



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARCO AURELIO JEANEGITZ CLEMENTE

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}
E EXTRATOS NATURAIS COM PROPRIEDADES ANTIOXI-
DANTES NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL**

Londrina
2023

MARCO AURELIO JEANEGITZ CLEMENTE

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}
E EXTRATOS NATURAIS COM PROPRIEDADES ANTIOXI-
DANTES NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL**

Tese apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato

Londrina
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Clemente, Marco Aurelio Jeanegitz .

Estudo da influência dos íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} e extratos naturais com propriedades antioxidantes na reação de oxidação do biodiesel / Marco Aurelio Jeanegitz Clemente. - Londrina, 2023.
88 f.

Orientador: Dionisio Borsato.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Biodiesel - Tese. 2. estabilidade oxidativa - Tese. 3. extratos naturais com propriedades antioxidantes - Tese. 4. íons metálicos - Tese. I. Borsato, Dionisio . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MARCO AURÉLIO JEANEGITZ CLEMENTE

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}
E EXTRATOS NATURAIS COM PROPRIEDADES ANTIOXI-
DANTES NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dionisio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Karina Benassi Angilelli
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Letícia Thaís Chendynski
Instituto Federal do Paraná - IFPR

Prof. Dr. Diego Galvan
Universidade Federal do Mato Grosso do
Sul - UFMS

Profa. Dra. Marcela Zanetti Corazza
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dionísio Borsato pela ajuda, amizade, apoio e conselhos na realização deste trabalho de doutorado.

Ao professor Antonio Alberto da Silva Alfaya (*in memoriam*) e a professora Reni Ventura da Silva Alfaya, meus orientadores de iniciação científica, que me mostraram o quão importante e interessante é o mundo da pesquisa.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina pelos conhecimentos passados.

A Universidade Estadual de Londrina pelos laboratórios, equipamentos.

A minha família pelo fundamental e constante apoio afetivo para a conclusão deste trabalho.

A minha noiva Bruna Coldibeli, pelo amor, paciência, parceria e cuidado comigo.

Aos amigos de laboratório pela grande ajuda na realização deste projeto, e a todos que ajudaram de alguma forma.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), e a Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná (FA), pelo auxílio financeiro durante o doutorado

A Deus pelo equilíbrio emocional, sentido e força para que eu pudesse concluir este projeto.

CLEMENTE, MARCO AURÉLIO JEANEGITZ. Estudo da influência dos íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} e extratos naturais com propriedades antioxidantes na reação de oxidação do biodiesel. 2023. 88 f. Tese (doutorado em química) – Departamento de química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

O biodiesel é um exemplo de biocombustível e é considerado uma viável alternativa ao combustível derivado do petróleo. É composto de ésteres metílicos insaturados, provenientes da matéria prima utilizada na reação de transesterificação, que o torna mais susceptível à reação de oxidação. Dentre os fatores que alteram a sua estabilidade química está a sua contaminação por íons de metais de transição, que podem estar presentes desde a produção, armazenamento e transporte. Este estudo teve como objetivo avaliar a influência dos íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} na estabilidade oxidativa do biodiesel utilizando extrato natural de folhas de Gabiroba, cascas de jabuticaba e flores de hibisco como antioxidante natural. Os íons de metais foram adicionados ao biodiesel na presença e ausência de extrato para avaliar seu efeito no período de indução, na cinética e nos parâmetros termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel. As amostras contendo os íons metálicos, sem extrato, apresentaram períodos de indução menores, constantes de velocidade mais altas e menor energia de ativação, quando comparadas com amostras contendo apenas extrato, nas mesmas temperaturas de ensaio. Apenas as amostras de biodiesel contendo extrato de folha de Gabiroba e Fe^{3+} , e as com flores de hibisco e Cu^{2+} apresentaram período de indução e constantes de velocidades parecidas com as amostras com apenas o biodiesel e o respectivo íon metálico. Os parâmetros termodinâmicos das reações avaliados pela equação de Eyring, com base na teoria do complexo ativado, indicaram que em todos os casos o processo foi não espontâneo e endotérmico: $\Delta G^\ddagger > 0$, $\Delta H^\ddagger > 0$ e $\Delta S < 0$. Por extrapolação dos dados experimentais do logaritmo dos valores de período de indução, em diferentes temperaturas, estimou-se o tempo de armazenamento à temperatura ambiente, sem alterar os valores determinados nas temperaturas do ensaio. Em todas as amostras de biodiesel contendo apenas os íons metálicos Cu^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} , a extrapolação para temperatura de 25 °C apresentou valores sempre inferiores ao controle e ao biodiesel com antioxidantes naturais.

Palavras-chave: Antioxidante. Biocombustível. Extrato Natural. Íons metálicos.

CLEMENTE, MARCO AURÉLIO JEANEGITZ. **Study of the influence of Cu²⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ ions and natural extracts with antioxidant properties on the biodiesel oxidation reaction.** 2023. 88 f. Thesis - Department of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

Biodiesel is an example of biofuel and is considered a viable alternative to fuel derived from petroleum. It is composed of methyl esters, from the raw material used in the transesterification reaction, which makes it more susceptible to the oxidation reaction. Among the factors that alter its chemical stability is its contamination by transition metal ions, which may be present from production, storage and transport. This study aimed to evaluate the influence of Cu²⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ ions on the oxidative stability of biodiesel using natural extract of Gabiroba leaves, jaboticaba peel and hibiscus flowers as a natural antioxidant. Metal ions were added to biodiesel in the presence and absence of extract to evaluate their effect on the induction period, kinetics and thermodynamic parameters of the biodiesel oxidation reaction. Samples containing metal ions, without extract, showed shorter induction periods, higher rate constants and lower activation energy, when compared to samples containing only extract, at the same test temperatures. Only biodiesel samples containing Gabiroba leaf extract and Fe³⁺, and those with hibiscus flowers and Cu²⁺ showed similar induction period and rate constants as samples with only biodiesel and the respective metallic ion. The thermodynamic parameters of the reactions evaluated by the Eyring equation, based on the activated complex theory, indicated that in all cases the process was non-spontaneous and endothermic: $\Delta G^\ddagger > 0$, $\Delta H^\ddagger > 0$ e $\Delta S < 0$. By extrapolation of the experimental data of the logarithm of the induction period values, at different temperatures, the storage time at room temperature was estimated, without changing the values determined at the test temperatures. In all biodiesel samples containing only the metallic ions Cu²⁺, Fe³⁺ and Fe²⁺, the extrapolation to a temperature of 25 °C showed always lower values than the control and biodiesel with natural antioxidants.

Key-words: Antioxidant. Biofuel. Natural extract. Metal ions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gabirobeira	34
Figura 2 – (a) Jabuticabeira (b) jabuticaba	35
Figura 3 – Flores de hibisco	36
Figura 4 – Equipamento Rancimat®	41
Figura 5 – Cromatograma de CLAE-DAD correspondente ao extrato etanólico de folhas de Gabiroba	44
Figura 6 – Cromatograma de CLAE-DAD correspondente ao extrato de casca de jabuticaba	51
Figura 7 – Relação entre o logaritmo do Período de Indução (h) e as temperaturas de ensaio de 110, 115, 120 e 125 °C das diferentes amostras contendo o biodiesel, íons metálicos e extrato de folha de gabiroba	61
Figura 8 – Relação entre o logaritmo do PI (h) e as temperaturas de ensaio de 110, 115, 120 e 125 °C das diferentes amostras contendo biodiesel, íons metálicos e extrato de casca de jabuticaba.....	62
Figura 9 – Relação entre o logaritmo do PI (h) e as temperaturas de ensaio de 110, 115, 120 e 125 °C das diferentes amostras contendo biodiesel, íons metálicos e extrato de flor de hibisco.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de período de indução dos ensaios conduzidos nas temperaturas de 110, 115, 120, 125 °C para o extrato de Gabiroba.....	45
Tabela 2 – Valores das constantes de velocidade(k) em h ⁻¹ a 110, 115, 120, 125 °C para a reação de primeira ordem, para o extrato de Gabiroba	48
Tabela 3 – Parâmetros Termodinâmicos e Energia de ativação (Ea) da reação de oxidação do biodiesel para o extrato de Gabiroba	48
Tabela 4 – Valores de período de indução das amostras e controle dos ensaios conduzidos a 110, 115, 120, 125 °C para o extrato de casca de jabuticaba	53
Tabela 5 – Valores das constantes de velocidade(k) em h ⁻¹ a 110, 115, 120, 125 °C para o extrato de casca de jabuticaba.....	54
Tabela 6 – Parâmetros Termodinâmicos e Energia de ativação (Ea) da reação de oxidação do biodiesel para o extrato de casca de jabuticaba	55
Tabela 7 – Valores de PI dos ensaios conduzidos nas temperaturas de 110, 115, 120, e 125 °C.	58
Tabela 8 – Valores estimados de PI a 25°C, coeficientes de determinação, erro padrão e p-valor.	64

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1 – Mecanismo da reação radicalar do biodiesel.....	26
Reação 2 – Fotossensibilização do oxigênio triplete.....	27
Reação 3 – Reação de oxidação na presença de íons Cu^{2+}	29
Reação 4 – Reação de oxidação na presença de íons Fe^{2+}	29
Reação 5 – Reação de oxidação na presença de íons Fe^{3+}	30
Reação 6 – Mecanismo de reação do antioxidante.....	32
Reação 7 – Mecanismo para a redução do Fe^{3+} quando em contato com fenol.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
B100	Biodiesel puro
Bx	x é a porcentagem de biodiesel
CH ₄	Metano
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CO	Monóxido de carbono
EN	European Committee for Standardization
H ₂	Gás hidrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaOCH ₃	Metóxido de sódio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
P-DSC	Calorimetria de varredura diferencial pressurizada
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROBIODIESEL	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
COP21	Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes
R•	Radicais livres
O ₂	Oxigênio molecular
ROO•	Radicais peróxil
ROOH	Hidroperóxidos
³ O ₂	Oxigênio no estado triplete
¹ O ₂	Oxigênio no estado singlete
BHA	Butil-hidroxianisol
TBHq	Terc-butil-hidroquinona
BHT	Butil-hidroxitolueno

PG	Propil galato
CLAE-DAD	Cromatografia líquida equipado com detecção por arranjo de fotodiodos
Λ	Condutividade elétrica
Λ_0	Condutividade inicial
t_i e t_f	Tempos inicial e final
k	Constante de velocidade
A	Fator pré-exponencial
E_a	Energia de ativação
R	Constante do gás ideal
T	Temperatura absoluta
ΔH^\ddagger	Entalpia
ΔS^\ddagger	Entropia
k_B	Constante de boltzmann
h	Constante de planck
ΔG^\ddagger	Energia livre de gibbs
EAG	Equivalente de ácido gálico
PI	Período de indução
$(O_2)^{\cdot-}$	Ânion superóxido
$(HO_2)^{\cdot-}$	Radical perhidroxila
AH	Molécula do antioxidante com átomo de hidrogênio ativo
A●	Radical inerte

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	BIODIESEL – HISTÓRICO, DEFINIÇÃO E SÍNTESE	17
2.2	A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	23
2.3	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL CATALISADA POR METAIS	27
2.4	ANTIOXIDANTES NATURAIS	30
2.5	GABIROBA (<i>CAMPOMANESIA XANTHOCARPA</i>)	33
2.6	JABUTICABA (<i>MYRCIARIA CAULIFLORA</i>)	34
2.7	HIBISCO COLIBRI (<i>MALVAVISCUS ARBOREUS</i>)	35
3	OBJETIVOS	36
3.1	OBJETIVO GERAL	36
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
4	PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1	SÍNTESE DO BIODIESEL	37
4.2	CROMATOGRAFIA CG-MS DO BIODIESEL	37
4.3	OBTENÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS	38
4.4	ANÁLISE QUANTITATIVA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	39
4.5	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS ALCOÓLICOS	39
4.6	PREPARO DAS AMOSTRAS	40
4.7	ESTABILIDADE OXIDATIVA E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS	40
5	CAPÍTULO 1: ESTUDO DA ADIÇÃO DE EXTRATO DE FOLHAS DE GABIROBA E ÍONS METÁLICOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	42
6	CAPÍTULO 2: ADIÇÃO DE EXTRATO DE CASCAS DE JABUTICABA NO BIODIESEL	50
7	CAPÍTULO 3: ESTIMATIVA DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DE	

	BIODIESEL À TEMPERATURA AMBIENTE EM MISTURA COM ANTIOXIDANTES NATURAIS E ÍONS METÁLICOS: UM ESTUDO SEMI-EMPÍRICO	56
8	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	66
	ANEXOS	83
	ANEXO A – Especificação do Biodiesel segundo a ANP	84
	ANEXO B – SISGEN	86

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho abordará em capítulos o referencial bibliográfico sobre o biodiesel, e sua degradação oxidativa, os extratos naturais com propriedades antioxidantes, a reação de oxidação em presença de íons metálicos e a estimativa do tempo de armazenamento das amostras de biodiesel à temperatura ambiente.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) apresentou como ação essencial a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Com o crescimento deste segmento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e, em 2014, pela Lei nº 13.033 houve a adição de 6% de biodiesel ao diesel comercializado com o consumidor final. A partir de 2014, o acréscimo foi de 7% de biodiesel. A meta é atingir a substituição do diesel por biodiesel em 15% até 2023 (ZABALOY; GUZOWSKI, 2018; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007; SAJID; SILVA; DANIAL, 2021; BRASIL, 2014(a); BRASIL, 2005). Recentemente, o governo federal oficializou a ampliação da mistura de biodiesel no diesel vendido no país. Gradativamente os percentuais de adição do biodiesel no óleo diesel vendido ao consumidor final no Brasil têm aumentado, com a expectativa que chegue a 15% até 2026. Em abril deste ano, a proporção de biodiesel no diesel aumentou de 10% para 12% (BRASIL, 2023).

Há uma crescente preocupação com pautas relacionadas à energia renovável e, conseqüentemente, desenvolvimento sustentável. Recentemente, questões ambientais são foco nas discussões políticas e econômicas, e diante disto, os biocombustíveis são considerados uma viável alternativa ao combustível derivado do petróleo (TOMISLAV, 2018; JEYAKUMAR *et al.*, 2022). O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos livres derivados de fontes renováveis de origem vegetal ou animal. De acordo com a resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) Nº 45, de 25 de agosto de 2014, o biodiesel é produzido pela reação de transesterificação na presença de álcool e catalisador, devendo atender

a certas especificações técnicas contidas nesta resolução (ANEXO A) (BRASIL, 2019; BRASIL, 2014(b); MATHEW *et al.*, 2021; SOUZA *et al.*, 2021).

Dentre as vantagens do biodiesel, em comparação ao diesel, está a melhora no índice de autossuficiência energética, baixa toxicidade e menor produção de monóxido de carbono (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018; ROCABRUNO-VALDÉS *et al.*, 2019; CHINCHOLKAR *et al.*, 2005; MAIA *et al.*, 2011).

A presença de ésteres insaturados no biodiesel, provenientes da matéria prima utilizada na sua produção, está entre as desvantagens. As matérias-primas que contêm maior proporção de ácidos graxos insaturados originam um biodiesel mais suscetível a oxidação, diminuindo a estabilidade oxidativa. Isso ocorre devido à reatividade das ligações pi, aumentando os sítios disponíveis para a reação com o oxigênio e interferindo na qualidade e desempenho como combustível. Já os combustíveis fósseis são relativamente inertes em relação ao oxigênio e mantêm suas características essenciais ao longo do tempo (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; BORSATO *et al.*, 2012).

Como consequência da presença de ligações duplas, a reação radicalar do biodiesel torna-se mais suscetível, sendo catalisada com a exposição à luz, oxigênio, temperatura, íons metálicos, umidade ou contaminação microbiana, causando impacto econômico e técnico como a corrosão de peças do motor, formação de depósitos, podendo inviabilizar o sistema de injeção (FREITAS *et al.*, 2019). Quando o biodiesel é exposto às condições atmosféricas, o oxigênio molecular ataca as posições bis-álílicas/álílicas e inicia o processo de auto oxidação. Esses grupos são fundamentais na aceleração da abstração do átomo de hidrogênio devido à energia de dissociação da ligação do C-H adjacente à ligação dupla de carbono ser mais fraca (IBADURROHMAN *et al.*, 2022). A oxidação do biodiesel ocorre via mecanismo de reação em cadeia de radicais livres, composta de três estágios, sendo a iniciação, propagação e terminação (ROMOLA *et al.*, 2021). A degradação oxidativa modifica as propriedades físico-químicas como a densidade, ponto de fulgor, estabilidade de oxidação. Ainda, há alteração dos valores do índice de iodo, viscosidade cinemática, índice de peróxido, acidez e índice de cetano que está relacionado à queima do combustível no motor, afetando diretamente a ignição (KUMAR, 2017; RAHMAN *et al.*, 2021).

A estabilidade oxidativa do biodiesel é um dos fatores mais importante utilizado na avaliação da qualidade do biodiesel, permitindo assim a sua comercialização e assegurando sua qualidade durante o armazenamento. Este parâmetro deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A resolução N° 45, de 25 de agosto de 2014, dita o limite mínimo em horas para a estabilidade oxidativa, que atualmente é de 12 horas, tem periodicamente seus limites atualizados. A estabilidade oxidativa pode ser determinada por algumas técnicas como a degradação oxidativa acelerada empregando o equipamento Rancimat®, PetroOxy que utiliza temperatura de ensaio entre 110 e 150 °C e por calorimetria de varredura diferencial pressurizada (P-DSC), com temperatura de 25 a 195 °C, já que seriam necessários meses para ensaios a temperatura ambiente, prevendo assim o tempo máximo de estocagem do biocombustível sem comprometer suas características físico-químicas (MURTA VALLE; LEONARDO; DWECK, 2014; SYMONIUK *et al.*, 2018; BACHA *et al.*, 2015; DUNN, 2006).

Devido ao contato do biodiesel com recipientes e equipamentos metálicos durante seu armazenamento e processamento, impurezas metálicas tendem a estar presentes, como os íons de metais de transição, tal qual o cobre e ferro que aceleram a reação de oxidação. Isso resulta em uma diminuição da estabilidade oxidativa do biodiesel, levando ao desgaste mecânico dos motores automotivos pela presença impurezas decorrentes dessa degradação, como os oligômeros que entopem linhas de combustível e promovem incrustações nas superfícies de contato com o biocombustível (SUI *et al.*, 2021; ZULETA *et al.*, 2012; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018; SPACINO *et al.*, 2020(a); CHENDYNSKI *et al.*, 2019(a)).

Portanto, estender o prazo de estocagem sem a perda ou modificação dos parâmetros físico-químicos do biodiesel é vital para produtores e fornecedores de biocombustíveis. Isto é feito pela adição de substâncias com propriedades antioxidantes para inibir a iniciação e propagação de radicais livres, minimizando assim a formação de compostos secundários como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros. Os antioxidantes são usados em muitas indústrias, incluindo as de alimentos, produtos farmacêuticos, combustíveis, lubrificantes e petroquímicos. Muitos aditivos sintéticos têm sido usados pelos fabricantes para melhorar as características do biodiesel, porém são

caros, produzidos a partir de materiais não renováveis. Então há motivação para explorar novas alternativas de aditivos de baixo custo, obtidos a partir de biomassa ou resíduos (DUESO *et al.*, 2018; De SOUSA *et al.*, 2014).

Substâncias antioxidantes naturais podem estar presentes em plantas, frutas, sementes, folhas, farinhas de raízes e cascas (AKBARIRAD *et al.*, 2016). São eficientes quando comparados aos antioxidantes sintéticos e os componentes presentes como os flavonoides, ácidos fenólicos, antocianinas, ácidos orgânicos, quinonas, pigmentos, entre outros, que possuem um ou mais anéis aromáticos com um ou mais grupos hidroxila, e possibilitam o aumento no tempo de armazenamento do biodiesel (CORREIA *et al.*, 2020; HAMINIUK *et al.*, 2012; NTOURTOGLOU *et al.*, 2022; DAI; MUMPER, 2010; GULCIN, 2020; OZCAN *et al.*, 2014).

Diante disso, este trabalho teve como objetivo o estudo e análise dos extratos naturais de folhas de Gabiroba, cascas de jabuticaba e flores de hibisco em biodiesel produzido com óleo de oliva e sebo comercial e a influência dos íons metálicos Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} na estabilidade oxidativa do biocombustível. O capítulo 1 avaliou o potencial antioxidante do extrato alcoólico de folhas de Gabiroba em biodiesel, na ausência e presença de íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . O capítulo 2 avaliou potencial antioxidante do extrato alcoólico de cascas de jabuticaba em biodiesel, na ausência e presença de íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} e o capítulo 3 estimou o tempo de armazenamento de biodiesel à temperatura ambiente em mistura com extratos de gabiroba, cascas de jabuticaba e flores de hibisco na presença e ausência de íons metálicos. A avaliação da eficiência antioxidante dos extratos naturais adicionados isoladamente ou em conjunto com íons metálicos no biodiesel foi realizada por meio da determinação do período de indução e dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL – HISTÓRICO, DEFINIÇÃO E SÍNTESE

A crise do petróleo na década de 70 e 80 do século passado trouxe o desabastecimento de combustíveis fósseis e com isso pesquisadores e governos se voltaram novamente para a busca de alternativas renováveis e sustentáveis. No Brasil, foi instituído o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO) em 1980, estipulando a adição de uma porcentagem de óleo vegetal no diesel. Ocorreu o abandono deste projeto com a volta da queda dos preços de petróleo nos meados de 1990, porém continuou-se a pesquisa com biodiesel. Em 2002, foi criado o Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PROBIODIESEL) visando a substituição parcial do diesel por biodiesel e, em 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que tinha por objetivo a viabilidade econômica do biodiesel, sustentabilidade e inclusão social aliado ao desenvolvimento de regiões carentes. Ainda, o PNPB apresentou como ação essencial a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005; ZABALLOY; GUZOWSKI, 2018; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007; SAJID, SILVA, DANIAL., 2021; BRASIL, 2014(a)).

