CONFORMIDADE PARA BIODIESEL	27
4.4	PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO À FRIO	27
4.5	TESTE DE ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO	27
4.6	PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	28
4.7	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	PROPRIEDADES E COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL	31
5.2	CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL.....	34
5.3	PERÍODO DE INDUÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE OBTIDA PELO MÉTODO DE EXTRAPOLAÇÃO	43
6	CONCLUSÃO	46
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	47
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível constituído por uma mistura de ésteres de ácidos graxos (FAMEs – *Fatty Acid Methyl Esters*) obtidos pela reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais. Sua estabilidade de armazenamento é a capacidade de resistir à mudanças nas suas características físicas e químicas provocada pela sua interação com o ambiente.

A sensibilidade à oxidação varia dependendo da composição da matéria-prima e da presença de antioxidante naturais (presentes no óleo) ou sintéticos (adicionados ao produto) no biocombustível acabado, sendo a oxidação decorrente da exposição ao ar atmosférico, luz, umidade e temperaturas elevadas um dos principais problemas a que o biocombustível está sujeito.

A auto-oxidação dos FAMEs está associada com a reação do oxigênio com o éster graxo insaturado, resultando na formação de radicais livres e produtos secundários, que podem causar problemas no motor e equipamentos de injeção de combustível. Portanto, é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel tanto para os produtores como consumidores. A manutenção da qualidade do biodiesel para uso generalizado como um combustível alternativo depende do desenvolvimento de tecnologias para aumentar a sua resistência à oxidação, entre outros fatores.

A determinação da estabilidade oxidativa surgiu na tentativa de prever a vida útil dos óleos e gorduras, entretanto, o monitoramento dos produtos de oxidação, em condições de armazenamento, é lento e pode consumir uma grande quantidade de reagentes. Uma forma de determinação da estabilidade oxidativa dos FAMEs é por meio dos métodos acelerados, como o Rancimat, que é um parâmetro utilizado para controle de qualidade de biodiesel, que apresenta resultados rápidos, reduzindo o tempo de trabalho e consumo de reagentes.

Levando em consideração os poucos relatos sobre os estudos utilizando o método de estabilidade oxidativa utilizando os valores de condutividade elétrica obtidas pelo equipamento Rancimat na determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação no biodiesel, este trabalho teve como objetivo aplicar modelos matemáticos que descrevem esta reação de oxidação em função da temperatura, permitindo prever esses mecanismos de reação e prevenir problemas

futuros assegurando sua qualidade de armazenamento e distribuição.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIODIESEL

O Brasil apresenta uma matriz energética total que se destaca pela participação de energia renovável, podendo chegar a 44,5%, uma das mais elevadas, visto que a média mundial é 13,3% de acordo com a Agência Internacional de Energia – AIE (BEN, 2012).

O biodiesel se classifica como um combustível renovável e sua produção têm como principal objetivo a substituição gradual do diesel de petróleo, o que vem incentivando a pesquisa e a produção deste biocombustível (GOLDEMBERG; LUCON, 2007; DABDOUB et al., 2009).

Embora o futuro do biodiesel seja promissor, alguns obstáculos de comercialização ainda estão presentes, como o preço da matéria-prima, o custo operacional e também problemas tecnológicos que devem ser enfrentados, que vão desde a necessidade de encontrar uma fonte de matéria-prima para extração do óleo, que seja viável economicamente e tecnologicamente, até a preocupação com a caracterização do produto final (FERRARI et al., 2005; ARAUJO et al., 2011).

Devido à magnitude das plantações de soja em solos brasileiros, é fácil de reconhecer por que é a principal matéria-prima para produção de biodiesel no Brasil (DOMINGOS, et al., 2007). O óleo de soja apresenta uma quantidade significativa de ácidos graxos com presença de insaturação, que são incorporadas ao biodiesel durante o processo de produção e essas características químicas indesejadas facilitam sua oxidação, alterando as propriedades e assim a sua qualidade e misturas, dificultando seu armazenamento (KNOTHE, 2007; ARAUJO et al., 2011; BORSATO et al., 2012).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME) em 2011 a produção de biodiesel utilizou 81,2% de óleo de soja, seguido do sebo bovino com a participação de 13,1% (BEN, 2012). Um grande obstáculo na comercialização do biodiesel são os altos custos das oleaginosas, tendo em vista à competição que o mercado externo da soja exerce sobre o preço do grão (HOLANDA, 2013; DABDOUB et al., 2009).

Deve também ser levado em consideração o fato de que o uso de

óleos vegetais como o de soja, devido à alta demanda exigida pela indústria de biodiesel, pode prejudicar os setores alimentícios (CUNHA et al., 2009). Por este motivo diversas matérias primas incluindo qualquer óleo vegetal disponível, óleos de frituras usados, gorduras animais como sebo bovino, banha de porco, gordura de frango entre outras vem sendo bastante estudadas (DABDOUB et al., 2009).

Uma alternativa para produzir biodiesel, economicamente mais atrativo, é a utilização de matérias-primas mais baratas como resíduos graxos de animais e vegetais (óleos de frituras usados, óleos não comestíveis e gorduras animais), que tem chamado a atenção da indústria, considerando a sua alta disponibilidade, baixo custo, e além de possibilitar sua utilização em conjunto com óleo de soja (MOTHÉ et al., 2005).

A gordura animal é o foco dessa indústria como fonte de combustível alternativo que pode fornecer um produto com menor custo, além de que, sua utilização na produção de biodiesel representa uma aplicação favorável ambientalmente, pois contribui para problemas de gestão de resíduos, já que as gorduras extras que não são utilizadas pela indústria de sabão, acabam sendo incineradas ou descartadas em aterros sanitários (MATA et al., 2011; GHAZAVI et al., 2013; MOTHÉ et al., 2005; GELLER et al., 2010).

O baixo valor comercial da gordura de ave associado as suas propriedades físico-químicas apropriadas para a produção de biodiesel fazem desta matéria-prima uma excelente opção para a obtenção deste biocombustível. O Brasil é o terceiro produtor mundial de carne de aves e a maior parte da gordura obtida é utilizada pela indústria cosmética e na produção de ração animal, no entanto, cerca de 500 mil toneladas de gordura de aves são geralmente rejeitadas (RAMALHO et al., 2011; CENTENARO et al., 2008).

É de fundamental importância que a matéria prima escolhida seja de boa qualidade, não comprometendo o produto final visto que o uso de biodiesel de qualidade inferior pode provocar danos no motor, bomba de combustível e todo o sistema que entra em contato com o combustível. Existe uma grande preocupação com a caracterização e qualidade do biocombustível, pois o mesmo deve estar em conformidade com as especificações brasileiras determinadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) resolução nº. 14 de 11-05-2012 para ser um produto comercializável (PAULA et al., 2011).

Dentre estas especificações está o Ponto de Entupimento de Filtro a

Frio (PEFF), análise importante para detectar o comportamento do combustível em baixas temperaturas, que varia de acordo com mês e região, pois isto influencia diretamente na operação do motor. Outro parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel é a estabilidade oxidativa, ou seja, a resistência da amostra à oxidação, expressa pelo Período de Indução (PI) (CUNHA et al., 2009).

Estas especificações estão relacionadas diretamente às estruturas químicas presentes na matéria prima, cadeias saturadas apresentam elevada estabilidade à oxidação, em contrapartida, cadeias insaturadas tem menor tendência a se solidificar em baixas temperaturas (GARCIA-MESA et al., 1993).

Promover a mistura de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave na produção de biodiesel pode ser a solução para obtenção de um biocombustível com melhores características que o biodiesel de somente uma matéria prima, principalmente em que se refere ao PEFF e PI, pois biodiesel originado das misturas das matérias-primas apresenta características semelhantes ou intermediárias ao biodiesel originado individualmente, mostrando ser possível utilizar este recurso para melhorar as propriedades do biodiesel (CUNHA, 2008).

2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL

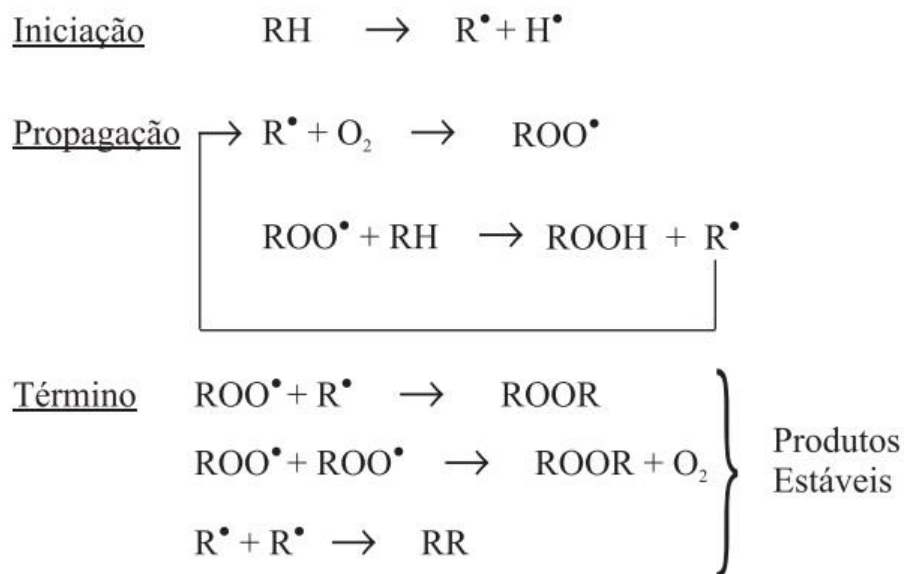
Ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes e mantêm suas características pouco alteradas a longos prazos de estocagem, o biodiesel apresenta como desvantagem baixa fluidez nas propriedades de fluxo a frio e elevada tendência a suscetibilidade à oxidação (BORSATO et al., 2012; FERRARI; SOUZA, 2009; SANTOS et al., 2012).

A oxidação da cadeia de ácido graxo é um processo complexo que ocorre através de uma variedade de mecanismos. A oxidação do biodiesel é devido à presença de insaturação na cadeia do ácido graxo, ou seja, da presença de ligações duplas na molécula, que oferece alto nível de reatividade com o O₂, especialmente, quando é colocado em contato com o ar ou água (JAIN; SHARMA, 2011).

