

## Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em misturas de antioxidantes naturais aplicando o método acelerado de estufa.

Jaqueline L. Pereira (IC)<sup>†</sup>, Rodolfo L. Coppo (PG), Dionisio Borsato (PQ), Hágata C. da Silva (IC), Elisângela T. Silva (IC), Kelly R. Spacino (IC), Gabriel H. Dias (PG). \*jaquelais@hotmail.com

Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, Londrina, Paraná, Brasil.

Palavras Chave: antioxidantes, naturais, período de indução, biodiesel, cinética.

### Introdução

O biodiesel apresenta grande competitividade com o diesel em termos de propriedades combustíveis, porém, seu contato prolongado com o ar, luz e altas temperaturas pode causar oxidação e com isso suas características físico-químicas podem ser alteradas. Com o objetivo de retardar o processo de rancificação oxidativa, antioxidantes sintéticos são empregados no biodiesel isoladamente ou em mistura. Muitos condimentos apresentam componentes químicos com satisfatório efeito antioxidante e têm sido alvo de estudos. Delineamentos de mistura são empregados em vários experimentos para o desenvolvimento de produtos e as respostas dependem, somente, das proporções dos componentes presentes<sup>1</sup>. O objetivo do presente trabalho foi apresentar uma análise da cinética de oxidação do biodiesel através do acompanhamento da reação de oxidação em diferentes temperaturas, na presença de uma mistura de antioxidantes naturais.

### Resultados e Discussão

Extratos alcoólicos de alecrim, orégano e manjerição foram adicionados ao biodiesel B100 de óleo de soja na concentração de 0,7% (v/v). As misturas estabelecidas pelo planejamento simplex-centróide, com duas repetições no ponto central, foram submetidas ao aquecimento em estufa a 45 °C, temperatura superior à ambiente, porém a qual um tanque de armazenamento de biodiesel poderia alcançar. Periodicamente foi determinado o índice de peróxido (IP) de cada amostra, por titulometria com tiosulfato de sódio 0,1 N, até atingir o seu valor máximo. A partir da curva de IP em função do tempo foi determinado o ponto de inflexão ou período de indução (PIn) que é o período que antecede a etapa de propagação nas reações radiculares de oxidação. Com os dados dos pontos de inflexão, dois testes foram realizados para encontrar a ordem da reação<sup>2</sup>: um para ordem  $0 < n < 1$ , e outro para  $n = 1$  (Tabela 1). Na Tabela observa-se que o tratamento 2 com 100% de orégano apresentou maior PIn que, quando comparado ao controle corresponde a um aumento em 32 dias de duração. Porém, o tratamento 3, contendo 100% de extrato alcoólico de manjerição,

apresentou um período de indução menor que aquele verificado com o controle. Além disso, os tratamentos 5 (alecrim;manjerição) e 6 (orégano;manjerição) apresentaram PIn menores que nas misturas com 100% de alecrim ou 100% de orégano. Isso indica que a presença do extrato de manjerição pode causar um efeito negativo, diminuindo a eficiência antioxidante. Considerando os valores de  $R^2$ , determinados para as duas ordens consideradas, verificou-se que as reações seguem mecanismo de primeira ordem. Com base na ordem de reação considerada, foram determinadas as constantes de velocidade sendo o maior valor referente ao tratamento 3, seguido dos tratamentos 5 e controle, comprovando o efeito negativo do manjerição, que parece não apresentar efeito protetor na temperatura de ensaio utilizada.

**Tabela 1.** PIn, k e  $R^2$  para os ensaios na temperatura de 45° C.

Ensaio	Mistura *	45°		
		PIn/dias	k/dia <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
1	(1;0;0)	83,7	0,0596	0,9793
2	(0;1;0)	88,3	0,0519	0,9518
3	(0;0;1)	54,1	0,0767	0,9543
4	(½;½;0)	87,5	0,0537	0,9686
5	(½;0;½)	58,6	0,0702	0,9479
6	(0;½;½)	70,8	0,0603	0,9669
7	(⅓;⅓;⅓)	78,6	0,0576	0,9800
controle	(0;0;0)	56,2	0,0704	0,8998

\*(% alecrim; % orégano; % manjerição)

### Conclusões

O tratamento com 100% de orégano foi o melhor na proteção contra a oxidação. Todos os ensaios apresentaram reações de primeira ordem e baixas constantes de velocidade. O extrato de manjerição parece não atuar com eficiência no processo antioxidante.

### Agradecimentos

A UEL, UNICENTRO e CAPES.

<sup>1</sup>Cornell, J.A. 3 ed. John Wiley and Sons, New York, 2002.

<sup>2</sup>Levenspiel O.; 3th ed., John Wiley and Sons Inc: New York, 1999.