Em 2008, começou a obrigatoriedade da adição de 2 % de biodiesel ao óleo diesel comercializado no Brasil (B2), e com o crescimento deste segmento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e, em 2014, pela Lei nº 13.033 houve a adição de 6% de biodiesel ao diesel comercializado. A partir de 2014, o acréscimo foi de 7% de biodiesel (B7) (ZABALLOY; GUZOWSKI, 2018; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007; SAJID, SILVA, DANIAL., 2021; BRASIL, 2014(a)).

Posteriormente, ocorreu a Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP21) em 2015 e o tema foi emissões globais de gases de efeito estufa. Com o intuito de contribuir com os compromissos acordados de chegar a 10% de substituição para biodiesel, em dezembro de 2017, a resolução de nº 23, antecipou a adição obrigatória de 10% em 2018. De acordo com a Resolução CNPE Nº 16 de 29 de

outubro de 2018, a meta é atingir a substituição do diesel por biodiesel em 15% até 2023. Entretanto, complicações originadas pela pandemia do COVID-19 acarretaram a redução temporária do percentual obrigatório para 10 %. Tais mudanças foram originadas pela falta do biodiesel e, conseqüentemente, aumento do preço (RODRIGUES *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021; BRASIL, 2018). Recentemente, o governo federal oficializou a ampliação da mistura de biodiesel no diesel vendido no país. Gradativamente os percentuais de adição do biodiesel no óleo diesel vendido ao consumidor final no Brasil têm aumentado, com a expectativa que chegue a 15% até 2026. Em abril deste ano, a proporção de biodiesel no diesel aumentou de 10% para 12% (BRASIL, 2023)

Com a crescente preocupação com pautas e políticas sustentáveis para o desenvolvimento foram estabelecidos acordos e compromissos para reduzir a emissão de gases poluentes. Recentemente, questões ambientais são focos nas discussões políticas e econômicas (TOMISLAV, 2018). Nos dias de hoje, o fornecimento global de energia é proveniente predominantemente de recursos como petróleo, carvão e gás (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018). A busca por energia renovável ganha cada vez mais destaque e incentivos com objetivo de minimizar problemas como a poluição gerada, aumento da demanda global por energia, e finita disponibilidade relacionados aos combustíveis fósseis.

Alguns exemplos de energia renovável são: energia solar, eólica, hidrelétrica, geotérmica e biomassa, podendo ser definidos como um tipo de energia que pode ser reabastecida pelo meio ambiente em períodos curtos. Diante disto, os biocombustíveis são considerados uma viável alternativa ao combustível derivado do petróleo. Os biocombustíveis são derivados da conversão da biomassa, podendo ser utilizados de forma a fornecer energia. Os biocombustíveis gasosos são produzidos em compartimentos restritos de oxigênio, com combustão da biomassa gerando gás monóxido de carbono (CO), gás hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). Os dois principais biocombustíveis líquidos são o etanol, extraído da fermentação de produtos agrícolas contendo açúcar, e o biodiesel (FIROZ, 2017; SAJID, SILVA, DANIAL., 2021; MATHEW *et al.*, 2021; VASUDEVAN; SHARMA; KUMAR, 2005).

Dentre as vantagens do biodiesel, em comparação ao diesel, está a melhora no índice de autossuficiência energética, não possui enxofre, benzeno e outros

compostos potencialmente cancerígenos, apresentando biodegradabilidade, baixa toxicidade, emissão reduzida de gases e materiais particulados (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018; ROCABRUNO-VALDÉS *et al.*, 2019; CHINCHOLKAR *et al.*, 2005; MAIA *et al.*, 2011).

Além disso, o biodiesel apresenta maior segurança do que o diesel, visto que possui um alto ponto de fulgor, isto é, a menor temperatura que o combustível entrará em combustão quando submetido a uma fonte de ignição, proporcionando mais segurança durante o transporte e armazenamento. De acordo com Sreenivas, Mamilla, Sekhar (2011), o valor aproximado do ponto de fulgor do biodiesel é de 150°C e do diesel, 52°C (ASTM D93). De acordo com a comparação feita por Vasudevan, Sharma, Kumar (2005), o índice de cetano do biodiesel de éster metílico de colza foi avaliado em 62 e o do diesel entre 40-55. O biodiesel apresenta maior índice de cetano porque ele apresenta maior quantidade de ésteres com cadeia insaturada quando comparado ao diesel, conferindo maior poder de combustão (MIRHASHEMI; SADRNIA, 2020).

Apesar de fornecer aproximadamente 10% menos energia que o diesel, o desempenho no motor é similar ao combustível fóssil com relação à potência e ao torque. Os maiores ponto de névoa e ponto de fluidez são desvantagens do biodiesel, sendo que o ponto de fluidez é a temperatura que o combustível deixa de fluir quando resfriado e o ponto de névoa é a temperatura na qual o biodiesel começa solidificar e separar, formando uma névoa. Tais temperaturas são importantes para estabelecer condições em que o biodiesel pode ser transportado e utilizado (ASTM D2500; BHALE, DESHPANDE, THOMBRE, 2009; KHAN *et al.*, 2013; CINI *et al.*, 2013).

Sundus, Fazal, Masjuki (2017) avaliaram que o teor de oxigênio no biodiesel é cerca de 11% e, apesar de emitirem compostos de nitrogênio, uma mistura B20 (20% de biodiesel de palma e 80% de diesel) resultou em quantidades emitidas similares às encontradas para o diesel puro. Em outros estudos mais recentes, foi utilizado sistema de monitoramento sofisticado de carros e motores para que fosse o mais próximo da realidade comercial, constatando redução nas emissões de NO_x (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017; HOEKMAN; ROBBINS, 2012; KUMAR; BABU; KUMAR, 2018).

Haja vista as desvantagens elencadas, não é aconselhável o uso do biodiesel puro em motores tradicionais. Portanto, mistura-se biodiesel com diesel a fim

de obter combustíveis com propriedades físico-químicas recomendadas, melhor desempenho e características de emissão da combustão. As misturas de combustíveis resultantes são referidas como Bx, onde x é a porcentagem de biodiesel, por exemplo, uma mistura de 10% de biodiesel puro (B100) no diesel é referida como B10 (GE *et al.*, 2018; DHARMA *et al.*, 2016; SURESH; JAWAHAR; RICHARD, 2018; DAHIYA, 2014; PAULS, 2011). Uma das principais preocupações na utilização do biodiesel na indústria automotiva são os problemas de corrosão associados à sua incompatibilidade com alguns materiais metálicos presentes no tanque de combustível, bombas de combustível, bomba de alimentação de combustível, linhas de combustível, injetor de combustível, pistões e sistema de escapamento (ROCABRUNO-VALDÉS *et al.*, 2019).

A contaminação por íons metálicos pode ocorrer pelo contato direto com a superfície do recipiente, seja durante o armazenamento ou transporte, ou por sedimentos de processos oxidativos já existentes em diversos equipamentos usados na produção de biodiesel como os trocadores de calor produzidos com cobre (CHENDYNSKI *et al.*, 2019(a); CHENDYNSKI *et al.*, 2019(b)). De acordo com Schaich (2005) metais de transição, como o cobalto, ferro, cobre, manganês e vanádio presentes em quantidades pequenas já catalisam reações de oxidação do biocombustível, sendo que os metais que transferem apenas um elétron são catalisadores mais ativos.

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de fontes renováveis de origem vegetal ou animal. De acordo com a resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) N° 45, de 25 de agosto de 2014, o biodiesel é produzido pela reação de transesterificação, na presença de álcool e catalisador, devendo atender a certas especificações técnicas contidas nesta resolução. Devido a alterações nas resoluções anteriores, os atuais parâmetros físico-químicos regulamentados para o biodiesel estão contidos na resolução ANP N° 798 de 01/08/2019, conforme apresentados no anexo A (BRASIL, 2019; BRASIL, 2014(b); MATHEW *et al.*, 2021; SOUZA *et al.*, 2021).

Da produção de biodiesel (B100) em 2022 65,76% foram provenientes de óleo de soja, além de gordura animal, óleos vegetais entre outros tipos de matéria-prima (ANP, 2023). Uma vasta gama de matérias primas pode ser utilizada na produção do biodiesel, dentre elas os óleos vegetais de soja (SPACINO *et al.*, 2015), palma

(RIBEIRO *et al.*, 2020), canola (ATAYA; DUBÉ; TERNA, 2007), girassol (SOUSA; RIBEIRO, 2012), as gorduras de origem animal (RÊGO *et al.*, 2020) e os óleos de frituras (COELHO *et al.*, 2020), entre outras.

Toda fonte oleaginosa pode produzir ésteres alquílicos, porém não é todo óleo ou gordura que é recomendado para que se obtenha um biodiesel comercial respeitando as regulamentações governamentais. Um fator determinante na escolha da matéria-prima é a quantidade de óleo passível de ser extraída, logo fontes que armazenam maiores quantidade de óleo são preferidas na indústria do biodiesel, reduzindo o custo de produção. Devido a composição de ácidos graxos da matéria-prima que foi utilizada no processo de produção do biocombustível, as características indesejáveis são incorporadas no biodiesel, principalmente a quantidade de insaturações presentes nos ácidos graxos contidos nos óleos vegetais e gorduras (RAMOS *et al.*, 2017).

A quantidade de ésteres insaturados varia de acordo com a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. As matérias-primas que contêm maior proporção de ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis à oxidação, diminuindo a estabilidade oxidativa do biodiesel. Isso ocorre devido a reatividade das ligações pi, aumentando os sítios disponíveis para a reação com o oxigênio e interferindo na qualidade e desempenho como combustível (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; BORSATO *et al.*, 2012).

O biodiesel pode ser produzido por outras rotas além da transesterificação, como o craqueamento térmico ou pirólise, processo que converte os óleos em moléculas menores, porém requer altas temperaturas e a caracterização é dificultada devido à variedade de produtos formados (ZABETI *et al.*, 2009). A transesterificação é a rota de síntese mais viável economicamente pelo fato das características dos ésteres que formam o biodiesel serem similares aos compostos químicos presentes no diesel. Na transesterificação são utilizados os óleos e gorduras, conhecidos como triacilglicerídeos, álcool de cadeia curta e catalisador (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013; GERIS *et al.*, 2007; NASCIMENTO; CAVALCANTI, 2017).

Dentre os parâmetros que influenciam a produção do biodiesel estão a matéria-prima, a temperatura de síntese, o álcool empregado e o tipo de catalisador. Com

o acréscimo da temperatura haverá uma maior formação de ésteres metílicos, porém deve-se levar em conta o álcool utilizado, pois se aproximar da temperatura de ebulição do mesmo poderá ocorrer a formação de bolhas afetando a produção do biodiesel (ZABETI *et al.*, 2009).

As reações de transesterificação são conduzidas em temperaturas próximas do ponto de ebulição dos álcoois empregados na síntese (metanol: 64,7 °C ou etanol: 78,37 °C), pois em temperaturas superiores, o rendimento é reduzido devido a evaporação do solvente. Por outro lado, temperaturas inferiores não tem energia suficiente para que as moléculas atinjam a energia de ativação reacional (JAMBULINGAM *et al.*, 2020). A temperatura também auxilia na mistura das fases, visto que a miscibilidade entre o álcool e os triglicerídeos durante a transesterificação não é efetiva, devido a diferença de polaridade (FADHIL; MOHAMMED, 2018). Geralmente utiliza-se razão estequiométrica de três mol de álcool para um mol de óleo na reação de transesterificação (SUNITA *et al.*, 2008).

A reação de transesterificação pode ser realizada por meio de catalisadores básicos, ácidos e enzimáticos. A reação de síntese também é classificada em homogênea ou heterogênea. Catalisadores homogêneos são aqueles que existem na mesma fase que os reagentes, não podem ser reutilizados e necessitam de lavagem após o processo de transesterificação. A catálise heterogênea ácida ou alcalina pode facilitar a separação entre o produto e o catalisador, possibilitando seu reaproveitamento em novas reações. A reação com catalisadores alcalinos e homogênea pode ser realizada com o hidróxido de sódio (NaOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃), oferecendo maior velocidade em relação aos catalisadores ácidos, permanecendo na fase dos reagentes, além de permitirem o emprego de temperaturas moderadas e alto rendimento. São exemplos de catalisadores ácidos, o ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e óxidos TiO₂, CuO, ZnO. A reação em meio ácido ocorre mais lentamente, necessitando de um excesso de álcool para alcançar melhores rendimentos, fornecendo uma mistura mais corrosiva. Porém dentre as suas vantagens é que não são afetados pelo teor de ácidos graxos livres presente no óleo. A escolha dos catalisadores depende do tipo de matéria-prima, condições operacionais, atividade catalisadora necessária, custo e disponibilidade (MOAZENI; CHEN; ZHANG, 2019; TACIAS-PASCACIO *et al.*, 2019;

ANGILELLI; MANTOVANI; CHENDYNSKI, 2022; SALINAS *et al.*, 2010; FARIAS *et al.*, 2015; MANDARI; DEVARAI, 2021).

2.2 A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Devido à presença de duplas ligações entre carbono nos diversos ésteres que compõem o biodiesel, este se torna mais suscetível a deterioração por oxidação e de acordo com o tipo de matéria prima que foi utilizada na sua síntese, haverá maior ou menor teor de ésteres insaturados. Apesar de ser similar ao óleo diesel, em termos de propriedades do combustível e características de combustão, o biocombustível apresenta a desvantagem de baixa estabilidade oxidativa, fato que não ocorre no combustível derivado de petróleo, que é formado por hidrocarbonetos de cadeia carbônica saturada (CORREIA *et al.*, 2020; FREITAS *et al.*, 2019; FAZAL *et al.*, 2021; FAZAL; RUBAIEE; AL-ZAHRANI, 2019; SUI *et al.*, 2021).

Como consequência da reação radicalar de oxidação do biodiesel catalisada com a exposição a luz, oxigênio, temperatura, íons metálicos, umidade ou contaminação microbiana, há o impacto econômico e técnico como a corrosão de peças do motor, formação de depósitos, podendo inviabilizar o sistema de injeção (FREITAS *et al.*, 2019). Além da questão da qualidade do biodiesel, a degradação oxidativa modifica as propriedades físico-químicas seja durante o uso no automóvel ou no armazenamento. (SUNDUS; MASJUKI; FAZAL, 2017; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2014). A densidade, ponto de fulgor, estabilidade à oxidação e índice de cetano, além dos valores do índice de iodo, viscosidade cinemática, índice de peróxido e acidez podem ser alteradas (KUMAR, 2017; RAHMAN *et al.*, 2021).

A estabilidade oxidativa do biodiesel é um dos fatores mais importantes utilizados na avaliação da qualidade do biodiesel, permitindo assim a sua comercialização e assegurando sua qualidade durante o armazenamento. Este parâmetro deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A resolução Nº 45, de 25 de agosto de 2014 estabelece o limite mínimo em horas para a estabilidade oxidativa, que atualmente é de 12 horas, e tem periodicamente seus limites atualizados. A estabilidade oxidativa

pode ser determinada por algumas técnicas que proporcionam um teste acelerado, já que seriam necessários meses para ensaios a temperatura ambiente, prevendo assim o tempo máximo de estocagem do biocombustível sem comprometer suas características físico-químicas (MURTA VALLE; LEONARDO; DWECK, 2014; SYMONIUK *et al.*, 2018).

A estabilidade oxidativa do biodiesel é usualmente realizada pelo método de degradação oxidativa acelerada empregando o equipamento Rancimat[®], obtendo o resultado do período de indução, valor utilizado para avaliar a degradação do biodiesel. Neste método a amostra é aquecida a temperatura de 110 °C em um fluxo contínuo de ar, fazendo com que os ésteres sejam oxidados. Os produtos voláteis formados após a degradação são transportados para uma cela que contém água ultrapura, aumentando a condutividade da água. A partir da segunda derivada da curva obtida de condutividade vs tempo estima-se o período de indução, o qual é definido como o tempo limite para que ocorra uma mudança repentina nos valores de condutividade e a propagação de radicais livres se torne irreversível (SUI; LI, 2019; KNOTHE; STEIDLEY, 2018). As altas temperaturas empregadas no Rancimat[®] favorecem a formação de radicais livres, que são moléculas contendo elétrons não emparelhados e quimicamente reativos, possuindo um tempo de vida de aproximadamente 10^{-9} s (HERBINET; PITZ; WESTBROOK, 2008; BRACCO *et al.*, 2018).

Estudos estão sendo realizados com o intuito de desenvolver novas técnicas analíticas além da mais comum e utilizada: a degradação oxidativa acelerada empregando o equipamento Rancimat[®]. Dentre as técnicas listadas na literatura, é importante destacar: Calorimetria de varredura diferencial pressurizada (P-DSC), Espectroscopia UV -Vis, fluorescência, técnicas de absorção, cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, termogravimétrico, sistema fotodegradativo de fluxo através do reator fotoquímico e espectrofotômetro UV-vis (MURTA VALLE; LEONARDO; DWECK, 2014; CONCEIÇÃO *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021; FIGUEREDO *et al.*, 2019; DÍAZ-BALLOTE *et al.*, 2018; OROZCO *et al.*, 2020).

Além destas técnicas é possível ter um melhor entendimento da estabilidade oxidativa do biodiesel com certos parâmetros como o índice de iodo, teor de

glicerol livre e total, valor de peróxido, índice de acidez total. Porém, pode haver imprecisões na medida da estabilidade oxidativa do biodiesel se trabalhar apenas com um parâmetro como o índice de iodo. Este indica a quantidade de insaturações presentes no biodiesel analisado e não especificamente ésteres poliinsaturados, que exerce maior influência na estabilidade (BUKKARAPU; KRISHNASAMY, 2021).

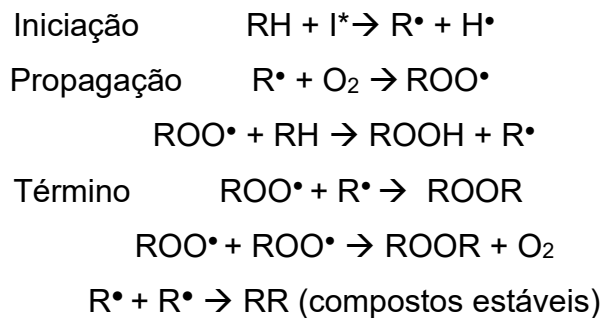
As propriedades físico-químicas podem ser modificadas pelos mecanismos de auto oxidação do biodiesel em contato com o oxigênio no ar, decomposição térmica, pelo contato com água ou umidade, contaminação microbiana ou por impurezas (PULLEN; SAEED, 2012). Em geral avalia-se dois mecanismos diferentes de oxidação, a auto oxidação e foto oxidação. A taxa de oxidação do biodiesel, e a consequente estabilidade oxidativa, não tem apenas relação com o número total de ligações duplas, mas também com a posição dos átomos de carbono bis-aliílicos, o qual é mais suscetível a oxidação devido a reação oxidativa radicalar. Assim, os ésteres metílicos poli-insaturados são mais suscetíveis à oxidação do que os monoinsaturados (YAAKOB; NARAYANAN; PADIKKAPARAMBIL, 2014; SURAJ; KRISHNASAMY; SUNDARARAJAN, 2019).

A auto oxidação do biodiesel resulta na formação de produtos de oxidação primária, como peróxidos e hidroperóxidos, ocasionando várias reações secundárias de oxidação gerando aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos graxos de cadeias curtas que levam ao aumento da acidez do biodiesel, além de gomas e sedimentos originados das reações de polimerização (SURAJ; KRISHNASAMY; SUNDARARAJAN, 2019; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

A Reação 1 apresenta o mecanismo de reação radicalar de oxidação do biodiesel, o qual é composto de três estágios: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação ocorre a retirada de um átomo de hidrogênio ligado ao carbono da dupla ligação. Nessa etapa é necessário um iniciador radicalar, como temperatura e presença de metais contidos na composição do biodiesel, formando radicais livres de carbono. Estes hidrogênios estão adjacentes à dupla ligação e a retirada deste hidrogênio é favorecida pela estabilidade da ressonância eletrônica. Esse fato é corroborado pelas baixas energias de dissociação destas ligações, sendo de 89 kcal mol^{-1} para cadeias monoinsaturadas e 80 kcal mol^{-1} para cadeias poliinsaturadas, ao contrário dos ésteres

saturados com 98 kcal/mol^{-1} (KERKEL *et al.*, 2021; HAZRAT *et al.*, 2021; JOHNSON; DECKER, 2015). Na propagação, os radicais livres (R^\bullet) formados pelos iniciadores (I^*) reagem com o oxigênio molecular (O_2), dando origem a radicais instáveis peróxil (ROO^\bullet) que reagem com outros ésteres do biodiesel. Dessa forma, a reação em cadeia continua formando outros radicais livres (R^\bullet) e hidroperóxidos ($ROOH$). Devido à redução da concentração dos ésteres insaturados com o decorrer da reação, na etapa de terminação ocorre a reação entre radicais livres e ocorrendo a formação de compostos estáveis (ROMOLA *et al.*, 2021).

