



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ÉRICA SIGNORI ROMAGNOLI

**INFLUÊNCIA DOS ANTIOXIDANTES NATURAIS NOS
PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL B100**

Londrina
2017

ÉRICA SIGNORI ROMAGNOLI

**INFLUÊNCIA DOS ANTIOXIDANTES NATURAIS NOS
PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL B100**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato.

Londrina
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

R756 Romagnoli, Érica Signori

Influência dos antioxidantes naturais nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel B100 / Érica Signori Romagnoli. - Londrina, 2017. 72 f.: il.

Orientador: Dionísio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Biodiesel – Oxidação - Teses. 3. Antioxidantes - Teses. 4. Mistura (Química) - Teses. I. Borsato, Dionísio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.1

ÉRICA SIGNORI ROMAGNOLI

**INFLUÊNCIA DOS ANTIOXIDANTES NATURAIS NOS PARÂMETROS
CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO
BIODIESEL B100**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Amelia Elena Terrile
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Mário Henrique Montazzolli Killner
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 15 de dezembro de 2017.

Dedico este trabalho aos meus maiores incentivadores, meus pais: Sônia e Marcos e a todas as pessoas que por diversos motivos não puderam concluir seus estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que é meu guia, me capacita e sustenta a minha vida, e a Virgem Maria que me mantem sempre debaixo de seu poderoso manto, iluminando meus passos e guardando o meu coração.

Aos meus maiores exemplos e incentivadores, meus amados pais, Marcos e Sônia, que me cuidam e dão forças para lutar pelos meus sonhos, sendo que em muitos momentos fizeram dos meus sonhos, o deles, e me deram todas as condições necessárias para continuar estudando e me encorajando a não desanimar quando os obstáculos surgiram.

Ao meu incomparável orientador Prof. Dionisio, meu pai científico, a quem devo todo meu carinho e admiração, que durante estes anos de aprendizado, contribuiu para a minha formação pessoal e profissional, tornando-se além de tudo meu amigo. Muito obrigado pela confiança, pelos ensinamentos e, por muitas vezes, acreditar muito mais no meu potencial do que eu mesma.

A minha família, na figura das minhas tias, Suely e Cirlene, meus primos Isabela, Rodrigo, Beatriz e Giulia, e ao meu namorado Maciel, por me apoiarem em todas as minhas decisões e sempre estarem dispostos a me ajudar no que era preciso.

Aos amigos do LPAC, com quem tive o privilégio de conviver durante o desenvolvimento dessa pesquisa, Bruna, Mirian, Gabriel, Felipe, Ivanira, Hágata, Diego e Marissa, que sempre se fizeram presente dividindo as alegrias e os momentos de tensão, contribuindo de diferentes formas com esse trabalho. Aos colegas de laboratório do 339, Letícia, George, Marcela, Ingrid, pelos momentos de descontração durante a realização dos experimentos.

Aos estudantes de Iniciação Científica, Daniele e Maria Beatriz, por toda ajuda e companheirismo durante a parte experimental do trabalho.

Às amigas que a graduação me proporcionou e as quais levarei para toda a vida, Mariana, Karima, a amiga Patrícia que em muitos momentos foi minha psicóloga particular, um verdadeiro ombro amigo quando o desanimo surgia. A amiga Caroline, pelo companheirismo, cuidado e atenção desde o início da graduação, sempre sendo a calma em meio a minha tempestade. E de maneira especial a minha amiga Lívia, por dividir os melhores e os piores momentos comigo,

ser tão presente em minha vida e tornar os momentos difíceis, mais fáceis de serem enfrentados pela sua amizade e cumplicidade.

À professora Dra. Karina e a doutoranda Letícia, por toda a ajuda durante a parte experimental quando as dúvidas surgiam, como também pelo auxílio na interpretação dos resultados, sempre muito pacientes e dispostas a me socorrer.

A todos os professores com quem tive o privilégio de aprender durante todas as etapas da vida acadêmica, em especial aos professores Zenaide e Alfredo, que despertaram em mim o amor pela ciência, com suas aulas e seu amor ao lecionar.

Ao LQCN, na figura da professora Ieda e seus orientandos Gustavo e Fabiano, pela disponibilização de equipamentos ao decorrer do desenvolvimento desse trabalho.

A todos que de uma maneira ou outra contribuíram para que eu chegasse a esse momento de minha vida.

À Universidade Estadual de Londrina.

“Hoje, ainda almejamos saber por que estamos aqui e de onde viemos. O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua” – Stephen Hawking.

ROMAGNOLI, Érica Signori. **Influência dos antioxidantes naturais nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel B100**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos que pode ser obtido de fontes de matérias-primas como plantas oleaginosas e gorduras animais, as quais podem apresentar em sua composição, características indesejáveis como polinsaturações, que são incorporadas ao biocombustível durante o processo de obtenção, tornando-o mais susceptível a oxidação. A auto-oxidação do biodiesel ocorre entre ésteres insaturados de ácidos graxos e o oxigênio, e seus produtos podem comprometer o bom funcionamento do motor e do sistema de injeção. Como alternativa para minimizar e até mesmo inibir a reação de oxidação vem-se adicionando ao biodiesel, substâncias conhecidas como antioxidantes. Estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de aprimorar a utilização de antioxidantes provenientes de plantas, devido a sua baixa toxicidade e alta biodegradabilidade. No presente trabalho, buscou-se avaliar a eficiência dos extratos antioxidantes de folhas de sene, amora e flores de hibisco por meio da estabilidade oxidativa, determinada pelo Período de Indução, utilizando o método Rancimat[®] nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C de acordo com o delineamento de mistura simplex-centroide. Os melhores resultados foram obtidos nos ensaios em que as proporções de flores de hibisco foram maiores, e ainda pelo delineamento de mistura foi possível obter a otimização multirresposta, na qual foi proposta uma mistura ótima contendo 80% de extrato de flores de hibisco e 20% de folhas de sene. Quando comparado com o controle, todos os ensaios contendo antioxidantes apresentaram valores de período de indução maiores, demonstrando assim, que os extratos foram eficientes na proteção do biodiesel frente à reação de oxidação. Ainda avaliou-se a influência dos extratos nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação, em que foi possível verificar que os valores das constantes de velocidade foram menores quando comparados com a amostra controle e os menores foram observados para as misturas com maiores proporções de extrato de flores de hibisco. Já os valores de energia de ativação não apresentaram um padrão, sendo que alguns ensaios apresentaram valores maiores quando comparados com o da amostra controle o que era esperado, entretanto, outros foram menores, demonstrando que a adição de antioxidantes pode alterar significativamente este parâmetro. Observou-se comportamento Sub Arrhenius para a amostra contendo a mistura binária de extrato de folhas de sene e flores de hibisco e para o controle enquanto que, para a amostra contendo somente extrato de folhas de sene observou-se comportamento Super Arrhenius. Para os parâmetros termodinâmicos, foi observado que a adição dos extratos afeta, consideravelmente, os valores quando comparados com a amostra controle para a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs no estado ativado. A adição dos extratos antioxidantes se mostrou eficiente na proteção do biodiesel contra a reação de oxidação, além de influenciarem significativamente os valores dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Palavras-chave: Auto-oxidação. Eficiência antioxidante. Delineamento de mistura. Otimização Multirresposta. Desvios de Arrhenius.

ROMAGNOLI, Érica Signori. **Influence of natural antioxidants on the kinetic and thermodynamic parameters of the biodiesel B100 oxidation reaction.** 2017. 72 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

Biodiesel is a mixture of fatty acids methyl esters that can be obtained from different sources of raw materials such as oleaginous plants and animal fats, which may have in their composition undesirable characteristics such as polyunsaturations, which are incorporated into the biofuel during the obtaining process, which becomes more susceptible to oxidation. Biodiesel auto-oxidation occurs between unsaturated esters and oxygen, and the products may compromise the proper functioning of the engine and the injection system. As an alternative to minimize, and even inhibit the oxidation reaction, is added to the biodiesel substances known as antioxidants. Studies have been developed to improve the use of vegetables antioxidants due to their low toxicity and high biodegradability. The aim of this work was to evaluate the efficiency of the extracts of senna leaves, blackberries and hibiscus flowers as antioxidants by oxidative stability, determined by the Induction Period, by the accelerated method, using Rancimat® equipment at temperatures of 110, 115, 120 and 125 °C according to the simplex-centroid mixture design. The best results were obtained in the assays with larger proportions of hibiscus flowers, and also by the mixture design it was possible to obtain the multi-response optimization, in which an optimum mixture containing 80% hibiscus flower and 20% of senna leaves extract. When compared to the control sample, all the assays containing antioxidants, as expected, presented higher values of induction period, demonstrating that the extracts were efficient in protecting the biodiesel against the oxidation reaction. The influence of the extracts on the oxidation reaction kinetic and thermodynamic parameters was also evaluated, in which it was possible to verify that the values of the speed constants were smaller when compared with the control sample and the lower ones were observed for the mixtures with higher proportions of hibiscus flower extract. For the activation energy, some assays presented higher and the others lower values when compared to the control sample than expected, demonstrating that the addition of antioxidants can significantly alter this parameter. Sub Arrhenius behavior was observed for the sample containing the binary mixture of senna leaves and hibiscus flowers and for the control, whereas for the sample containing only senna leaves extract a Super Arrhenius behavior was observed. For the thermodynamic parameters, it was observed that the addition of the extracts considerably affects the values when compared to the control sample for the enthalpy, entropy and Gibbs free energy in the activated state. The addition of antioxidant extracts proved to be efficient in the biodiesel protection against the oxidation reaction, besides to significantly influencing the kinetic and thermodynamic parameters.

Keywords: Self-oxidation. Antioxidant efficiency. Mixture design. Multi-response Optimization. Arrhenius Deviations.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Esquema geral da reação de transesterificação para produção de biodiesel	18
Figura 2	– Mecanismo de oxidação para o éster do ácido linoleico, um dos possíveis componentes do biodiesel	21
Figura 3	– Funcionamento do equipamento Rancimat® para a determinação da estabilidade oxidativa.....	22
Figura 4	– Gráfico gerado entre os dados de condutividade versus tempo.....	23
Figura 5	– Mecanismo de ação dos antioxidantes primários	24
Figura 6	– Planta Sene <i>in natura</i> e, posteriormente, as folhas secas.....	27
Figura 7	– Frutos colhidos de amoreira preta <i>in natura</i> e posteriormente, secos	28
Figura 8	– Flores de Hibisco Vermelho <i>in natura</i> e posteriormente secas	29
Figura 9	– Delineamento de mistura utilizado.....	40
Figura 10	– Curva padrão das diluições de Ácido Gálico e a equação da reta gerada	43
Figura 11	– Gráficos de Dispersão entre os valores preditos e os observados para a resposta de PI nas diferentes temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).....	47
Figura 12	– Superfícies de respostas da combinação entre os extratos folhas de sene, amora e flores de hibisco nas temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).....	48
Figura 13	– Otimização conjunta para a resposta de PI nas temperaturas de 110°C, 115°C, 120°C e 125°C.....	49
Figura 14	– Relação dos valores de k para as temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C dos ensaios que apresentaram comportamentos mais acentuados.	52
Figura 15	– Gráficos de Dispersão entre os valores preditos e os observados para a resposta de k nas diferentes temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).....	54
Figura 16	– Superfícies de resposta para k da combinação entre os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco nas temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).....	55

