

## Estudo da eficiência de antioxidantes naturais em biodiesel. Estimativa da ordem da reação e determinação do período de indução.

Elaine C. R. Maia\*(PG), Dionísio Borsato(PQ), Ivanira Moreira(PG), Hágata Cremasco da Silva(IC), Jaqueline Laís Pereira(IC), Juliane R. Orives(IC). elainequimica@sercomtel.com.br

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

Palavras Chave: Antioxidantes, biodiesel, oxidação e biocombustível.

### Introdução

O biodiesel é um combustível renovável, derivado de fontes naturais, porém é suscetível à oxidação que pode ser determinada pelo índice de peróxido. Um aspecto importante que demonstra a qualidade de um antioxidante é o período de indução, onde moléculas de óleos ou gorduras se convertem em radicais gordurosos livres. Antioxidantes sintéticos prolongam a vida útil do biodiesel e são muito eficientes, porém são provenientes de fontes não renováveis, e, por isso, há uma necessidade de se encontrar antioxidantes alternativos. Alguns estudos sobre aplicação de antioxidantes naturais já foram realizados para óleos alimentícios. No entanto eles não possuem ainda a eficiência dos antioxidantes sintéticos. O estudo da cinética das reações de oxidação com a presença de antioxidantes naturais pode trazer informações que possibilitem otimizar sua aplicação.

### Resultados e Discussão

Foram adicionados ao biodiesel B100 extrato alcoólico de orégano, alecrim e manjerição, isoladamente, nas concentrações de 0,1%(A), 0,4%(B) e 0,7%(C). As amostras foram mantidas em estufa a 60°C e o índice de peróxido (IP) foi determinado por titulação com tiosulfato de sódio 0,1N, durante o tempo necessário para que todas as amostras atingissem o índice de peróxido máximo.

As amostras contendo alecrim apresentaram o menor IP em todas as concentrações e maior período de indução (PIn), com exceção da concentração 0,4% onde a amostra contendo orégano apresentou maior PIn. O aumento da concentração do extrato de alecrim ocasionou a diminuição do IP, fato não observado na utilização dos extratos de orégano e manjerição. A curva de IP em função do tempo para o alecrim, diferentemente dos outros antioxidantes utilizados, não apresentou oscilações, o que pode ser indicativo da ausência de reações paralelas. Nas duas maiores concentrações o biodiesel contendo extrato de orégano foi menos oxidado comparado ao manjerição.

O estudo da cinética das reações traz muitas informações importantes como, por exemplo, a ordem de uma reação (n), que indica entre outras

coisas sua complexidade. Reações com ordem  $0 \leq n < 1$  são mais complexas que reações com  $n=1$ .

Neste caso os mecanismos das reações não são conhecidos, portanto, fez-se necessário utilizar algumas relações matemáticas feitas a partir dos dados experimentais para estimar suas ordens de reação. Os dados experimentais foram tratados estipulando-se que  $n=1$  e  $0 \leq n < 1$  e comparou-se os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos em ambos os casos (Tabela 1).

As amostras de biodiesel com os antioxidantes orégano e manjerição, apresentaram maiores valores de  $R^2$  para  $0 \leq n < 1$ . O alecrim apresentou um  $R^2$  maior para  $n=1$ .

**Tabela 1.** Período de Indução, ordem da reação e coeficientes de determinação.

	Conc.	Orégano	Alecrim	Manjerição
PIn (h)	A	146.23	163.23	133.99
	B	164.90	161.50	128.53
	C	161.15	193.05	128.94
n	A	0.46	0.47	0.88
	B	0.38	0.56	0.55
	C	0.30	0.48	0.52
$R^2$ $0 \leq n < 1$	A	0.99	0.96	0.95
	B	0.98	0.94	0.97
	C	0.97	0.77	0.96
$R^2$ (n=1)	A	0.95	0.96	0.90
	B	0.91	0.96	0.93
	C	0.89	0.96	0.92

### Conclusões

O antioxidante alecrim mostrou-se o mais eficiente para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel B100, pois apresentou os menores valores de IP e maior PIn. O orégano e o manjerição apresentaram efeito antioxidante, mas não tão efetivo quanto ao apresentado pelo alecrim. A amostra contendo alecrim se comporta como uma reação de primeira ordem.

### Agradecimentos

A Fundação Araucária, à UEL e CNPq.