A auto-oxidação dos FAMES está associada com a reação do oxigênio com os FAMES insaturado e ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação (Figura 1) (RAMALHO; JORGE, 2006). Inicialmente, o hidrogênio alílico

ou bis-alílico dos FAMES insaturados é facilmente removido para formar um radical (R^\bullet), que depois reage com o oxigênio, propagando-se até formar um radical peróxido (ROO^\bullet) e/ou um hidroperóxido ($ROOH$). Este radical peróxido cria imediatamente um novo radical (R^\bullet) dos FAMES, que por sua vez se liga a outro oxigênio do ar, dando início a uma reação em cadeia, com uma taxa de decomposição exponencial. Ao término, dois radicais livres combinam-se resultando na formação de uma série de produtos secundários (PULLEN; SAEED, 2012).

Figura 1 - Reação de oxidação primária



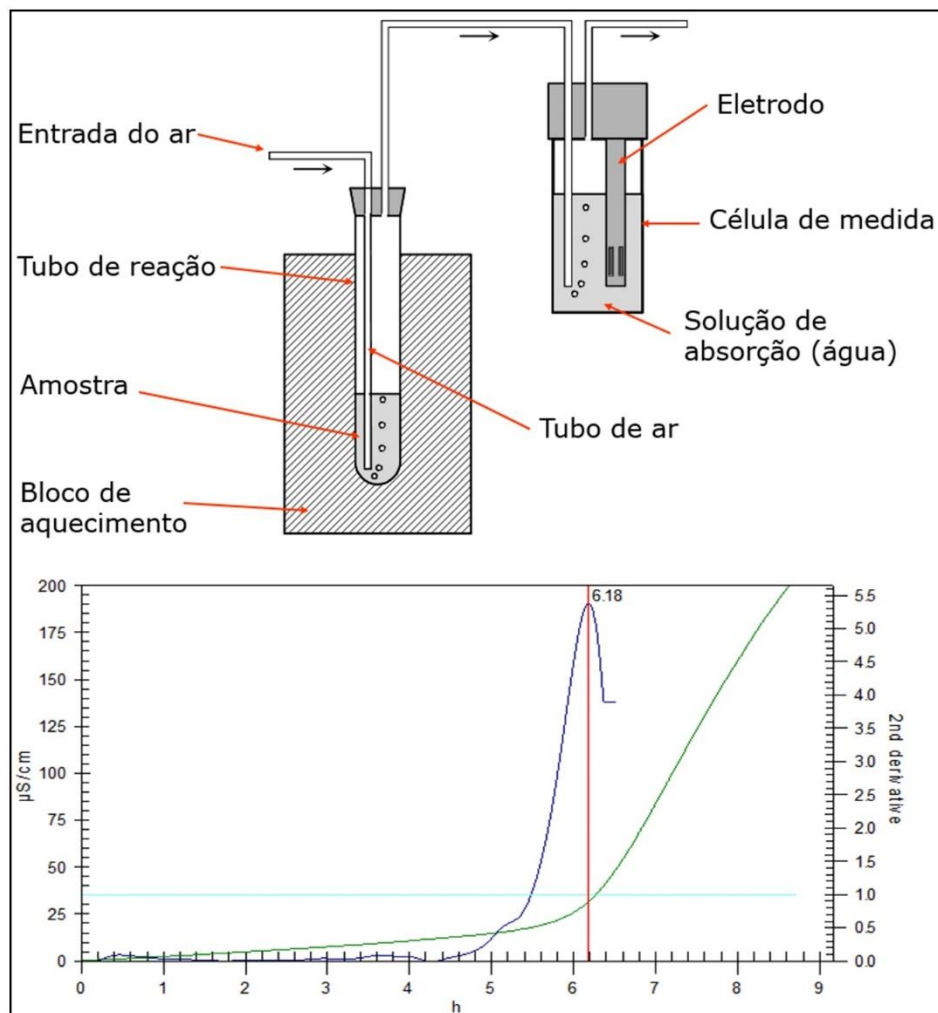
Fonte: Ramalho; Jorge (2006).

Esses produtos de oxidação secundários podem elevar a acidez do biocombustível, levando a formação de ácidos corrosivos que podem causar desgaste no motor, bomba de combustível e depósitos de produtos indesejáveis, como polímeros responsáveis por obstruírem os filtros de combustível e sistemas de injeção, dificultando a aceitação do biodiesel pelos fabricantes de motor e equipamentos de injeção de combustível, impedindo a expansão do mercado de biocombustíveis (DUNN, 2002; CANHA et al., 2012; ARICETTI; TUBINO, 2012).

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra (óleos vegetais, biodiesel, etc.) à oxidação. Ela é expressa pelo PI, tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação que é dado em horas (GARCIA-MESA et al., 1993).

Nas condições de temperatura elevada, sob fluxo de ar constante a etapa de propagação da reação de oxidação forma compostos voláteis. O tempo decorrido até a formação destes compostos voláteis, provocando um súbito aumento da condutividade elétrica da água é chamado PI, que é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de biodiesel, matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos para fritura, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (Figura 2) (KNOTHE, 2007).

Figura 2 - Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada



Fonte: Adaptado de Rancimat Metrohm® (2013).

Na Figura 2 a linha verde representa os valores da condutividade elétrica a medida em que passa o tempo que a amostra é submetida ao

aquecimento acelerado e a linha azul a 2ª derivada, que permite uma melhor visualização do PI, enquanto que, as linhas azul claro e vermelho são geradas pelo próprio software do equipamento Rancimat quando se determina automaticamente o valor de PI.

As normas europeias, americanas e brasileiras estabeleceram um método analítico oficial utilizado para determinar a estabilidade à oxidação de biodiesel, óleos e gorduras, que é o Rancimat o qual é regulado pelas normas EN 14214 e ASTM D 6751-11b. Estas normas especificam como limites mínimos de PI 3 h na americana e 6 h na europeia e brasileira a temperatura de 110 °C (SANTOS et al., 2012; XIN et al., 2009).

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, do grau de insaturações dos ésteres que o compõem, umidade, temperatura e luz (FERRARI; SOUZA, 2009).

O biodiesel que possui em sua estrutura química cadeias de ácidos graxos insaturados, são portanto, mais propenso à oxidação. Taxas relativas de oxidação aumentam com o grau de insaturação para os ésteres metílicos de ácidos oléico (18:1), linolêico (18:2) e linolênico (18:3) e as taxas de oxidação variam sendo: 1 para oleatos, 41 para linoleatos, e 98 para linolenatos (PULLEN; SAEED, 2012; JAIN; SHARMA, 2011).

De acordo com Knothe (2007) o biodiesel derivado principalmente de óleos vegetais, incluindo soja e canola, possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos com duplas ligações, um dos principais fatores que afetam a sua estabilidade oxidativa, especialmente quando o problema é agravado por condições de armazenagem, que podem incluir a exposição ao ar e/ou temperatura superior a ambiente.

Recentemente, a estabilidade oxidativa vem sendo bastante investigada, devido à grande variabilidade das matérias-primas e as técnicas de produção, que causam variações das propriedades físico-químicas do biodiesel, tais como a sensibilidade a oxidação, pois os ésteres que compõem cada biodiesel são diferentes (XIN et al., 2009).

2.3 CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Saber o por quê as reações ocorrem é o principal objetivo da termodinâmica. Conceitos como os de energia e entropia são importantes para compreender se os processos são espontâneos ou não. Saber como eles funcionam é o principal objetivo da cinética. Para se ter um conhecimento básico de um processo químico, é preciso saber com que velocidade ele ocorre, isto é, qual é a velocidade da reação. A cinética estuda a velocidade e os fatores que influenciam, além dos mecanismos relacionados às reações químicas (BALL, 2006).

A velocidade de uma reação pode ser descrita pelo aumento da concentração molar produto (ou decréscimo dos reagentes) em um determinado tempo (dt), assim:



A Eq. (1) de velocidade é dada por:

$$velocidade = -\frac{d[R]}{dt} \text{ OU } \frac{d[P]}{dt} \quad (1)$$

Onde:

[R] = concentração de reagentes;

[P] = concentração de produtos.

Utilizando-se as equações cinéticas podem-se retirar várias informações, como a ordem da reação e a constante de velocidade da reação. De acordo com Xin et al. (2009) a cinética de reação de primeira ordem pode ser utilizada para descrever o mecanismo de oxidação do biodiesel, na qual a equação está apresentada pela Eq. (2) (ATKINS; PAULA, 2006):

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (2)$$

No caso da reação de oxidação do biodiesel não é possível determinar a concentração dos produtos (ou reagentes) de uma forma direta, assim foi proposto à determinação por um método indireto e uma comparação com dados

cinéticos oriundos dos ensaios de estabilidade oxidativa acelerada em diferentes temperaturas (GALLINA, 2011).

Esta medida indireta foi feita com os dados de condutividade (Λ) e tempo (t) dos ensaios de estabilidade à oxidação, em diferentes temperaturas, o uso desta técnica é justificada pelo produto da reação de oxidação alterar a condutividade da água no aparelho do Rancimat (GALVAN et al., 2013).

A equação de velocidade de primeira ordem ajustada aos dados obtidos pelo Rancimat foi então escrita da seguinte maneira Eq. (3):

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - kt \quad (3)$$

Essa equação linear é similar a $y = b + mx$, onde y é $\ln [\Lambda]$, b é a intersecção no y $\ln [\Lambda_0]$, m é a inclinação que é $-k$ e x é o t (tempo decorrido). Portanto, o gráfico de $\ln [\Lambda]$ versus tempo (h) resultará em uma linha reta, cujo coeficiente angular é o valor negativo da constante de velocidade (BALL, 2006).

Para obter a energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel, utiliza-se da equação de Arrhenius (Eq. 4). Svante Arrhenius em 1889, talvez sugeriu a relação mais direta entre temperatura e constante de velocidade, sendo o primeiro cientista a reconhecê-la através de expressão matemática. A energia de ativação é a energia mínima necessária para que a reação ocorra, Arrhenius sugeriu que as moléculas deviam possuir uma energia mínima para que pudessem reagir (BALL, 2006).

$$k = A e^{-E_a/RT} \text{ ou } \ln(k) = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

Onde k é a constante de velocidade (h^{-1}), A o fator pré-exponencial (h^{-1}), E_a a energia de ativação ($kJ \text{ mol}^{-1}$), R é constante universal dos gases ideais ($8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

A Eq. (4) na forma logarítmica gera uma equação linear, $y = b + mx$, na qual y , b , m e x , indicam a equação de Arrhenius na forma escrita de uma linha reta, que possibilitam a determinação do coeficiente linear e coeficiente angular. Para retirar esta informação é necessário construir um gráfico de regressão de $\ln k$

versus $1/T$ (K^{-1}), para todas temperatura testadas (ATKINS; PAULA, 2006; BALL, 2006).