Figura 17 – Comportamento dos ensaios quando observados pela relação entre $\ln K$ versus $1/T$	58
Figura 18 – Gráficos de dispersão entre os valores preditos e os observados para as respostas de ΔH^\ddagger (a), ΔS^\ddagger (b) e ΔG^\ddagger (c).	62
Figura 19 – Superfícies de resposta da combinação entre os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco para os parâmetros termodinâmicos ΔH^\ddagger (a), ΔS^\ddagger (b) e ΔG^\ddagger (c).	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Extratos estudados e suas respectivas diluições	36
Tabela 2 – Parâmetros de conformidade e seus respectivos resultados	41
Tabela 3 – Valores obtidos de absorvância para as diluições das amostras e suas quantidades de fenólicos determinadas	43
Tabela 4 – Valores de PI dos ensaios e do controle nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C.	45
Tabela 5 – Constantes de velocidade para os ensaios seguindo o delineamento de mistura nas diferentes temperaturas	50
Tabela 6 – Ea para os ensaios seguindo o delineamento de mistura nas diferentes temperaturas.	56
Tabela 7 – Valores dos parâmetros termodinâmicos no estado ativado para a reação de oxidação do biodiesel.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
PI	Período de Indução
k	Constante de velocidade
Ea	Energia de Ativação
Eaa	Energia de Ativação Aparente
ΔH^\ddagger	Entalpia no estado ativado
ΔS^\ddagger	Entropia no estado ativado
ΔG^\ddagger	Energia Livre de Gibbs média no estado ativado
ASTM	Society for Testing and Materials
EN	European Committee for Standardization
NaOH	Hidróxido de Sódio
KOH	Hidróxido de Potássio
R•	Radical Livre
ROO•	Radical peróxido
ROOH	Radical hidroperóxido
TBQH	Terc-Butilhidroxiquinona
BHT	Butilhidroxitolueno
BHA	Butilhidroxianisol
PG	Propil Galato
OMS	Organização Mundial de Saúde
EAG	Equivalente em Ácido Gálico
μS	micro Siemens
mg	miligrama
μL	microlitro
mL	mililitro
A	Fator pré-exponencial
Λ	Condutividade
R	Constante dos Gases ideais
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Quilojoule por mol
Abs	Absorvância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	BIODIESEL	17
2.2	ESTABILIDADE OXIDATIVA	20
2.3	ANTIOXIDANTES	23
2.3.1	Folhas de Sene	26
2.3.2	Amora	27
2.3.3	Flores de Hibisco	28
2.4	PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS	29
2.5	DELINEAMENTO DE MISTURAS	30
3	OBJETIVOS	32
3.1	OBJETIVO GERAL	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	BIODIESEL - CARACTERIZAÇÃO	33
4.1.1	Massa Específica a 20°C	33
4.1.2	Teor de Água	33
4.1.3	Ponto de Fulgor	33
4.1.4	Número de Acidez	34
4.1.5	Estabilidade Oxidativa	34
4.2	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	34
4.3	ANTIOXIDANTES	35
4.4	DETERMINAÇÃO COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	35
4.5	PREPARO DAS MISTURAS BIODIESEL /ANTIOXIDANTES - TESTE RANCIMAT®	37
4.6	ESTABILIDADE OXIDATIVA – TESTE RANCIMAT®	37
4.7	PARÂMETROS CINÉTICOS	37
4.8	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	39
4.9	DELINEAMENTO DE MISTURAS	39
4.10	MODELO MATEMÁTICO	40

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL B100	41
5.2	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	42
5.3	ESTABILIDADE OXIDATIVA – DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO	44
5.4	PARÂMETROS CINÉTICOS	50
5.5	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	59
6	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente produção de combustíveis para sanar a demanda energética, diversos países vem pesquisando alternativas para a produção de novos combustíveis, que sejam menos poluentes e que não emitam, em sua queima, gases tóxicos ao meio ambiente (GREGÓRIO et al., 2017).

O biodiesel é um dos biocombustíveis mais estudados ao longo dos últimos anos, sendo formado, basicamente, por ésteres de ácidos graxos. É obtido, principalmente, a partir da reação de transesterificação entre óleos e/ou gorduras na presença de um catalisador e um álcool de cadeia curta. Algumas dessas fontes de triacilgliceróis apresentam características indesejadas, como a susceptibilidade à oxidação, como é o caso do óleo de soja, pois as cadeias orgânicas que compõem esses tipos de matérias-primas possuem insaturações que permanecem no biodiesel após a sua obtenção (BORSATO et al., 2014; FATTAH et al., 2014).

Os estudos sobre o biodiesel estão cada vez mais aprofundados, seja em relação as suas fontes de matérias primas (ORIVES et al., 2014a), processo de obtenção (DIAS et al., 2014), pelos catalisadores empregados na reação de produção (ANGILELLI et al., 2017a), suas propriedades e características enquanto combustível (CHENDYNSKI et al., 2014, 2016), e também pela sua reação de oxidação e a mistura de antioxidantes (SPACINO et al., 2015).

A oxidação do biodiesel, chamada de auto-oxidação, ocorre entre o oxigênio e os ésteres insaturados presentes, sendo uma reação radicalar com a formação de produtos secundários como polímeros, ácidos, cetonas e aldeídos (MENEHETTI et al., 2013; GALVAN et al., 2013, 2014;). Estes produtos são responsáveis pelo aumento da acidez do biodiesel, favorecendo a oxidação dos tanques de armazenamento, como também a deposição de gomas nos bicos e nas bombas do sistema de injeção dos veículos automotores (KNOTHE et al., 2015; CHENDYNSKI et al., 2017).

A adição de substâncias que possuem propriedades antioxidantes, seja de origem sintética ou natural, é uma das alternativas que vem sendo utilizadas e que tem sido cada vez mais estudada (BUOSI et al., 2016; GREGÓRIO et al., 2017; CHENDYNSKI et al., 2017). Esta adição tem a finalidade de retardar e inibir as etapas de iniciação e propagação da auto-oxidação do biodiesel, principalmente por apresentarem, em suas estruturas, compostos fenólicos com grupos hidroxilas mais

reativos que os ésteres insaturados, fator que influencia positivamente a estabilidade oxidativa (MAIA et al., 2011).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) é a responsável por determinar os parâmetros de conformidade, que regulamentam a produção e comercialização do biodiesel. Um dos parâmetros mais importantes é a estabilidade oxidativa, entendida como a capacidade que este biocombustível possui em não sofrer alterações quando exposto a interações químicas e físicas com o ambiente (PULLEN & SAEED, 2012; GALVAN et al., 2013).

Pela determinação da estabilidade, diversos aspectos podem ser estudados, que permitam auxiliar nos avanços científicos e tecnológicos do biodiesel, como a eficiência dos extratos antioxidantes em mistura com o biodiesel (COPPO et al., 2013; ORIVES et al., 2014b; KMIECIK et al., 2015) e a sua influência em parâmetros relacionados à reação de oxidação como constantes de velocidade, energia de ativação, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs no estado ativado (SPACINO et al., 2016, 2015; HASHEMI et al., 2015; KOK & TOPA, 2015; GALVAN et al., 2014) , além de possibilitar a investigação de desvios de linearidade na equação de Arrhenius (CHENDYNSKI et al., 2017; GREGÓRIO et al., 2017).

Apesar do grande número de trabalhos na literatura sobre o biodiesel B100, ainda são relativamente poucos os que são desenvolvidos com o biodiesel comercializado. Logo, se faz necessário a sua utilização para maiores investigações, já que é a sua forma comercializada que permitirá inferir com mais clareza sobre a sua qualidade e sobre o que potencialmente está prejudicando a sua expansão no mercado consumidor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia foi um dos grandes avanços conquistados pelo homem, pois a partir destes e de seus derivados, o mundo obteve novas formas de se locomover com maior agilidade.

Combustíveis como o gás natural, a gasolina e o diesel, tiveram a sua utilização para o abastecimento das frotas veiculares intensificadas durante os últimos séculos. Entretanto, marcos históricos como a Segunda Guerra Mundial e a crise do petróleo da década de 70 despertaram nas grandes potências mundiais, como também em países subdesenvolvidos, a necessidade de buscar fontes de energia alternativas aos de origem fósseis já que estes possuem fontes finitas e são altamente poluentes (KNOTHE & RAZON, 2017; SOUZA et al., 2017).

A busca por novas fontes de energia que pudessem ser renováveis, ganhou ainda mais força nas últimas décadas, quando o cuidado com o meio ambiente e os danos causados a saúde humana por combustíveis como o diesel e a gasolina, começaram a ganhar espaço e a serem discutidos em eventos em âmbito mundial (KAERCHER et al., 2013).

As queimas de combustíveis de origens fósseis suprem a demanda energética, entretanto, suas reações de combustão liberam na atmosfera, dióxido de carbono, um dos principais causadores do efeito estufa e óxidos de enxofre que contribuem para a formação e ocorrência das chamadas chuvas ácidas (MAIA et al., 2011).

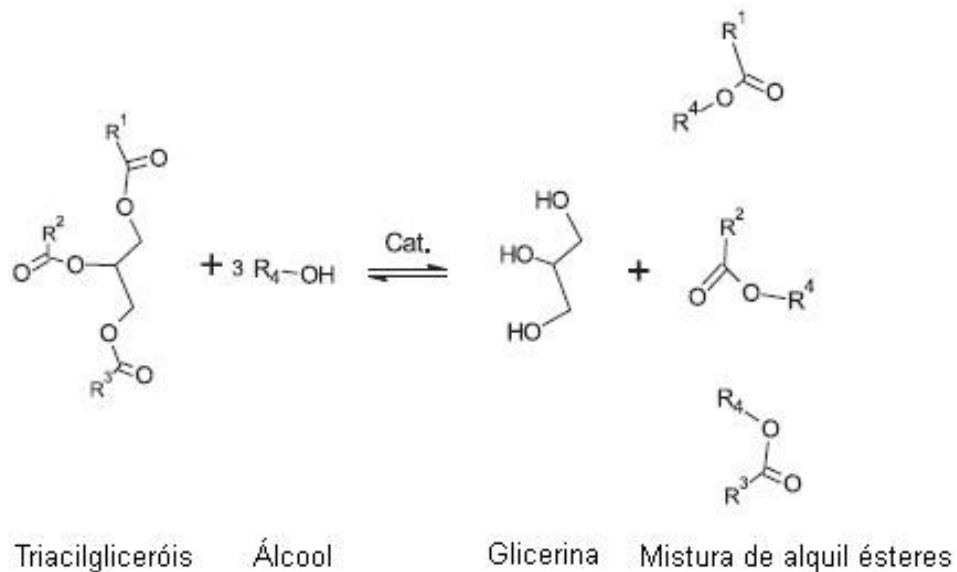
Estudos sobre a utilização de combustíveis de fontes renováveis já são datados desde os primeiros anos de 1900, quando Rudolf Diesel propôs a utilização de óleos vegetais em motores de combustão interna, apresentando um protótipo à base de óleo de amendoim. Contudo, quando comparados ao diesel, apresentavam maior viscosidade e podiam conter resíduos quando depositados em tanques de armazenamento (KNOTHE et al., 2015; SOUZA et al., 2017).

Dentre os possíveis biocombustíveis de fontes renováveis estão o álcool, o biogás, a biomassa e o biodiesel, sendo este último estudado e estar em destaque devido a sua boa biodegradabilidade e a possibilidade de poder ser obtido 100% de forma limpa (DIAS et al., 2014).

O biodiesel é definido como uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos, derivados de fontes renováveis. Podendo ser de origem vegetal e/ou origem animal, sendo produto de reações como a esterificação, a transesterificação e o craqueamento (MARCHETTI et al., 2007; COPPO et al., 2013; KNOTHE & RAZON, 2017).

A transesterificação é um dos métodos de síntese mais utilizados na obtenção de biodiesel, sendo que a sua reação ocorre entre óleos vegetais e/ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta como o álcool metílico ou etílico na presença de um catalisador, tais como NaOH, KOH e metóxido de sódio. Como produtos dessa reação têm-se os ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e a glicerina. (BORSATO et al., 2014; ORIVES et al., 2014a). A Figura 1 apresenta o esquema da reação de transesterificação.

Figura 1 – Esquema geral da reação de transesterificação para produção de biodiesel.



Fonte: LÔBO, FERREIRA & CRUZ (2009).

Segundo Meneguetti et al. (2013), o mecanismo dessa reação é bem aceito, e durante a reação de obtenção é repetido até que todas as espécies de mono, di e triacilgliceróis sejam convertidos em ésteres metílicos e/ou etílicos.

As fontes de matérias-primas para a obtenção do biodiesel são altamente diversificadas. De origem vegetal, tem-se: os óleos de soja, canola, milho,

girassol, algodão, palma, e de origem animal: a gordura de porco, a gordura bovina, a gordura de ave. Estudos mais recentes vêm explorando novas fontes como a utilização de algas, babaçu, dendê, mamona, jathopha, crambe e também óleos residuais de frituras (KAERCHER et al., 2013; NAINWAL et al., 2015; CREMONEZ et al., 2016; SOUZA et al., 2017).

A escolha das fontes de matérias-primas para a produção do biodiesel não só no Brasil, mas no mundo, está intimamente ligada a sua disponibilidade e à demanda do mercado, já que algumas delas estão relacionadas ao desenvolvimento do agronegócio, como é o caso da soja (ORIVES et al., 2014a; CHENDYNSKI et al., 2014, 2016; SOUZA, et al., 2017).

A aceitação do biodiesel como combustível primário nos automóveis é ainda hoje um dos grandes impasses a serem vencidos já que, quando comparado com o diesel, este é menos inerte e possui maior tendência a se degradar (COPPO et al., 2014).