Reação 1 – Mecanismo da reação radicalar do biodiesel



Fonte: Adaptado de ROMOLA *et al.*, 2021

A reação entre o oxigênio do ar com os ésteres graxos presentes no biodiesel não é uma reação espontânea porque essas moléculas estão em estado de multiplicidade diferentes. Então é necessário iniciadores para que a reação de oxidação radicalar do biodiesel aconteça. O oxigênio está no estado de multiplicidade triplete e a molécula de éster está no estado singlete, resultando em uma taxa de reação de oxidação muito lenta, na ordem de $10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DLUGOGORSKI, KENNEDY, MACKIE, 2012; JOHNSON; DECKER, 2015).

Como a etapa de iniciação do processo de auto oxidação do biodiesel requer uma energia considerável, mecanismos alternativos são propostos como a da foto oxidação, mais adequado para explicar a reação de oxidação dos ésteres insaturados. É promovido pela radiação ultravioleta em presença de sensibilizadores como clorofila presente em óleos vegetais, flavina ou mioglobina, promovendo a mudança de estado de

multiplicidade do oxigênio molecular triplete para o singlete, mais reativo. Conforme pode ser observado na Reação 2, a energia transferida para o oxigênio atmosférico causa a mudança do spins dos elétrons nos orbitais eletrônicos com produção de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) (JOHNSON; DECKER, 2015). Como a molécula do éster que compõe o biodiesel se encontra no estado singlete, apresentando duplas ligações conjugadas, a reação com o oxigênio singlete ocorre de forma mais rápida (MARTINEZ *et al.*, 2004).

Reação 2 – Fotossensibilização do oxigênio triplete



Fonte: Adaptado de GHOGARE; GREER (2016)

2.3 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL CATALISADA POR METAIS

Devido ao contato do biodiesel com recipientes e equipamentos metálicos durante seu armazenamento e processamento, impurezas metálicas tendem a estar presentes, tais como os íons de cobre e ferro. Os metais de transição são iniciadores da oxidação de óleos e alimentos logo, é necessário o estudo de catálise metálica, pois esses metais de transição sempre estão presentes em diferentes quantidades, e mesmo traços metálicos já ocasionam a aceleração da taxa de degradação oxidativa. Os trocadores de calor, tanques de armazenamento, tanque de combustível, componentes do filtro e bomba injetora são feitos de diversos metais de transição, resultando em uma diminuição da estabilidade oxidativa do biodiesel. Isso pode acarretar o desgaste mecânico dos motores automotivos pela presença de cinzas, impurezas decorrentes da degradação do biodiesel, como os oligômeros que entopem linhas de combustível e promovem incrustações nas superfícies de contato com o biocombustível (SUI *et al.*, 2021; ZULETA *et al.*, 2012; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018; SPACINO *et al.*, 2020(a); CHENDYNSKI *et al.*, 2019(b)).

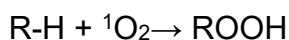
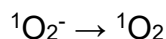
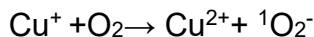
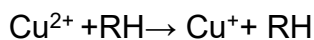
Longanesi *et al.* (2022) avaliam que ocorre a redução da estabilidade oxidativa do biodiesel na presença de metais como o cromo, ferro, níquel e zinco, sendo

superior a catálise reacional do cobre em relação aos demais. Foi observado também por Chendynski *et al.* (2019 (b)) que o cobre metálico em contato com o biodiesel degradou rapidamente este biocombustível, apresentando valores menores de estabilidade oxidativa, quando comparado com amostras em contato com aço carbono e aço prata. Serqueira *et al.* (2021) estudaram a estabilidade oxidativa e corrosividade do biodiesel metílico de óleo de cozinha residual exposto a cobre e aço carbono em condições simuladas de armazenamento através de testes de imersão estática por 90 dias. Houve rápida diminuição do período de indução quando em contato com cobre, sendo que o biodiesel com cobre degradou mais pois após 72 horas obteve-se 6,85 h de PI. O biodiesel puro após esse tempo apresentou o valor de 8,06 h para o período de indução.

Como a quantidade de ésteres insaturados varia de acordo com a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, os que contêm maior proporção de compostos insaturados são mais suscetíveis à oxidação, diminuindo a estabilidade oxidativa do biodiesel, pois aumenta os sítios disponíveis para a reação (BORSATO *et al.*, 2012).

A iniciação direta da reação de oxidação na presença de íons Cu^{2+} envolve a remoção de um elétron da dupla ligação da molécula éster para o íon metálico, reduzindo-o, como observado na Reação 3. Entretanto, na presença de oxigênio e íon cobre reduzido, ele atua transferindo um elétron para o oxigênio para formar o ânion superóxido. O oxigênio singleto formado reage com o éster insaturado para formar o hidroperóxido, que por sua vez forma os radicais alcóxi e hidroxila, propagando a reação de oxidação dos ésteres (SPACINO *et al.*, 2020(b); ROVEDA *et al.*, 2022; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018).

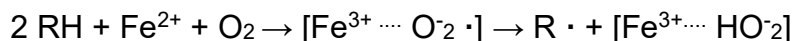
Reação 3 – Reação de oxidação na presença de íons Cu^{2+}



Fonte: Adaptado de ANGILELLI, K. B; MANTOVANI, A. C. G; CHENDYNSKI (2022)

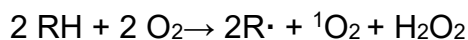
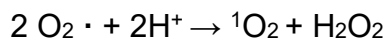
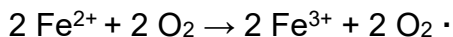
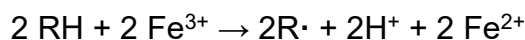
O Fe^{2+} se complexa com o oxigênio e na presença da molécula de éster, gera radicais hidroperóxidos, sendo que a transferência de elétrons é caracterizada por um mecanismo de esfera externa, em que os elétrons se deslocam diretamente entre a camada de valência do metal e o grupo alvo, sendo rápida e menos seletiva (Reação 4). Já o mecanismo de esfera interna envolve o fluxo de elétrons que ocorre através dos ligantes, lento e menos seletivo (SCHAICH, 2005). A reação de oxidação do biodiesel em contato com o íon Fe^{3+} pode estar relacionada a um mecanismo de iniciação direta, devido a um estado de maior valência (Reação 5). O elétron contido no metal pode ser transferido para a dupla ligação do éster do biodiesel, facilitando a remoção do hidrogênio dos sítios bis-álílicos, iniciando assim a reação de oxidação (ANGILELLI, K. B; MANTOVANI, A. C. G; CHENDYNSKI, 2022).

Reação 4 – Reação de oxidação na presença de íons Fe^{2+}



Fonte: Adaptado de ANGILELLI, K. B; MANTOVANI, A. C. G; CHENDYNSKI (2022)

Reação 5 – Reação de oxidação na presença de íons Fe³⁺



Fonte: Adaptado de ANGILELLI, K. B; MANTOVANI, A. C. G; CHENDYNSKI (2022)

Os metais que são capazes de transferir apenas um elétron como cobalto, ferro, cobre, manganês e vanádio são catalisadores mais ativos em reações de oxidação do biodiesel. Os metais de transição possuem orbitais não ocupados que podem receber elétrons atuam como ácido de Lewis em reações de oxidação do biodiesel. Assim, a iniciação da reação de oxidação do biodiesel pode ocorrer pela reação de oxidação envolvendo a transferência eletrônica direta das ligações π para o metal (SHAHIDI, 2005). É mais fácil perder ou ganhar elétrons da camada de elétrons d do cátion metálico de metal de transição e no seu respectivo complexo, apresentando desempenho redox e levando a transferências de carga, e com isso os metais de transição podem atuar como catalisadores de reações radiculares em ligações químicas inertes C-H (SUI *et al.*, 2021). Como o oxigênio é impossibilitado de reagir diretamente com a ligação π do biodiesel, devido a diferença de estado de multiplicidade, os íons de metais de transição são capazes de iniciar o processo de oxidação do éster insaturado removendo um elétron desta ligação ou alterando o estado de multiplicidade do oxigênio (ANGILELLI, K. B; MANTOVANI, A. C. G; CHENDYNSKI, 2022).

2.4 ANTIOXIDANTES NATURAIS

O biodiesel sofre degradação oxidativa ao longo do tempo devido à presença de ésteres com duplas ligações presentes em sua composição química, provenientes das matérias primas utilizadas na reação de transesterificação. A composição de ésteres do biodiesel, luz, temperatura, umidade, pigmentos e elementos metálicos podem afetar a estabilidade do biodiesel durante seu armazenamento e

comercialização. Portanto, estender o prazo de estocagem sem a perda ou modificação dos parâmetros físico-químicos do biodiesel, como a densidade, ponto de fulgor, estabilidade de oxidação e viscosidade cinemática, é vital para produtores e fornecedores de combustíveis (De SOUSA *et al.*, 2014).

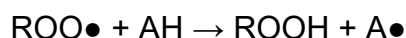
O processo de oxidação pode ser retardado pela adição de moléculas com propriedades antioxidantes para inibir a iniciação e propagação de radicais livres, minimizando assim a formação de compostos secundários como peróxidos, aldeídos, cetonas e polímeros. Os aditivos antioxidantes são usados em muitas indústrias de alimentos, produtos farmacêuticos, combustíveis, lubrificantes e petroquímicos. Aditivos sintéticos têm sido usados pelos fabricantes para melhorar as características do biodiesel, como o butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT) e propil galato (PG). Como os aditivos antioxidantes comerciais geralmente são caros, produzidos a partir de materiais não renováveis e tóxicos, há uma motivação para explorar novas alternativas de aditivos de baixo custo, obtidos a partir de biomassa ou resíduos (DUESO *et al.*, 2018; De SOUSA *et al.*, 2014).

As fontes de compostos antioxidantes naturais podem ocorrer em frutas, sementes, folhas, farinhas de raízes e cascas (AKBARIRAD *et al.*, 2016). São atóxicos e sustentáveis quando comparado aos antioxidantes sintéticos, sendo que os componentes fenólicos presentes nos antioxidantes naturais atuam na inibição da reação radicalar e possibilitam o aumento no tempo de armazenamento do biodiesel (CORREIA *et al.*, 2020).

A composição dos compostos naturais exerce influência nas propriedades químicas, e podemos citar os ácidos fenólicos, flavonoides, antocianinas, ácidos orgânicos, quinonas e pigmentos. Os compostos fenólicos possuem um ou mais anéis aromáticos com um ou mais grupos hidroxila, e são os metabólitos secundários mais abundantes das plantas, com mais de 8000 estruturas conhecidas. Os compostos fenólicos são representados majoritariamente pelos flavonoides e ácidos fenólicos. Os flavonoides são os flavonóis, flavanonas, isoflavanos, flavan-3-óis, flavonas e antocianinas, sendo que as antocianinas são responsáveis pelas colorações laranja, vermelho, azul e roxo. Os ácidos fenólicos são representados por subclasses de ácidos hidroxicinâmicos como os ácidos cafeico e *p*-cumárico e os ácidos hidroxibenzóicos como

o ácido gálico (HAMINIUK *et al.*, 2012; NTOURTOGLOU *et al.*, 2022; DAI; MUMPER, 2010; GULCIN, 2020; OZCAN *et al.*, 2014).

A adição de pequenas quantidades de aditivos antioxidantes é a maneira mais econômica para prevenir ou atrasar a reação de oxidação. Como não há um antioxidante geral ou único que seja efetivo para todo biodiesel, é necessário o estudo das alternativas para que se possa encontrar o mais adequado para cada biodiesel proveniente de matérias-primas distintas. O mecanismo de reação dos antioxidantes pode ser visto na Reação 6, em que ROO● é radical livre, AH a molécula do antioxidante com átomo de hidrogênio ativo, A● o radical inerte e ROOH produto estável. Os antioxidantes primários atuam na interrupção ou diminuição da propagação radicalar doando átomo de hidrogênio a um radical livre, como o peróxil ROO●, por meio do grupo hidroxila presente na estrutura do antioxidante, dando origem a hidroperóxidos e moléculas não reativas devido a estabilização causada pela ressonância eletrônica. O átomo de hidrogênio do antioxidante é abstraído pelos radicais com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das insaturações do éster metílico. São exemplos os fenólicos substituídos, aminas aromáticas secundárias, tocoferóis e flavonoides (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018; RAMALHO; JORGE, 2006; FATTAH *et al.*, 2014).



Reação 6 – Mecanismo de reação do antioxidante

Os antioxidantes secundários atuam no início do processo oxidativo, complexando metais, sequestrando oxigênio, decompondo hidroperóxidos formando uma espécie não radical, o alcóxido. São exemplos os carotenóides, tocoferóis, ácido ascórbico e ácido cafeico (ROVEDA *et al.*, 2022). Devido aos grupos hidroxila, os compostos fenólicos podem ser considerados como antioxidantes primários. Ao doar átomos de hidrogênio, tem-se a formação de radicais fenoxila, menos reativos devido à estabilização por deslocalização de elétrons no anel benzênico. As propriedades antioxidantes dos ácidos fenólicos variam dependendo do número de grupos hidroxila,

posição e natureza da substituição de anéis benzóicos (MAGLINAO; WAGNER; DUFF, 2020).

Extratos de plantas com propriedades antioxidantes têm sido amplamente estudados como alternativa aos aditivos antioxidantes sintéticos, apresentando ácidos fenólicos em sua composição e baixa toxicidade. Entre as plantas com propriedades antioxidantes destacam-se alecrim, orégano e manjerição (SPACINO *et al.*, 2016), gergelim, erva-doce, café (JEYAKUMAR *et al.*, 2022), chá verde (BHARTI; SINGH, 2020), folhas de café arábica e salvia (GREGÓRIO *et al.*, 2018), folhas de sene, frutas de amora e flores de hibisco (ROMAGNOLI *et al.*, 2018).

2.5 GABIROBA (*CAMPOMANESIA XANTHOCARPA*)

A guabirobeira (*Campomanesia xanthocarpa*) pode ser visualizada na Figura 1, popularmente conhecida como Gabiroba, é nativa do Brasil, presente nas regiões sul, centro-oeste e nordeste do Brasil. As propriedades dos frutos e folhas da guabirobeira têm recebido atenção pelo seu potencial no desenvolvimento de medicamentos pela indústria farmacêutica. Suas folhas são verdes e muito utilizadas em infusões no tratamento de doenças inflamatórias, urinárias, reumáticas, hipercolesterolemia e obesidade. Extratos dos frutos, folhas e sementes tem demonstrado atividades anti-inflamatória e antiprotozoária (Da Silva *et al.*, 2016; Brandelli *et al.*, 2013). Markman *et al.* (2004) avaliaram o extrato das folhas de *Campomanesia xanthocarpa* quanto à atividade antiulcerogênica, toxicidade aguda e perfil fitoquímico. Dalastra *et al.* (2022) analisaram os frutos e folhas da Gabiroba quantificando compostos flavonoides, carotenóides, clorofila, fenólicos totais, taninos e cumarinas, concluindo que essa planta tem potencial na saúde. Além disso, podem atuar na redução do estresse oxidativo e dos processos inflamatórios em organismos, apresentando alto potencial antioxidante, alto teor de vitaminas, minerais e compostos fenólicos (RAPHAELLI *et al.*, 2021).

Figura 1 – Gabirobeira



Fonte: o próprio autor (2023)

2.6 JABUTICABA (*MYRCIARIA CAULIFLORA*)

A jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), que pode ser visualizada na Figura 2, é uma fruta perecível, nativa do Brasil. O fruto é esférico com casca grossa, de bagaço branco ligeiramente ácido e doce. A composição e o valor nutricional dos frutos são caracterizados por carboidratos como glicose e frutose, fibras alimentares, minerais como ferro, cálcio e fósforo, vitaminas, além de ácido ascórbico, carotenóides, glicosídeos e compostos fenólicos. Sua casca roxa escura se deve a presença de alto teor de antocianinas, que aliado aos compostos presentes permitem as atividades biológicas e antioxidantes dos extratos de casca de jabuticaba. Além disso, estes pigmentos podem atuar como anti-inflamatório, em atividades antimutagênicas e preventivas do câncer (MORALES *et al.*, 2016; SANTOS; VEGGI; MEIRELES, 2010).

Lima *et al.* (2011) avaliaram diferentes solventes para a extração de pigmentos antociânicos da jabuticaba, verificando a estabilidade das antocianinas e

testes de atividade antioxidante. Concluíram que as cascas apresentaram atividade antioxidante, tanto na captura de radical livre, quanto no retardo do processo de oxidação lipídica. Alezandro *et al.* (2013) estudaram a composição química e capacidade antioxidante das duas espécies de jabuticaba, a Sabará (*Myrciaria jaboticaba*) e Paulista (*Myrciaria cauliflora*) na casca, polpa e semente. A concentração de fenólicos e derivados de ácido elágico foram maiores na Sabará, com exceção das antocianinas, sendo que a casca é mais rica em flavonoides e excelente fonte de polifenóis.

Figura 2 – (a) Jabuticabeira e (b) jabuticaba



Fonte: o próprio autor (2023)

2.7 HIBISCO COLIBRI (*MALVA VISCUS ARBOREUS*)

Malvaviscus arboreus Cav. (*Hibiscus malvaviscos*L.), que pode ser visualizada na Figura 3, é um arbusto perene encontrado nativamente na América Central e do Sul. Podem ser utilizadas com fins medicinais para feridas, febre, hipertensão, dor de garganta, bronquite e gastrite. Estudos com as folhas e flores de *M. arboreus* mostraram a presença de uma variedade de metabólitos fenólicos como os flavonoides, antocianinas e ácidos fenólicos e seu extrato demonstrou possuir propriedades antioxidantes (ABDELHAFEZ *et al.*, 2018). Kannan *et al.* (2018) avaliaram flores de *M. arboreus* de coloração rosa e vermelha em relação ao potencial antioxidante e teor de

fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu, e concluíram que seus extratos apresentaram propriedades antioxidantes.

Figura 3 – Flor de hibisco



Fonte: o próprio autor (2023)

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo a análise da estabilidade oxidativa do biodiesel, proveniente de sebo comercial e óleo de oliva, em presença de extratos naturais com propriedades antioxidantes e íons metálicos. Ainda, a pesquisa visa avaliar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel pelo método acelerado empregando o equipamento Rancimat®.
- Produzir extratos etanólicos de folhas de Gabiroba, cascas de jabuticaba e flores de hibisco
- Quantificar o teor de compostos fenólicos totais dos antioxidantes naturais

- Determinar a constante de velocidade e energia de ativação da reação de oxidação das amostras de biodiesel.
- Determinar a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs através da equação da teoria complexo ativado (equação de Eyring).
- Avaliar a influência dos extratos antioxidantes naturais e dos íons metálicos no processo de degradação do biodiesel.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DO BIODIESEL

A reação de transesterificação de triglicerídeos de 125 g de sebo comercial (Spironelli, Londrina, PR, Brasil) com 125 g de azeite de oliva (Cocinero®) (50% m/m), sem antioxidante sintético, foi realizada com metanol absoluto (CH₃OH, FMaia, PA 99,8%) e hidróxido de potássio (KOH, SIGMA–ALDRICH, 95%) como catalisador. Empregou-se a concentração de KOH de 0,8 g para 50 mL de metanol, sob refluxo, aquecimento a 60 °C e agitação por 2 h. As fases foram separadas em um funil de separação e posteriormente o biodiesel foi lavado, primeiramente, com solução aquosa de ácido clorídrico e depois com água, ambos a 80°C, até pH 7. Em seguida, o biodiesel foi desumidificado na estufa a 140 °C. Utilizou-se óleo de oliva para obter biodiesel com período de indução superior a 8 horas.

4.2 CROMATOGRAFIA GASOSA CG-EM DO BIODIESEL

Para avaliação das concentrações dos ésteres metílicos presentes nas amostras de biodiesel, foi utilizada uma massa média das 4 amostras de biodiesel de 0,0200 g aferidas em balança analítica em tubos Eppendorf, às quais foram adicionados 500 µL de solução padrão do éster metílico do ácido tricosanóico (C23:0) (Sigma-Aldrich) com concentração de 1,0 mg mL⁻¹ em heptano. Após agitação, foram injetados 2 µL em um cromatógrafo Shimadzu GC2010 Plus (CG) acoplado a um detector de massas QP2010 Ultra (MS), utilizando as seguintes condições: coluna cromatográfica de sílica

fundida RESTEK-RT2560 (100 m, 0,25 mm e 0,20 μm i.d., 100% biscianopropilpolisiloxano não ligado) com vazão do gás hélio (He) determinada automaticamente pelo aparelho a partir das condições de injeção e propriedades da coluna, sendo a pressão da linha de 110 kPa, fluxo de He de 17,1 mL min⁻¹ e a pressão da coluna de 0,28 kPa com fluxo linear de 11,1 mL min⁻¹, a razão de divisão da amostra (split) foi de 1/50 e a temperatura do injetor foi de 240°C. A temperatura inicial da coluna foi de 190°C por 2 min, depois elevada para 200°C a uma taxa de 2,0 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 2 min, novamente sendo então elevada para 230°C a uma taxa de 2,0 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por mais 2 min. A temperatura de interface do CG para o MS foi mantida em 240°C e o detector em temperatura de 200°C programado no modo SCAN com varredura de massas razão m/z de 35 a 500 com início de varredura após 15 min para otimização do detector (corte do solvente) com tempo total de análise de 35 min. As áreas dos picos foram determinadas pelo software Post Run Analysis. A identificação dos ácidos graxos foi baseada na comparação dos tempos de retenção dos ésteres metílicos de amostras conhecidas de óleo de soja e do software Bibliotec e as quantificações efetuadas em relação ao padrão interno, tricosanato de metila.