O parâmetro A , que corresponde a intersecção da reta ($\ln A$) corresponde ao fator pré-exponencial, e o parâmetro E_a que é obtido a partir do coeficiente angular da reta ($-E_a/R$) é chamado de energia de ativação. Os dois parâmetros são denominados de parâmetros de Arrhenius (ATKINS; PAULA, 2006).

Estudos relacionados aos efeitos de composição e/ou do meio ambiente sobre a oxidação podem ser expressos por meio de relações matemáticas e tem sido aplicada a vários sistemas alimentares como também ao biodiesel (XIN et al., 2009; CHEN et al., 2011; CHEN; LUO, 2011; TAN et al., 2001). A dependência da temperatura da maioria das reações pode ser expressa mais precisamente pelo modelo de Arrhenius. Estas técnicas proporcionam informação importante sobre os parâmetros físico-químicos de análise cinética e a interpretação dos dados obtidos com estes métodos através de modelos matemáticos e procedimentos de cálculo são bastante úteis (CHAIYO et al., 2012).

Conhecer e determinar o mecanismo de oxidação do biodiesel utilizando parâmetros cinéticos é muito importante para as indústrias em termos de custo e tempo de gestão para a produção industrial. No entanto, há poucos relatos na literatura sobre a cinética da reação de oxidação no biodiesel utilizando o método de estabilidade oxidativa utilizando o equipamento Rancimat, aplicando modelos matemáticos que descrevem sua reação de oxidação em função da temperatura (GALVAN et al., 2013).

O monitoramento da estabilidade oxidativa obtida pelo equipamento Rancimat permite a determinação de parâmetros cinéticos envolvidos nos mecanismos de reação de oxidação do biocombustível. Utilizando-se desta técnica é possível determinar as constantes de velocidade, valor da energia de ativação e fator pré-exponencial da reação de oxidação do biodiesel, que permitem avaliar e estimar o tempo de estocagem deste biocombustível, garantindo a qualidade do produto nas etapas de armazenamento, distribuição e uso (GALVAN et al., 2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o estudo cinético da reação de oxidação do biodiesel B100, que foi produzido sob condições otimizadas através de uma mistura ternária composta de óleo vegetal e gordura animal, empregando modelos matemáticos que descrevem essa reação de oxidação em função da temperatura por meio dos parâmetros de Arrhenius utilizando do método de determinação da estabilidade oxidativa acelerada (Rancimat).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o biodiesel obtido de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);
- Determinar os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel B100, utilizando os dados da condutividade elétrica fornecidos pelo equipamento Rancimat operando a diferentes temperaturas;
- Calcular o tempo de estocagem do biodiesel, em condições ambientes, a partir dos resultados obtidos em temperaturas superiores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÓLEO, GORDURA E BIODIESEL

Utilizou-se biodiesel B100, isento de antioxidantes, obtido por transesterificação de uma mistura de óleo vegetal e gordura animal cujas proporções foram determinadas pelo delineamento de mistura simplex-centroide, utilizando como matéria-prima: sebo bovino (*Frambov Frigorífico*, Rolândia, PR, Brasil), gordura de ave (*Big Frango*, Rolândia, PR, Brasil) e óleo de soja comercial, sem antioxidantes (*Imcopa Cooperativa*, Cambé, PR, Brasil).

O biodiesel formulado pela otimização multirrespostas atendeu as normas especificadas no que diz respeito ao PEFF e PI, maximizando o rendimento e minimizando o custo. A reação de transesterificação foi realizada utilizando 500 g de matéria-prima que contém o óleo de soja, gordura de aves e de sebo de bovino, nas proporções de 50, 30 e 20%, respectivamente, por via metílica (Fmaia, 99,8%), utilizando metóxido de sódio (Sigma - Aldrich, 95,0%) como catalisador (4 g / 250 ml de álcool) durante 2 h a 60 °C.

O produto foi separado da glicerina por decantação em funil de separação e a lavagem foi realizada com uma solução de ácido acético (0,01 mol L⁻¹) até ao ponto em que foi obtido um pH neutro e em seguida, passado em sulfato de sódio anidro (Química Moderna, 99,0%) e colocado em estufa a 110 °C durante 30 min. (ORIVES et al., 2014).

4.2 RENDIMENTO

O rendimento, em percentagem, foi calculado de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação, sendo a massa do biodiesel obtido dividido pela massa teórica de biodiesel, utilizando a massa molecular do ácido oleico, como base para o cálculo, como representado na Eq. (5).

$$\eta = \left(\frac{m_1 MM_1}{m_2 3MM_2} \right) * 100 \quad (5)$$

Em que η é o rendimento em %, m_1 a massa experimental de biodiesel, m_2 a massa de matéria-prima, MM_1 a massa molar do triglicerídeo de ácido oleico e MM_2 a massa molar do metil oleato (ORIVES et al., 2014).

4.3 ANÁLISE DE CONFORMIDADE PARA BIODIESEL

As análises do biodiesel foram realizadas segundo a norma ASTM D93 para ponto de fulgor, ASTM D664 para índice de acidez, ASTM D4052 para massa específica, EN 14111 para índice de iodo e ASTM 6584 para teor de glicerina livre e total; mono-, di- e triglicerídeos. O teor de álcool pela EN 14110 e de ésteres pela EN 14103.

4.4 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO Á FRIO

As análises foram realizadas pela empresa *Chronion Análises Químicas e Comércio* LTDA (Quatro Barras, PR, Brasil), utilizando o método NBR 14747 seguindo a especificação da ANP resolução n.º 14 de 11-05-2012 para este ensaio.

4.5 TESTE DE ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

Os testes de estabilidade de oxidação foram realizados utilizando o método de oxidação acelerada (EN 14112) no equipamento Rancimat modelo 873 (Metrohm® - Herisau, Suíça) (Figura 3) de acordo com a norma oficial EN 14214 para este ensaio.

Figura 3 - Equipamento Rancimat modelo 873 (Metrohm®)



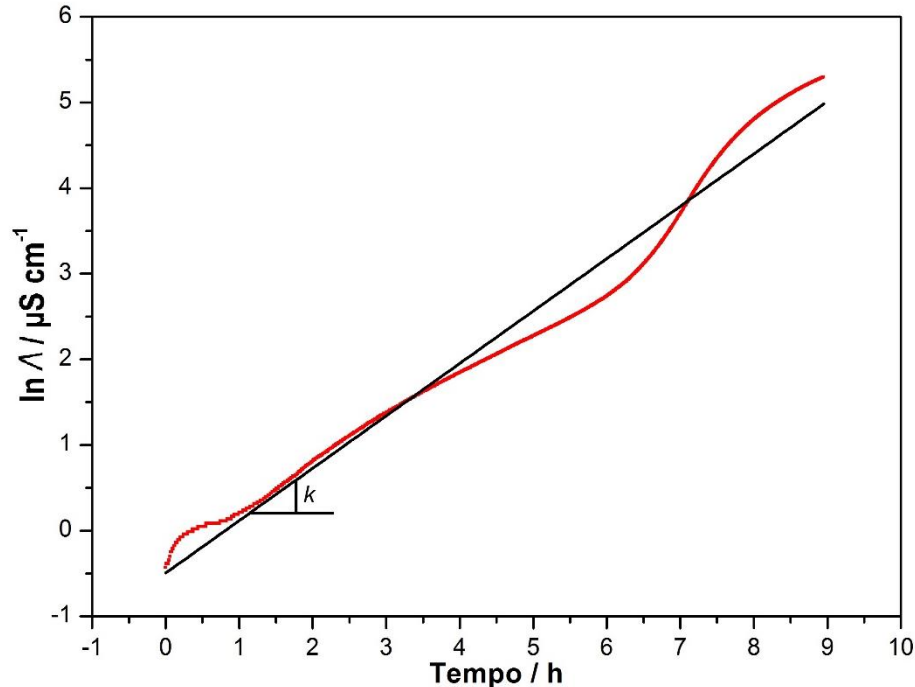
Fonte: Adaptado de Rancimat Metrohm® (2013).

Os ensaios foram realizados com amostras em triplicata nas temperaturas de 110, 115, 120, 125 e 130 °C sob as seguintes condições: taxa de insuflação de ar igual à 10 L h⁻¹ e 3 g de biodiesel. Os vapores foram descarregados em um frasco contendo 60 ml de água destilada e a alteração da condutividade foi simultaneamente registrado por um computador. O equipamento informa o PI automaticamente a partir de um gráfico de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) versus tempo (h) de análise, conforme exemplificado na Figura 2.

4.6 PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Os dados de condutividade elétrica (Λ) em relação ao tempo (t) obtidos no ensaio de estabilidade oxidativa pelo aparelho Rancimat, em cada temperatura, foram ajustados considerando-se uma cinética de velocidade de reação de primeira ordem e as constantes de velocidade (k) foram determinadas (Figura 4) (GALVAN et al., 2013; XIN et al., 2009; CHEN et al., 2011; CHEN; LUO, 2011; TAN et al., 2001).

Figura 4 - Esquema de determinação das constantes de velocidade para cada temperatura, ajustando os dados da condutividade elétrica obtida pelo equipamento Rancimat pelo tempo, considerando uma cinética de reação de primeira ordem



Na Figura 4, a linha em vermelho representa os valores de \ln da condutividade elétrica pelo tempo, registrada pelo equipamento a medida que a amostra é submetida ao teste, no qual os valores foram ajustados considerando uma cinética de reação de primeira ordem, enquanto que, a linha preta representa a regressão desses valores, que permitem a obtenção da inclinação da reta (k).

Os parâmetros cinéticos: energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) foram obtidos através da equação de Arrhenius (Eq. 4).