Procurando vencer estes obstáculos, diversos países têm aprimorado sua pesquisa para o aperfeiçoamento do processo de obtenção e controle de qualidade do biodiesel. Em contrapartida aos seus aspectos negativos, este biocombustível apresenta maior ponto de fulgor, boa biodegradabilidade e lubrificidade, podendo ser empregado puro ou em mistura, ser usado em motores de ciclo a diesel sem modificação, além de reduzir a dependência de combustíveis derivados do petróleo, diminuindo assim, a liberação de gases tóxicos na atmosfera. (MAIA et al., 2011; DIAS et al., 2014; KNOTHE et al., 2015).

No Brasil, a pesquisa por processos de produção mais eficientes e de maior qualidade vem ganhando força principalmente pela Lei Nº 13.033, de 24 de setembro de 2014 que estabelece a adição obrigatória de biodiesel ao diesel comercializado, sendo essa adição gradativa, estando hoje em 8%, segundo a nova Lei Nº 13.263, de 23 de março de 2016 (BRASIL 2014, 2016).

Para que este biocombustível seja considerado como tal, algumas de suas características físico-químicas não devem ser alteradas em decorrência da utilização das matéria-primas, como também pelo processo de obtenção, transporte e armazenamento. Para garantir critérios que certifiquem sua qualidade faz-se necessário estabelecer parâmetros que regulamentem as principais características do biodiesel, sendo estes fiscalizados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Dentre os parâmetros utilizados pela ANP para certificarem a qualidade do biodiesel enquanto combustível está a estabilidade oxidativa, que é entendida como a capacidade que o biodiesel apresenta em resistir as interações químicas e físicas com o meio ambiente, podendo ser afetada, negativamente, por fatores como a presença de íons metálicos, pela incidência de luz, umidade, altas temperaturas, oxigênio, agentes inorgânicos e microrganismos, como também positivamente pela presença de antioxidantes (PULLEN & SAEED, 2012; PANTOJA et al., 2013).

Diversos estudos realizados por Orives et al. (2014a), Chendynski et al. (2014, 2016) e Cremones et al. (2016), apontam que a estabilidade oxidativa é afetada também pelo perfil de ésteres de ácidos graxos do biodiesel. A utilização de fontes de matérias-primas ricas em ácidos graxos saturados faz com que o biodiesel produzido a partir dele, tenha maior estabilidade à oxidação do que quando comparado a outras fontes que apresentam alto grau de insaturações em sua composição (YAAKOB et al., 2014).

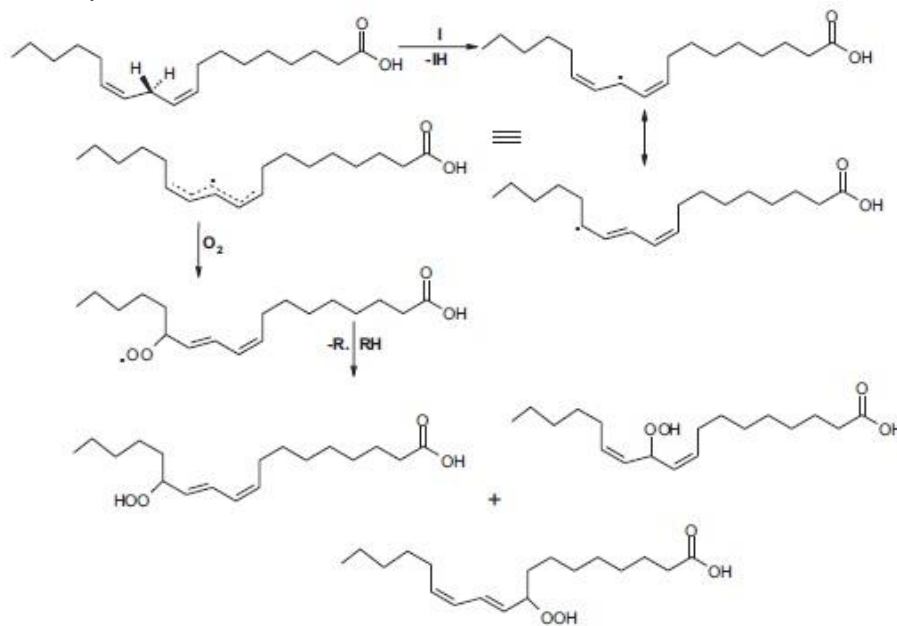
O biodiesel é menos estável quando comparado a outros combustíveis, sendo uma das principais causas dessa instabilidade a utilização de fontes de matérias-primas com alto grau de insaturações, como é o caso do óleo de soja. Essa característica torna o óleo empregado para a obtenção assim como o biodiesel, produto da sua transesterificação, mais susceptíveis a oxidação já que, segundo Borsato et al., (2010), apresentam sítios de oxidação muito reativos.

A auto-oxidação do biodiesel é entendida como uma reação em cadeia, que acontece entre os ésteres insaturados de ácidos graxos e o oxigênio. Consta de 3 etapas conhecidas como: iniciação, propagação e terminação (MENEGUETTI et al., 2013).

Para Galvan et al. (2014), a iniciação é marcada pela remoção do hidrogênio bis-aliílico dos polinsaturados para a formação do radical ($R \bullet$), que instantaneamente reage com o oxigênio e forma o radical peróxido ($ROO \bullet$) e/ou hidroperóxido ($ROOH$). Este radical peróxido formado, reage novamente e forma um novo radical ($R \bullet$) que em contato com o oxigênio, reage e gera um novo ($ROO \bullet$), caracterizando uma reação em cadeia. A etapa de terminação só acontece quando há um número extremamente grande de radicais livres formados, e, estes se

combinam dando origem a um produto estável secundário. A Figura 2 apresenta o esquema da auto oxidação do ácido linoleico que na forma de éster é um dos possíveis componentes do biodiesel.

Figura 2 – Mecanismo de oxidação para o éster de ácido linoleico um dos componentes do biodiesel.



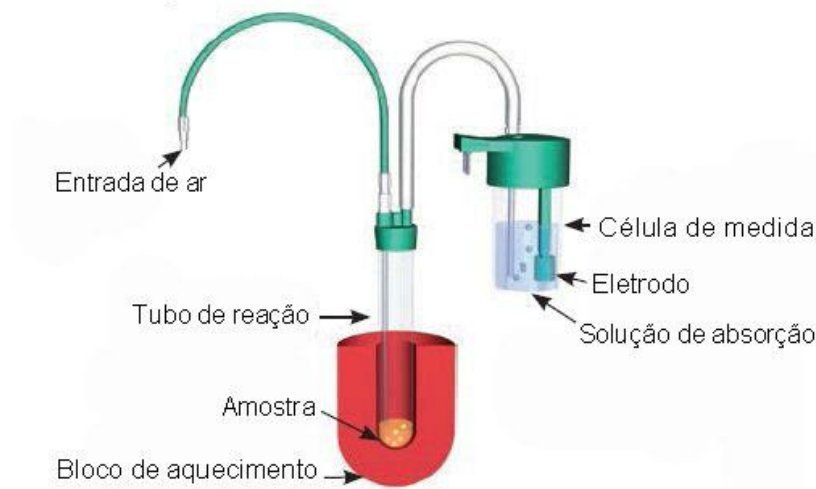
Fonte: Adaptado de YAAKOB et al., (2014).

Org.: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Na etapa de terminação ocorre a formação de produtos secundários tais como: aldeídos, ácidos, cetonas e polímeros do biodiesel e outros radicais que podem causar o aumento da acidez do biodiesel, viscosidade, como também a deposição de resíduos que são agentes causadores de obstrução e deteriorização dos filtros e sistemas de injeção. Esse comprometimento de partes fundamentais do motor para um bom funcionamento dos automóveis é, segundo Galvan et al. (2014), um dos fatores que dificulta a expansão do mercado consumidor de biodiesel.

O método acelerado de determinação da estabilidade oxidativa, pelo equipamento Rancimat®, é um dos mais utilizados, pois reduz o tempo de análise e, conseqüentemente, o uso de reagentes. Este método de análise vem sendo utilizado como padrão na normativa europeia EN 14214, na qual é requerido para o biodiesel uma estabilidade oxidativa a 110°C de no mínimo 6 horas. A Figura 3 apresenta seu esquema de funcionamento.

Figura 3 – Funcionamento do equipamento Rancimat® para a determinação da estabilidade oxidativa.

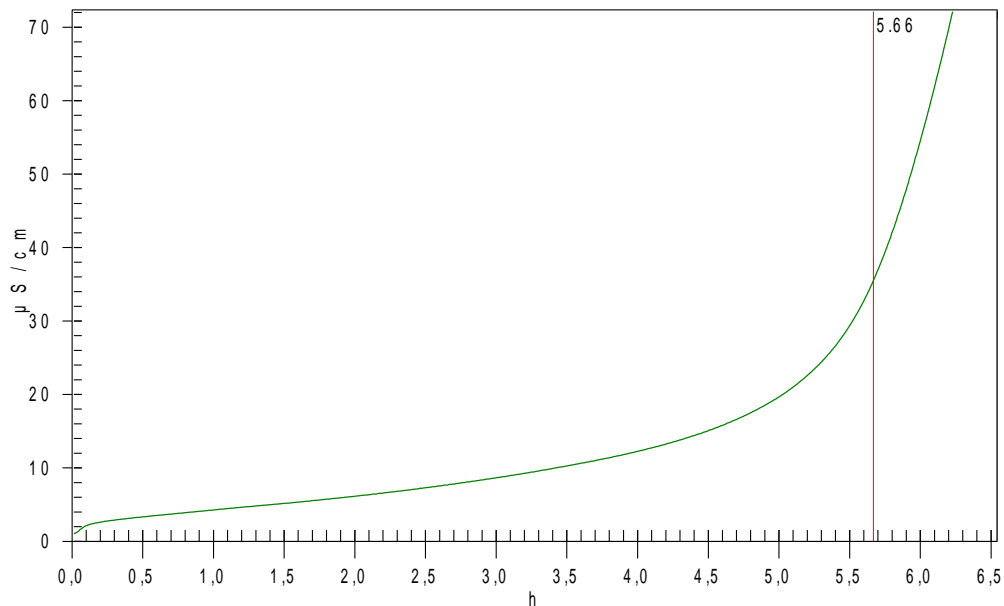


Fonte: Adaptado de AZO MATERIALS (2017).
Org.: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

O método consiste na injeção de certa quantidade de ar a uma amostra em determinada temperatura (a EN 14214 indica à 110°C). Logo, quando começa a primeira etapa de oxidação do biodiesel marcada pela formação de radicais livres, estes reagem com o oxigênio presente no tubo reacional, formando compostos voláteis que apresentam cargas, seguindo o esquema de funcionamento, são levados ao recipiente contendo a solução de absorção (água ultrapura). Este recipiente contém um eletrodo de platina, que capta a presença das espécies formadas como aldeídos, cetonas e ácidos por meio de medidas de condutividade. Com o passar do tempo, se atinge a etapa rápida da reação que possui taxa exponencial, com ela mais espécies voláteis são formadas e levadas ao recipiente, em que, constantemente, é feita a leitura da condutividade do sistema.

Com os dados de condutividade obtidos, o próprio sistema gera um gráfico de condutividade *versus* tempo, na qual é apresentada a medida de condutividade e a segunda derivada, utilizada para visualizar o ponto de inflexão, conhecido como período de indução (PI), ponto que demarca o início da etapa rápida da reação de oxidação. A Figura 4 apresenta um dos gráficos gerados pelo equipamento Rancimat®.

Figura 4 – Gráfico gerado entre os dados de condutividade versus tempo.



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

2.3 ANTIOXIDANTES

A oxidação do biodiesel acontece em 3 etapas, sendo que a etapa de propagação é caracterizada como a etapa rápida da reação e ocorre entre os radicais peróxidos e/ou hidroperóxido formados na etapa de inicialização. Estes radicais reagem com o oxigênio tendo como produtos dessa reação novos radicais, que na etapa de terminação podem se combinar para a formação de produtos secundários de reação, que aumentam o peso molecular do biodiesel e formam sólidos que podem se depositar no fundo dos tanques de armazenamento. Entretanto, segundo Coppo et al. (2014), não ocorre somente um mecanismo que possa inicializar e propagar esta etapa da reação (SALUJA et al., 2016).

Guzman et al. (2009) enfatiza a necessidade de se procurar formas que possam retardar a formação dos radicais peróxidos.