4.3 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS

Foram preparados extratos alcoólicos de diversas folhas, flores e frutos porém ao final foram escolhidos os extratos de cascas de jabuticaba, folhas de Gabiroba e flores de hibisco devido a disponibilidade da matéria-prima e resultados prévios de estabilidade oxidativa destas amostras em biodiesel. As folhas de Gabiroba, as cascas de jabuticabas e flores de hibisco foram coletadas numa propriedade rural em Londrina-PR (23° 14' 33.9'S/ 51° 12' 19.3' W). Primeiramente, as amostras de folhas de Gabiroba e cascas de jabuticaba foram secas em estufa a 60°C até peso constante. Em seguida, as amostras foram trituradas em moedor de café e embaladas a vácuo. Foram pesados 10 g das amostras secas, misturadas com 250 mL de álcool etílico absoluto (CH₃CH₂OH, Anidrol, 99,8%) e deixadas em repouso ao abrigo da luz por 48 h. Então, os extratos foram filtrados com papel quantitativo UNIFIL 11 cm C42 faixa azul, então concentrados

para aproximadamente 50 mL por meio de uma chapa de aquecimento a aproximadamente 60°C e transferido para balão volumétrico de 50 mL aferindo o menisco com álcool etílico absoluto (ROMAGNOLI *et al.*, 2018)

4.4 ANÁLISE QUANTITATIVA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A quantificação dos compostos fenólicos presentes nos extratos alcoólicos naturais preparados foi realizada no Laboratório de Quimiometria em Ciência Naturais (LQCN/UEL) por espectrometria UV-Vis no equipamento Thermo Scientific (modelo: Evolution 60), na faixa de 760 nm pelo método de Folin–Ciocalteu. A metodologia de Kumazawa *et al.* (2004) foi adaptada para as concentrações dos extratos analisados, concentração do reagente de Folin (0,2 N) e para a solução de carbonato de sódio (7,5 % (m/m)).

Os fatores de diluições realizadas dos extratos de casca de jabuticaba, folha de gabioba e flor de hibisco para as leituras de absorvância no equipamento, foram de 250,200 e 100. Os volumes utilizados foram determinados por estudos prévios para que as diluições apresentassem valores de absorvância dentro dos limites da curva analítica, de 4 a 28 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As diluições foram preparadas pela coleta dos volumes dos extratos alcóolicos e sua transferência para balões volumétricos de 50 mL, os quais foram, posteriormente, aferidos com álcool etílico absoluto. As amostras foram homogeneizadas e mantidas ao abrigo da luz por uma hora e, em seguida, centrifugadas e realizadas as leituras de absorvância. O teor de fenóis totais foi expresso em mg equivalentes de ácido gálico (EAG) por grama de matéria seca (ROMAGNOLI *et al.*, 2018).

4.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS ALCOÓLICOS

A análise cromatográfica foi realizada em um equipamento de cromatografia líquida Finnigan Surveyour Thermo Scientific equipado com um detector de arranjo de fotodiodos (CLAE-DAD) com monitoramento em comprimentos de onda de 200, 210 e 330 nm. O gradiente de eluição ocorreu a uma temperatura controlada de 20°C e vazão de 1000 $\mu\text{L min}^{-1}$. O sistema solvente de fase móvel consistiu em água

ultrapura e acetonitrila, com gradiente de modo de eluição de 5 a 70% de acetonitrila em 28 min, 70% de acetonitrila entre 28 e 40 min e 70 a 100% de acetonitrila entre 40 e 60 minutos. A coluna utilizada foi ACE5 C18 (250 mm x 4,6 mm i.d., tamanho de partícula: 5 μ m) e volume de injeção de 20 μ L. O extrato foi diluído 1:100 na fase móvel inicial da corrida cromatográfica e filtrado através de uma membrana PTFE-20/25-0,20 μ m (Chromafil® Xtra). Os dados foram processados no programa ChromQuest 4.2.

4.6 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de biodiesel foram preparadas individualmente adicionando Fe^{2+} ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Dinâmica, 99%), Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Synth, 97%) e Cu^{2+} ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Dinâmica, 99% pureza) na concentração de $9,96 \times 10^{-6}$ mol de cátion em 40 g de biodiesel, sem e com adição de 3,0 mL de extrato natural. Foram realizados ensaios empregando o extrato de folhas de Gabiroba, extrato de cascas de jabuticaba e flores de hibisco de forma individual. A amostra controle foi preparada com a mesma quantidade de antioxidante. As amostras contendo os íons metálicos foram deixadas em repouso por 2 horas antes de serem submetidas ao ensaio de estabilidade oxidativa.

4.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS

A estabilidade oxidativa do biodiesel controle, das amostras de biodiesel misturadas com os extratos naturais e com os íons metálicos foram analisadas utilizando um equipamento Rancimat® (modelo 743, Metrohm Instruments) de acordo com as especificações da norma EN 14112. No equipamento Rancimat®, como apresentado na Figura 4, ocorre a oxidação das amostras pelo oxigênio do ar em uma determinada temperatura. Os produtos voláteis gerados são conduzidos por fluxo de ar para um recipiente com eletrodo e água ultrapura, onde é medida a condutividade elétrica por um eletrodo. Devido aos produtos formados pela reação de oxidação, aumenta-se a condutividade elétrica da água. O ponto de inflexão da curva de condutividade representa o período de indução (PI) (RODRIGUES *et al.*, 2020).

Figura 4 – Equipamento Rancimat®

Fonte: o próprio autor (2023)

Considerando que a cinética da reação de oxidação lipídica em biodiesel pode ser considerada como de primeira ordem (SPACINO *et al.*, 2015), é possível determinar as constantes de velocidade reacionais a partir da equação 1. A cinética da reação foi investigada submetendo as amostras ao teste acelerado de estabilidade oxidativa pelo Rancimat® conforme a metodologia EN 14112, nas temperaturas de 110, 115, 120, 125°C. Os dados da condutividade elétrica (Λ) em relação ao tempo (t), fornecidos pelo Rancimat® para cada temperatura de ensaio, foram ajustados considerando a reação de primeira ordem e o valor das constantes de velocidade (k) foram determinadas pelo *slope* da reta. As constantes de velocidade (k) foram determinadas de acordo com a equação 1.

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - k(t_f - t_i) \quad (1)$$

Em que Λ é a condutividade no tempo t ; Λ_0 é a condutividade inicial, t_i e t_f correspondem aos tempos inicial e final, respectivamente.

A energia de ativação (E_a) dessa reação foi calculada através da equação de Arrhenius (Equação 2):

$$\ln(k) = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

Em que k é a constante de velocidade (h^{-1}), A é o fator pré-exponencial (h^{-1}), E_a representa a energia de ativação (kJ mol^{-1}), R é a constante do gás ideal ($8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

A entalpia (ΔH^\ddagger) e a entropia (ΔS^\ddagger) foram obtidas por meio da equação de Eyring aplicada à teoria do complexo ativado (Equação 3). Recomenda-se utilizar a unidade de k em s^{-1} pois a constante de Planck está em segundos (ZHENG *et al.*, 2020).

$$\ln(kT) = [\ln(k_B/h) + (\Delta S^\ddagger/R)] - (\Delta H^\ddagger/R)(1/T) \quad (3)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h a constante de Planck ($6,62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$), ΔH^\ddagger a entalpia de ativação (kJ mol^{-1}) e ΔS^\ddagger a entropia de ativação ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). A energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger), nos estados ativados, foi obtida utilizando equação fundamental da termodinâmica em todas as temperaturas (Equação 4) (GALVAN *et al.*, 2013).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

5 CAPÍTULO 1: ESTUDO DA ADIÇÃO DE EXTRATO DE FOLHAS DE GABIROBA E ÍONS METÁLICOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel utilizado foi obtido a partir da reação de transesterificação de uma mistura contendo 50% de óleo de oliva e sebo comercial. A análise cromatográfica mostrou que o biodiesel consistiu basicamente em ésteres metílicos com composição variando de C16 a C18. O teor de éster metílico C16:1; C16:0 foi de 28,40%, do C18:0 foi de 13,6%, e do C18:1; C18:2; C18:3 foi de 55,06 %. Estes ésteres juntos somam 97,06% das substâncias presentes no biodiesel utilizado estando em acordo com a especificação da norma EN 14103, e resolução ANP N° 45, que estabelece um valor mínimo de 96,5% (BRASIL, 2014(b)).

Substâncias extraídas de plantas com presença de grupos fenólicos possuem propriedades antioxidantes quando em mistura com biodiesel, retardando ou inibindo as reações radicalares de oxidação (CORREIA *et al.*, 2020). A extração de compostos fenólicos de plantas é influenciada pela polaridade do solvente, sendo destacada a extração com etanol que apresenta menor toxicidade (ANGELO, JORGE, 2007).

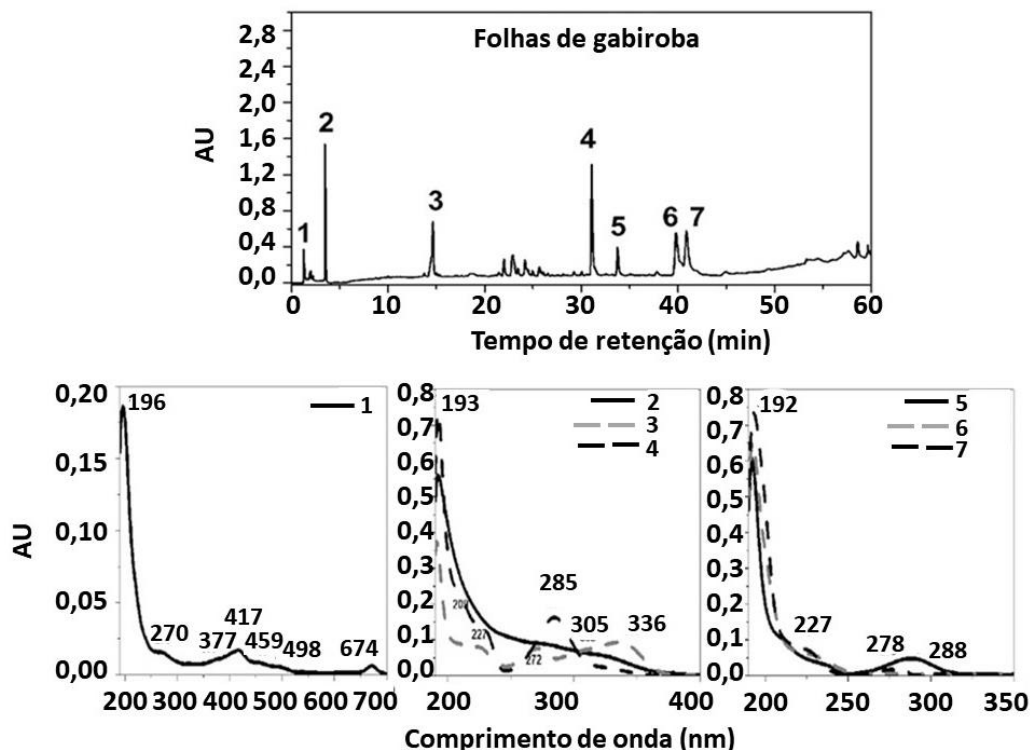
O extrato alcoólico de folhas de Gabiroba foi submetido à análise da concentração de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu. Os fenóis, em suas estruturas químicas, possuem um ou mais grupos hidroxila que são responsáveis pela proteção do biodiesel contra o processo oxidativo. O teor de fenóis totais, expressos em equivalente de ácido gálico, no extrato produzido foi de 18,16 mg EAG g⁻¹_{massa seca}. Este valor foi muito semelhante aos obtidos por Spacino *et al.* (2016) quando determinaram o teor de fenóis em extratos de alecrim e de orégano.

Coutinho *et al.* (2008) avaliaram as propriedades antioxidantes da folha de Gabiroba (*Campomanesia adamantium*). Foram isoladas cinco flavanonas e três chalconas, exibindo uma variação de 11,24-194,66 mg/g de chalconas e 2,95-30,17 mg/g de flavanonas e teor de compostos fenólicos de 7,2-21,2 mg/g ácido gálico. Sant'anna *et al.* (2017) analisaram as folhas da *Campomanesia xanthocarpa* e obtiveram 3,7360 EAG/mL de fenóis totais. Dalastra *et al.* (2022) obtiveram 228,1 e 151,1 µg de compostos fenólicos por grama de extrato bruto de folhas e polpa de Gabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*).

A composição química qualitativa e quantitativa dos produtos naturais determina as propriedades químicas do material, como suas atividades antioxidante, antiglicante, citotóxica, entre outras (KÄHKÖNEN *et al.*, 1999). Na bioprospecção desses produtos naturais, destacam-se substâncias fenólicas (flavan-3-ols, antocianinas, ácidos fenólicos, flavonoides, ácidos orgânicos) e, em alguns casos, a presença de diversos pigmentos (BOULET, DUCASSE; CHEYNIER 2017; MARCHEFAVE *et al.*, 2019). Assim, a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de arranjo de fotodiodos foi utilizada para verificar a diversidade química presente no extrato etanólico das folhas de Gabiroba a partir da separação física desses componentes e a consequente detecção do perfil espectral de absorção molecular na região de 190 – 800 nm. A Figura 5

apresenta a impressão digital cromatográfica e os picos dos espectros de DAD (detecção por arranjo de fotodiodos) para o extrato de folhas de Gabiroba.

Figura 5 – Cromatograma de CLAE-DAD correspondente ao extrato etanólico de folhas de Gabiroba



As folhas de Gabiroba mostraram a presença de pigmentos com bandas de absorção na região do visível (674 nm – provavelmente clorofila-a – pico 1) e também espectros moleculares característicos para ácidos orgânicos (pico 2) e ácidos fenólicos (3, 4, 5, 6, e 7 picos) (MARCHEFAVE *et al.*, 2019). Estes compostos com propriedades antioxidantes podem atuar para inibir a iniciação e propagação de radicais livres, minimizando assim a reação de oxidação do biodiesel.

A Tabela 1 apresenta os valores do período de indução (PI), em h, nas temperaturas de ensaio para as amostras de biodiesel com a adição do extrato de folhas de Gabiroba para a amostra controle e para aquelas com a adição dos metais de transição Cu^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} . Como esperado, para todas as amostras, o período de indução diminui com o aumento da temperatura, sendo que o biodiesel com o extrato

natural obteve valor médio de 3 análises de 13,82 h a 110 °C, valor acima do mínimo requerido pela resolução ANP N° 798 que é de 12 h e de 8h pela EN14214.

Os menores valores do PI foram observados para as amostras de biodiesel contendo apenas os íons metálicos, e as que continham Fe³⁺ com antioxidante. As amostras com extratos e íons Cu²⁺ e Fe²⁺ apresentaram PI de 11,69 h e 12,90 h a 110 °C respectivamente, valores que podem ser considerados dentro da legislação vigente.

Tabela 1 – Valores de período de indução dos ensaios conduzidos nas temperaturas de 110, 115, 120, 125 °C para o extrato de folhas de Gabiroba.

Amostra	Período de indução (h)			
	110°C	115°C	120°C	125°C
Controle	8,54	6,24	3,64	2,54
Biodiesel+ extrato	13,82	9,25	4,01	2,73
Biodiesel + Cu ²⁺	0,84	0,58	0,31	0,21
Biodiesel+ extrato + Cu ²⁺	11,69	8,10	4,78	3,31
Biodiesel + Fe ³⁺	1,96	1,34	0,74	0,50
Biodiesel+ extrato + Fe ³⁺	1,83	1,17	0,56	0,37
Biodiesel +Fe ²⁺	1,50	1,04	0,60	0,43
Biodiesel+ extrato + Fe ²⁺	12,90	8,67	5,67	3,62

Fonte: o próprio autor

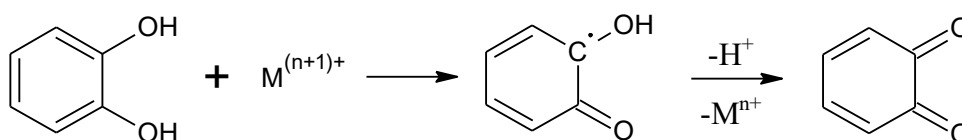
Segundo Jomová *et al.* (2019), considerando a complexidade dos sistemas ou reações envolvidas quando na presença de íons metálicos, observa-se que os flavonoides podem se comportar como antioxidantes ou como aceleradores de oxidação. Deve-se considerar que as atividades antioxidantes dos compostos fenólicos também dependem indiretamente de sua capacidade de complexar com metais, o que pode inibir a ação catalítica dos íons metálicos na oxidação do biodiesel. Isso pode ser observado quando Fe²⁺ foi adicionado ao biodiesel e extrato de folhas de Gabiroba, com um aumento no período de indução (12,90 h) quando comparado ao biodiesel com apenas Fe²⁺ (1,55 h), mas uma diminuição quando comparado ao biodiesel mais antioxidante natural (13,82 h). Comportamento semelhante foi observado quando Cu²⁺ foi adicionado às amostras de biodiesel com e sem adição de extrato.

Além disso, foi possível observar a redução da atividade antioxidante do extrato de folhas de Gabiroba na presença de íons Fe³⁺. Quando este íon foi adicionado

ao biodiesel, na presença do extrato, o período de indução foi de 1,83 h, muito inferior quando comparado às amostras de biodiesel com os metais Fe^{2+} (12,90 h) e Cu^{2+} (11,69 h) contendo o extrato. Chendynski *et al.* (2019 (a)), avaliaram um comportamento semelhante quando estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel contendo extrato de amora na presença de aço prata.

O baixo período de indução observado (Tabela 1) pode ser explicado pela reação entre Fe^{3+} e os fenóis presentes no extrato utilizado, pois o período de indução do biodiesel com o extrato das folhas de Gabiroba foi de 13,82 h e com a adição de Fe^{3+} foi de 1,83 h, indicando que o antioxidante natural retarda a oxidação, mas em contato com o Fe^{3+} , há uma inibição na atividade antioxidante.

Aguiar *et al.* (2007) mostraram que a redução do Fe^{3+} quando em contato com um fenol ocorre pela formação de um complexo, e a oxidação do composto fenólico ocorre por um mecanismo de esfera interna. Primeiro, gera um radical quinona, depois é oxidado pelo mecanismo de esfera externa onde esse radical não faz parte do complexo com o metal. Assim, o oxigênio molecular atua como receptor de elétrons, sendo reduzido e gerando um composto sem grupos hidroxila no anel benzênico. O mecanismo pode ser visualizado na reação 7. Há uma inibição do antioxidante natural pelos íons Fe^{3+} , causando um baixo período de indução (Tabela 1). Portanto, os grupos cetônicos produzidos não possuem propriedades antioxidantes, uma vez que não há hidrogênios disponíveis para serem transferidos para os radicais orgânicos do biodiesel.



Reação 7 – Mecanismo para a redução do Fe^{3+} quando em contato com fenol

Fonte: Adaptado de Aguiar *et al.* (2007)

Quando o extrato de folhas de Gabiroba e íons Cu^{2+} foi adicionado ao biodiesel, houve um aumento significativo no período de indução (11,69 h) quando comparado à adição de Fe^{3+} (1,83 h), ou mesmo ao controle (8,54 h). Um mecanismo

semelhante é observado para o íon Cu^{2+} , mas neste caso, ele reage com as duplas ligações dos ésteres de biodiesel e é reduzido a Cu^{1+} , o que pode estar impedindo ou reduzindo sua reação com o fenol. O antioxidante natural não teria seu efeito consideravelmente reduzido pelo Cu^{2+} , pois este estaria em grande parte em sua forma reduzida (Cu^{1+}), que atua na transformação do oxigênio tripleto do ar, não reativo, em oxigênio singleto, que reage com o biodiesel. Assim, o antioxidante estaria agindo para reduzir a propagação da oxidação gerada pelo Cu^{2+} , uma vez que o período de indução do biodiesel com extrato de folhas de Gabiroba e Cu^{2+} é menor que o do biodiesel com o extrato (ANGILELLI; MANTOVANI; CHENDYNSKI, 2022).

A reação entre a molécula do éster e o O_2 , para formar o hidroperóxido, requer uma mudança no estado de multiplicidade da molécula de oxigênio, uma vez que o hidroperóxido e os ésteres do biodiesel estão em estado singleto enquanto o oxigênio está em tripleto. Catalisadores como íons de metais de transição iniciam o processo de oxidação do éster insaturado removendo um elétron ou alterando o estado de multiplicidade do oxigênio (SCHAICH, 2005; ANGILELLI; MANTOVANI; CHENDYNSKI, 2022).

O biodiesel com Fe^{2+} , na presença e na ausência do extrato natural, apresentou período de indução semelhante ao do biodiesel com Cu^{2+} . O Fe^{2+} também se complexa com o oxigênio, gerando radicais hidroperóxidos, e a transferência de elétrons é caracterizada por um mecanismo de esfera externa, sendo rápida e menos seletiva (ANGILELLI; MANTOVANI; CHENDYNSKI, 2022). Os valores do logaritmo natural da condutividade elétrica versus tempo, de cada ensaio, considerado como reação de primeira ordem, foram ajustados e os valores das constantes de velocidade foram determinados.

A Tabela 2 apresenta os valores da constante de velocidade da amostra controle de biodiesel mais extrato e biodiesel contendo o extrato e os íons metálicos utilizados, a 110, 115, 120 e 125 °C. A constante de velocidade k é um fator de proporcionalidade que expressa a taxa da reação de oxidação do biodiesel e, quanto menor o valor de k , mais lenta a reação. A adição de extrato de folhas de Gabiroba diminuiu a constante de velocidade em todas as temperaturas quando comparado ao

controle, e as amostras contendo apenas Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} degradaram mais rapidamente.