4.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

O teor de ésteres da transesterificação foi analisado por cromatografia em fase gasosa (modelo GC-17A) com detecção por ionização de chama (Shimadzu) e uma coluna DB1 (100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μm de espessura de filme: J&W Scientific). As temperaturas do Injetor *split* do detector foram mantidas à 340 °C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente à 50 °C por 2 minutos e,

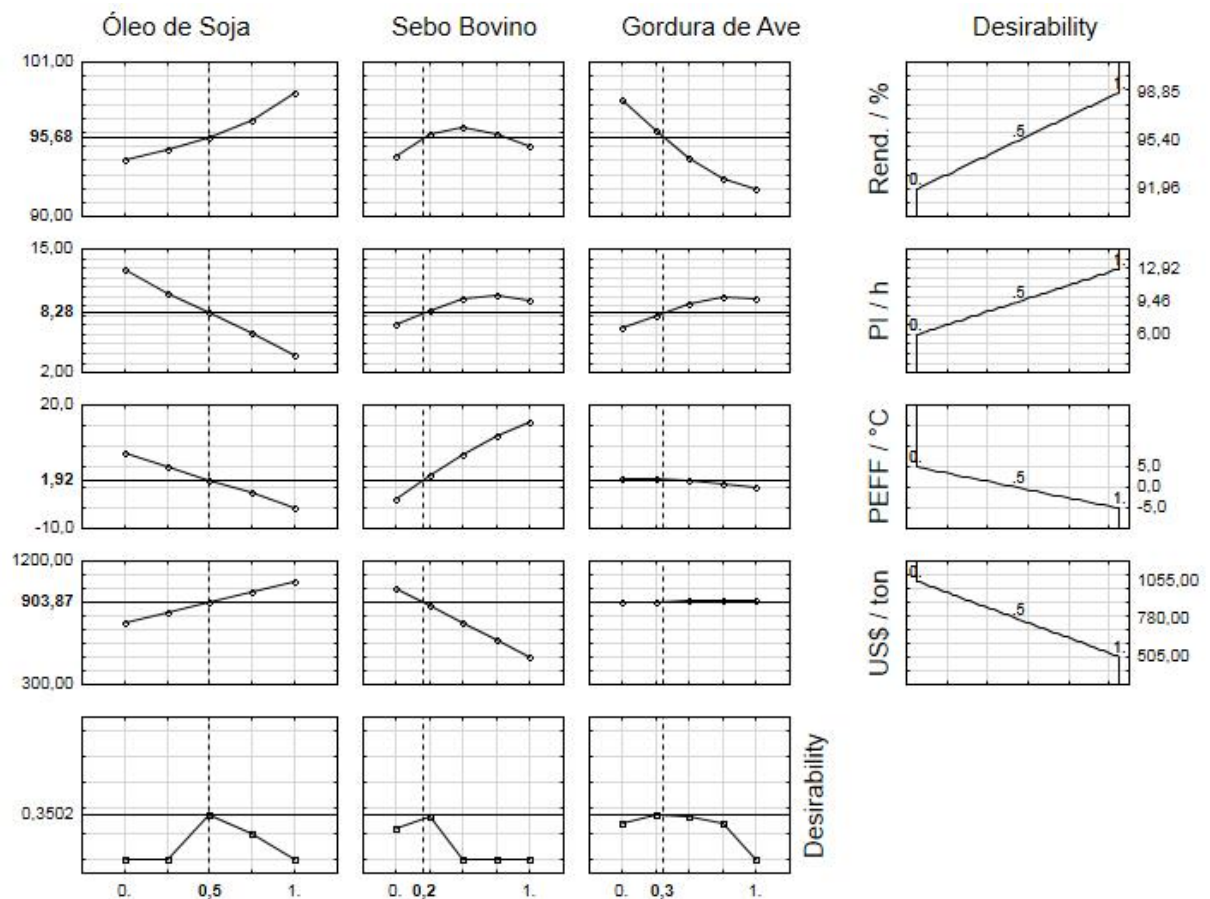
na sequência, aquecida à razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantendo-a nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, N_2 , foi de $1,5\text{ mL min}^{-1}$ e o volume de injeção de $2,0\text{ }\mu\text{L}$ com razão de *split* 10. Os dados foram coletados por meio do software CLASS-CR10 Shimadzu, as amostras de $0,1\text{ mL}$ de biodiesel foram diluídas em *n*-heptano numa proporção de 1:10, utilizando como padrão o heptadecanoato de metila, seguindo a norma EN 14103.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES E COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL

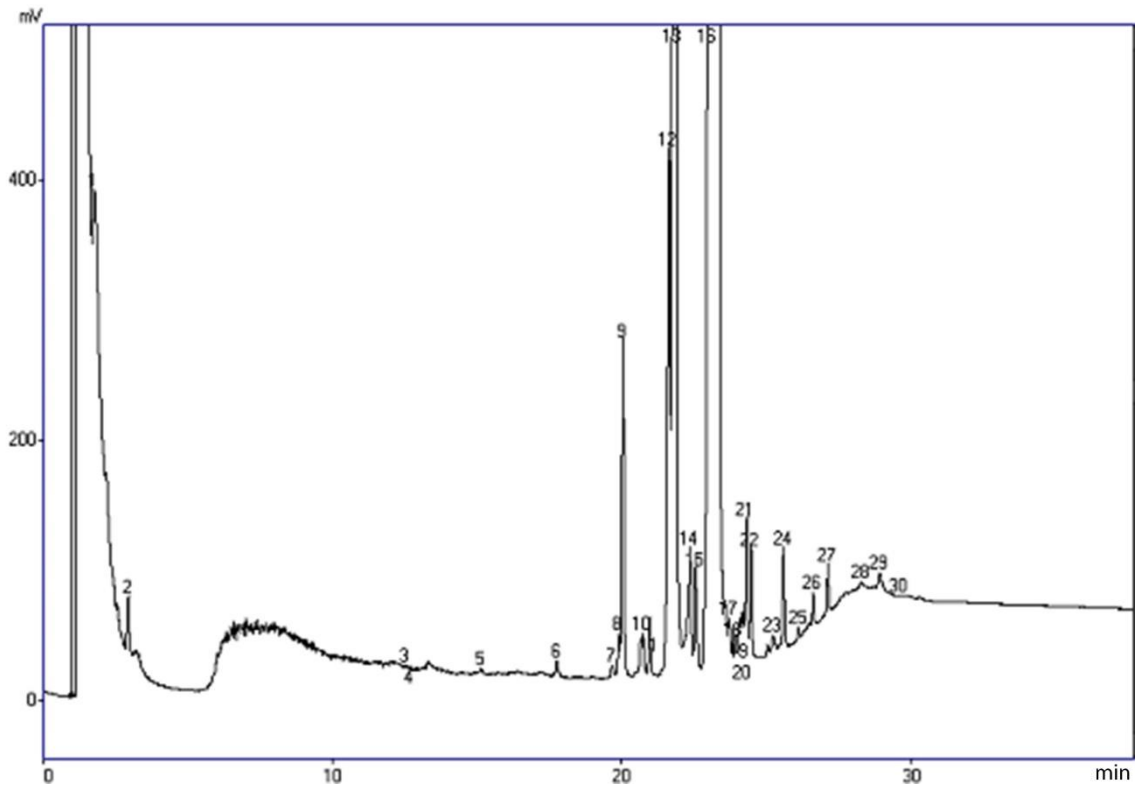
O produto da reação de transesterificação apresentou respectivamente, rendimento, PI, e PEFF de 95,68%, 8,28 h, e 1,92 °C, com custo de matéria-prima de US\$ 903,87 ton⁻¹, quando utilizada uma mistura de 50% de óleo de soja, 20% de sebo bovino e 30% de gordura de ave (Figura 5).

Figura 5 - Otimização multirresposta para as variáveis rendimento, custo, PI e PEFF da transesterificação



A análise cromatográfica do biodiesel indicou a composição de ésteres metílicos de C_{8:0} a C_{24:0} com teor de 96,98% m/m (Figura 6). Este resultado está em conformidade com a norma EN 14214, cuja porcentagem mínima exigida deve ser 96,50% m/m, a ser determinada pelo método cromatográfico EN 14103.

Figura 6 - Perfil cromatográfico do biodiesel B100 utilizado



Os picos, com tempo de retenção variando de 15 a 22 min correspondem aos ésteres metílicos com composição química variando de C₈ a C₁₆ representando juntos 31,09%, sendo 22,43% de palmitato de metila. Os picos com tempo de retenção de 22,3 até 22,9 min, representam a mistura de oleato de metila, linoleato de metila, estereato de metila e linoleneato de metila que somando juntos 60,52%, enquanto que, os demais picos formados por C₂₀ a C₂₄ representam ésteres correspondem 5,37%.

A taxa de oxidação relativa varia de acordo com a estrutura química dos ésteres metílicos. Estas taxas relativas foram relacionados por Pullen & Saeed (2012) como 1 para oleatos, 41 para linoleatos, e 98 para linolenates. Quantidades significativas de ésteres insaturados afetam a estabilidade oxidativa do biodiesel, os quais os tornam mais suscetíveis a reações de oxidação, por este motivo se torna necessário à determinação da composição dos ésteres de ácidos graxos no biodiesel (KNOTHE, 2007).

De acordo com Yang et al. (2013), o biodiesel proveniente de óleo de vegetal é abundante em ácidos graxos insaturados, tornando-o susceptível a oxidação conduzindo a baixos valores de PI, já o de sebo bovino apresenta maior

predominância de ácido graxos saturados, ocasionando maior estabilidade oxidativa, enquanto que, o de gordura de ave proporciona propriedades intermediárias.

As misturas de diferentes matérias primas pode ser responsável pelo elevado valor obtido de PI de $7,77 \pm 0,59$ h (Tabela 1), superior ao mínimo exigido pela norma EN 14214 (6 h). Portanto a formulação otimizada contendo a mistura de óleo de soja, gordura de ave e sebo bovino tornariam desnecessária a aplicação de antioxidantes, diminuindo o custo final do biodiesel B100 obtido, além de que, a mistura de sebo bovino e gordura de ave diminui ainda mais o seu custo de produção.

Na Tabela 1 são apresentados os principais parâmetros de conformidade do biodiesel utilizado, sendo que todos apresentaram valores de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 2012).

Tabela 1 - Parâmetros de conformidade do biodiesel utilizado

Características	Método	Unidade	Limite	Resultado
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	kg m ⁻³	850-900	878 ± 1,15
Ponto de fulgor	ASTM D93	°C	Min.130	134,0 ± 3,56
Índice de acidez	ASTM D664	mg _{KOH} g ⁻¹	Max. 0,50	0,09 ± 0,03
Índice de iodo	EN 14111	gl ₂ 100g ⁻¹	Anotar	54,85 ± 0,42
PEFF ^a	NBR 14747	°C	Máx. ^c	1 ± 2,65
Glicerina livre	ASTM D6584	% m/m	Max. 0,02	0,008
Glicerina total	ASTM D6584	% m/m	Max. 0,25	0,14
Monoglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,8	0,36
Diglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,2	0,20
Triglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,2	0,05
Metanol	EN 14110	% m/m	Max. 0,20	N.D. ^d
Ésteres totais	EN 14103	% m/m	Min. 96,5	96,98
PI ^b a 110 °C	EN 14112	Horas	Min. 6	7,77 ± 0,59

^a Ponto de entupimento de filtro a frio; ^b Período de indução; ^c Varia de acordo com mês e região; ^d Não detectado.