O retardo da oxidação de lípideos é um assunto discutido em diversos aspectos, como tecnológico na produção de novos combustíveis obtidos a partir de óleos e gorduras, na manutenção de equipamentos, na saúde pela investigação de causas e efeitos no organismo humano e também no setor alimentício, sendo que, uma das alternativas mais viáveis para o retardo da reação em relação custo/benefícios é a adição de substâncias que apresentem em sua composição capacidade antioxidante (RAMALHO & JORGE, 2006; DEL RÉ &

JORGE, 2010; ACHKAR et al., 2013).

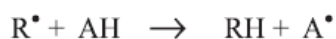
Os antioxidantes são compostos aromáticos que apresentam em suas estruturas grupos hidroxilas com elétrons mais reativos dos que os possíveis sítios de oxidação dos ésteres de ácidos graxos no biodiesel (GREGÓRIO et al., 2017). Eles podem ser classificados, segundo Ramalho & Jorge (2006), em classes como: flavonoides, terpenos, fenólicos, tocoferóis, por seus mecanismos de ação em primário e secundário, como também em eliminadores de radicais, agentes quelantes, absorvedores de oxigênio (BUOSI et al., 2016).

São classificados como antioxidantes primários aqueles que, por seu mecanismo de ação, inibem e/ou interrompem a formação de radicais nas etapas de iniciação e propagação da reação de oxidação pela doação de elétrons do hidrogênio para os radicais lipídicos, formando produtos de reação termodinamicamente mais estáveis (FATTAH et al., 2014; BUOSI et al., 2016; SALUJA et al., 2016; SPACINO et al., 2016).

Dentre as substâncias com este tipo de mecanismo tem-se o Terc-butilhidroxiquinona (TBHQ), Butilhidroxitolueno (BHT), Butilhidroxianisol (BHA), Propil Galato (PG) obtidos de forma sintética, e os α -tocoferóis e β -carotenóides encontrados naturalmente em vegetais.

O esquema geral do mecanismo de ação dos antioxidantes primários é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.



onde: ROO^{\bullet} e R^{\bullet} - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^{\bullet} - radical inerte

Fonte: RAMALHO & JORGE (2006).

Em tese, é esperado que óleos vegetais como o de soja, canola e girassol apresentem em sua composição antioxidantes naturais como os α -tocoferóis que, teoricamente, seriam agregados ao biodiesel quando os óleos mencionados são fontes de matéria-prima. Contudo, durante os processos de purificação, esses antioxidantes são retirados, causando, então, a necessidade de sua adição posterior

(COPPO et al., 2013).

Hoje em dia, as substâncias antioxidantes mais utilizadas no setor alimentício, como também para serem adicionados ao biodiesel são de origem sintéticas, destacando-se TBHQ, BHA, BHT, pois apresentam alto grau de eficiência na inibição da oxidação, necessitam de pouco preparo, podem ser utilizados em pequenas quantidades, possuem capacidade antioxidante bem discutida, além de apresentarem custo/benefício, relativamente, favorável. Entretanto, aspectos negativos do uso de antioxidantes sintéticos já foram reportados por Knothe et al. (2015), como também por Spacino et al. (2015), como a baixa biodegradabilidade e à alta toxicidade a saúde humana.

Nos últimos anos, uma das alternativas ao uso de antioxidantes sintéticos, vem se intensificando pesquisas sobre a utilização de substâncias com capacidade antioxidante vindas de plantas, frutos e flores já que nestes, podem ser encontrados tocoferóis, carotenóides, flavonóides, terpenos, fenólicos entre outros (DEL RÉ & JORGE, 2006; NIMSE & PAL, 2015).

De acordo Gregório et al. (2017) essas substâncias são importantes para a prevenção da oxidação do biodiesel, pois estes apresentam grupo hidroxilas com átomos com maior eletronegatividade do que os presentes nos ésteres de ácidos graxos insaturados, que capturam os radicais livres formados durante o processo oxidativo, retardando a propagação da reação.

Diversos estudos vêm sendo realizados sobre os fatores positivos da utilização de antioxidantes no biodiesel. Dentre eles, tem-se comparações entre antioxidantes sejam eles sintéticos ou naturais, como também, a influência que estes possuem sobre a estabilidade oxidativa, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel e testes de eficiência quando usados isoladamente e/ou em conjunto (FATTAH et al., 2014; KMIECIK et al., 2015).

Contudo, mais estudos são necessários, pois, principalmente, para o uso de substâncias antioxidantes provenientes de plantas, ainda não se estabeleceram mecanismos de reação, já que cada um deles pode apresentar mais de uma classe de espécies com capacidade antioxidante e quando adicionados ao biodiesel, interagem de formas distintas, seja pela sua matriz composicional, como também pelas diferentes fontes de matérias-primas utilizadas na fabricação do biodiesel (KMIECIK, et al., 2015; NIMSE & PAL, 2015).

Apesar da utilização de antioxidantes naturais e das possíveis

vantagens quando comparados aos sintéticos em misturas com o biodiesel ainda são poucos os trabalhos que atestam a sua eficiência para inibir a reação de oxidação, sendo, praticamente, escassos os que desenvolvem estudos em misturas com biodiesel comercial.

Para o estudo da eficiência das substâncias antioxidantes com biodiesel comercial foram desenvolvidos extratos alcoólicos de folhas de sene, amora e flores de hibisco, já que estes não possuem resultados na literatura de suas interações e poder antioxidante quando usados isoladamente ou na forma de misturas binárias e ternárias com o biodiesel.

2.3.1 Folhas de Sene

A *Cassia angustifolia*, popularmente, conhecida como sene, é uma planta da família *Leguminosa-Fabaceae*, que possui sua origem da África Tropical, porém pode ser cultivada em vários continentes. É, trivialmente, usada no preparo de chás e comprimidos, já que exerce no organismo humano efeitos laxantes, além de auxiliar no trato intestinal e possuir efeitos relatados sobre o controle de infecções fúngicas e bacterianas. Apresenta como características: folhas pequenas, vagens e flores, e seus efeitos podem ou não ser potencializados dependendo da escolha de qual parte da planta será utilizada para o preparo dos chás (PEREIRA et al., 2004; UEPG, 2017).

Na sua composição química, a sene apresenta diversos compostos com atividade antioxidante como kampferol e rampferol, ácido crisofânico, catártico, cartatogênico, antranol, antroquinona, pinitol entre outros, como também minerais como o magnésio e cálcio. A sene ainda apresenta substâncias com caráter farmacológico como o senosídeos A e B (UEPG, 2017).

Em contraste aos aspectos positivos apresentados, relatos como os de Prado et al. (2009), apontam a presença de níveis elevados acima do permitido pela Organização Mundial de Saúde (OMS), de fungos filamentados e leveduras, quando as folhas comercializadas não são tratadas, alertando para um maior cuidado em sua compra em casas de produtos naturais.

Seu poder antioxidante ainda é pouco estudado e seu efeito em misturas com outras plantas apresenta pouquíssimos resultados na literatura. A Figura 6 apresenta a planta sene *in natura* e, posteriormente, as folhas secas.

Figura 6 – Planta Sene *in natura* e, posteriormente, as folhas secas.



Fonte: Internet (2017).

Org.: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

2.3.2 Amora

A amoreira preta (*Rubus sp.*) é uma árvore de porte pequeno e rasteira, originária da Ásia e Europa de regiões de clima frio bem acentuados. No Brasil, sua plantação predomina na região sul e sudeste, apresentando diferentes cultivares como a Negrita, Tupy, Guarani, Caigangue e Ébano (SOETHE et al., 2016).

De forma geral, a amora preta apresenta alto valor nutricional, e *in natura* segundo Jacques & Zambiasi (2011), pode apresentar, aproximadamente, 85% de água em sua composição, 10% de carboidratos, além de altas quantidades de minerais como cálcio, fósforo, ferro, magnésio, potássio e vitaminas do complexo B. Entretanto, sua composição fitoquímica pode sofrer alterações e variações devido ao clima, tempo de maturação, época de plantio e colheita (HASSIMOTO et al., 2008; SOETHE et al., 2016).

Segundo Jacques & Zambiasi (2011), a ação antioxidante dos frutos da amoreira preta é principalmente atribuída a sua ação de inibição da oxidação frente a radicais como hidroxila, superóxido, peróxido, a presença de compostos fenólicos, flavonoides como as antiocianinas e não flavonoides como kampferol, quercetina, ácido gálico, ácido hidroxibenzóico, ácido cafeico, ácido cumárico, ácido ferúlico e elágico, tocoforóis (vitaminas E), ácido ascórbico e carotenóides (próvitaminica A).

Outra característica importante das amoras é que estas possuem em sua composição ácidos graxos essenciais como o linoleico e o linolênico (JACQUES & ZAMBIAZI, 2011).

Os compostos fenólicos encontrados nas amoras, metabólitos especializados, responsáveis pela inibição da oxidação, podendo-se citar de forma mais importante, as antocianinas, encontradas, principalmente, na forma glicosídicas, sendo que estudos como o de Hassimoto et al. (2008), indicam que os maiores teores detectados foram para a forma cianidina-3-O-glucosida. Na figura 7 são apresentados frutos da amoreira preta *in natura* e posteriormente secos.

Figura 7 – Frutos colhidos de amoreira preta *in natura* e, posteriormente, secos.



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

2.3.3 Flores de Hibisco

O hibisco vermelho (*Hibiscus rosa-sinensis L.*) conhecido também como mimo-de-vênus é um arbusto da família *Malvaceae* que apresenta flores ornamentais. Recentemente, vem ganhando estudos por serem consideradas flores comestíveis e também por apresentarem ação antioxidante. Seu arbusto é híbrido de diversas plantas, podendo chegar a altura de 3 metros, entretanto, suas flores que duram poucos dias (SILVA et al., 2016).

Outro fato que faz com que esta espécie esteja sendo cada vez mais estudada é a sua capacidade antioxidante, nas quais pesquisas fitoquímicas identificam grupos dos metabólitos especializados como de interesse relevante. Entre a sua composição química e fitoquímica, as flores de hibisco apresentam

segundo Silva et al. (2016), lipídios, pectina, açúcares, ácido ascórbico, polifenóis e antocianinas. As flores de hibisco vermelho *in natura* e, posteriormente, secas são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 – Flores de Hibisco Vermelho *in natura* e, posteriormente, secas.



Fonte: Internet (2017).

Org.: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

2.4 PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS

Pela determinação da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat®, em diferentes temperaturas, várias informações podem ser obtidas como: a condutividade elétrica e o período de indução da reação de oxidação do biodiesel, demonstrando os efeitos que as substâncias antioxidantes exercem sobre este biocombustível. A partir desses dados, podem-se estimar os parâmetros cinéticos como a constante de velocidade (k) e a energia de ativação (E_a), com a aplicação da equação de Arrhenius (MAIA et al., 2011; SPACINO et al., 2015; ANGILELLI et al., 2017a, 2017b).

Contudo, nem todas as reações podem ser explicadas pelo mesmo mecanismo de reação proposto por Arrhenius, pois se sabe que para alguns processos reacionais deve-se considerar fatores mais complexos, que podem estar envolvidos tais como: aspectos de distribuição de não equilíbrio dos reagentes, geometria, efeito de tunelamento, fatores térmicos, entre outros (AQUILANTE et al., 2010, 2017; SILVA et al., 2013).

Para explicar os desvios de linearidade da equação de Arrhenius, foi necessária a formulação de novos conceitos que englobassem todos os fatores que

poderiam influenciar as reações de sistemas complexos, como resposta foi proposto o conceito de Energia de Ativação Aparente (Eaa) (AQUILANTE et al., 2010, 2017; CHENDYNSKI et al., 2017; GREGÓRIO et al., 2017).

A Eaa é entendida de forma geral como a energia encontrada em sistema de reações complexas, em que os mecanismos, os predominantes são alterados a medida em que se muda de temperatura de reação. Este conceito de Eaa também está associado a estudos de casos em que se a energia de ativação é dependendo da temperatura e seus gráficos apresentam curvatura côncava ou convexa (SILVA et al., 2013; SILVA-CARVALHO et al., 2017).

A determinação da estabilidade oxidativa também permite avaliar os parâmetros termodinâmicos como entalpia (ΔH^\ddagger), entropia (ΔS^\ddagger) e energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) no estado ativado para a reação de oxidação do biodiesel (GALVAN et al., 2014; BUOSI et al., 2016; ANGILELLI et al., 2017b; CHENDYNSKI et al., 2017; GREGÓRIO et al., 2017).

De acordo com Spacino et al. (2015) e Angilelli et al. (2017b), esses parâmetros podem ser utilizados para entender de maneira mais precisa os fatores que afetam e/ou favorecem a reação de oxidação, avaliar a eficiência de antioxidantes em biodiesel, bem como estabelecer uma estimativa mais precisa do tempo de armazenamento.