Tabela 2 – Valores das constantes de velocidade(k) em h^{-1} a 110, 115, 120, 125 °C para a reação de primeira ordem para o extrato de folhas de Gabiroba

Amostra	k / h^{-1}			
	110 °C	115 °C	120 °C	125 °C
Controle	0,1792	0,2448	0,3471	0,4285
B100+ extrato	0,1201	0,1651	0,3278	0,5290
B100+ extrato+ CuCl_2	0,1319	0,2315	0,2829	0,3553
B100 + CuCl_2	1,1189	1,3310	1,3964	1,6709
B100+ extrato+ FeCl_2	0,1402	0,1914	0,1994	0,4393
B100+ FeCl_2	0,4573	0,7121	0,5992	0,8503
B100+ extrato+ FeCl_3	1,1656	1,4624	1,5072	1,6186
B100+ FeCl_3	0,8819	1,1923	1,1445	1,3428

Fonte: o próprio autor

A Tabela 3 apresenta os valores de energia de ativação (E_a) e parâmetros termodinâmicos do estado ativado para a reação de oxidação do controle e demais tratamentos nas diferentes temperaturas experimentais aplicadas de 110, 115, 120, 125 °C. A energia de ativação é a energia mínima para que uma reação química ocorra. Segundo Levenspiel (1999), as reações com valores entre 40 e 400 kJ mol^{-1} são consideradas de baixa e alta energia de ativação, respectivamente.

Tabela 3 – Parâmetros Termodinâmicos e Energia de ativação (E_a) da reação de oxidação do biodiesel para o extrato de folhas de Gabiroba

Amostra	E_a (kJ mol^{-1})	ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})	ΔS^\ddagger ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔG^\ddagger (kJ mol^{-1})
Controle	75,20	71,96	-141,40	127,18
B100+ extrato	130,01	126,77	-2,34	127,68
B100+extrato+ CuCl_2	80,64	77,40	-129,02	127,78
B100+ CuCl_2	31,70	28,46	-239,77	122,08
B100 +extrato + FeCl_2	87,56	84,33	-111,84	128,00
B100 + FeCl_2	42,84	39,60	-217,54	124,55

B100+ extrato +FeCl ₃	25,83	22,59	-254,44	121,94
B100+FeCl ₃	31,02	27,78	-243,10	122,71

Fonte: o próprio autor

O biodiesel na presença de Cu²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, apresentou pouca estabilidade química, pois os valores de energia de ativação obtidos foram baixos, então a reação de oxidação da amostra é mais fácil de ocorrer. Como esperado, o biodiesel contendo o extrato de folhas de Gabiroba apresentou os maiores valores de E_a, requerendo maior energia para quebrar as ligações, apresentando maior estabilidade química. Na Tabela 3, todos os tratamentos, incluindo o controle, apresentaram valores de ΔH^\ddagger positivos ($\Delta H^\ddagger > 0$), indicando que o processo é endotérmico, ou seja, é necessária uma fonte externa de energia para aumentar o nível de energia dos reagentes para seu estado de transição. Assim, quanto maior o valor de ΔH^\ddagger do biodiesel, maior sua estabilidade à oxidação (CHOI *et al.*, 2011; SIVAKUMAR *et al.*, 2012; ONG *et al.*, 2013; MESSIAS *et al.*, 2019).

A amostra controle e o biodiesel com o extrato apresentaram valores de entalpia de ativação de 71,96 e 126,77 kJ mol⁻¹, respectivamente, superiores às amostras contendo apenas os metais de transição Cu²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, indicando que a presença do metal torna as amostras mais reativas. Valores negativos de ΔS^\ddagger podem surgir como resultado de um mecanismo de associação, ou seja, a perda de graus de liberdade do sistema devido à formação do complexo ativado, o que significa que as espécies reagentes se uniram para formar o estado de transição ao longo da reação, apresentando um ambiente mais ordenado do que os reagentes do estado fundamental (ONG *et al.*, 2013; CHOI *et al.*, 2011).

Quanto mais negativo o valor da entropia, mais espécies de complexos ativados estão sendo formadas e maior a reatividade. A maioria dos valores das amostras contendo metais apresentou valores mais negativos do que o controle e o biodiesel com extrato de folhas de Gabiroba, portanto com metais há maior reatividade (De SOUSA *et al.*, 2020). Há uma reação direta entre o éster insaturado e o oxigênio singlete formando o hidroperóxido. Durante a fase de propagação, principalmente na presença de íons metálicos, ocorre a formação de uma grande variedade de aldeídos, cetonas, ácidos (ANGILELLI; MANTOVANI; CHENDYNSKI, 2022).

A energia livre de ativação de Gibbs (ΔG^\ddagger) determina o grau de espontaneidade das reações químicas e foi obtida para todas as temperaturas aplicadas. Na Tabela 3, pode-se observar que todas as amostras apresentaram valores médios positivos de ΔG^\ddagger ($\Delta G^\ddagger > 0$), o que pode ser atribuído ao maior nível de energia no estado de transição do que nas espécies reagentes, e à medida que a temperatura aumenta, há um aumento na energia térmica disponível para fazer o complexo de reação superar a barreira de ativação e a taxa de reação aumenta (SIVAKUMAR *et al.*, 2012; ONG *et al.*, 2013). Os valores médios de ΔG^\ddagger obtidos não apresentaram grande diferença, porém, as amostras contendo apenas os íons metálicos apresentaram valor de ΔG^\ddagger inferior quando comparadas com as amostras contendo o extrato antioxidante.

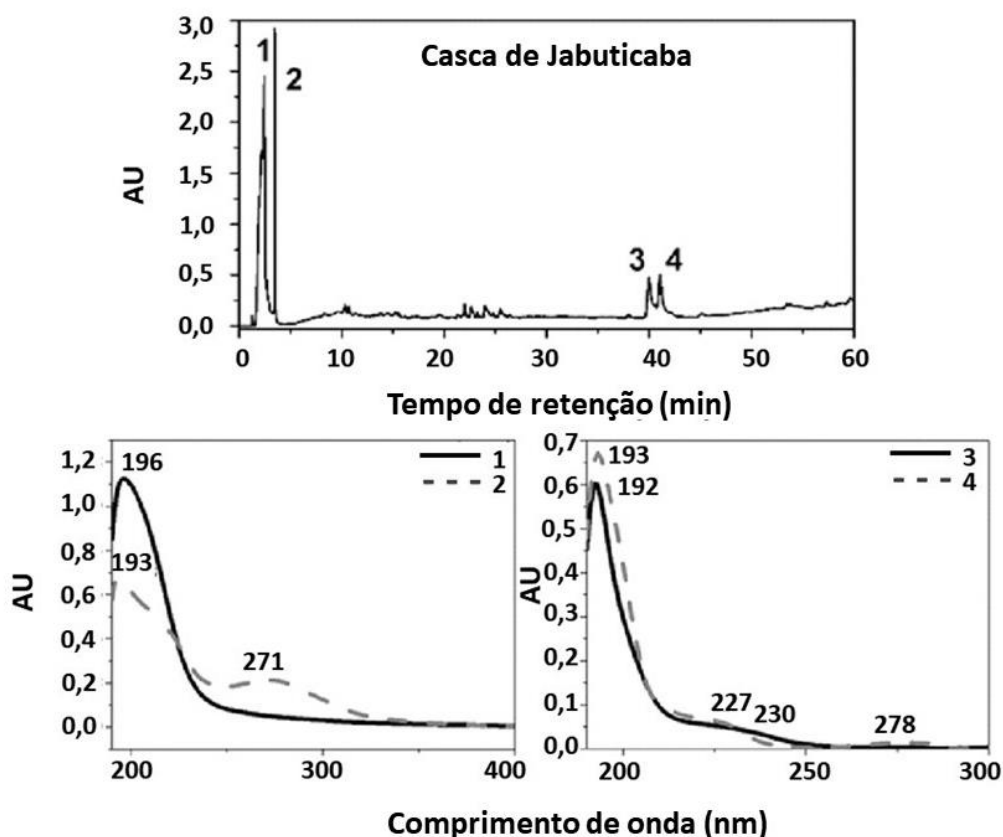
Os valores de energia livre de Gibbs indicam que as reações não são espontâneas, pois possuem valores positivos, sendo necessária uma ação externa para que a reação de oxidação ocorra. Quanto mais positivo o valor de ΔG^\ddagger o processo é menos favorável à degradação do biodiesel. Os valores para o controle e biodiesel com extrato natural são 127,18 e 127,68 kJ mol⁻¹, respectivamente, e estão entre os maiores valores quando comparados ao das amostras com apenas íons metálicos. Isto indica que a presença dos metais favorece a oxidação do biodiesel e que o desempenho do extrato de folhas de gabiroba é eficaz ao aumentar a barreira energética da reação (MESSIAS *et al.*, 2019; BUOSI *et al.*, 2016). Os parâmetros termodinâmicos de ativação (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger) avaliados indicaram um processo não espontâneo e endotérmico, uma vez que os valores de ΔG^\ddagger e ΔH^\ddagger foram positivos para todos os experimentos enquanto o ΔS^\ddagger apresentou sinal negativo.

6 CAPÍTULO 2: ADIÇÃO DE EXTRATO DE CASCAS DE JABUTICABA NO BIODIESEL

O extrato de cascas de jabuticabas foi submetido a análise do teor de fenóis totais utilizando o método de Folin-Ciocalteu. O teor de fenóis, expresso em equivalente de ácido gálico foi de 28,56 mg EAG g⁻¹ amostra seca. A identificação dos fenóis no extrato foi realizada por HPLC, comparando os perfis característicos dos metabólitos presentes no extrato (BORSATO *et al.*, 2020)

A composição química qualitativa e quantitativa dos produtos naturais determina as propriedades químicas do material, como suas atividades antioxidantes, antiglicante, citotóxica, entre outras (KÄHKÖNEN *et al.*, 1999). Na bioprospecção desses produtos naturais, destacam-se substâncias fenólicas (flavan-3-ols, antocianinas, ácidos fenólicos, flavonoides, ácidos orgânicos) e, em alguns casos, a presença de diversos pigmentos (BOULET, DUCASSE; CHEYNIER 2017; MARCHEAFAVE *et al.*, 2019). Assim, a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de arranjo de fotodiodos foi utilizada para verificar a diversidade química presente no extrato etanólico das cascas de jabuticaba a partir da separação física desses componentes e a consequente detecção do perfil espectral de absorção molecular na região de 190- 800nm. A Figura 6 apresenta a impressão digital cromatográfica e os picos dos espectros de DAD (detecção por arranjo de fotodiodos) para o extrato de casca de jabuticaba.

Figura 6 – Cromatograma de CLAE-DAD correspondente ao extrato de casca de jabuticaba



A cromatografia da casca de jabuticaba apresentou menor diversidade química, com características para ácidos orgânicos (absorção em torno de 196 – 210 nm, como ácido cítrico - pico 1), monômeros flavan-3-ol (absorção em torno de 193 nm e 271 nm, como catequinas – pico 2) e ácidos fenólicos (absorção na região em torno de 193, 227 e 278 nm, como os ácidos gálico, protocatecúico e cafeico – pico 3 e 4) (WANG *et al.*, 2019; BOULET; DUCASSE; CHEYNIER, 2017).

As atividades biológicas como as propriedades antioxidantes dos extratos de cascas de jabuticabas são devido às suas composições, sendo que há uma correlação direta entre conteúdo fenólico e capacidade antioxidante de diversos extratos naturais. No trabalho realizado por Santos, Veggi, Meireles (2010) foram identificados dois tipos de antocianinas (cianidina-3-glicosídeo e delphinidina-3-glicosídeo) nos extratos de *Myrciaria cauliflora*. Correia *et al.* (2020) usaram extratos alcoólicos de folhas de chá verde (*Camellia sinensis*), folhas de chá preto (*Camellia sinensis*) e polpa de ameixa (*Prunus domestica L*) para inibir a oxidação do biodiesel. Eles observaram que os extratos apresentaram atividade antioxidante, aumentando o período de indução e o tempo de armazenamento quando comparados à amostra controle. Gregório *et al.* (2018) adicionaram extratos de folhas de café arábica e sálvia, com teor de fenóis totais de 12,472 e 10,367 EAG g⁻¹ massa seca, respectivamente, em biodiesel de óleo de soja e obtiveram maiores valores de período de indução que o biodiesel sem adição de antioxidantes naturais.

De acordo com Lima *et al.* (2011), a casca da jabuticaba do gênero *Myrciaria* é rico em polifenóis que apresenta 11,18 e 11,99 g para cada 100 g de matéria seca nas variedades Paulista e Sabará, respectivamente. A coloração vermelha, azul e roxa de muitas flores e frutos são provenientes das antocianinas, pigmentos da classe dos flavonoides. Alezandro *et al.* (2013) encontraram aproximadamente 5000 mg equivalente de catequina em 100 g de amostra seca na casca da jabuticaba *Myrciaria cauliflora*.

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados a 110, 115, 120 e 125 °C para avaliar a capacidade antioxidante do extrato de jabuticaba. A Tabela 4 apresenta os valores do período de indução para as amostras de biodiesel. O biodiesel contendo apenas os íons metálicos Cu²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ apresentou períodos de indução de

0,84 h, 1,50 h e 1,96 h à 110 °C, respectivamente. Há uma transferência de elétron entre a insaturação do éster e o íon metálico Cu^{2+} , reduzindo-o a Cu^{1+} . Esse íon monovalente transfere elétrons para o oxigênio causando a formação do ânion superóxido $(\text{O}_2)^-$ que está na forma singlete, possibilitando assim a reação com o biodiesel (ANGILELLI; MANTOVANI; CHENDYNSKI, 2022, SPACINO *et al.*, 2020(b); MANTOVANI *et al.*, 2018).

Tabela 4 – Valores de período de indução das amostras e controle dos ensaios conduzidos a 110, 115, 120, 125 °C para amostras com extrato de casca de jabuticaba

Amostra	Período de indução (h)			
	110°C	115°C	120°C	125°C
Controle	8,54	6,24	3,64	2,54
Biodiesel+ extrato	14,31	9,39	4,09	2,97
Biodiesel + Cu^{2+}	0,84	0,58	0,31	0,21
Biodiesel+extrato+ Cu^{2+}	13,70	9,14	5,92	3,90
Biodiesel + Fe^{3+}	1,96	1,34	0,74	0,50
Biodiesel+extrato+ Fe^{3+}	10,36	6,83	4,24	2,84
Biodiesel + Fe^{2+}	1,50	1,04	0,60	0,43
Biodiesel+extrato + Fe^{2+}	13,11	8,66	5,56	3,29

Fonte: o próprio autor

O baixo valor do período de indução observado para a amostra contendo íon metálico Fe^{2+} é explicada pela formação de complexos com o oxigênio, gerando radicais hidroperóxidos. A transferência de elétrons é caracterizada pelo mecanismo de esfera externa, sendo rápida e menos seletiva. A reação de oxidação do biodiesel pelo íon Fe^{3+} pode estar relacionada a um mecanismo de iniciação direta, devido a um estado de maior valência, em que o elétron pode ser removido da ligação C-H (ANGILELLI; MANTOVANI; CHENDYNSKI, 2022). A atividade antioxidante do extrato da casca da jabuticaba foi confirmada com o aumento do período de indução em relação à amostra controle, pois o período de indução do biodiesel com o extrato natural foi de 14,31 h, valor acima do mínimo de 12 h exigido pela resolução da ANP nº 798 de 01/08/2019 e 8 h pela legislação EN14214.

A atuação antioxidante do extrato da casca de jabuticaba na presença de íons Fe^{3+} , quando comparada com as amostras contendo Cu^{2+} e Fe^{2+} , foi reduzida para um período de indução de 10,36 h. Amostras com extrato e íons Cu^{2+} e Fe^{2+} obtiveram IP de 13,70 h e 13,11 h, respectivamente. O período de indução do biodiesel com casca de jabuticaba foi de 14,31 h e com adição de Fe^{3+} foi de 10,36 h, indicando que o antioxidante ainda exerce seu papel de retardar a oxidação, mas em contato com o Fe^{3+} ocorre uma diminuição desse potencial. O menor período de indução pode ser explicado pela reação entre Fe^{3+} e fenóis, diminuindo a atividade antioxidante, de acordo com a reação 7 (JOMOVA *et al.*, 2019; MIRA *et al.*, 2002).

A Tabela 5 apresenta as constantes de velocidade nas diferentes temperaturas de ensaio considerando a cinética de primeira ordem (Equação 1). A constante de velocidade k está relacionada com a taxa de reação de oxidação. Valores baixos indicam uma reação de oxidação lenta e, conseqüentemente, um maior tempo de armazenamento do biodiesel (CHENDYNSKI *et al.*, 2019(b)). Logo, a adição do extrato de casca de jabuticaba diminuiu a constante de velocidade para quase todas as temperaturas, em comparação a amostras controle e as com apenas íons metálicos.

Tabela 5 – Valores das constantes de velocidade(k) em h^{-1} a 110, 115, 120, 125 °C para o extrato de casca de jabuticaba

Amostra	$k/(\text{h}^{-1})$			
	110 °C	115 °C	120 °C	125 °C
Controle	0,1792	0,2448	0,3471	0,4285
Biodiesel+ extrato	0,1312	0,2011	0,3357	0,4745
Biodiesel+extrato + Cu^{2+}	0,1534	0,2078	0,2726	0,3280
Biodiesel + Cu^{2+}	1,1189	1,3310	1,3964	1,6709
Biodiesel+ extrato + Fe^{2+}	0,1564	0,2449	0,2546	0,5187
Biodiesel + Fe^{2+}	0,4573	0,7121	0,5992	0,8503
Biodiesel+ extrato + Fe^{3+}	0,1661	0,2061	0,3370	0,4533
Biodiesel + Fe^{3+}	0,8819	1,1923	1,1445	1,3428

Fonte: o próprio autor

Os parâmetros como energia de ativação (E_a), entalpia (ΔH^\ddagger), entropia (ΔS^\ddagger) e energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) do estado ativado possibilitam estudar a eficiência dos antioxidantes no biocombustível garantindo a qualidade durante o armazenamento, distribuição e uso (BORSATO *et al.*, 2014). A Tabela 6 apresenta os valores da energia de ativação (E_a) calculados pela equação 2 e os parâmetros termodinâmicos obtidos com a aplicação das equações 3 e 4 para a reação de oxidação do biodiesel.

Tabela 6 – Parâmetros Termodinâmicos e Energia de ativação (E_a) da reação de oxidação do biodiesel para o extrato de casca de jabuticaba

Amostra	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
Controle	75,20	71,96	-141,40	127,17
Biodiesel +extrato	110,78	107,54	-51,17	127,52
Biodiesel+extrato +Cu ²⁺	64,74	61,50	-169,92	127,85
Biodiesel + Cu ²⁺	31,70	28,46	-239,77	122,09
Biodiesel+extrato +Fe ²⁺	91,97	88,73	-98,97	127,38
Biodiesel + Fe ²⁺	42,84	39,60	-217,55	124,55
Biodiesel + extrato + Fe ³⁺	88,74	85,50	-107,17	127,35
Biodiesel + Fe ³⁺	31,02	27,78	-243,10	122,71

Fonte: o próprio autor

A energia de ativação é a energia mínima necessária para que uma reação química ocorra. Portanto, a estabilidade química do biodiesel pode ser avaliada por sua energia de ativação (TIONG *et al.*, 2020; MESSIAS *et al.*, 2019). Conforme a Tabela 6, os valores de energia de ativação do controle e do biodiesel com extrato natural estão entre os que apresentaram os maiores valores, evidenciando maior estabilidade dessas amostras, ao contrário daquelas contendo apenas íons metálicos.

Os valores obtidos de entalpia do estado ativado, da amostra controle e com o extrato da casca da jabuticaba foram 71,96 e 107,54 kJ mol⁻¹, respectivamente, que são superiores aos ensaios contendo Cu²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, indicando que as amostras

com metais de transição são mais reativas. A entropia mostra o grau de desordem de um sistema. Quanto mais negativa a entropia mais espécies de complexos ativados estão sendo formados, apresentando assim maior reatividade. Todos os valores das amostras contendo apenas metal apresentaram valores mais negativos do que o controle e biodiesel com extrato de casca de jabuticaba (RODRIGUES *et al.*, 2020).

A energia livre do estado ativado (ΔG^\ddagger) mostra a espontaneidade de uma reação química. Os valores mais positivos foram aqueles que apresentaram os maiores períodos de indução (Tabela 4), indicando que a adição do extrato com propriedades antioxidantes foi eficaz em reduzir a propagação da reação de oxidação, ou seja, essa reação é menos favorável para ocorrer. Além disso, valores positivos estão relacionados à não espontaneidade e mostram que a reação é endergônica (GREGÓRIO *et al.*, 2018).

7 CAPÍTULO 3 ESTIMATIVA DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DE BODIESEL À TEMPERATURA AMBIENTE EM MISTURA COM ANTIOXIDANTES NATURAIS E ÍONS METÁLICOS: UM ESTUDO SEMI-EMPÍRICO

A adição de extratos naturais, com propriedades antioxidantes, devido à presença de compostos fenólicos em sua composição, é uma das alternativas para retardar ou inibir o processo de oxidação do biodiesel, aumentando o seu tempo de armazenamento sem alterações significativas de suas propriedades físico-químicas. Além disso, os extratos naturais apresentam desempenho semelhante aos sintéticos, além de não apresentar toxicidade, serem biodegradáveis e possuírem baixo custo de produção (CORREIA *et al.*, 2020).

Os extratos alcoólicos das cascas de jabuticaba, folhas de gabioba e flores de hibisco colibri obtidos, foram analisados quanto à concentração de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu. O teor de fenol total expresso em equivalente de ácido gálico, nos extratos de cascas de jabuticaba, folhas de gabioba e flores de hibisco colibri foram, respectivamente, 28,56 mg EAG g⁻¹ massa seca, 18,16 mg EAG g⁻¹ massa seca, 10,39 mg EAG g⁻¹ massa seca.