Para assegurar a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não

venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO et al., 2009).

Os teores de mono-, di- e triglicerídeos presentes somaram 0,61% m/m, e o teor de glicerina total e livre foram de 0,14% m/m e 0,008% m/m, respectivamente, os quais são inferiores aos estabelecidos pela legislação brasileira, que prevê um teor máximo de 0,25% m/m e 0,02% m/m (BRASIL, 2012).

A determinação da glicerina serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel, pois quando apresenta elevado teor ocasiona sérios problemas de armazenamento quando misturado ao diesel, causando separação nos tanques de estocagem e formação de depósitos que podem entupir os bicos injetores do motor (LÔBO et al., 2009).

O ponto de fulgor apresentado do biodiesel foi de $134,0 \pm 3,56$ °C, massa específica de $878 \pm 1,15$ kg m⁻³ (a 20 °C), índice de acidez de $0,09 \pm 0,03$ mg KOH g⁻¹, índice de iodo de $54,85 \pm 0,42$ gl₂ 100 g⁻¹ e PEFF de $1 \pm 2,65$ °C e ausência de álcool, de acordo com a Resolução n° 14 (BRASIL, 2012).

5.2 CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL

As constantes de velocidade foram determinadas a partir dos testes de estabilidade a oxidação acelerado (EN 14112) obtidos pelo aparelho Rancimat, nas temperaturas de 110, 115, 120, 125 e 130 °C, por meio dos dados da condutividade elétrica (Λ) em relação ao tempo (t), ajustados considerando uma cinética de reação de primeira ordem, para a qual a equação integrada é (Eq. (6)) (GALVAN et al., 2013):

$$-\int_{\Lambda_0}^{\Lambda} \frac{d\Lambda}{\Lambda} = \int_{t_i}^{t_f} k dt \quad (6)$$

Dentro da faixa de condutividade de Λ_0 para Λ e limites de tempo $t = t_i$ para $t = t_f$ que resulta na constante de velocidade (k) da reação de oxidação do biodiesel. Onde Λ é a condutividade no tempo t e Λ_0 é a condutividade inicial; t_i e t_f

correspondem ao tempo inicial e final, respectivamente, a que a amostra é submetida a oxidação acelerada.

As constantes de velocidade (k) foram determinadas aplicando o logaritmo natural (\ln) aos valores de condutividade elétrica (Λ) versus tempo (t), onde inclinação e intercepção da linha representam os valores de k e $\ln \Lambda$, respectivamente. Como resultado, existe uma relação linear da condutividade e tempo, como é apresentado na Eq. (3).

Os valores ajustados do logaritmo neperiano da condutividade elétrica versus tempo podem ser utilizados como método indireto para o cálculo tanto da ordem de reação quanto da constante de velocidade. Justifica-se o uso desta técnica pelo fato do produto da reação de oxidação alterar a condutividade no aparelho Rancimat (GALLINA, 2011).

As Figuras (7, 8, 9, 10 e 11) apresentam as regressões dos valores do logaritmo neperiano da condutividade elétrica versus tempo para todas as temperaturas, considerando-se uma cinética de reação de primeira ordem, que permitiram a obtenção dos valores de k nas suas respectivas temperaturas.