2.5 DELINEAMENTO DE MISTURAS

Devido à preocupação com a qualidade e a crescente demanda de biodiesel no cenário mundial, se faz necessário a utilização de ferramentas que auxiliem na busca da excelência tanto na obtenção, quanto no seu processamento, sendo uma das mais empregadas, o delineamento de misturas, no qual as respostas dependem segundo Borsato et al. (2010), apenas das proporções dos componentes, sendo estes, misturados em proporções independentes (ORIVES et al., 2014a, 2014b).

Dependendo dos componentes utilizados, o delineamento de misturas requer desenhos específicos usados para o desenvolvimento das misturas, sendo que, em alguns casos, estes apresentam limites e podem produzir regiões distintas, tornando-se impossíveis de se utilizar (BORSATO et al., 2010, 2014).

Dentre os tipos existentes, o delineamento simplex-centroide é um

dos mais convenientes, pois não apresenta grandes problemas conhecidos em casos de experimentos envolvendo misturas de vários componentes. Entretanto, cuidados devem ser tomados, como por exemplo, considerar que a soma das proporções deve ser 1. Logo, se uma das variáveis for alterada as outras também serão, já que estas são inter-independentes (CALADO & MONTGOMERY, 2003; CINI et al., 2013).

As respostas obtidas para estes novos produtos podem ser usadas para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de produtos, como no caso do biodiesel, que podem ser otimizados, da mesma maneira que se é apresentado por Cornell e Deng (1982), já que podemos combinar variáveis de processo (variáveis discretas) com variáveis contínuas como os componentes da mistura, possibilitando a comparação das variáveis e sua adequação na busca por valores que atendam as legislações vigentes (BUOSI et al., 2016).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a eficiência dos extratos antioxidantes de folhas de sene, amora e flores de hibisco na estabilidade oxidativa do biodiesel B100, como também, investigar a influência dos extratos nos parâmetros cinéticos, na ocorrência de possíveis desvios da Equação de Arrhenius e nos parâmetros termodinâmicos da reação de oxidação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o biodiesel B100 por análises físico-químicas;
- Realizar análise cromatográfica do biodiesel B100;
- Obter extratos de antioxidantes naturais a partir de condimentos e vegetais;
- Caracterizar os extratos antioxidantes;
- Determinar a estabilidade oxidativa da mistura de biodiesel B100 com antioxidantes naturais pelo método Rancimat em diferentes temperaturas;
- Aplicar o delineamento de mistura;
- Determinar os parâmetros cinéticos: constante de velocidade, energia de ativação de Arrhenius da reação de oxidação da mistura do biodiesel B100 com os extratos de antioxidantes naturais em diferentes temperaturas;
- Investigar possíveis desvios de linearidade para a equação de Arrhenius;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos no estado ativado para as diferentes temperaturas; Energia Livre de Gibbs, Entropia e Entalpia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 BIODIESEL - CARACTERIZAÇÃO

Foi utilizado um biodiesel comercial com fontes de matéria-prima e processo de obtenção desconhecidos cedido pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis da Universidade Estadual de Londrina. As análises físico-químicas realizadas foram de, massa específica a 20°C segundo a norma (ASTM D1298), teor de água (ASTM D 6304), ponto de fulgor (ASTM D-93) e número de acidez (ASTM D-664) e estabilidade oxidativa do biodiesel (EN 14214).

4.1.1 Massa Específica a 20°C

A análise físico-química de Massa específica foi realizada pelo método do densímetro de vidro, na qual aproximadamente um 1 litro de biodiesel era transferido para uma proveta e foram introduzidos um termômetro e um densímetro com faixa variando de 0,850 a 0,900 g.cm³. Os valores de massa específica na temperatura de análise da amostra foi anotado e corrigido para 20°C de acordo com valores tabelados pela ANP.

4.1.2 Teor de Água

O teste de teor de água residual foi feita pelo método coulométrico, no qual certa quantidade da amostra de biodiesel foi pesada e transferida para a realização da medida no equipamento Karl Fischer, (Metrohm, modelo: 899 Coulometer).

4.1.3 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é entendido como a temperatura mínima em que pela aplicação de um fonte de ignição os vapores presentes acima do líquido em um combustível são inflamados (SOUZA et al., 2017).

Para o biodiesel, este ensaio foi realizado utilizando, aproximadamente, 70 mL da amostra, que foram adicionados ao vaso fechado do

equipamento (Elcar). Com o aumento da temperatura foi feita a adição de uma chama dentro do vaso, simulando o momento da ignição. A temperatura em que esta chama foi apagada é o ponto de fulgor da amostra.

4.1.4 Número de Acidez

O número de acidez é determinado pelo método titulométrico, no qual a amostra de biodiesel (aproximadamente 2 gramas) foi titulada com NaOH padronizada na presença do reagente éter:álcool na proporção (2:1). O ponto de viragem é anotado e com ele é feita a determinação do número de acidez da amostra pela expressão abaixo, na qual V_b é o valor em mL utilizado para titular o branco; V_g o volume gasto para titular a amostra; 56,1 é valor constante; m molaridade da solução de NaOH usada na titulação, f fator de correção da solução de NaOH e g massa em gramas de biodiesel. Este ensaio foi realizado em triplicata.

$$\frac{(V_g - V_b) \times m \times f \times 56,1}{g}$$

4.1.5 Estabilidade Oxidativa

Para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel B100 foram pesadas 3 gramas de biodiesel B100 e esta foi submetida ao método de envelhecimento térmico acelerado no equipamento Rancimat® (Metrohm, modelo: 873), na temperatura de 110 °C, de acordo com a norma EN 14112, com fluxo de ar com vazão de 10 L.h⁻¹. Os dados de condutividade elétrica (μS) vs tempo (h) foram plotados e o ponto de inflexão da curva que representa o período de indução PI (h) foi obtido.

4.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

O perfil e a quantificação de ésteres foram realizados seguindo a norma EN14103 por cromatografia gasosa, no equipamento CG-Shimadzu-GC2010-plus acoplado a um espectrômetro de massas MS-QP2010-Ultra (Shimadzu) na

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana. Utilizou-se uma coluna (Restek, modelo: RT-2560) com 100 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 milímetros e 0,25 micrômetros de espessura de filme. A injeção das amostras foi realizada, manualmente, com temperatura do injetor a 240°C. A temperatura inicial da coluna foi de 190°C durante 1 minuto, elevando para 200°C com uma taxa de 1,5°C/min e mantendo a 200°C por 2 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada para 230°C com uma taxa de 1,5°C, mantendo-se em 230°C por 12 minutos, tendo tempo total da corrida de 41,67 minutos. O gás de arraste utilizado foi Hélio 5.0, com pressão total da coluna de 110 kPa, fluxo total de 18,7 mL/min, 0,31 mL/min de fluxo da coluna. A velocidade linear do gás foi de 11,7 cm/s, e razão do Split de 1:50 com fluxo de purga de 3 mL/min. As condições do detector de massas foram temperaturas da fonte de íons e de interface de 200 e 230°C respectivamente, com voltagem do detector relativa ao tuning do método (0,73), com tempo de varredura do scanner de íons de 18,00 a 41,67 minutos e a faixa de leitura do scanner foi de 35 a 500 (razão massa/carga). Para o preparo da amostra, foram utilizados 40 mg de biodiesel, 500 µL de padrão interno C₂₃ (Sigma-Aldrich) e 500 µL de n-heptano (Vetec).

4.3 ANTIOXIDANTES

Os extratos alcoólicos de alecrim, orégano, manjeriço, chá verde, folhas de sene, amora, flores de hibisco e folhas de café, foram preparados seguindo a metodologia indicada por Coppo et al., (2014), pesando 10g de cada amostra seca previamente em estufa à 60 °C, adicionadas a 250 mL de álcool etílico absoluto (Anidrol). Essa mistura foi mantida ao abrigo da luz em repouso durante 48 horas, sendo, posteriormente, filtrada e concentrada até, aproximadamente, 50 mL com o auxílio de uma chapa de aquecimento a 60°C. Após um período de resfriamento a temperatura ambiente, o extrato foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e aferido com álcool etílico absoluto.

4.4 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A determinação dos compostos fenólicos totais foi feita no Laboratório de Quimiometria em Ciências Naturais (LQCN) por espectrometria UV-Vis

no equipamento Thermo Scientific (modelo: Evolution 60), na faixa de 760 nm pelo método de Folin–Ciocalteu, utilizando a metodologia de Kumazawa et al. (2004), com adaptações referentes as concentrações dos extratos utilizados, concentração do reagente de Folin (0,2 N no presente trabalho) e para a solução de carbonato de sódio (7,5 % (m/m)).

Para as leituras, foram realizadas diluições dos extratos antioxidantes. Os volumes utilizados foram determinados por estudos prévios nos quais buscou-se diluições que apresentassem valores de absorvância dentro dos limites da curva padrão. 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. Na tabela 1, são apresentados os extratos estudados e suas respectivas diluições.

Tabela 1 – Extratos estudados e suas respectivas diluições.

Amostra	Diluição	Fator de diluição
Alecrim	0,25:50	200
Orégano	0,25:50	200
Manjericão	1:20	50
Chá Verde	0,25:50	200
Folhas de sene	0,5:50	100
Amora	0,25:50	200
Flores de hibisco	0,5:50	100
Folhas de café	0,5:50	100

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

O preparo da curva padrão e das amostras para a leitura no espectrofotômetro foi realizado, adicionando ao um tubo de ensaio 0,5 mL de amostra e/ou padrão, mais 0,5 mL do reagente de Folin 0,2 N e 0,5 mL da solução de carbonato de sódio 7,5 %_(m/m). Após a homogeneização, as amostras foram mantidas ao abrigo da luz durante uma hora. Logo, após, centrifugadas e realizadas as leituras de absorvância.

A curva padrão foi obtida por meio de diluições de ácido gálico e os valores obtidos após a determinação foram expressos em miligramas equivalente de

Ácido Gálico por grama de massa seca (mg EAG/g_{massa seca}).

4.5 PREPARO DAS MISTURAS BIODIESEL/ANTIOXIDANTES – TESTE RANCIMAT®

Para realizar o teste de estabilidade oxidativa das misturas biodiesel/antioxidantes, primeiramente, foi definida uma quantidade fixa de compostos fenólicos que deveriam ser adicionados, sendo que no presente estudo a quantidade estabelecida de 5,6 mg EAG para 100 gramas de biodiesel.

Os ensaios contendo os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco foram preparados seguindo delineamento de mistura simplex centroide. Inicialmente, calculou-se os volumes que deveriam ser utilizados dos extratos para que fosse respeitada a quantidade de fenólicos estabelecidas. Em seguida, os volumes dos extratos alcoólicos foram transferidos para béqueres e levados para a estufa na temperatura de 50°C para a evaporação do álcool presente.

Os extratos, praticamente, secos foram retirados da estufa e após resfriamento foram adicionados a cada um deles, 100 gramas de biodiesel. Essas misturas foram agitadas por, aproximadamente, 10 minutos e, posteriormente, mantida em repouso ao abrigo da luz durante 12 horas. Por fim, para serem levadas ao equipamento Rancimat®, pesou-se aproximadamente 3 gramas de cada mistura e também da amostra controle para cada temperatura de estudo 110, 115, 120 e 125°C.

4.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA – TESTE RANCIMAT®

As amostras de biodiesel B100 já em misturas nas formas isoladas, binárias e ternárias com os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco foram submetidas ao aquecimento no equipamento Rancimat® (Metrohm, modelo: 873), nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C, de acordo com a norma EN 14112, com fluxo de ar com vazão de 10 L.h⁻¹. Os dados de condutividade elétrica (μS) versus tempo (h) foram plotados e o ponto de inflexão da curva que representa o período de indução PI (h) foi obtido.

4.7 PARÂMETROS CINÉTICOS

A partir dos dados obtidos de PI nas diferentes temperaturas, foi possível determinar os valores das constantes de velocidade (k), utilizando o coeficiente angular (equação 1) da reta dos dados ajustados do tempo em horas (t) *versus* o logaritmo neperiano da condutividade elétrica ($\ln \Lambda$). A condutividade elétrica foi considerada até o ponto de inflexão para cada ensaio nas diferentes temperaturas, observando uma cinética de primeira ordem (BALL, 2006; GALVAN et al., 2014).

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - kt \quad \text{Eq. 1}$$

A energia de ativação (E_a) foi determinada pela equação 2, a partir dos dados ajustados do inverso da temperatura em Kelvin *versus* o $\ln k$, no qual k é a constante de velocidade, A o fator pré-exponencial, R a constante dos gases ideais com valor de $8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T a temperatura em Kelvin e E_a em kJ mol^{-1} (BALL 2006; GALVAN et al., 2014).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. 2}$$

Porém, há reações que apresentam desvios da equação de Arrhenius, em que o melhor ajuste dos dados foi obtido utilizando um modelo polinomial de segunda ordem.