Pascoal *et al.* (2011) analisaram as folhas de *Campomanesia adamantium* e encontraram 35,04 EAG g⁻¹ de extrato. Sant'anna *et al.* (2017) analisaram

as folhas de *Campomanesia xanthocarpa* e obtiveram 3,7360 EAG mL⁻¹ de extrato. Da Silva *et al.* (2017) também estudaram a casca da jaboticaba *Myrciaria jaboticaba* apresentando valor de fenóis totais de 23,73 ± 1,65 EAG g⁻¹ em pó de casca de jaboticaba. Kannan *et al.* (2018) analisaram o teor de fenóis das flores de *M. arboreus* de cor vermelha, com base no método de Folin-Ciocalteu, e obtiveram 42,57 ± 0,68 EAG g⁻¹.

Para avaliar as propriedades antioxidantes dos extratos de folhas de gabioba, cascas de jaboticaba e flores de hibisco colibri, amostras de biodiesel, com e sem extrato e íons metálicos, foram submetidas ao teste de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C, de acordo com a norma EN14112. A Tabela 7 apresenta os valores do período de indução, em h, nas temperaturas de ensaio para as amostras de biodiesel com adição dos diferentes extratos de antioxidantes naturais, para a amostra controle, e aquelas com adição dos metais de transição Cu²⁺, Fe³⁺ e Fe²⁺. Como esperado, para todas as amostras, o PI diminuiu com o aumento da temperatura, e as amostras de biodiesel contendo os extratos de folhas de gabioba, cascas de jaboticaba e flores de hibisco apresentaram, na temperatura de 110 °C, períodos de indução de 13,82 h, 14,31 h e 13,68 h respectivamente. Estes valores estão acima do mínimo exigido pela Resolução ANP nº 798, que é de 12 h e 8 h pela especificação EN 14214.

Os menores valores de PI, a 110 °C, quando comparados com a amostra controle (8,54 h), foram observados para o biodiesel contendo Cu²⁺ (0,84 h), Fe³⁺ (1,96 h) e Fe²⁺ (1,50 h) e aqueles contendo extrato de folhas de gabioba e extrato de flores de hibisco colibri, na presença de íons Fe³⁺, apresentando valores de PI de 1,83 h e 4,31 h, respectivamente. Além disso, o biodiesel na presença de Cu²⁺ e extrato de flores de hibisco colibri apresentou um PI de 1,17 h. Pode-se observar que quanto maior a quantidade de fenóis totais no extrato, maior o período de indução das amostras contendo apenas o biodiesel e o respectivo extrato natural. Porém deve-se considerar a complexidade dos sistemas ou reações envolvidas quando na presença de íons metálicos, que pode levar a diferentes resultados como a aceleração da reação de oxidação ou a prevenção da reação de oxidação (JOMOVÁ *et al.*, 2019).

Tabela 7 - Valores de PI dos ensaios conduzidos nas temperaturas de 110, 115, 120, e 125 °C.

Amostras	PI (h)			
	110°C	115°C	120°C	125°C
Controle (Biodiesel)	8,54	6,24	3,64	2,54
Biodiesel + Cu ²⁺	0,84	0,58	0,31	0,21
Biodiesel + Fe ³⁺	1,96	1,34	0,74	0,50
Biodiesel + Fe ²⁺	1,50	1,04	0,60	0,43
Biodiesel + Folhas de Gabiroba	13,82	9,25	4,01	2,73
Biodiesel+Folhas de Gabiroba+ Cu ²⁺	11,69	8,10	4,78	3,31
Biodiesel+Folhas de Gabiroba + Fe ³⁺	1,83	1,17	0,56	0,37
Biodiesel+Folhas de Gabiroba+ Fe ²⁺	12,90	8,67	5,67	3,62
Biodiesel + cascas de jabuticaba	14,31	9,39	4,09	2,97
Biodiesel+cascas de jabuticaba+Cu ²⁺	13,70	9,14	5,92	3,90
Biodiesel+cascas de jabuticaba +Fe ³⁺	10,36	6,83	4,24	2,84
Biodiesel+cascas de jabuticaba +Fe ²⁺	13,11	8,66	5,56	3,29
Biodiesel + Flores de hibisco	13,68	9,50	4,41	3,01
Biodiesel+Flores de hibisco + Cu ²⁺	1,17	0,55	0,34	0,18
Biodiesel+Flores de hibisco + Fe ³⁺	4,31	3,36	2,23	1,48
Biodiesel+Flores de hibisco + Fe ²⁺	11,59	8,12	4,81	3,39

Fonte: o próprio autor

Na Tabela 7 pode-se observar que com a adição de Fe²⁺ e mesmo Cu²⁺ ao biodiesel e extrato de folhas de Gabiroba, em todas as temperaturas testadas, houve um aumento no período de indução quando comparado ao biodiesel apenas com Fe²⁺ e Cu²⁺, mas uma diminuição quando comparado ao biodiesel e antioxidante natural. Além disso, foi possível observar a redução da atividade antioxidante do extrato de folhas de gabiroba na presença de Fe³⁺ e do extrato de flores de hibisco colibri na presença dos íons Fe³⁺ e Cu²⁺. Tal comportamento não foi observado quando o extrato da casca da jabuticaba foi adicionado ao biodiesel na presença de íons metálicos. Isso indica que a atividade antioxidante dos compostos fenólicos presentes nos extratos também depende

de sua capacidade de complexar com metais, podendo ou não inibir a ação catalítica dos íons metálicos durante a reação de oxidação do biodiesel.

A estabilidade oxidativa do biodiesel é um importante fator utilizado na avaliação da qualidade do biodiesel, permitindo assim a sua comercialização e assegurando sua validade durante o armazenamento. Este parâmetro deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A estabilidade oxidativa do biodiesel é usualmente realizada pelo método de degradação acelerada empregando o equipamento Rancimat, em temperatura de 110°C, que fornece o PI, em horas.

A taxa de oxidação do biodiesel, e a consequente estabilidade oxidativa, não tem apenas relação com o número total de ligações duplas, mas também com a posição dos átomos de carbono bis-álílico, metileno diretamente adjacente às duas ligações duplas, o qual é mais suscetível a oxidação devido a reação oxidativa radicalar. Assim, os ésteres metílicos poli-insaturados são mais suscetíveis à oxidação do que os monoinsaturados (YAAKOB; NARAYANAN; PADIKKAPARAMBIL, 2014; SURAJ; KRISHNASAMY; SUNDARARAJAN, 2019; IBADURROHMAN *et al.*, 2022). A estabilidade oxidativa do biodiesel também está relacionada com a qualidade da matéria prima utilizada na sua obtenção (ORIVES *et al.*, 2014), presença de contaminantes inorgânicos (COPPO *et al.*, 2014) bem como as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e estocagem (CHENDYNSKI *et al.*, 2019).

Xin *et al.* (2009) determinaram o período de indução do biodiesel de cártamo na presença de propilgalato, em diferentes concentrações e em diferentes temperaturas e, de acordo com os resultados obtidos, concluíram que a adição de 1000 ppm de propilgalato pode garantir um ano de armazenamento a 25°C sem degradação pronunciada e, nas mesmas condições, a adição de 400 ppm pode garantir um armazenamento de meio ano. Maia *et al.* (2011), aplicando o método Rancimat®, mostraram uma alta correlação linear entre o logaritmo natural do período de indução e as temperaturas de ensaio quando estudaram a influência dos antioxidantes sintéticos butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT) e *terc*-butilhidroquinona (TBHQ) em biodiesel obtido a partir do óleo de soja. As linhas obtidas nos testes realizados foram extrapoladas para obter o tempo que corresponde ao período de indução para

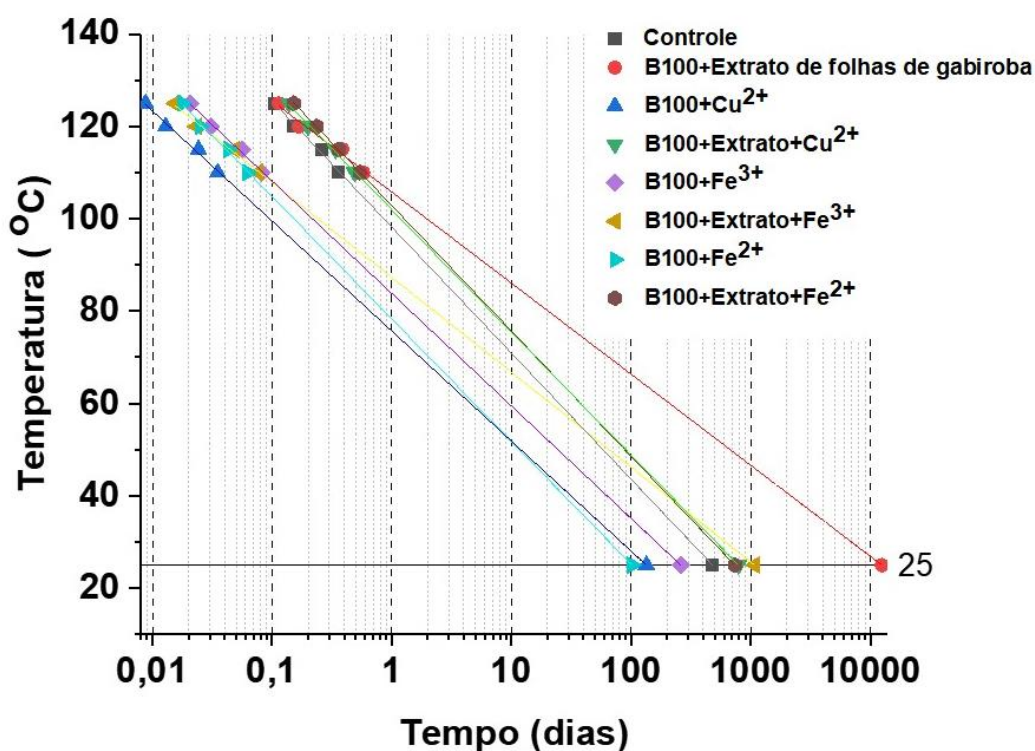
armazenamento a 25 °C. Assim, pode-se observar que os testes com antioxidantes apresentaram valores acima das 562 h observadas para o controle, destacando-se o tratamento apenas com BHA, com 2815 h, e o tratamento com TBHQ, com 2690 h. A mistura binária BHA e TBHQ e ternária apresentaram valores de 2656 h e 2445 h, respectivamente.

Borsato *et al.* (2012) utilizando o método de estufa estudaram a cinética de reação de oxidação do biodiesel na presença e ausência de TBHQ. Com o modelo ajustado obtido e, por extrapolação dos dados, mostraram a possibilidade de avaliar o tempo de estocagem do biodiesel em condições mais realistas. Eles mostraram que a presença do antioxidante TBHQ aumentou o tempo de estocagem do biodiesel em 3 vezes, quando comparado com o controle. Para avaliar o período de indução do biodiesel, em condições mais realistas, na presença e ausência dos extratos naturais e de Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , os dados de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C (Tabela 7) foram convertidos para o logaritmo e os gráficos obtidos, em função das temperaturas, foram ajustados linearmente e extrapolados para a temperatura de 25 °C. As Figuras 7,8 e 9 ilustram as retas resultantes do ajuste entre o logaritmo dos PI de cada tratamento vs as temperaturas utilizadas para a avaliação da estabilidade oxidativa do controle e do biodiesel com adição dos antioxidantes naturais e íons metálicos à temperatura ambiente.

A Figura 7 mostra a relação entre o logaritmo do PI (h) e as temperaturas de ensaio das diferentes amostras contendo o biodiesel, íons metálicos e extrato de folha de gabioba. De acordo com a Figura 7, a amostra de biodiesel contendo apenas extrato de folha de gabioba apresentou o maior período de estocagem na temperatura de 25 °C, sendo aproximadamente 26 vezes maior que o valor do controle com 480 dias. Isto evidencia que as propriedades antioxidantes das folhas de gabioba atuaram na redução do processo oxidativo do biodiesel. As amostras contendo biodiesel com extrato com Cu^{2+} ou Fe^{2+} apresentaram período de armazenamento superior ao controle, porém menor que a amostra com apenas o antioxidante natural. Porém, o fato da amostra contendo extrato com Fe^{3+} ter um tempo de estocagem de 1077 dias não significa que seja melhor que as contendo os demais íons, mas que, após esse tempo, apresentará PI muito próximo ao apresentado na Tabela 7. A ordem do tempo de armazenamento foi:

Biodiesel+ extrato > Biodiesel+ extrato +Fe³⁺ > Biodiesel+ extrato +Cu²⁺ > Biodiesel+ extrato +Fe²⁺ > Controle > Biodiesel+Fe³⁺ > Biodiesel+Cu²⁺ > Biodiesel+Fe²⁺.

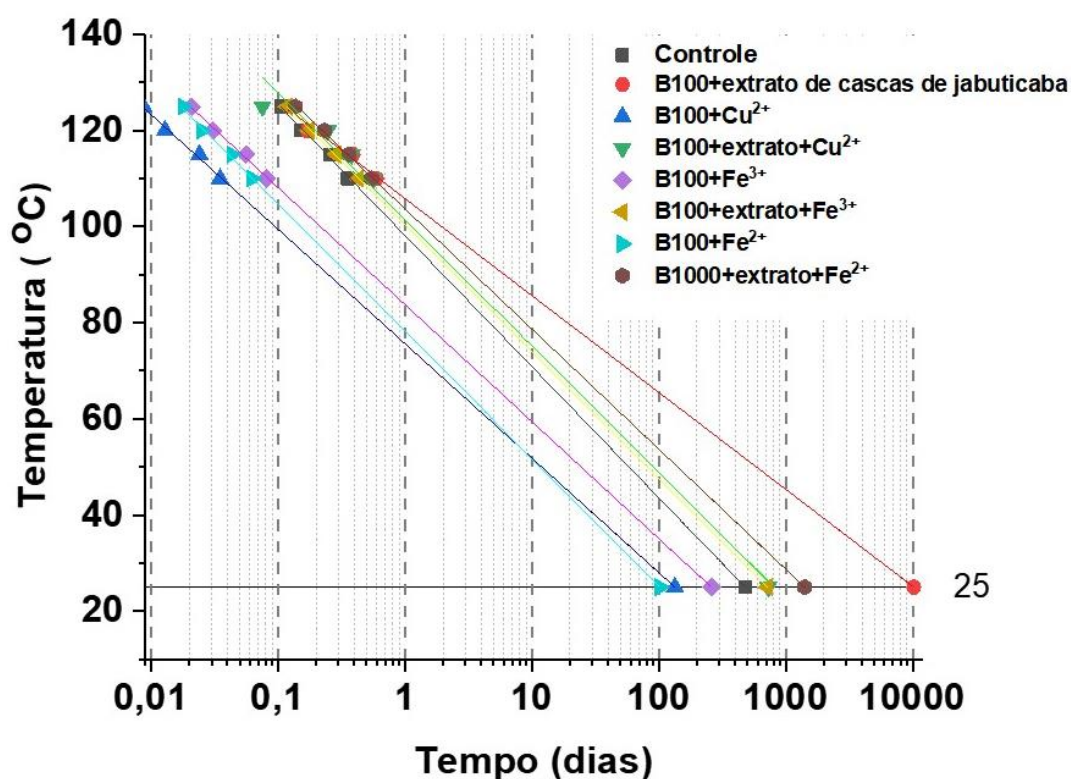
Figura 7 - Relação entre o logaritmo do Período de Indução (h) e as temperaturas de ensaio de 110, 115, 120 e 125 °C das diferentes amostras contendo o biodiesel, íons metálicos e extrato de folha de gabiroba.



A Figura 8 mostra a relação entre o logaritmo do PI (h) e as temperaturas de ensaio das diferentes amostras contendo biodiesel, íons metálicos e extrato de casca de jabuticaba. A amostra de biodiesel contendo apenas extrato de casca de jabuticaba teve o maior tempo de armazenamento, 10218 dias a uma temperatura de 25 °C. As amostras contendo biodiesel com extrato e Cu²⁺, Fe²⁺ ou Fe³⁺ tiveram um tempo maior que o controle, porém menor que a amostra contendo apenas o antioxidante natural. A ordem do tempo de armazenamento foi: Biodiesel+extrato > Biodiesel+ extrato +Fe²⁺

> Biodiesel+ extrato +Cu²⁺ ≅ Biodiesel+ extrato +Fe³⁺ > controle > biodiesel+Fe³⁺ > Biodiesel+Fe²⁺ > Biodiesel+Cu²⁺.

Figura 8 - Relação entre o logaritmo do PI (h) e as temperaturas de ensaio de 110, 115, 120 e 125 °C de diferentes amostras contendo biodiesel, íons metálicos e extrato de casca de jabuticaba.



A Figura 9 mostra a relação entre o logaritmo do PI (h) e as temperaturas de ensaio das diferentes amostras contendo biodiesel, íons metálicos e extrato de flores de hibisco. Na Figura 9, a amostra de biodiesel contendo apenas extrato de flor de hibisco apresentou o maior tempo de armazenamento, sendo 13 vezes maior que o apresentado pelo controle, na temperatura de 25 °C. A redução da oxidação do biodiesel e seu consequente maior PI com a adição de extrato de hibisco em relação ao controle pode ser explicada pelas propriedades antioxidantes das flores vermelhas, sendo que os valores dos períodos de indução podem ser vistos na Tabela 7. Embora a amostra

contendo extrato com Cu^{2+} tenha um tempo estimado de estocagem de 1590 dias, não significa que esteja de acordo com as normas vigentes, mas que, após esse tempo, apresentará um PI muito próximo ao apresentado na Tabela 7. De acordo com a Figura 9, a amostra contendo biodiesel, extrato de flor de hibisco e Fe^{3+} teve um tempo de armazenamento menor que o controle. A ordem do tempo de armazenamento foi: Biodiesel+extrato > Biodiesel+extrato+ Cu^{2+} > Biodiesel+extrato+ Fe^{2+} > controle > Biodiesel+ Fe^{3+} > Biodiesel+ extrato + Fe^{3+} > Biodiesel+ Cu^{2+} > Biodiesel+ Fe^{2+} .

Figura 9 - Relação entre o logaritmo do PI (h) e as temperaturas de ensaio de 110, 115, 120 e 125 °C de diferentes amostras contendo biodiesel, íons metálicos e extrato de flor de hibisco.

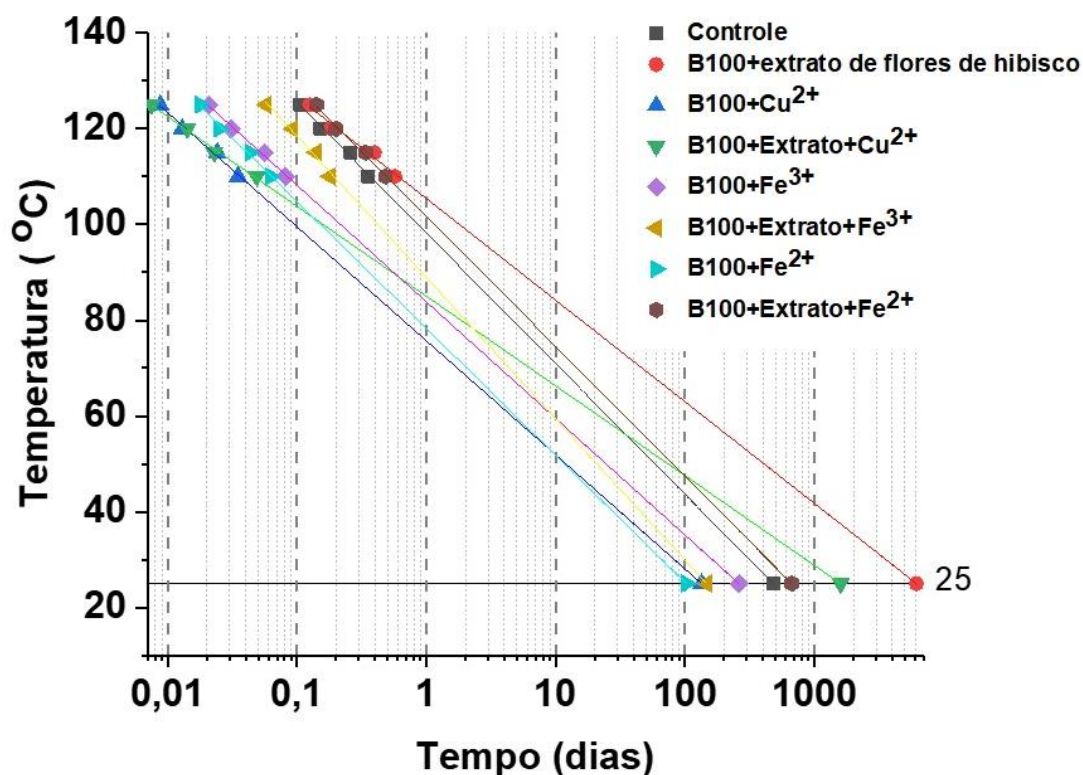


Tabela 8 - Valores estimados de PI a 25°C, coeficientes de determinação, erro padrão e p -valor.