Figura 7 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 110 °C

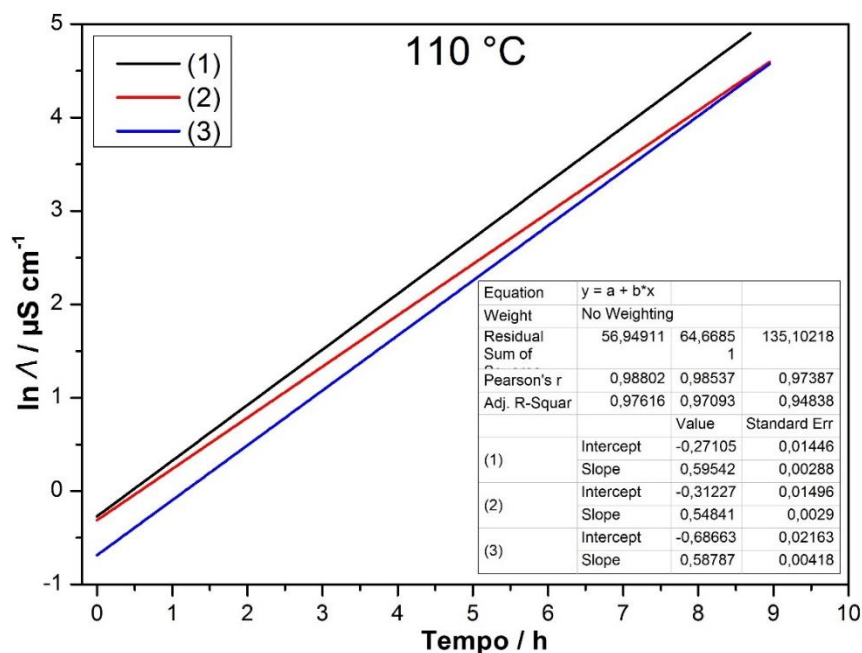


Figura 8 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 115 °C

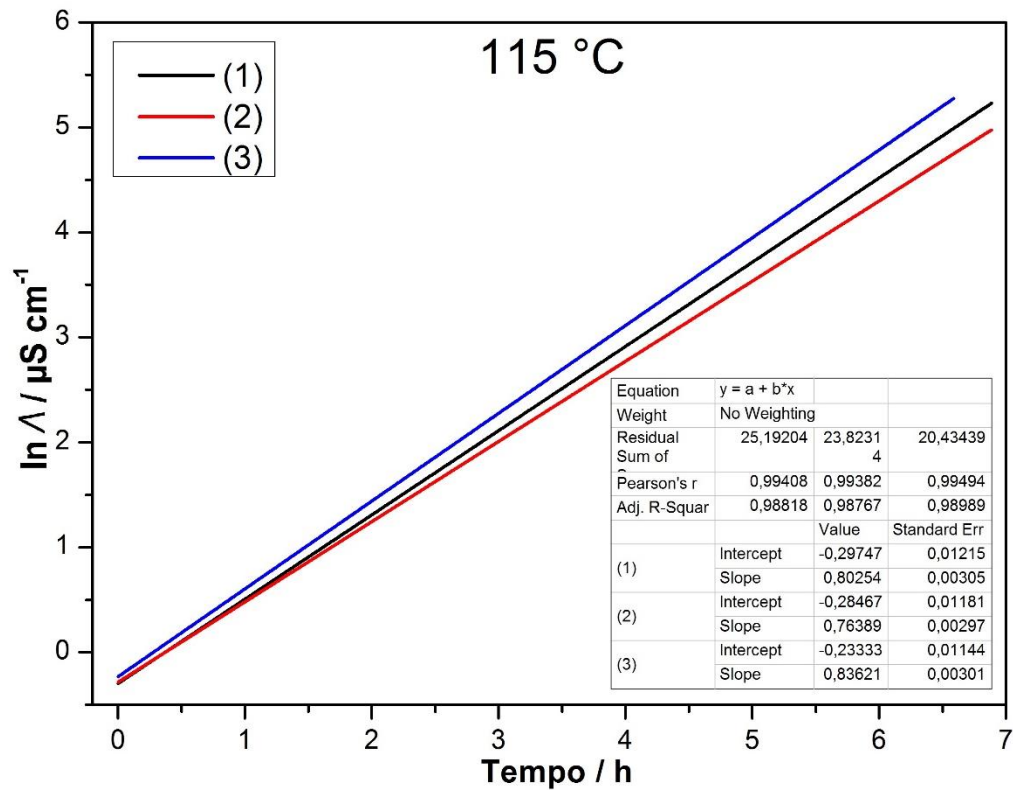


Figura 9 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 120 °C

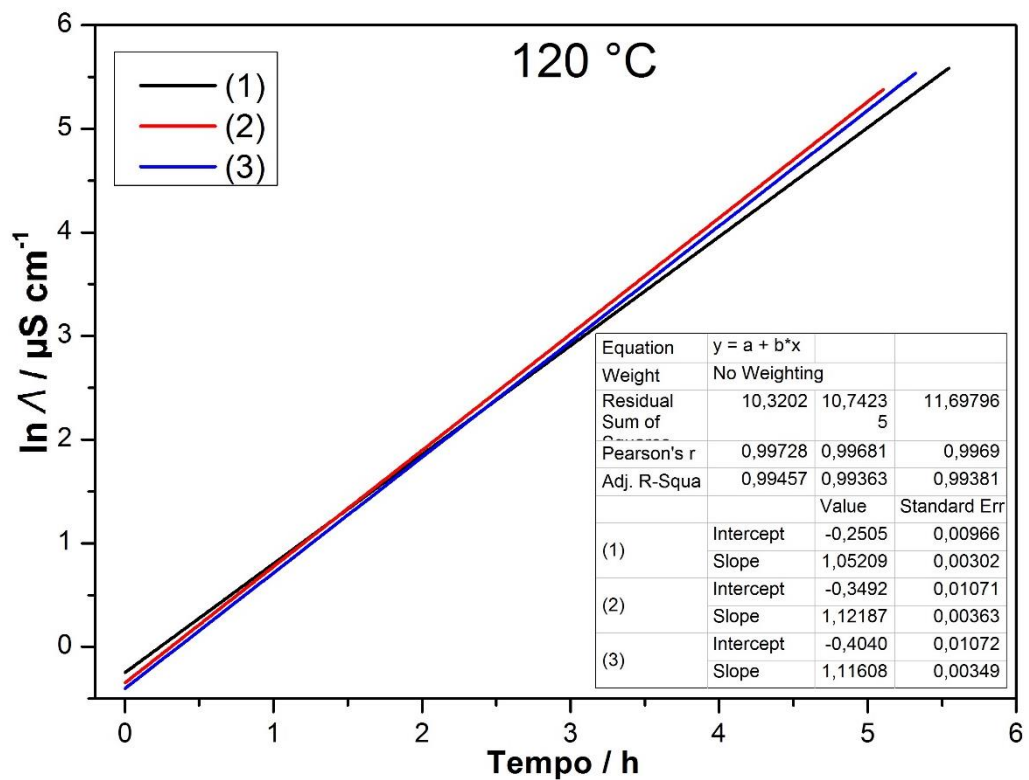


Figura 10 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 125 °C

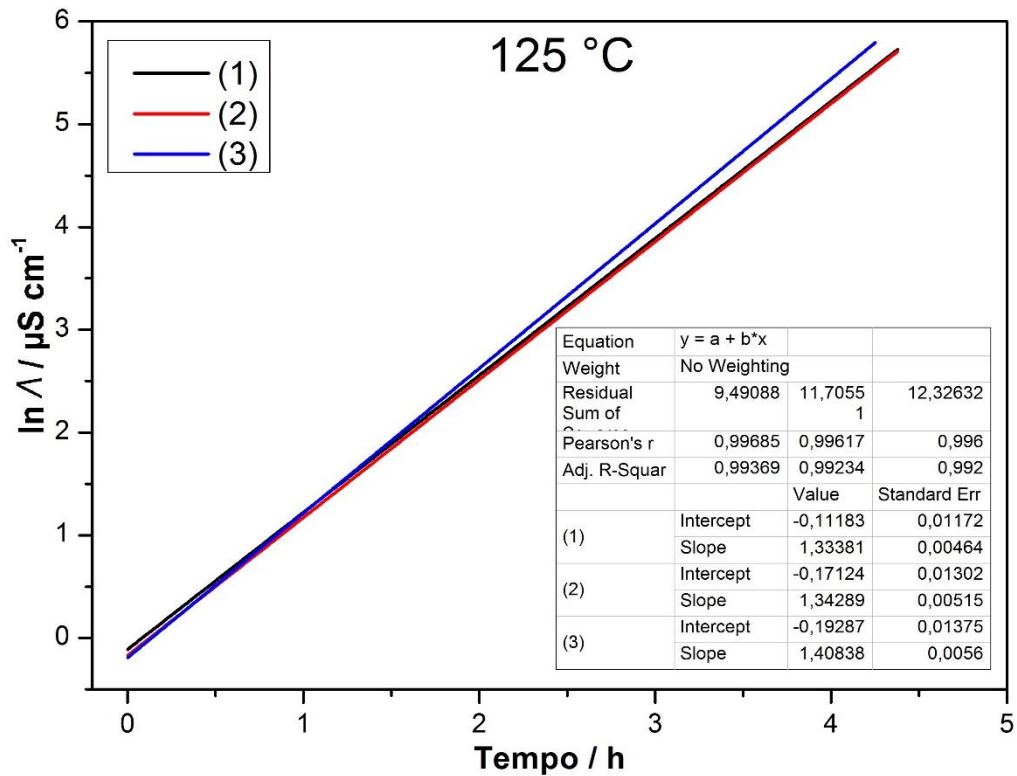
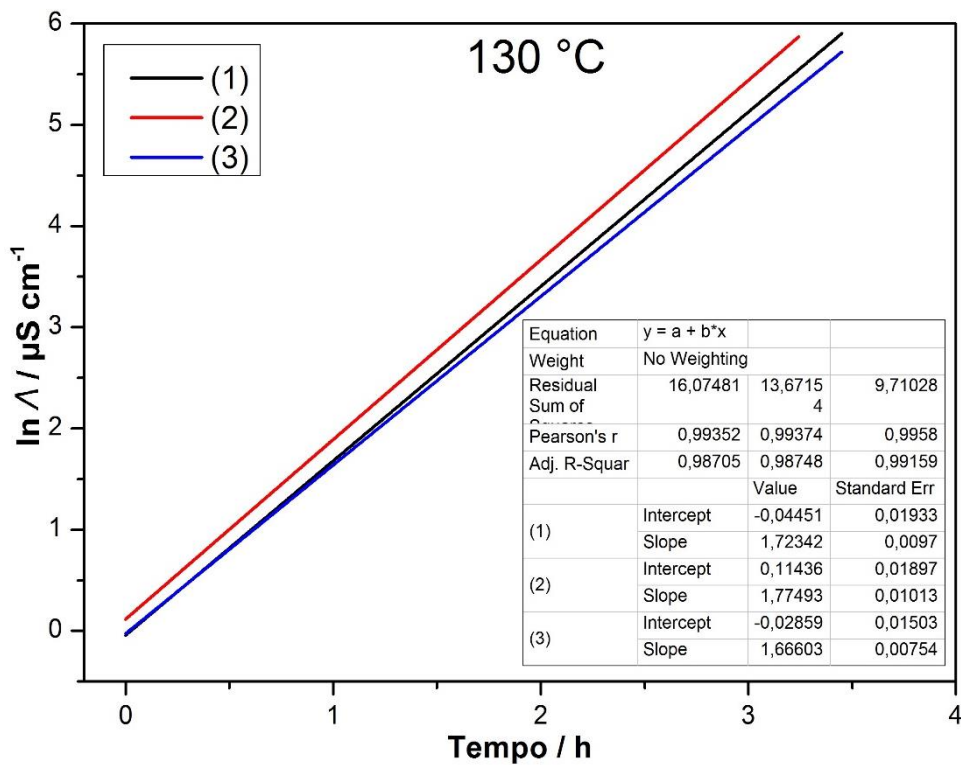


Figura 11 - Constantes de velocidade (k) para reação de oxidação do biodiesel a 130 °C



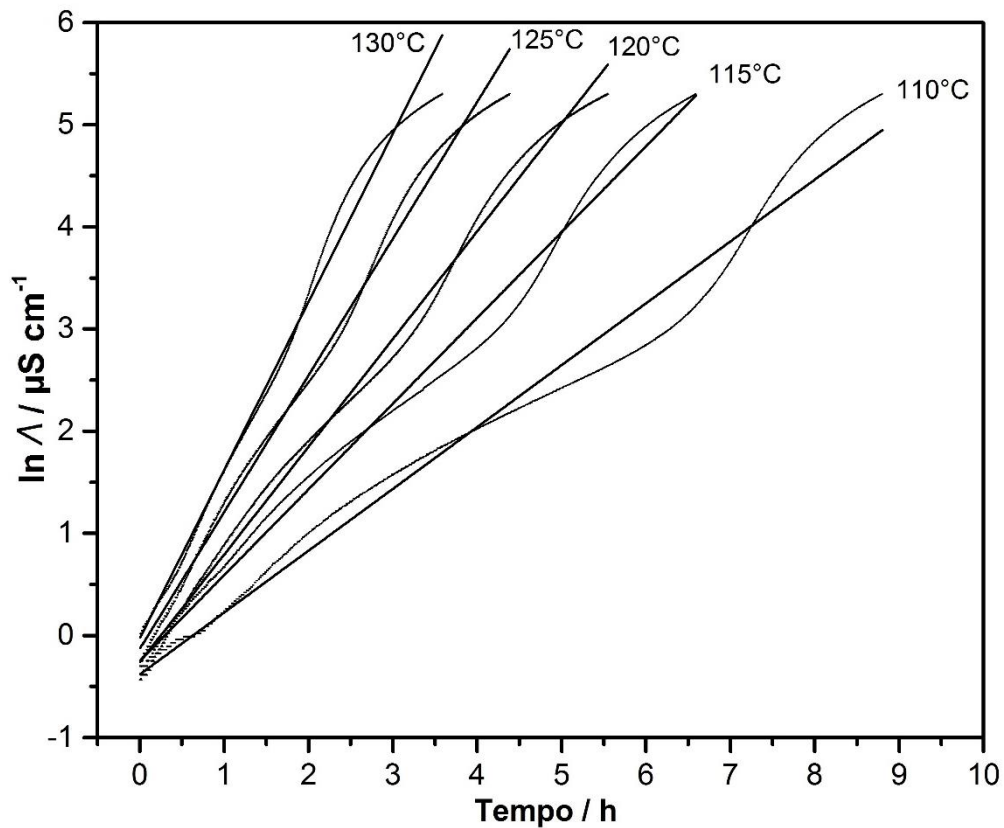
A Tabela 2 apresenta os valores médios de k para todas as temperaturas, os quais mostraram uma correlação linear satisfatória para todos os ensaios nas diferentes temperaturas, com elevados coeficientes de determinação (R^2) variando de 0,9533 a 0,9940. Xin et al. (2009), Chen et al. (2011) e Chen & Luo (2011), também obtiveram uma correlação satisfatória de k nas diferentes temperaturas com elevados coeficientes de determinação no processo de oxidação associada ao consumo de diferentes antioxidantes no biodiesel, quando aplicada a uma cinética de velocidade de reação de primeira ordem.

Tabela 2 - Constantes de velocidade (k) a diferentes temperaturas e coeficientes de determinação considerando uma cinética de velocidade de reação de primeira ordem

Temperatura / °C	k / h^{-1}	Erro padrão / 10^{-7}	R^2
110	0,5479	0,303	0,9533
115	0,8023	4,464	0,9891
120	1,0967	7,494	0,9940
125	1,3541	1,700	0,9919
130	1,7110	8,474	0,9878

Pode ser observado na Tabela 2, que os valores de k aumentam com o aumento da temperatura, pois ocasionam maiores inclinações nas retas, consequentemente aumentando o valor de k , conduzindo a uma maior velocidade de reação de oxidação do biodiesel, comprovando a dependência do processo de oxidação do biodiesel B100 com a temperatura (Figura 12) (XIN et al., 2009).

Figura 12 - Gráfico $\ln \Lambda$ versus tempo (h) para a constante de velocidade (k) nas diferentes temperaturas



De acordo com a teoria das colisões, este aumento de temperatura aumenta a energia de impacto das colisões, a qual faz com que aumente a probabilidade de mais moléculas excederem a energia de ativação, produzindo mais produtos a um aumento da velocidade da reação (ONG et al., 2013).

O biodiesel apresentou um valor de k a 130 °C de 3,12 vezes superior ao verificado a 110 °C, com uma variação de 0,5479 a 1,7110 h⁻¹. Xin et al. (2009) empregando o antioxidante propil galato (PG) em biodiesel de óleo de cártamo, utilizando também o Rancimat variando a temperatura de 100 a 120 °C, obtiveram valores de k inferiores na faixa de 0,1203 a 0,6015 h⁻¹.

Chen et al. (2011) e Chen & Luo (2011) reportaram valores de k também inferiores aos encontrados no presente trabalho, variando de 0,024 a 0,326 h⁻¹ e de 0,029 a 0,249 h⁻¹, respectivamente, ambos utilizando o método de estabilidade oxidativa através do Rancimat com uma variação de temperatura de 90 a 120 °C, quando adicionados os antioxidantes pirogallol (PY) e Ethanox 4760E,

respectivamente, em diferentes biodiesel um derivado de pinhão manso outro de ácidos graxos livres (FFAs – *Free Fatty Acids*).

No entanto, deve-se notar que os valores de k , são fortemente influenciados pela temperatura e as faixas aplicadas no presente trabalho não foram as mesmas das literaturas citadas, ou seja, quanto menor a temperatura menor a constante de velocidade da reação.