Para os casos que foram observados, desvios da equação de Arrhenius os cálculos da energia de ativação aparente (E_{aa}) foram realizados utilizando as equações 3 e 4, em que A é o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura em Kelvin, B é o parâmetro relacionado à unidade de energia e C é o parâmetro que dependendo do sinal ao qual está associado, indica a curvatura do gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, indicando que o desvio pode ser caracterizado como de Sub-Arrhenius (positivo) ou Super-Arrhenius (negativo) (AQUILANTI et al., 2017; CHENDYNSKI et al., 2017).

$$\ln k(T) = \ln A + \frac{B}{RT} + \frac{C}{(RT)^2} \quad \text{Eq. 3}$$

$$E_{aa} = \partial \ln k / \partial \left(\frac{1}{RT} \right) = -B - \frac{2C}{RT} \quad \text{Eq. 4}$$

4.8 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os valores de Entalpia (ΔH^\ddagger) e Entropia (ΔS^\ddagger) do Estado Ativado foram determinados utilizando a equação de Eyring (Eq. 5) por meio do ajuste linear dos dados de $\ln k/T$ versus $1/T$ (ANGILELLI et al., 2017b).

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\ln k_B}{h} + \left(\frac{S^\ddagger}{R} \right) - \left(\frac{H^\ddagger}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 5}$$

Na qual k_B é a constante de Boltzmann cujo valor é $1,380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ e h é a constante de Planck $6,6260755 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.

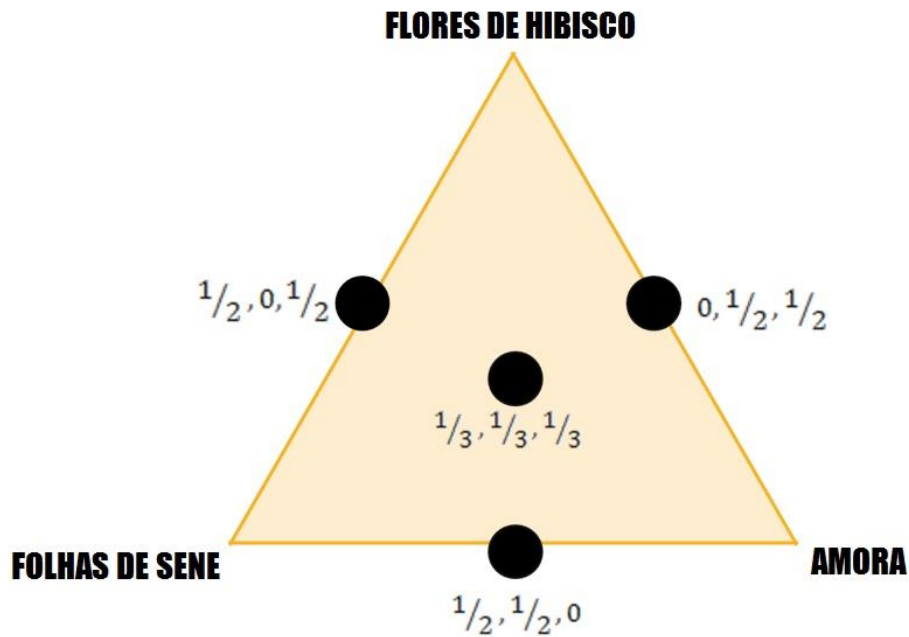
O parâmetro termodinâmico Energia Livre de Gibbs média (ΔG^\ddagger) no estado ativado, foi determinada pela equação 6, que apresenta relação entre a Entalpia (ΔH^\ddagger), a temperatura em Kelvin (T) e a Entropia (ΔS^\ddagger).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T.\Delta S^\ddagger \quad \text{Eq. 6}$$

4.9 DELINEAMENTO DE MISTURAS

O delineamento de misturas foi processado no software STATISTICA v.9, utilizando o planejamento simplex-centroide, com $2^q - 1$ combinações de misturas, no qual q é o número de componentes com soma igual a 1. Foram aplicados como componentes as proporções dos extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco, com duas repetições no ponto central (CALADO & MONTGOMERY, 2003). A Figura 9 apresenta o delineamento de mistura utilizado.

Figura 9 – Delineamento de mistura utilizado.



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

4.10 MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático foi do tipo:

$Y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum \beta_{123} x_1 x_2 x_3$	Eq. 7
--	-------

Na qual Y representa a variável dependente obtida das respostas dos dados experimentais (PI , k , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger) e x_1 , x_2 , e x_3 são as variáveis independentes e correspondem, respectivamente, a proporção dos extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco e β são os parâmetros estimados (CORNELL, 2002).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL B100

As análises físico-químicas realizadas para a caracterização do biodiesel B100 utilizado no estudo e seus respectivos valores são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de conformidade e seus respectivos resultados.

Análise	Método	Especificação	Unidade	Resultado
Massa Específica a 20°C	ASTM D-1298	850 a 900	kg.m ³	877,3
Ponto de Fulgor	ASTM D-93	Mín. 100	°C	135
Teor de água	ASTM D-6304	Máx. 200	mg.kg ⁻¹	409,5*
Índice de acidez	ASTM D-664	Máx. 0,5	mg. g ⁻¹	0,17
Estabilidade Oxidativa	EN 14112	Mín. 8	Horas	3,71*
Teor de ésteres	EN 14103	Mín. 96,5	%(m/m)	97,95

*Resultados fora de especificação.

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Os parâmetros de conformidade se encontram dentro do estabelecido pela ANP com exceção das análises de teor de água e estabilidade oxidativa. O valor acima do permitido para o teor de água pode estar associado ao processo de obtenção do biodiesel, já que este apresenta etapas de lavagem e de desumidificação e quando não executadas de maneira correta podem agregar moléculas de água ao biocombustível.

A estabilidade oxidativa apresentou valor abaixo do permitido para as duas normativas vigentes, a Brasileira como mínimo de 8 horas e a Europeia com mínimo de 6 horas, fato que pode estar relacionado ao uso da matéria-prima para a sua obtenção serem mais susceptíveis a oxidação. O valor de 3,71 horas evidencia a necessidade da utilização de antioxidantes para retardar o início da sua oxidação.

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto pela normativa EN 14103 cuja porcentagem mínima exigida é de 96,5% (m/m), sendo determinada pelo método cromatográfico. A análise cromatográfica do biodiesel comercial utilizado mostrou que este consistia, basicamente, de ésteres metílicos com composição variando de C₁₄ à C₂₂ somando juntos 97,95% (m/m), estando em acordo com as especificações estabelecidas pela União Europeia e pela ANP.

Na amostra de biodiesel utilizado, o teor de ésteres insaturados foi de 61,52% (m/m) e de acordo com Borsato et al. (2010, 2014), quando o biodiesel apresenta um teor de ácidos graxos insaturados igual ou superior a 60%, este acaba ficando mais susceptível ao processo de oxidação, necessitando de adição de antioxidantes.

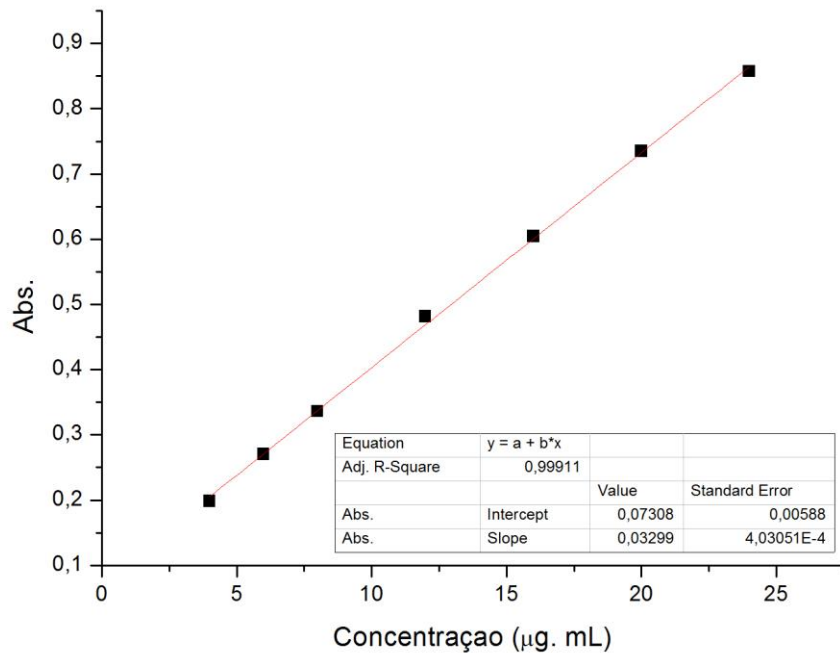
Estudos recentes (COPPO et al., 2014; SPACINO et al., 2015) tem mostrado que extratos de condimentos como alecrim, orégano, manjerição e de folhas de vegetais como folhas de café e de bacupari (GREGÓRIO et al., 2017) são eficientes para inibir o processo de oxidação do biodiesel, pois apresentam compostos fenólicos, com um ou mais grupos hidroxila, que são responsáveis pela proteção do biodiesel.

5.2 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A determinação da quantidade de fenólicos presentes em cada amostra se iniciou fazendo a leitura de absorbância da curva padrão das diluições de ácido gálico, a qual gerou uma equação da reta com R^2 igual a 0,999, demonstrando bom ajuste. O gráfico e a equação da reta gerada são apresentados na figura 10.

A partir da equação da reta, calculou-se os valores de compostos fenólicos presentes em cada amostra.

Figura 10 – Curva padrão das diluições de Ácido Gálico e a equação da reta gerada.



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Os valores obtidos de absorvância e quantidade de fenólicos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores obtidos de absorvância para as diluições das amostras e suas quantidades de fenólicos determinadas.

Amostra	Abs.	Quantidade de fenólicos (mg EAG/g _{massa seca de planta})
Alecrim	0,574	16,114
Orégano	0,547	16,074
Manjericão	0,490	3,534
Chá Verde	0,246	1,907
Folhas de sene	0,314	4,060
Amora	0,516	16,452
Flores de hibisco	0,458	4,618
Folhas de café	0,564	8,253

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Com os dados obtidos pode-se verificar que pelo ensaio de compostos fenólicos totais realizados, o extrato que apresentou maior quantidade de fenólicos totais foi o de amora, e o menor o de chá verde.

Após a determinação e quantificação dos compostos fenólicos escolheu-se 3 extratos para serem adicionados ao biodiesel para se avaliar a sua eficiência. Para essa escolha, buscou-se caracterizar partes diferentes de plantas, como as folhas, os frutos e as flores, nas quais pode-se encontrar diferentes substâncias com propriedades antioxidantes. Também, buscou-se estudar antioxidantes pouco utilizados em adição ao biodiesel, já que extratos como de alecrim, orégano são empregados com mais frequência e apresentam mais resultados na literatura.

Por esta razão, foram selecionados para serem adicionados ao biodiesel B100 os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco com concentração de compostos fenólicos totais de 4,060; 16,452 e 4,618 mg de EAG/g_{massa seca}, respectivamente.

5.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA – DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO

A partir dos resultados obtidos com a determinação de compostos fenólicos totais e a fim de avaliar a estabilidade oxidativa, os extratos isentos de álcool foram misturados as amostras de biodiesel B100 na concentração de 5,6 mg EAG/100g de biodiesel, valor este estabelecido por meio de ensaios preliminares levando em consideração a norma EN 14112:2003 que estabelece um mínimo de 6 horas para PI.

Para avaliar a eficiência dos extratos antioxidantes na proteção do biodiesel contra a reação de oxidação, foram realizados ensaios utilizando o delineamento de mistura simplex-centroide, com 7 experimentos e triplicata do ponto central, no qual a variável dependente foi PI nas diferentes temperaturas e as variáveis independentes foram os extratos de folhas de sene (x_1), amora (x_2) e de flores de hibisco (x_3), juntamente com as misturas binárias e ternárias. A Tabela 4 apresenta os resultados dos PI obtidos para os 9 ensaios estabelecidos pelo delineamento de misturas mais a amostra controle nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C.

Tabela 4 – Valores de PI dos ensaios e do controle nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C.