	IP (25°C) dias	R ²	R ² _{adj}	Erro padrão	p -valor
Biodiesel + Fe ³⁺	260	0,99	0,99	0,07	3,90x10 ⁻³
Biodiesel + Fe ²⁺	102	0,99	0,99	0,06	4,50x10 ⁻³
Biodiesel + Cu ²⁺	134	0,99	0,98	0,82	5,30x10 ⁻³
Controle(Biodiesel)	480	0,99	0,99	0,07	4,90x10 ⁻³
Folhas de gabioba					
Extrato + Cu ²⁺	790	0,99	0,99	0,53	2,80x10 ⁻³
Extrato + Fe ²⁺	736	0,99	0,99	0,19	3,70x10 ⁻⁴
Extrato + Fe ³⁺	1077	0,99	0,98	1,02	6,10x10 ⁻³
Extrato + Controle	12480	0,98	0,97	1,47	1,20x10 ⁻²
Cascas de jaboticaba					
Extrato + Cu ²⁺	728	0,99	0,99	0,01	2,2x10 ⁻⁹
Extrato + Fe ²⁺	1410	0,99	0,99	0,42	1,50x10 ⁻³
Extrato + Fe ³⁺	722	0,99	0,99	0,02	5,20x10 ⁻⁴
Extrato +Controle	10218	0,97	0,96	1,58	1,40x10 ⁻²
Flores de Hibisco					
Extrato + Cu ²⁺	1590	0,99	0,99	0,84	3,40x10 ⁻³
Extrato + Fe ²⁺	666	0,98	0,99	0,05	3,30x10 ⁻³
Extrato + Fe ³⁺	146	0,98	0,97	0,87	9,30x10 ⁻³
Extrato +Controle	6136	0,98	0,97	1,31	1,10x10 ⁻²

Fonte: o próprio autor

De acordo com a Tabela 8, os coeficientes de determinação (R²) observados variaram de 0,97 a 0,99, R²_{adj} de 0,96 a 0,99 e apenas para a amostra de biodiesel contendo extrato de jaboticaba apresentou valor de R² de 0,97. Embora 4 das amostras apresentaram R²_{adj} menor que 0,98, variando de 0,96 até 0,97. As linhas obtidas para essas amostras são descritas como quase lineares, e qualquer resultados de extrapolação fora da faixa de temperatura experimental devem ser consideradas com cautela, pois podem ser influenciadas por graus crescentes de incerteza. Para o erro padrão, a variação foi de 0,01 ≤ *Std.Err.* ≤ 1,58, e a análise de variância mostrou que todos os modelos obtidos foram significativos com valores de p variando de 2,2x10⁻⁹ ≤ valores de p ≤ 1,1x10⁻² mostrando a qualidade dos ajustes, o que sugere a possibilidade de extrapolar os dados para obter o tempo de armazenamento em condições de temperatura mais realistas. Em todas as amostras de biodiesel contendo apenas os íons metálicos

Cu^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} , a extrapolação para temperatura de 25 °C apresentou valores sempre inferiores ao controle e ao biodiesel com antioxidantes naturais. Os maiores tempos de armazenamento estimados foram para amostras contendo biodiesel com os respectivos extratos naturais. No entanto, os resultados deste estudo devem ser interpretados com cautela, pois exposição ao oxigênio, contaminação de metais em concentrações diferentes das utilizadas e outros iniciadores de radicais, exposição à água, luz e calor podem contribuir para a degradação do biodiesel, reduzindo o tempo de armazenamento.

8 CONCLUSÕES

A adição dos extratos alcoólicos da folha de Gabiroba, casca de jabuticaba e flores de hibisco aumentaram a estabilidade oxidativa do biodiesel em relação a amostra controle, e em todos os casos foram obtidos valores de período de indução maiores que o exigido pela ANP N° 798 que é de 12 h e pela especificação EN14214, de 8h. A atuação destes antioxidantes naturais está relacionada com os compostos fenólicos presentes em sua composição, que foi evidenciado pela análise cromatográfica.

As amostras de biodiesel contendo íons metálicos foram as que apresentaram os menores valores de período de indução, e os maiores valores de constante de velocidade. O extrato de folha de Gabiroba em contato com íons Fe^{3+} apresentou período de indução semelhante a amostra com apenas este íon, indicando que a atuação antioxidante do extrato natural foi inibida na presença do Fe^{3+} . Porém esse comportamento não foi observado quando se utilizou o extrato de jabuticaba.

Quando os extratos naturais de jabuticaba, gabiroba e flores de hibisco foram analisados em contato com os íons Cu^{2+} e Fe^{2+} , todas as amostras apresentaram período de indução acima do estabelecido pelas normas ANP N° 798 e EN14214 bem como menores constantes de velocidade quando comparado com as amostras contendo apenas estes íons.

Os parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs no estado ativado mostraram uma reação endotérmica e não espontânea para

todos os ensaios, e comprovaram a eficiência dos extratos de folha de gabiroba e cascas de jaboticaba como antioxidantes naturais.

A extrapolação de dados mostrou ser uma técnica útil para estimar o tempo de armazenamento do biodiesel em condições mais realistas à temperatura ambiente. Assim, o uso de extratos naturais de folhas de gabiroba, cascas de jaboticaba e flores de hibisco se mostrou eficiente para aumentar o período de indução e o tempo de armazenamento das amostras.

REFERÊNCIAS

ABDELHAFEZ, O. H., FAWZY, M. A., FAHIM, J. R., DESOUKEY, S. Y., KRISCHKE, M., MUELLER, M. J., & ABDELMOHSEN, U. R. Hepatoprotective potential of *Malvaviscus arboreus* against carbon tetrachloride-induced liver injury in rats. **Plos one**, v. 13, n. 8, p. e0202362, 2018.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2023. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2023>

AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D., & RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, p. 623-628, 2007.

AKBARIRAD, H., ARDABILI, A. G., KAZEMEINI, S. M., & KHANEGHAH, A. M. An overview on some of important sources of natural antioxidants. **International food research journal**, v. 23, n. 3, 2016.

ALEZANDRO, M. R., DUBÉ, P., DESJARDINS, Y., LAJOLO, F. M., & GENOVESE, M. I. Comparative study of chemical and phenolic compositions of two species of jaboticaba: *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg and *Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 468-477, 2013.

ANGELO, P. M; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos—Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.

ANGILELLI, K. B; MANTOVANI, A. C. G; CHENDYNSKI, L. T. **Mathematical modeling of biofuel synthesis and storage**. EDUEL, 2022. ISBN 978-65-89814-44-3

ASTM D93 – 10a - ASTM D93 (2001). Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.

ASTM International; ASTM D2500-05 - Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2005

ATAYA, F; DUBÉ, M. A.; TERNAN, M. Acid-catalyzed transesterification of canola oil to biodiesel under single-and two-phase reaction conditions. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2450-2459, 2007.

BACHA, K., BEN-AMARA, A., VANNIER, A., ALVES-FORTUNATO, M., & NARDIN, M. Oxidation stability of diesel/biodiesel fuels measured by a PetroOxy device and characterization of oxidation products. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 7, p. 4345-4355, 2015.

BHALE, P. V., DESHPANDE, N. V., & THOMBRE, S. B. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. **Renewable energy**, v. 34, n. 3, p. 794-800, 2009.

BHARTI, R; SINGH, B.Green tea (*Camellia assamica*) extract as an antioxidant additive to enhance the oxidation stability of biodiesel synthesized from waste cooking oil. **Fuel**, v. 262, p. 116658, 2020.

BORSATO, D., GALVAN, D., PEREIRA, J. L., ORIVES, J. R., ANGILELLI, K. G., & COPPO, R. L. Kinetic and thermodynamic parameters of biodiesel oxidation with synthetic antioxidants: simplex centroid mixture design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1984-1992, 2014.

BORSATO, D., MAIA, E. C. R., DALL'ANTONIA, L. H., SILVA, H. C. D., & PEREIRA, J. L. Kinetics of oxidation of biodiesel from soybean oil mixed with TBHQ: determination of storage time. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012

BORSATO, D., SPACINO, K. R., ANGILELLI, K. B., GONÇALES FILHO, J., MARCHEAFAVE, G. G., & MANTOVANI, A. C. G. The effect of Cr³⁺, Co²⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ ions on the oxidative stability and kinetics of biodiesel oxidation reaction with and without the addition of rosemary extract. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 4, 2020.

BOULET, J. C., DUCASSE, M. A., & CHEYNIER, V. Ultraviolet spectroscopy study of phenolic substances and other major compounds in red wines: Relationship between astringency and the concentration of phenolic substances. **Australian journal of grape and wine research**, v. 23, n. 2, p. 193-199, 2017

BRACCO, P., COSTA, L., LUDA, M. P., & BILLINGHAM, N. A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 155, p. 67-83, 2018.

BRANDELLI, C. L. C., VIEIRA, P. D. B., MACEDO, A. J., & TASCA, T. Remarkable anti-trichomonas vaginalis activity of plants traditionally used by the Mbyá-Guarani indigenous group in Brazil. **BioMed Research International**, v. 2013, 2013.

BRASIL. Lei Nº 11.097, DE 13 de janeiro de 2005, Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos– Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; Diário Oficial da União, Brasília, 14 de janeiro de 2005

BRASIL. Lei Nº 13.033, DE 24 de setembro de 2014, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –Regulamentação sobre as especificações do óleo diesel de uso rodoviário. Diário Oficial da União, Brasília, 25 de setembro de 2014(a)

BRASIL. RESOLUÇÃO, ANP Nº. 45, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 25.8. 2014–DOU 26.8. 2014(b)

BRASIL. RESOLUÇÃO, ANP Nº. 798, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 01.08. 2019–DOU 02.08. 2019

BRASIL. RESOLUÇÃO, CNPE Nº. 03, CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. de 20.03. 2023–DOU 29.03. 2023

BRASIL. RESOLUÇÃO, CNPE Nº. 16, CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. de 29.10. 2018–DOU 08.11. 2018

BUKKARAPU, K .R; KRISHNASAMY, A. A critical review on available models to predict engine fuel properties of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 111925, 2021.

BUOSI, G. M., DA SILVA, E. T., SPACINO, K., SILVA, L. R. C., FERREIRA, B. A. D., & BORSATO, D. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, v. 181, p. 759–764, 2016

- CHENDYNSKI, L. T., MANTOVANI, A. C. G., SAVADA, F. Y., MESSIAS, G. B., SANTANA, V. T., SALVIATO, A., ... & BORSATO, D. Analysis of the formation of radicals in biodiesel in contact with copper and metallic alloys via electronic paramagnetic resonance (EPR). **Fuel**, v. 242, p. 316-322, 2019(a).
- CHENDYNSKI, L. T., ROMAGNOLI, É. S., MANTOVANI, A. C. G., KIMURA, M., MARQUES, L. C., & BORSATO, D. Influence of copper and metallic alloys on the oxidation reaction of commercial biodiesel in mixture with natural antioxidant. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 90-96, 2019(b).
- CHINCHOLKAR, S. P., SRIVASTAVA, S., REHMAN, A., DIXIT, S., & LANJEWAR, A. Biodiesel as an alternative fuel for pollution control in diesel engine. **Asian Journal of Experimental Sciences**, v. 19, n. 2, p. 13-22, 2005.
- CHOI, C. S., KIM, J. W., JEONG, C. J., KIM, H., & YOO, K. P. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 365-370, 2011
- CINI, J. R. D. M., BORSATO, D., GUEDES, C. L. B., SILVA, H. C. D., & COPPO, R. L. Comparison of methods for determination of oxidative stability of B100 biodiesel mixed with synthetic antioxidants: application of simplex-centroid design with process variable. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 79-84, 2013.
- COELHO, F. D. L. L., SANTOS, I. O., DA PAIXÃO, D. C., LHAMAS, D. E. L., RODRIGUES, G., SUFFREDINI, D. F. P., & DE MEDEIROS, A. C. G. Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28844-28851, 2020.
- CONCEIÇÃO, J. N., MARANGONI, B. S., MICHELS, F. S., OLIVEIRA, I. P., PASSOS, W. E., TRINDADE, M. A., & CAIRES, A. R. Evaluation of molecular spectroscopy for predicting oxidative degradation of biodiesel and vegetable oil: Correlation analysis between acid value and UV-Vis absorbance and fluorescence. **Fuel Processing Technology**, v. 183, p. 1-7, 2019.
- COPPO, R. L., PEREIRA, J. L., DA SILVA, H. C., ANGILELLI, K. G., RODRIGUES, P. R. P., GALVAN, D., & BORSATO, D. Effect of natural antioxidants on oxidative stability of biodiesel from soybean oil. Applying simplex-centroid design. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 8, n. 5, p. 545-551, 2014.

CORREIA, I. A. S., BORSATO, D., SAVADA, F. Y., PAULI, E. D., MANTOVANI, A. C. G., CREMASCO, H., & CHENDYNSKI, L. T. Inhibition of the biodiesel oxidation by alcoholic extracts of green and black tea leaves and plum pulp: Application of the simplex-centroid design. **Renewable Energy**, v. 160, p. 288-296, 2020.

COUTINHO, I. D., COELHO, R. G., KATAOKA, V. M. F., HONDA, N. K., SILVA, J. R. M., VILEGAS, W., & CARDOSO, C. A. L. Determinação de compostos fenólicos e avaliação da capacidade antioxidante das folhas de *Campomanesia adamantium*. **Eclética Química**, v. 33, p. 53-60, 2008.

Da SILVA, É. R. S., SALMAZZO, G. R., DA SILVA ARRIGO, J., OLIVEIRA, R. J., KASSUYA, C. A. L., & CARDOSO, C. A. L. Anti-inflammatory evaluation and toxicological analysis of *Campomanesia xanthocarpa* Berg. **Inflammation**, v. 39, n. 4, p. 1462-1468, 2016.

Da SILVA, J. K., BATISTA, Â. G., CAZARIN, C. B. B., DIONÍSIO, A. P., DE BRITO, E. S., MARQUES, A. T. B., & JUNIOR, M. R. M. Functional tea from a Brazilian berry: Overview of the bioactives compounds. **LWT-Food Science and Technology**, v. 76, p. 292-298, 2017.

DAHIYA, A. **Bioenergy: biomass to biofuels**. Academic Press, 2014.

DAI, J; MUMPER, R. J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. **Molecules**, v. 15, n. 10, p. 7313-7352, 2010

DALASTRA, V., KAEL, C., BONATTO, S. J. R., & YAMAZAKI, R. K. Chemical evaluation and biological activity of bioactive compounds from *Campomanesia xanthocarpa* Berg. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 9, p. e30011931561-e30011931561, 2022.

DE SOUSA, L. S., DE MOURA, C. V. R., DE OLIVEIRA, J. E., & DE MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, 2014.

DE SOUSA, L. S; DE MOURA, C. V. R; DE MOURA, E. M. Influence of binary, ternary and quaternary mixtures on oxidative stability and study of kinetics and thermodynamic parameters of the degradation process of soybean biodiesel. **Fuel**, v. 259, p. 116235, 2020.

DHARMA, S., ONG, H. C., MASJUKI, H. H., SEBAYANG, A. H., & SILITONGA, A. S. An overview of engine durability and compatibility using biodiesel–bioethanol–diesel blends

in compression-ignition engines. **Energy Conversion and Management**, v. 128, p. 66-81, 2016

DÍAZ-BALLOTE, L., GÓMEZ-HERNÁNDEZ, K., VEGA-LIZAMA, E. T., RUIZ-GÓMEZ, M. A., MALDONADO, L., & HERNÁNDEZ, E. Thermogravimetric approach for assessing the oxidation level of a biodiesel sample. **Química Nova**, v. 41, p. 492-496, 2018.

DLUGOGORSKI, B. Z., KENNEDY, E. M., & MACKIE, J. C. Low temperature oxidation of linseed oil: a review. **Fire science reviews**, v. 1, n. 1, p. 1-36, 2012.

DUESO, C., MUÑOZ, M., MORENO, F., ARROYO, J., GIL-LALAGUNA, N., BAUTISTA, A., ... & SÁNCHEZ, J. L. Performance and emissions of a diesel engine using sunflower biodiesel with a renewable antioxidant additive from bio-oil. **Fuel**, v. 234, p. 276-285, 2018.

DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry (P-DSC). **Transactions of the ASABE**, v. 49, n. 5, p. 1633-1641, 2006.

EN 14112: Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standardization, 2020

EN 14214: Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods. European Committee for Standardization, 2020

FADHIL, A. B.; MOHAMMED, H. M. Co-solvent transesterification of bitter almond oil into biodiesel: optimization of variables and characterization of biodiesel. **Transport**, v. 33, n. 3, p. 686-698, 2018

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357-365, 2015.

FATTAH, I. R., MASJUKI, H. H., KALAM, M. A., HAZRAT, M. A., MASUM, B. M., IMTENAN, S., & ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356-370, 2014.

- FAZAL, M. A., SUNDUS, F., MASJUKI, H. H., RUBAIEE, S., & QUAZI, M. M. Tribological assessment of additive doped B30 biodiesel-diesel blend by using high frequency reciprocating rig test. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 48, p. 101577, 2021.
- FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 180-186, 2014.
- FAZAL, M. A.; RUBAIEE, S; AL-ZAHRANI, A. Overview of the interactions between automotive materials and biodiesel obtained from different feedstocks. **Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106178, 2019.
- FIGUEREDO, I. D. M., RIOS, M. A. D. S., CAVALCANTE JR, C. L., & LUNA, F. M. T. Effects of amine and phenolic based antioxidants on the stability of babassu biodiesel using rancimat and differential scanning calorimetry techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 1, p. 18-24, 2019.
- FIROZ, S. A review: advantages and disadvantages of biodiesel. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 4, n. 11, p. 530-533, 2017
- FREITAS, J., FRANÇA, F. R., SILVA, M. S., TOMS, R. J., & SILVA, G. F. D. Evaluation of antioxidant activity of natural extracts on the oxidative stability of cottonseed biodiesel. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 905-911, 2019.
- 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, n. 11, p. 6866-6871, 2013.
- GE, J. C., KIM, H. Y., YOON, S. K., & CHOI, N. J. Reducing volatile organic compound emissions from diesel engines using canola oil biodiesel fuel and blends. **Fuel**, v. 218, p. 266-274, 2018.
- GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.
- GERIS, R., SANTOS, N. A. C. D., AMARAL, B. A., MAIA, I. D. S., CASTRO, V. D., & CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007

- GHOOGARE, A.A.; GREER, A. Using singlet oxygen to synthesize natural products and drugs. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 17, p. 9994-10034, 2016.
- GREGÓRIO, A. P. H., ROMAGNOLI, E. S., BORSATO, D., GALVAN, D., & SPACINO, K. R. Kinetic and thermodynamic parameters in biodiesel oxidation reaction in the presence of coffee leaves and sage extracts. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 28, p. 60-64, 2018.
- GULCIN, İ. Antioxidants and antioxidant methods: An updated overview. **Archives of toxicology**, v. 94, n. 3, p. 651-715, 2020.
- HAMINIUK, C. W., MACIEL, G. M., PLATA-OVIEDO, M. S., & PERALTA, R. M. Phenolic compounds in fruits—an overview. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 10, p. 2023-2044, 2012.
- HAZRAT, M. A., RASUL, M. G., KHAN, M. M. K., MOFIJUR, M., AHMED, S. F., ONG, H. C., & SHOW, P. L. Techniques to improve the stability of biodiesel: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2209-2236, 2021.
- HERBINET, O; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. **Combustion and Flame**, v. 154, n. 3, p. 507-528, 2008.
- HOEKMAN, S. K; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237-249, 2012.
- IBADURROHMAN, I. A., HAMIDI, N., & YULIATI, L. The role of the unsaturation degree on the droplet combustion characteristics of fatty acid methyl ester. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 3, p. 2046-2060, 2022.
- JAMBULINGAM, R., SRINIVASAN, G. R., PALANI, S., MUNIR, M., SAEED, M., & MOHANAM, A. Process optimization of biodiesel production from waste beef tallow using ethanol as co-solvent. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 8, p. 1-18, 2020
- JEYAKUMAR, N., HUANG, Z., BALASUBRAMANIAN, D., LE, A. T., NGUYEN, X. P., PANDIAN, P. L., & HOANG, A. T. Experimental evaluation over the effects of natural antioxidants on oxidation stability of binary biodiesel blend. **International Journal of Energy Research**, 2022.
- JOHNSON, D. R.; DECKER, E. A. The role of oxygen in lipid oxidation reactions: a review. **Annual review of food science and technology**, v. 6, p. 171-190, 2015.

JOMOVÁ, K., HUDECOVA, L., LAURO, P., SIMUNKOVA, M., ALWASEL, S. H., ALHAZZA, I. M., & VALKO, M. A switch between antioxidant and prooxidant properties of the phenolic compounds myricetin, morin, 3', 4'-dihydroxyflavone, taxifolin and 4-hydroxycoumarin in the presence of copper (II) ions: a spectroscopic, absorption titration and DNA damage study. **Molecules**, v. 24, n. 23, p. 4335, 2019.

KÄHKÖNEN, M. P., HOPIA, A. I., VUORELA, H. J., RAUHA, J. P., PIHLAJA, K., KUJALA, T. S., & HEINONEN, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 47, n. 10, p. 3954-3962, 1999.

KANNAN, M., THAMARAISELVI, S. P., & UMA, D. Extraction of Phenolic compounds and assessing antioxidant activity of *Malvaviscus arboreus* Cav flowers. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 7, n. 2, p. 1261-1263, 2018.

KERKEL, F., BROCK, D., TOURAUD, D., & KUNZ, W. Stabilisation of biofuels with hydrophilic, natural antioxidants solubilised by glycerol derivatives. **Fuel**, v. 284, p. 119055, 2021.

KHAN, M. M., KHAN, R. U., KHAN, F. Z., & ATHAR, M. Impacts of Biodiesel on the Environment. **International Journal of Environmental Engineering and Management**, v. 4, n. 4, p. 345-350, 2013.

KNOTHE, G; STEIDLEY, K. R. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 75-80, 2018.

KUMAR, M. V; BABU, A. V; KUMAR, P. R. The impacts on combustion, performance and emissions of biodiesel by using additives in direct injection diesel engine. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, n. 1, p. 509-516, 2018.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328-350, 2017.