De acordo com Tan et al. (2001) o valor de k está diretamente relacionado com as estruturas dos ácidos graxos e a presença ou não de antioxidantes, o que significa que a ausência de antioxidantes e presença de insaturações em sua estrutura aumenta a constante de velocidade, enquanto que, níveis elevados de saturações e presença de antioxidante a diminuiu (PULLEN; SAEED, 2012). Considerando que o biodiesel estudado seja proveniente de matérias primas diferentes e apresenta uma elevada proporção de óleo de soja e gordura de ave (80%), além de não conter antioxidante os quais retardam a reação de oxidação, os elevados valores de k podem ser explicados.

A equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a constante de velocidade e a energia de ativação. Uma das principais aplicações é a determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas e a melhor maneira de efetuarmos esta determinação é graficamente (Eq. (4)) (TAN et al., 2001).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de regressão da equação de Arrhenius (Eq. 4) para as constantes de velocidade da reação de oxidação do biodiesel, em relação às diferentes temperaturas aplicadas que permitem a determinação dos parâmetros cinéticos (E_a e A).

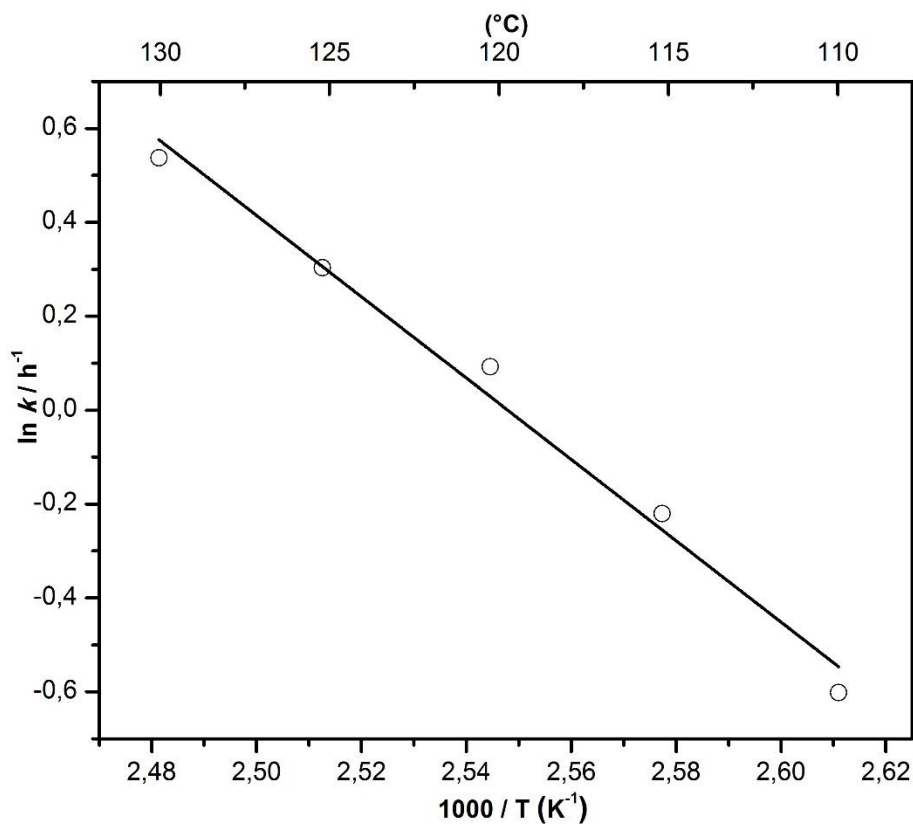
Tabela 3 - Parâmetros de Arrhenius estimados para reação de oxidação do biodiesel e seus e seus respectivos coeficientes de regressão (R^2)

ln k vs $1 / T$ (K^{-1})		
Inclinação	Intercepto	R^2
-8661,150	22,068	0,9880
$E_a / kJ mol^{-1}$	A / h^{-1}	R^2
72,01	$3,84 \times 10^9$	0,9880

A Figura 13 apresenta a regressão linear dos dados obtidos por meio da Eq. (4), cujo coeficiente de determinação obtido foi de 0,9880 (Tabela 3). Chen et al. (2011) Chen & Luo (2011) e Xin et al. (2009), também obtiveram uma boa correlação linear entre $\ln k$ versus $1/T$ (K^{-1}), quando estudaram a cinética de oxidação do biodiesel obtido de diferentes matérias primas, associado ao consumo de diferentes antioxidantes sintéticos.

Figura 13 - Dependência da temperatura em função do $\ln k$ para o biodiesel.

Regressão Linear: $\ln k = - 8661,150 T^{-1}(K) + 22,068$



Considerando que E_a é dada pelo coeficiente angular, quanto maior for o valor da energia de ativação maior é a dependência do k com a temperatura, isto é, a inclinação será mais acentuada no gráfico (LEVENSPIEL, 1999; ATKINS; PAULA, 2006). Segundo Ong et al. (2013) a variação dos valores de energia de ativação está fortemente relacionada com a constante de velocidade, que é inversamente proporcional à energia de ativação.

O valor da inclinação obtido pela regressão da Eq. (4), possibilitou a determinação da energia de ativação, cujo valor obtido foi de 72,01 kJ mol⁻¹, valor

superior aos descritos por Borsato et al. (2012) em amostra de biodiesel de soja com e sem antioxidante ($65,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $36,11 \text{ kJ mol}^{-1}$), respectivamente.

Porém, inferiores aos relatados por Chen et al. (2011) e Chen & Luo (2011) ao estudar cinética da estabilidade de oxidação associada ao consumo do antioxidante em biodiesel de pinhão manso e de ácidos graxos livres, respectivamente, que obtiveram uma E_a de $103,96$ e $85,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, com uma concentração de antioxidante média de 22 e 80 ppm, respectivamente. Xin et al. (2009) também apresentou um estudo cinético da estabilidade a oxidação de biodiesel de óleo de cártamo associado ao consumo de antioxidante, obtendo uma E_a de $97,02 \text{ kJ mol}^{-1}$, com uma concentração de 100 ppm.

A diferença de valores de E_a com as descritas na literatura podem estar relacionados à ausência de antioxidantes, os quais elevam a E_a da oxidação do biodiesel, prevenindo a reação de oxidação por um maior tempo. Além de que, o aumento do grau de insaturação na cadeia química do biodiesel, conduz a uma menor E_a para a reação de oxidação, consistente com o fato que o biodiesel é proveniente de diferentes matérias primas, sendo que a maior parte da composição do biocombustível é óleo de soja, que tem numerosos FAMES insaturados, que são suscetíveis a reação de oxidação, conduzindo a menores valores de E_a (PULLEN; SAEED, 2012; LITWINIENKO et al., 2000).

A influência da temperatura nas reações é determinada pela energia de ativação. Maiores valores de E_a implicam que uma pequena mudança na temperatura é necessária para induzir mudanças na taxa de oxidação, enquanto que reações com valores inferiores de E_a são relativamente independentes da temperatura (ATKINS; PAULA, 2006; LEVENSPIEL, 1999). De acordo com Levenspiel (1999), reações com valores variando entre 40 e 400 kJ mol^{-1} , são consideradas de baixa e alta energia de ativação, respectivamente. Portanto, reações de oxidação do biodiesel obtido apresenta baixa estabilidade química, porque o valor obtido da energia de ativação não foi alto (BORSATO et al., 2012).

O fator pré-exponencial (A) pode ser interpretado como a fração de colisões que têm a energia cinética suficiente para efetuar a reação, que é uma medida da velocidade que ocorrem as colisões, e se o fato de as moléculas estarem adequadamente orientadas durante a colisão. Por isso, maior valor do fator de frequência significa maior probabilidade de colisões bem sucedidas que causam a mudança química (ATKINS; PAULA, 2006).

O biodiesel estudado apresentou valor de A de $3,84 \times 10^9 \text{ h}^{-1}$, inferior aos relatados por Chen et al. (2011) e Chen & Luo (2011) que encontraram valores de $2,21 \times 10^{13} \text{ h}^{-1}$ e $5,66 \times 10^{10} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. De acordo com Tan et al. (2001) mudanças nos valores de E_a resultam em alterações significativas no fator pré-exponencial.

5.3 PERÍODO DE INDUÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE OBTIDA PELO MÉTODO DE EXTRAPOLAÇÃO

Os valores médios de PI nas diferentes temperaturas permitem a realização de extrapolação de dados para temperaturas inferiores ou ambientes ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), admitindo condições mais realistas de armazenamento. De acordo com a Tabela 4, pode-se ainda notar que os valores de PI diminuem com o aumento da temperatura e que com o aumento de cada $5 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma diminuição de aproximadamente 36% no valor de PI (Figura 14).

Tabela 4 - PI do biodiesel nas diferentes temperaturas

Temperaturas	PI / h			Média	Desv.pad
110	7,82	7,84	7,65	7,77	$\pm 0,59$
115	5,05	5,26	4,76	5,02	$\pm 0,25$
120	3,49	3,59	3,54	3,54	$\pm 0,05$
125	2,57	2,52	2,40	2,50	$\pm 0,09$
130	1,80	1,69	1,89	1,79	$\pm 0,10$

Para extrapolar os valores de PI a temperatura ambiente foi gerado um gráfico de escala logarítmica (\ln), em função das diferentes temperaturas (Figura 15), o qual apresentou um elevado R^2 (0,9972), possibilitando a extrapolação dos dados para temperaturas inferiores. Hasenhuettl & Wan (1992) também encontraram alta correlação linear entre o $\ln PI$ em função da temperatura, na estabilidade oxidativa de diferentes de óleos vegetais. Xin et al. (2009) e Chen et al. (2011) verificaram o mesmo comportamento quando estudaram a estabilidade de biodieseis, contendo diferentes concentrações de antioxidantes.