Ensaio	Proporções *	PI (h)			
		110° C	115° C	120° C	125° C
1	(1, 0, 0)	5,03	3,60	2,66	1,77
2	(0, 1, 0)	7,85	5,52	3,70	2,65
3	(0, 0, 1)	9,09	6,21	4,47	3,13
4	(½, ½, 0)	6,93	4,83	3,29	2,39
5	(½, 0, ½)	8,61	5,91	4,21	2,93
6	(0, ½, ½)	8,18	5,64	4,08	2,79
7	(⅓, ⅓, ⅓)	7,91	5,58	3,99	2,83
8	(⅓, ⅓, ⅓)	8,13	5,74	3,98	2,83
9	(⅓, ⅓, ⅓)	8,07	5,66	3,97	2,94
Controle	--	4,12	2,44	1,91	1,39

*Proporção (folhas de sene, amora e flores de hibisco).

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Na Tabela 4, podemos observar que dos 9 ensaios realizados com o biodiesel contendo antioxidantes, 5 apresentaram valores de PI maiores que 8 horas na temperatura de 110°C, valor mínimo estabelecido pela legislação Brasileira (BRASIL, 2014). A amostra controle nesta temperatura apresentou resultado de 4,12 horas, valor abaixo do permitido pelas normativas Europeia e Brasileira, demonstrando que a adição de antioxidantes aumentou o período de indução em todos os ensaios. Levando-se em consideração a norma EN 14112:2003, apenas o ensaio 1 apresentou período de indução menor que 6 horas a 110°C.

O ensaio 3, contendo apenas como antioxidante o extrato de flores de hibisco, apresentou os maiores valores de PI em todas as temperaturas estudadas e os menores valores foram encontrados para o ensaio 1 composto somente do extrato de folhas de sene.

Podemos avaliar ainda, que os nove ensaios em que ocorreu a adição de antioxidantes naturais, sejam eles em misturas ou isolados, apresentaram maiores PI quando comparados com a amostra controle em todas as temperaturas de ensaio, indicando que o seu uso foi favorável para a proteção do biodiesel, retardando o início da reação de oxidação. Pela Tabela 4 também é possível observar que a temperatura é um dos fatores que influencia a estabilidade oxidativa do biodiesel, já que com o seu aumento, os valores de PI decresceram.

Analisando as misturas binárias foi constatado sinergismo entre os extratos de folhas de sene e flores de hibisco, pois a média entre os valores isolados (7,06 horas) é menor do que o valor obtido experimentalmente que foi de 8,61 horas. Ainda foi possível observar antagonismo entre os extratos de amora e flores de hibisco,

já que o valor experimental de PI (8,18 horas) foi menor do que a média deles isolados (8,47 horas) (RAWAT et al., 2015).

Os modelos representados pelas equações 8, 9, 10 e 11 nos quais x_1 representa o extrato de folhas de sene, x_2 de amora e x_3 flores de hibisco foram obtidos, por meio do delineamento experimental de mistura utilizando as respostas de PI para cada temperatura. Nas equações, somente, são apresentados os termos significativos em nível de 95% de confiança. Os valores dos coeficientes de determinação ficaram compreendidos entre $0,9892 \leq R^2 \leq 0,9999$ e os ajustados entre $0,9712 \leq R_{ajus} \leq 0,9998$.

A análise de variância mostrou que os modelos são significativos ($3,00 \times 10^{-6} \leq p \leq 3,80 \times 10^{-3}$), e o desvio da regressão não foi significativo para todos os modelos ($0,312 \leq p \leq 0,723$), podendo, por isso, serem utilizados para fins preditivos.

$$Y_{110^\circ\text{C}} = 5,03x_1 + 7,857x_2 + 9,097x_3 + 1,811x_1x_2 + 6,051x_1x_3 - 1,308x_2x_3 \quad \text{Eq. 8}$$

$$Y_{115^\circ\text{C}} = 3,590x_1 + 5,510x_2 + 6,200x_3 + 1,272x_1x_2 + 4,212x_1x_3 \quad \text{Eq. 9}$$

$$Y_{120^\circ\text{C}} = 2,660x_1 + 3,698x_2 + 4,468x_3 + 0,443x_1x_2 + 2,583x_1x_3 + 0,940x_2x_3 \quad \text{Eq. 10}$$

$$Y_{125^\circ\text{C}} = 1,770x_1 + 2,617x_2 + 3,097x_3 + 1,987x_1x_3 \quad \text{Eq. 11}$$

Nas quatro equações apresentadas, os termos lineares foram significativos e contribuíram, positivamente, para a resposta de PI. Na equação 8, o termo x_2x_3 , apesar de significativo em nível de 95%, apresentou valor negativo, sendo um indicativo de que a mistura entre os extratos de amora e flores de hibisco influenciam, negativamente, a resposta PI à 110°C.

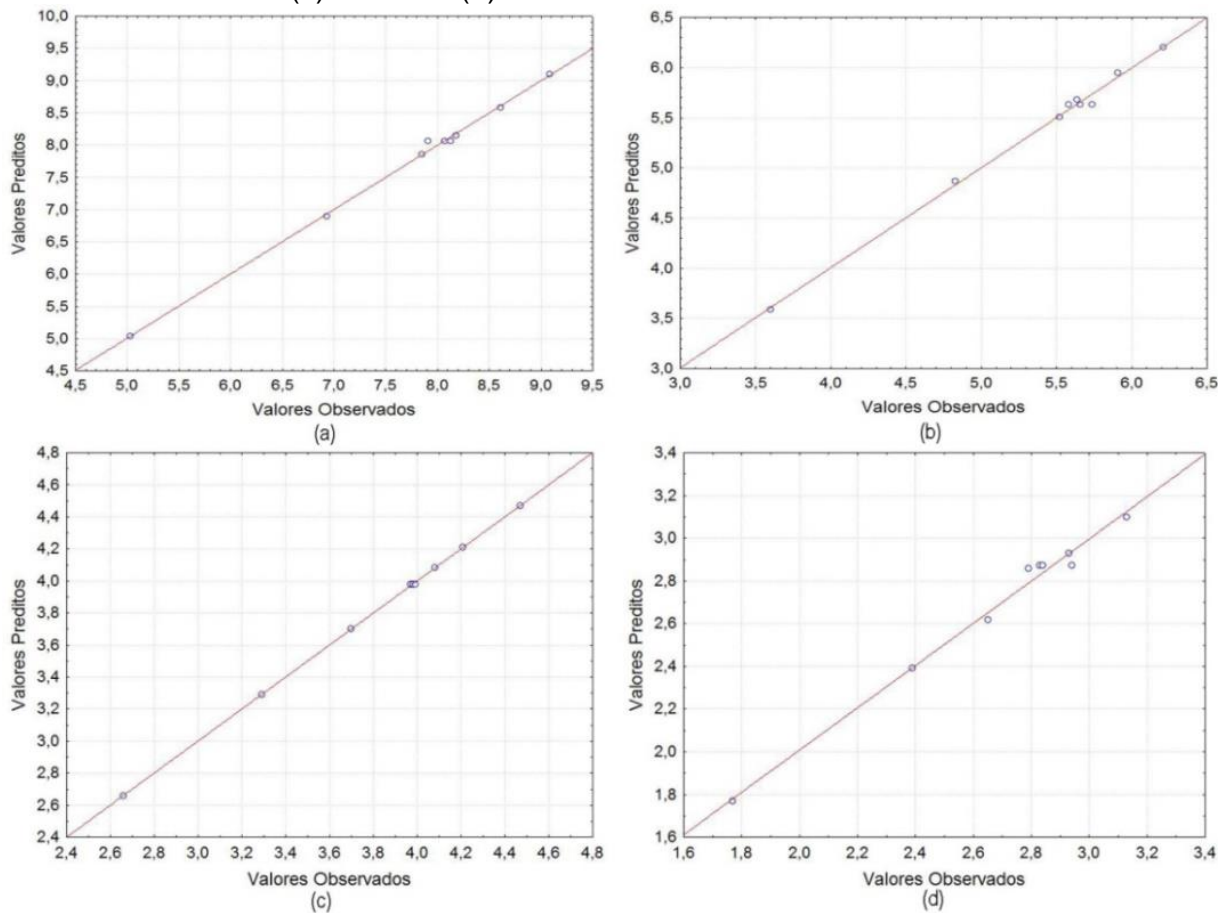
A interação x_1x_2 positiva, nas equações 8, 9, 10 e a interação x_1x_3 positiva em todas as equações indicam que a mistura entre os extratos de folhas de sene e amora, folhas de sene e flores de hibisco, respectivamente, influenciam positivamente as repostas.

A equação 10, que ilustra a resposta de PI na temperatura de 120°C, foi a única que apresentou a interação ternária significativa em nível de 95% de confiança, fato que pode estar associado aos valores do ponto central e suas

repetições, já que estes foram muito próximos (Tabela 4), com intervalo de confiança variando entre 4,53 a 4,49 horas.

A partir dos modelos representados nas equações 8 a 11 verificou-se também a concordância entre os valores preditos e observados de PI pelos gráficos de dispersão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Gráficos de Dispersão entre os valores preditos e os observados para a resposta de PI nas diferentes temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).

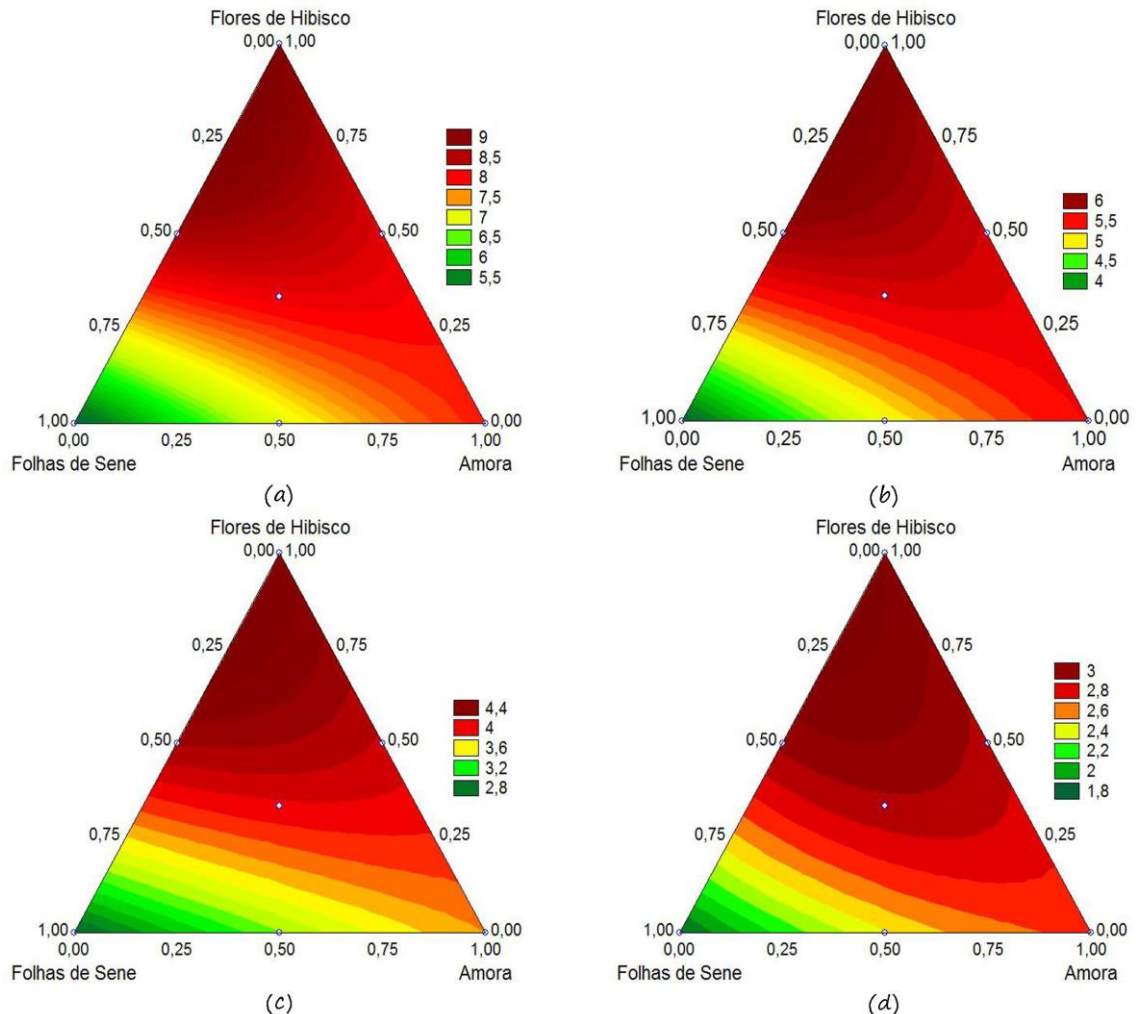


Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Por meio dos gráficos de dispersão, podemos observar que os valores obtidos para PI, a partir do delineamento experimental de mistura nas diferentes temperaturas estão em concordância com os valores preditos pelo modelo, fato que pode ser evidenciado pela pequena dispersão dos pontos em relação a linha. A Figura 8c que indica os valores de PI na temperatura de 120° C foi a que mostrou melhor resultado entre os valores obtidos e os preditos.