KUMAZAWA, S., HAMASAKA, T., & NAKAYAMA, T. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. **Food chemistry**, v. 84, n. 3, p. 329-339, 2004.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. John Wiley & Sons, 1999.

LIMA, A. D. J. B., CORRÊA, A. D., SACZK, A. A., MARTINS, M. P., & CASTILHO, R. O. Anthocyanins, pigment stability and antioxidant activity in jaboticaba [*Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg]. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, p. 877-887, 2011

- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009
- LONGANESI, L., PEREIRA, A. P., JOHNSTON, N., & CHUCK, C. J. Oxidative stability of biodiesel: recent insights. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, n. 1, p. 265-289, 2022.
- MAGLINAO, R. L.; WAGNER, T. J.; DUFF, K. Effects of Temperature, Antioxidants, and High-Vacuum Distillation on the Oxidation of Biodiesel Derived from Waste Vegetable Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 97, n. 9, p. 1011-1020, 2020.
- 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, n. 9, p. 1750-1755, 2011.
- MANDARI, V., & DEVARAI, S. K. Biodiesel production using homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts via transesterification and esterification reactions: A critical review. **BioEnergy Research**, p. 1-27, 2021.
- MANTOVANI, A. C. G., CHENDYNSKI, L. T., SALVIATO, A., BORSATO, D., SANTANA, V. T., & DI MAURO, E. Monitoring free radicals formation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance. **Fuel**, v. 224, p. 255-260, 2018.
- MARCHEAFAVE, G. G., TORMENA, C. D., PAULI, E. D., RAKOCEVIC, M., BRUNS, R. E., & SCARMINIO, I. S. Experimental mixture design solvent effects on pigment extraction and antioxidant activity from *Coffea arabica* L. leaves. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 713-721, 2019.
- MARKMAN, B. E. O., BACCHI, E. M., & KATO, E. T. M. Antiulcerogenic effects of *Campomanesia xanthocarpa*. **Journal of ethnopharmacology**, v. 94, n. 1, p. 55-57, 2004.
- MARTINEZ, G. R., RAVANAT, J. L., CADET, J., MIYAMOTO, S., MEDEIROS, M. H., & DI MASCIO, P. Energy transfer between singlet ($1\Delta_g$) and triplet ($3\Sigma_g^-$) molecular oxygen in aqueous solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 10, p. 3056-3057, 2004.
- MATHEW, G. M., RAINA, D., NARISSETTY, V., KUMAR, V., SARAN, S., PUGAZHENDI, A., ... & BINOD, P. Recent advances in biodiesel production: challenges and solutions. **Science of The Total Environment**, p. 148751, 2021

- MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R; BRITO, Y.C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.
- MESSIAS, G. B., CHENDYNSKI, L. T., MANTOVANI, A. C. G., SUQUILA, F. A. C., TARLEY, C. R. T., MOREIRA, I., & BORSATO, D. Physical–chemical investigation of the oxidation reaction of biodiesel during storage in contact with carbon steel and 1020 steel in the presence of natural rosemary extract. **Biofuels**, 2019.
- MIRA, L., TEREZA FERNANDEZ, M., SANTOS, M., ROCHA, R., HELENA FLORÊNCIO, M., & JENNINGS, K. R. Interactions of flavonoids with iron and copper ions: a mechanism for their antioxidant activity. **Free radical research**, v. 36, n. 11, p. 1199-1208, 2002.
- MIRHASHEMI, F. S; SADRNIA, H. NOX emissions of compression ignition engines fueled with various biodiesel blends: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 1, p. 129-151, 2020
- MOAZENI, F; CHEN, Y-C; ZHANG, G. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 216, p. 117-128, 2019
- MORALES, P., BARROS, L., DIAS, M. I., SANTOS-BUELGA, C., FERREIRA, I. C., ASQUIERI, E. R., & BERRIOS, J. D. J. Non-fermented and fermented jaboticaba (*Myrciaria cauliflora* Mart.) pomaces as valuable sources of functional ingredients. **Food chemistry**, v. 208, p. 220-227, 2016
- MURTA VALLE, M. L.; LEONARDO, R. S.; DWECK, J. Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 1, p. 113-118, 2014.
- NASCIMENTO, F. A; CAVALCANTI, L. A. P. PROTÓTIPO DE UM REATOR DE BIODIESEL SUSTENTÁVEL ALIMENTADO ENERGETICAMENTE POR ENERGIA SOLAR. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 4, p. 748-762, 2017.
- NTOURTOGLOU, G., DROSOU, F., DOURTOGLOU, V. G., ATHANASIADIS, V., CHATZIMITAKOS, T., BOZINO, E., & LALAS, S. I. Hyphenated Extraction of Valuable Compounds from *Aesculus carnea*: Ultrasound Extraction with Pulsed Electric Field Pretreatment. **AgriEngineering**, v. 4, n. 4, p. 847-854, 2022.

- OLIVEIRA, E. P., LASMAR, D. J., DA SILVA CHAAR, J., DA SILVA, E. L., DE QUEIROZ LIMA, E., DOS SANTOS SOUZA, M., ... & SANTOS, E. P. Perfil da qualidade do Biodiesel, Diesel B S10 e B S500 em uma distribuidora na Região Norte do Brasil. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 12, p. 110135-110152, 2021
- 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., PEREIRA, J. L., COPPO, R. L., & BORSATO, D. Experimental design applied for cost and efficiency of antioxidants in biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, p. 1805-1811, 2014.
- OROZCO, F. D. A., SOUSA, A. C., ARAUJO, M. C., & DOMINI, C. E. A new flow UV–Vis kinetics spectrophotometric method based on a photodegradative reaction for determining the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116197, 2020.
- OZCAN, T., AKPINAR-BAYIZIT, A., YILMAZ-ERSAN, L., & DELIKANLI, B. Phenolics in human health. **International Journal of chemical engineering and applications**, v. 5, n. 5, p. 393, 2014.
- PASCOAL, A. C., EHRENFRIED, C. A., EBERLIN, M. N., STEFANELLO, M. É. A., & SALVADOR, M. J. Free Radical Scavenging Activity, Determination of Phenolic Compounds and HPLC-DAD/ESIMS Profile of Campomanesia Adamantium Leaves. **Natural Product Communications**, v. 6, n. 7, p. 1934578X1100600711, 2011.
- PAULS, R. E. A review of chromatographic characterization techniques for biodiesel and biodiesel blends. **Journal of chromatographic science**, v. 49, n. 5, p. 384-396, 2011
- PULLEN, J; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012.
- RAHMAN, S. M. A., FATTAH, I. M. R., MAITRA, S., & MAHLIA, T. M. I. A ranking scheme for biodiesel underpinned by critical physicochemical properties. **Energy Conversion and Management**, v. 229, p. 113742, 2021.
- RAMALHO, V. C; JORGE, N. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.
- RAMOS, L. P., KOTHE, V., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., MUNIZ-WYPYCH, A. S., NAKAGAKI, S., KRIEGER, N., ... & CORDEIRO, C. S. Biodiesel: matérias-primas,

tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista virtual de química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017

RAPHAELLI, C.O.; PEREIRA, E.S.; CAMARGO, T.M.; RIBEIRO, J.A.; PEREIRA, M.C.; VINHOLES, J.; DALMAZO, G.O.; VIZZOTO, M.; NORA, L. Biological activity and chemical composition of fruits, seeds and leaves of guabirobeira (*Campomanesia xanthocarpa* O. Berg–Myrtaceae): a review. **Food Bioscience**, v. 40, p. 100899, 2021.

RÊGO, D. M. G., DA SILVA, L. C., DE MORAIS OLIVEIRA, M. N., DE MELO, R. P. F., & CARMO, S. K. S. Planejamento fatorial e avaliação econômica do processo de produção de biodiesel a partir da gordura suína. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, 2020.

RIBEIRO, C. T., BRAGA, V. N., COELHO, F. D. L. L., DA PAIXÃO, D. C., LHAMAS, D. E. L., RODRIGUES, G., ... & DE MEDEIROS, A. C. G. Estudo da produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de palma refinado por via etanólica utilizando catálise homogênea e heterogênea. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28818-28824, 2020.

ROCABRUNO-VALDÉS, C. I., GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, J. G., DÍAZ-BLANCO, Y., JUANTORENA, A. U., MUÑOZ-LEDO, J. A., EL-HAMZAOU, Y., & HERNÁNDEZ, J. A. Corrosion rate prediction for metals in biodiesel using artificial neural networks. **Renewable Energy**, v. 140, p. 592-601, 2019

RODRIGUES, A. S., ROCHA, A. C., DA COSTA, A. S. V., & LOPES, I. A. Prospects of raw materials for the production of biodiesel in Brazil. **International Journal of Research-GRANTHAALAYAH**, v. 8, n. 4, p. 133-143, 2020.

ROMAGNOLI, É. S., BORSATO, D., SILVA, L. R. C., CHENDYNSKI, L. T., ANGILELLI, K. G., & CANESIN, E. A. Kinetic parameters of the oxidation reaction of commercial biodiesel with natural antioxidant additives. **Industrial Crops and Products**, v. 125, p. 59-64, 2018.

ROMOLA, C. J., MEGANAHARSHINI, M., RIGBY, S. P., MOORTHY, I. G., KUMAR, R. S., & KARTHIKUMAR, S. A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111109, 2021.

ROVEDA, A. C., DE OLIVEIRA, I. P., CAIRES, A. R. L., RINALDO, D., FERREIRA, V. S., & TRINDADE, M. A. G. Improving butylhydroxytoluene activity with alternative secondary antioxidants: High synergistic effect in stabilizing biodiesel/diesel fuel blends in the presence of pro-oxidative metal. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114558, 2022.

SAJID, Z., SILVA, M. A. B. D., & DANIAL, S. N. Historical Analysis of the Role of Governance Systems in the Sustainable Development of Biofuels in Brazil and the United States of America (USA). **Sustainability**, v. 13, n. 12, p. 6881, 2021.

SALINAS, D.; GUERRRERO, S.; ARAYA, P. Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 2010, p. 773-777, 2010.

SALUJA, R.K; KUMAR, V; SHAM, R. Stability of biodiesel—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.

SANT'ANNA, L. S., MERLUGO, L., EHLE, C. S., LIMBERGER, J., FERNANDES, M. B., SANTOS, M. C., ... & MOREIRA, C. M. Chemical composition and hypotensive effect of *Campomanesia xanthocarpa*. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2017, 2017.

SANTOS, D. T., VEGGI, P. C., & MEIRELES, M. A. A. Extraction of antioxidant compounds from Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 1, p. 23-31, 2010.

SCHAICH, K. M. Lipid oxidation: theoretical aspects. **Bailey's industrial oil and fat products**, 2005.

SERQUEIRA, D. S., PEREIRA, J. F., SQUISSATO, A. L., RODRIGUES, M. A., LIMA, R. C., FARIA, A. M., ... & MUNOZ, R. A. Oxidative stability and corrosivity of biodiesel produced from residual cooking oil exposed to copper and carbon steel under simulated storage conditions: Dual effect of antioxidants. **Renewable Energy**, v. 164, p. 1485-1495, 2021.

SHAHIDI, F. **Quality assurance of fats and oils**. **Bailey's Industrial oil and fat products**, 2005, Wiley Online Library

SILVA, J. B., ALMEIDA, J. S., BARBOSA, R. V., FERNANDES, G. J., CORIOLANO, A. C., FERNANDES JR, V. J., & ARAUJO, A. S. Thermal oxidative stability of

biodiesel/petrodiesel blends by pressurized differential scanning calorimetry and its calculated cetane index. **Processes**, v. 9, n. 1, p. 174, 2021.

SIVAKUMAR, P., PARTHIBAN, K. S., SIVAKUMAR, P., VINOBA, M., & RENGANATHAN, S. Optimization of extraction process and kinetics of *Sterculia foetida* seed oil and its process augmentation for biodiesel production. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 26, p. 8992-8998, 2012.

SOUSA, R. A.; RIBEIRO, C. Study of an electrochemical method to sunflower oil to biodiesel conversion assessment. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 51-54, 2012.

SOUZA, M. C. G., DE OLIVEIRA, M. F., VIEIRA, A. T., DE FARIA, A. M., & BATISTA, A. C. F. Methyl and ethyl biodiesel production from crambe oil (*Crambe abyssinica*): New aspects for yield and oxidative stability. **Renewable Energy**, v. 163, p. 368-374, 2021

SPACINO, K. R., BORSATO, D., BUOSI, G. M., & CHENDYNSKI, L. T.; Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 366-370, 2015.

SPACINO, K. R., CREMASCO, H., ANGILELLI, K. B., MANTOVANI, A. C. G., & BORSATO, D. Evaluation of the relative protection factor of rosemary extract in biodiesel in the presence of transition metal ions. **Química Nova**, v. 43, p. 1210-1215, 2020(a)

SPACINO, K. R., DA SILVA, E. T., ANGILELLI, K. G., MOREIRA, I., GALAO, O. F., & BORSATO, D. Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 109-114, 2016.

SPACINO, K. R., MANTOVANI, A. C. G., MARCHEFAVE, G. G., CANESIN, E. A., & BORSATO, D. The Catalytic Action of Copper Ions and the Rosemary Extract Antioxidant Effect in the Biodiesel Oxidation Reaction and the Implication in Arrhenius Behavior. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, p. 1249-1257, 2020(b)

SREENIVAS, P.; MAMILLA, V. R.; SEKHAR, K. C. Development of biodiesel from castor oil. **International Journal of Energy Science**, v. 1, n. 3, p. 192-197, 2011.

SUAREZ, P. A.Z; MENEGHETTI, S. M. P. 70th anniversary of biodiesel in 2007: historical evolution and current situation in Brazil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

SUI, M., CHEN, Y., LI, F., & WANG, H. Study on transition metal ion Fe³⁺ catalyzed biodiesel oxidation and inhibition mechanism. **Fuel**, v. 303, p. 121288, 2021.

- SUI, M; LI, F. Effect of TEPA on oxidation stability and metal ion content of biodiesel. **Renewable Energy**, v. 143, p. 352-358, 2019.
- SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 399-412, 2017
- SUNITA, G., DEVASSY, B. M., VINU, A., SAWANT, D. P., BALASUBRAMANIAN, V. V., & HALLIGUDI, S. B. Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 696-702, 2008
- SURAJ, C. K., KRISHNASAMY, A., & SUNDARARAJAN, T. Investigations on gradual and accelerated oxidative stability of karanja biodiesel and biodiesel–diesel blends. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 9, p. 9196-9204, 2019.
- SURESH, M.; JAWAHAR, C. P.; RICHARD, A. A review on biodiesel production, combustion, performance, and emission characteristics of non-edible oils in variable compression ratio diesel engine using biodiesel and its blends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 38-49, 2018.
- SYMONIUK, E., RATUSZ, K., OSTROWSKA-LIGEŻA, E., & KRYGIER, K. Impact of selected chemical characteristics of cold-pressed oils on their oxidative stability determined using the rancimat and pressure differential scanning calorimetry method. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 4, p. 1095-1104, 2018.
- TACIAS-PASCACIO, V. G., TORRESTIANA-SÁNCHEZ, B., DAL MAGRO, L., VIRGEN-ORTÍZ, J. J., SUÁREZ-RUÍZ, F. J., RODRIGUES, R. C., & FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Comparison of acid, basic and enzymatic catalysis on the production of biodiesel after RSM optimization. **Renewable Energy**, v. 135, p. 1-9, 2019
- TIONG, Y. W., YAP, C. L., GAN, S., & YAP, W. S. P. Kinetic and thermodynamic studies of oil palm mesocarp fiber cellulose conversion to levulinic acid and upgrading to ethyl levulinate via indium trichloride-ionic liquids. **Renewable Energy**, v. 146, p. 932-943, 2020
- TOMISLAV, K. The concept of sustainable development: From its beginning to the contemporary issues. **Zagreb International Review of Economics & Business**, v. 21, n. 1, p. 67-94, 2018

- VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 82, p. 2017-2028, 2018.
- VASUDEVAN, P; SHARMA, S; KUMAR, A. **Liquid fuel from biomass: an overview**. 2005.
- WANG, L., YANG, J., LIN, Q., XIANG, L., SONG, Z., ZHANG, Y., & CHEN, L. Determination of 10 organic acid contents in tea using high performance liquid chromatography-diode array detector. **Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences)**, v. 45, n. 1, p. 47-53, 2019. DOI: 10.3785/j.issn.1008-9209.2017.12.192
- WANG, W., LIU, H., LI, F., WANG, H., MA, X., LI, J., ... & XIAO, Q. Effects of unsaturated fatty acid methyl esters on the oxidation stability of biodiesel determined by gas chromatography-mass spectrometry and information entropy methods. **Renewable Energy**, v. 175, p. 880-886, 2021.
- XIN, J., IMAHARA, H., & SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282-286, 2009.
- YAAKOB, Z., NARAYANAN, B. N., & PADIKKAPARAMBIL, S. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, 2014.
- ZABALOY, M. F; GUZOWSKI, C. Energy transition policy from fossil fuels to renewable energy: the case of Argentina, Brazil and Uruguay in 1970-2016 period. **Economía Coyuntural**, v. 3, p. 02, 2018.
- ZABETI, M; DAUD, W. M. A. W; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009
- ZHENG, L., JIN, J., KARRAR, E., WANG, X., & JIN, Q. Activated complex theory is a classical theory suitable for food science with appropriate use. **Food Chemistry**, v. 332, p. 127486, 2020.
- ZULETA, E. C., BAENA, L., RIOS, L. A., & CALDERÓN, J. A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 2159-2175, 2012.

ANEXOS

ANEXO A
Especificação do Biodiesel segundo a ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
					EN ISO 20846
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20884
					EN 14108 EN
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555	-	14109 EN 14538
			15553 15556		EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14107 EN
			15553		16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160

Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908	6584 -	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	hora	12	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: ANP (2019)

ANEXO B SISGEN



Ministério do Meio Ambiente
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso
Cadastro nº A795150

A atividade de acesso ao Patrimônio Genético, nos termos abaixo resumida, foi cadastrada no SisGen, em atendimento ao previsto na Lei nº 13.123/2015 e seus regulamentos.

Número do cadastro: **A795150**
 Usuário: **DIONISIO BORSATO**
 CPF/CNPJ: **201.912.869-15**
 Objeto do Acesso: **Patrimônio Genético**
 Finalidade do Acesso: **Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico**

Espécie

Campomanesia xanthocarpa

Título da Atividade: **APLICAÇÃO DE EXTRATO ALCOÓLICO DE FRUTOS TROPICAIS SILVESTRES, FOLHAS E FLORES COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES COMO ADITIVO EM BIODIESEL EM PRESENÇA DE ÍONS METÁLICOS (Folhas de Gabiroba)**

Equipe

DIONISIO BORSATO	UEL
Letícia Thais Chendynski	IFPR
Marco Aurélio Jeanegitz Clemente	UEL

Data do Cadastro: **12/04/2022 12:00:11**
 Situação do Cadastro: **Concluído**

Conselho de Gestão do Patrimônio Genético
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em **12:00** de **12/04/2022**.



SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO
 DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL
 ASSOCIADO - **SISGEN**



Ministério do Meio Ambiente
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso
 Cadastro nº ADA58D3

A atividade de acesso ao Patrimônio Genético, nos termos abaixo resumida, foi cadastrada no SisGen em atendimento ao previsto na Lei nº 13.123/2015 e seus regulamentos.

Número do cadastro: **ADA58D3**
 Usuário: **DIONISIO BORSATO**
 CPF/CNPJ: **201.912.869-15**
 Objeto do Acesso: **Patrimônio Genético**
 Finalidade do Acesso: **Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico**

Espécie

Myrciaria cauliflora

Título da Atividade: **APLICAÇÃO DE EXTRATO ALCOÓLICO DE FRUTOS TROPICAIS SILVESTRES, FOLHAS E FLORES COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES COMO ADITIVO EM BIODIESEL EM PRESENÇA DE ÍONS METÁLICOS (Myrciaria cauliflora)**

Equipe

DIONISIO BORSATO	UEL
Marco Aurélio Jeanegitz Clemente	UEL
Leticia Thais Chendynski	IFPR

Data do Cadastro: **22/08/2022 21:41:53**
 Situação do Cadastro: **Concluído**

Conselho de Gestão do Patrimônio Genético
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em **21:43** de **22/08/2022**.



SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO
 DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL
 ASSOCIADO - **SISGEN**



Ministério do Meio Ambiente
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso
Cadastro nº AD7ACD2

A atividade de acesso ao Patrimônio Genético, nos termos abaixo resumida, foi cadastrada no SisGen, em atendimento ao previsto na Lei nº 13.123/2015 e seus regulamentos.

Número do cadastro: **AD7ACD2**
 Usuário: **DIONISIO BORSATO**
 CPF/CNPJ: **201.912.869-15**
 Objeto do Acesso: **Patrimônio Genético**
 Finalidade do Acesso: **Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico**

Espécie

Malvaviscus arboreus

Título da Atividade: **APLICAÇÃO DE EXTRATO ALCOÓLICO DE FRUTOS TROPICAIS SILVESTRES, FOLHAS E FLORES COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES COMO ADITIVO EM BIODIESEL EM PRESENÇA DE IONS METÁLICOS:**

Equipe

DIONISIO BORSATO	UEL
Letícia Thais Chendynski	IFPR
Marco Aurélio Jeanegitz Clemente.	UEL

Data do Cadastro: **11/04/2022 16:48:21**
 Situação do Cadastro: **Concluído**

Conselho de Gestão do Patrimônio Genético
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em **12:01** de **12/04/2022**.



SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO
 DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL
 ASSOCIADO - **SISGEN**