Figura 14 - Valores da condutividade elétrica pelo tempo para cada temperatura aplicada, que permitiram a obtenção dos valores de PI

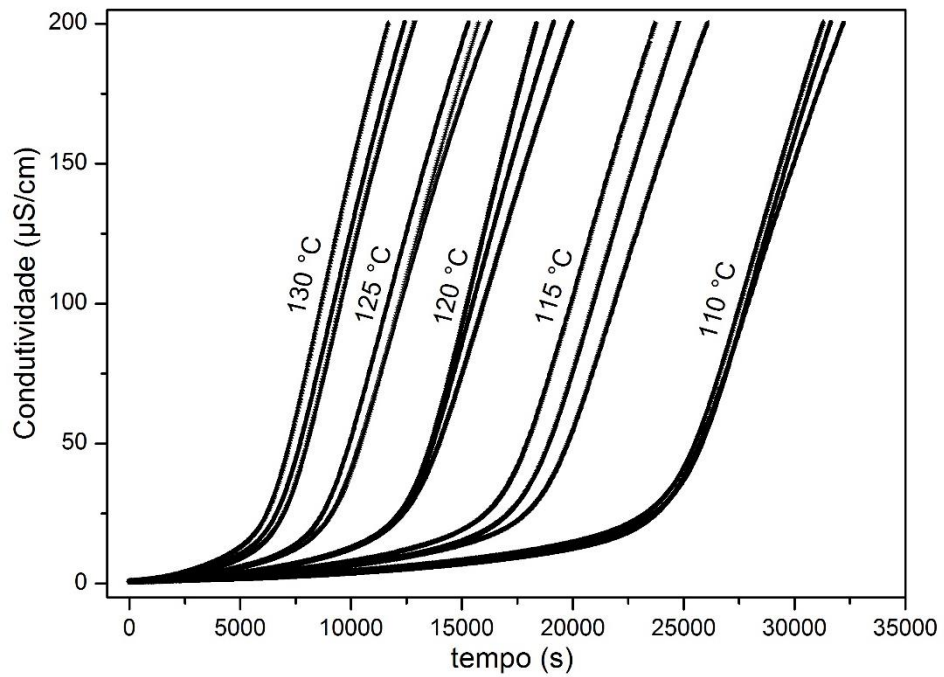
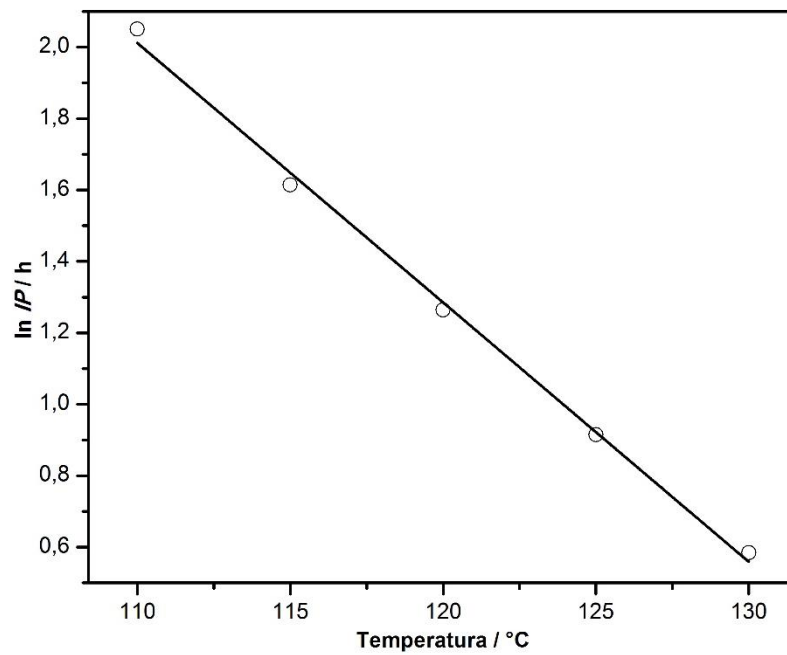


Figura 15 - Relação entre as temperaturas e o $\ln PI$ do biodiesel. Regressão Linear:
 $\ln PI = - 0,0727 T(^{\circ}C) + 10,005$



Extrapolando os dados para temperatura ambiente (25 °C) o biodiesel livre de antioxidantes apresentou um tempo de estocagem estimado de 3595,72 h ou 149,82 d, valor superior ao relatado por Maia et al. (2011) de 562,9 h na amostra sem antioxidante e 2815 h quando empregado o antioxidante butil-hidroxi-anisol (BHA) e 2690,8 h com o *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ), embora inferior ao encontrado por Borsato et al. (2012) em biodiesel de óleo de soja com TBHQ de 283 d.

Chen et al. (2011) empregando o antioxidante PY na concentração de 100 e 250 ppm alcançou um tempo de estocagem de 1,9 e 3,1 anos a 25 °C, enquanto que Chen & Luo (2011) recomendam que a adição de 250 ppm de Ethanox 4760E pode garantir 1,6 anos de armazenamento. Já segundo Xin et al. (2009) adicionando 400 ppm de PG pode garantir 6 meses de armazenamento, que é uma recomendação atual de tempo de prateleira para biodiesel comercial em condições comuns de mercado.

6 CONCLUSÃO

A utilização da estabilidade oxidativa realizado no equipamento Rancimat provou ser uma técnica rápida e adequada na investigação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel, devido a sua considerável rapidez na realização dos experimentos.

A dependência da temperatura sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel pode ser avaliada através da aplicação da equação de Arrhenius, pois apresentou elevados coeficientes de correlação, que possibilitaram a determinação dos parâmetros cinéticos.

Os parâmetros analisados indicaram uma pouca resistência à oxidação, no entanto, a mistura de diferentes matérias primas, propocionou um biodiesel com um valor de PI superior a 6 h, dispensando o uso de antioxidantes diminuindo seu custo de produção.

O método de extrapolação mostrou-se uma técnica útil para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel em condições de armazenamento mais realistas, no entanto, ela deve ser utilizado com cautela, pois fatores externos e condições de armazenamento afetam a qualidade do combustível.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade e aprofundando a temática abordada na dissertação, temos as seguintes propostas:

- a) Determinar e avaliar os parâmetros termodinâmicos envolvidos na reação de oxidação do biodiesel;
- b) Avaliar a cinética de reação de oxidação do biodiesel utilizando diferentes ordens de reações;
- c) Estudar a cinética de reação de oxidação do biodiesel em presença de antioxidantes.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, T. A.; BARBOSA, A. M. J.; VIANA, L. H.; FERREIRA, V. S. Electroanalytical determination of TBHQ, a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. **Fuel**, v. 90, p. 707-712, 2011.

ARICETTI, J. A.; TUBINO, M. A green and simple visual method for the determination of the acid-number of biodiesel. **Fuel**, v. 95, p. 659-611, 2012.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8th ed. Oxford Press: New York, 2006. 427 p.

BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 2. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 874 p.

BENTO, F. R. **Instrumentos de Medida da Estabilidade**: Metrohm (Rancimat). Mensagem recebida por <frb@metrohm.com.br> em 10 abr. 2013.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; SILVA, H. C.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. 35, p. 733-737, 2012.

BRASIL.; Resolução nº 14, de maio de 2012 - ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18/05/2012.

CANHA, N.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. **Fuel**, v. 97, p. 352-357, 2012.

CENTENARO, G. S.; FURLAN, V. J. M.; SOUZA-SOARES, L. A. Chicken fat: technological and nutritional alternatives. **Semina Ciências Agrárias**, v. 29, p. 619-630, 2008.

CHAIYO, N.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; BOONCHOM, B.; SEEHARAJ, P.; VITTAYAKORN, N. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, p. 1023-1029, 2012.

CHEN, Y. H.; CHEN, J. H.; LUO, Y. M.; SHANG, N. C.; CHANG, C. H.; CHANG, C. Y.; CHIANG, P. C.; SHIE, J. L. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. **Energy**, v. 36, p. 4415-4421, 2011.

CHEN, Y. H.; LUO, Y. M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1387-1393, 2011.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 72 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CUNHA, M. E.; KRAUSE, L. C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R.; RODRIGUES, M. R. A.; CARAMÃO, E. B. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 570–575, 2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W.; WILHEIM, H. M.; RAMOS, L. P. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (Biodiesel). **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 416-423, 2007.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 915-920, 2002.

Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional (BEN)**. Rio de Janeiro: EPE, 2012. 281 p.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v.32, p. 106-111, 2009.

GALLINA, A. L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. 105 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava. 2011.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from an optimized mixture of vegetable oil and animal fat. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6866-6871, 2013.

GARCIA-MESA, J. A.; CASTRO, M. D. L.; VALCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, p. 245-247, 1993.

GELLER, D. P.; ADAMS, T. T.; GOODRUM, J. W.; PENDERGRASS, J. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Part II – Chemical properties. **Fuel**, v. 89, p. 792-796, 2010.

GHAZAVI, M. A.; FALLAHIPANAH, M.; JESHVAGHANI, H. S. A feasibility study on beef tallow conversion to some esters for biodiesel production. **International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 2, p. 1-4, 2013.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. **Revista USP**, v. 72, p. 6-15, 2007.

HASENHUETTL, G. L.; WAN, P. J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, p. 525–527, 1992.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. 2004. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/a-camara/altosestudios/pdf/biodiesel-e-inclusao-social/biodiesel-e-inclusao-social>>. Acesso em: 18 Julho 2013.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Optimization of long-term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel using antioxidants by means of response surface methodology. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 4008-4014, 2011.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidation stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd ed. John Wiley and Sons Inc: New York, 1999.

LITWINIENKO, G.; DANILUK, A.; KASPRZYSKA-GUTTMAN, T. Study on autoxidation kinetics of fats by differential scanning calorimetry. 1. Saturated C₁₂–C₁₈ fatty acids and their esters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 7-12, 2000.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1750-1755, 2011.

MATA, T. M.; CARDOSO, N.; ORNELAS, M.; NEVES, S.; CAETANO, N. S. Evaluation of two purification methods of biodiesel from beef tallow, pork lard, and chicken fat. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 4756-4762, 2011.

MOTHÉ, C. G., CORREIA, D. Z., CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, v. 19, p. 40-44, 2005.

ONG, L. K.; KURNIAWAN, A.; SUWANDI, A. C.; LIN, C. X.; ZHAO, X. S.; ISMADJI, S. Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.75, p. 11-20, 2013.

ORIVES, J. R.; GALVAN, D.; COPPO, R.L.; RODRIGUES, C. H. F.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 398–404, 2014.

PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Use of clays for purification of biodiesel. **Química Nova**, v. 34, p. 91-95, 2011.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5924-5950, 2012.

RAMALHO V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755–60, 2006.

RAMALHO, E. F. S. M.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. Thermal characterization of the poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 825-829, 2011.

SANTOS, N. A.; CORDEIRO, A. M. T. M.; DAMASCENO, S. S.; AGUIAR, R. T.; ROSENHAIM, R.; CARVALHO FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. **Fuel**, v. 97, p. 638-643, 2012.

TAN, C. P.; MAN, Y. B. C.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M. S. A. Application of Arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, p. 1133-1138, 2001.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, p. 282-286, 2009.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366-375, 2013.