As superfícies de respostas que apresentam as proporções dos extratos adicionados ao biodiesel nas temperaturas estudadas são observadas na Figura 12.

Figura 12 – Superfícies de respostas da combinação entre os extratos folhas de sene, amora e flores de hibisco nas temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).

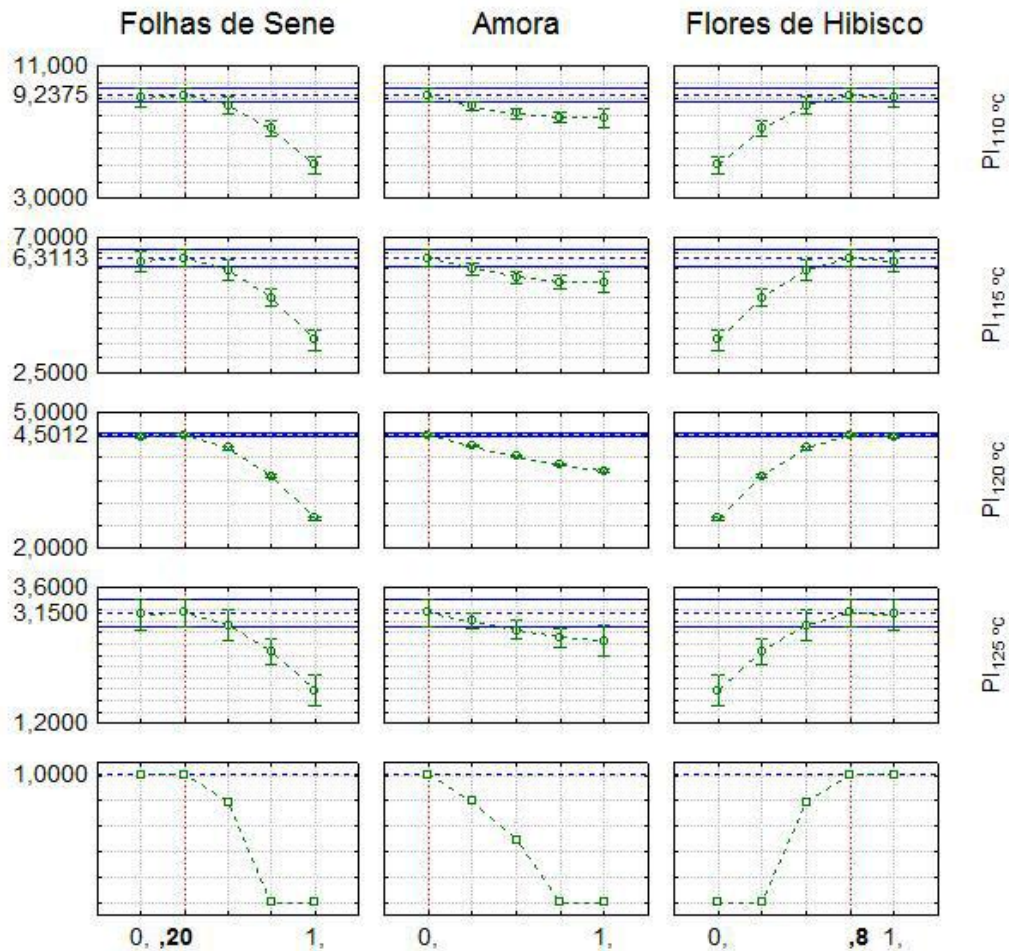


Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Pelos modelos obtidos nas temperaturas estudadas, é possível verificar que a resposta ótima para PI seria para as misturas, contendo uma maior proporção de flores de hibisco e menores de folhas de sene e amora. É observado que com o aumento da proporção de amora e diminuição de flores de hibisco a mistura, o valor de PI é menor, demonstrando pelas curvas de nível, que o extrato de amora tem influência negativa sobre a resposta quando utilizado em conjunto com de flores de hibisco.

A Figura 13 apresenta a otimização conjunta de PI, em todas as temperaturas de estudo.

Figura 13 – Otimização conjunta para a resposta de PI nas temperaturas de 110°C, 115°C, 120°C e 125°C.



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Pela otimização conjunta, a resposta de PI para todas as temperaturas foram maximizadas, sendo que para PI a 110°C ainda acrescentou-se, como restrição, um valor mínimo de 6 horas, valor estabelecido pela normativa europeia e um máximo 9,5 horas para atender a legislação Brasileira que estabelece valor mínimo de 8 horas.

A melhor proporção obtida dos extratos seria aquela contendo 20% de folhas de sene e 80% de flores de hibisco. Apesar do baixo valor apresentado no ensaio 1, contendo apenas folhas de sene em todas as temperaturas, este quando em mistura com o extrato de flores de hibisco apresenta sinergismo (RAWAT et al., 2015).

5.4 PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel comercial utilizado em misturas com os extratos antioxidantes de folhas de sene, amora e flores de hibisco foram investigados submetendo as amostras ao teste de estabilidade oxidativa acelerada (EN 14112), nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C.

A partir dos valores da condutividade elétrica (μS), obtidos até o ponto de inflexão *versus* tempo (t) foi determinado os valores de k pela equação 1 para a reação de oxidação do biodiesel nas diferentes temperaturas estudadas. A Tabela 5 apresenta os valores de k nas diferentes temperaturas para os ensaios realizados seguindo o delineamento de mistura simplex-centroide (MAIA et al., 2011; GALVAN *et al.*, 2013).

Tabela 5 – Constantes de velocidade para os ensaios seguindo o delineamento de mistura nas diferentes temperaturas.

Ensaio	Proporções *	k (h ⁻¹)			
		110° C	115° C	120° C	125° C
1	(1, 0, 0)	0,4858	0,6734	0,8623	1,4605
2	(0, 1, 0)	0,3184	0,4753	0,6257	0,9172
3	(0, 0, 1)	0,2585	0,3921	0,6547	0,7676
4	(½, ½, 0)	0,3536	0,4532	0,6604	0,8564
5	(½, 0, ½)	0,2786	0,403	0,5602	0,7011
6	(0, ½, ½)	0,3014	0,4541	0,5465	0,8373
7	(⅓, ⅓, ⅓)	0,3103	0,4305	0,6009	0,8642
8	(⅓, ⅓, ⅓)	0,3081	0,4186	0,5428	0,8719
9	(⅓, ⅓, ⅓)	0,3015	0,4208	0,6377	0,7921
Controle	--	0,6122	1,0274	1,2804	1,7658

*proporções dos extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco.

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

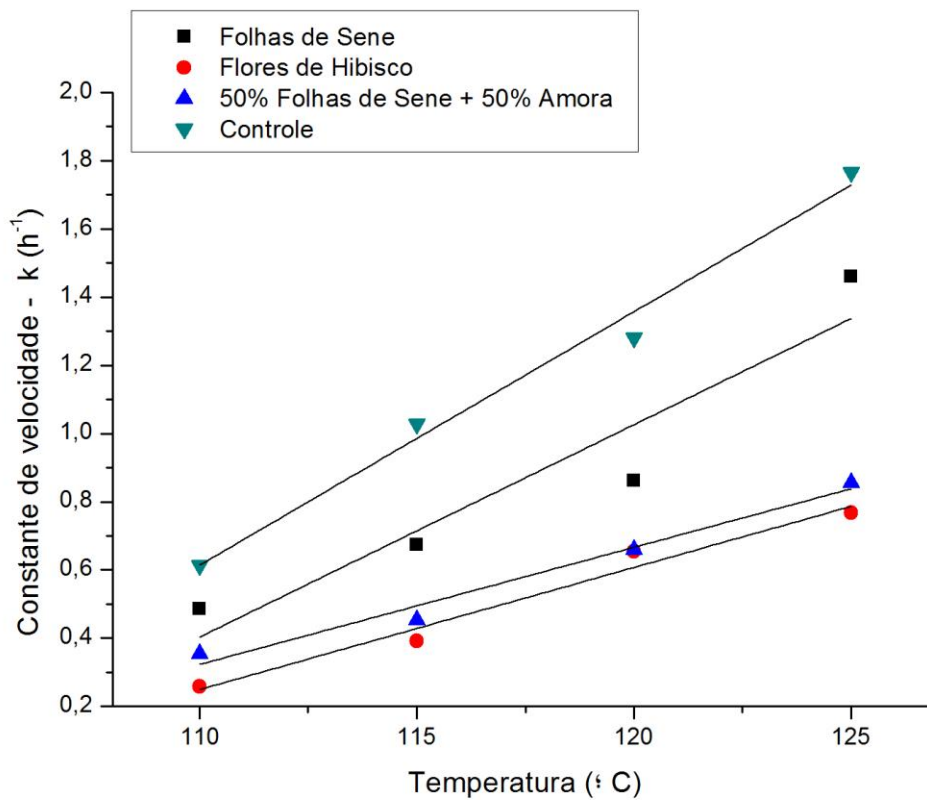
Pela Tabela 5, é possível verificar que em todos os ensaios, os valores de k para as amostras contendo extratos antioxidantes apresentaram valores menores do que para a amostra controle. Isto indica que a adição dessas substâncias reduz, consideravelmente, a taxa de velocidade com que a reação de oxidação do biodiesel acontece, retardando as etapas de iniciação e a propagação radicalar. Os resultados mostram que para todas as temperaturas o ensaio 3, contendo apenas extrato de flores de hibisco, apresentou os menores k. O ensaio 1, contendo apenas extrato de folhas de sene como antioxidante natural, apresentou

as maiores constantes de velocidade quando comparado com as amostras contendo antioxidantes.

Para as misturas binárias, os menores valores de k foram obtidos no ensaio 5, contendo extrato de folhas de sene e flores de hibisco. O ensaio 4, contendo folhas de sene e amora, foi a mistura menos efetiva. Isso indica que pode estar ocorrendo interação química entre estes extratos, pois além dos compostos fenólicos outros compostos podem estar presentes como: antocianinas, ácidos orgânicos, dentre outros que podem estar interferindo no seu efeito protetor contra a reação de oxidação e até mesmo causar antagonismo na mistura (MAR'IN et al., 1992; KMIECIK et al., 2015).

Analisando, ainda os resultados apresentados na tabela 5, é possível observar que todos os ensaios apresentaram o mesmo comportamento, indicando que o k é maior com o aumento da temperatura. Esse fato está relacionado à dependência que a taxa de velocidade da reação possui com a temperatura. O que diferencia esta dependência, entre os ensaios, é a grandeza com que k aumenta, sendo bem mais acentuada para alguns casos como o controle e o ensaio 1 do que para outros (ensaio 3 e 4). A figura 14 mostra este comportamento e também que os ensaios contendo apenas extrato de folhas de sene e o controle apresentaram desvio de linearidade.

Figura 14 – Relação dos valores de k para as temperaturas de 110, 115, 120 e 125°C dos ensaios que apresentaram comportamentos mais acentuados.



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Os modelos representados nas equações 12, 13, 14 e 15 foram obtidos através do delineamento de mistura, com os valores de k como respostas em cada temperatura. Nas equações, somente, são apresentados os termos significativos em nível de 95% de confiança. Os valores dos coeficientes de determinação ficaram compreendidos entre $0,9859 \leq R^2 \leq 0,9988$ e os ajustados entre $0,9436 \leq R_{ajus} \leq 0,9953$.

$$Y_{110^{\circ}\text{C}} = 0,486x_1 + 0,318x_2 + 0,250x_3 - 0,194x_1x_2 - 0,358x_1x_3 \quad \text{Eq. 12}$$

$$Y_{115^{\circ}\text{C}} = 0,673x_1 + 0,475x_2 + 0,392x_3 - 0,485x_1x_2 - 0,518x_1x_3 \quad \text{Eq. 13}$$

$$Y_{120^{\circ}\text{C}} = 0,862x_1 + 0,627x_2 + 0,655x_3 - 0,793x_1x_3 \quad \text{Eq. 14}$$

$$Y_{125^{\circ}\text{C}} = 1,461x_1 + 0,917x_2 + 0,768x_3 - 1,330x_1x_2 - 1,652x_1x_3 \quad \text{Eq. 15}$$

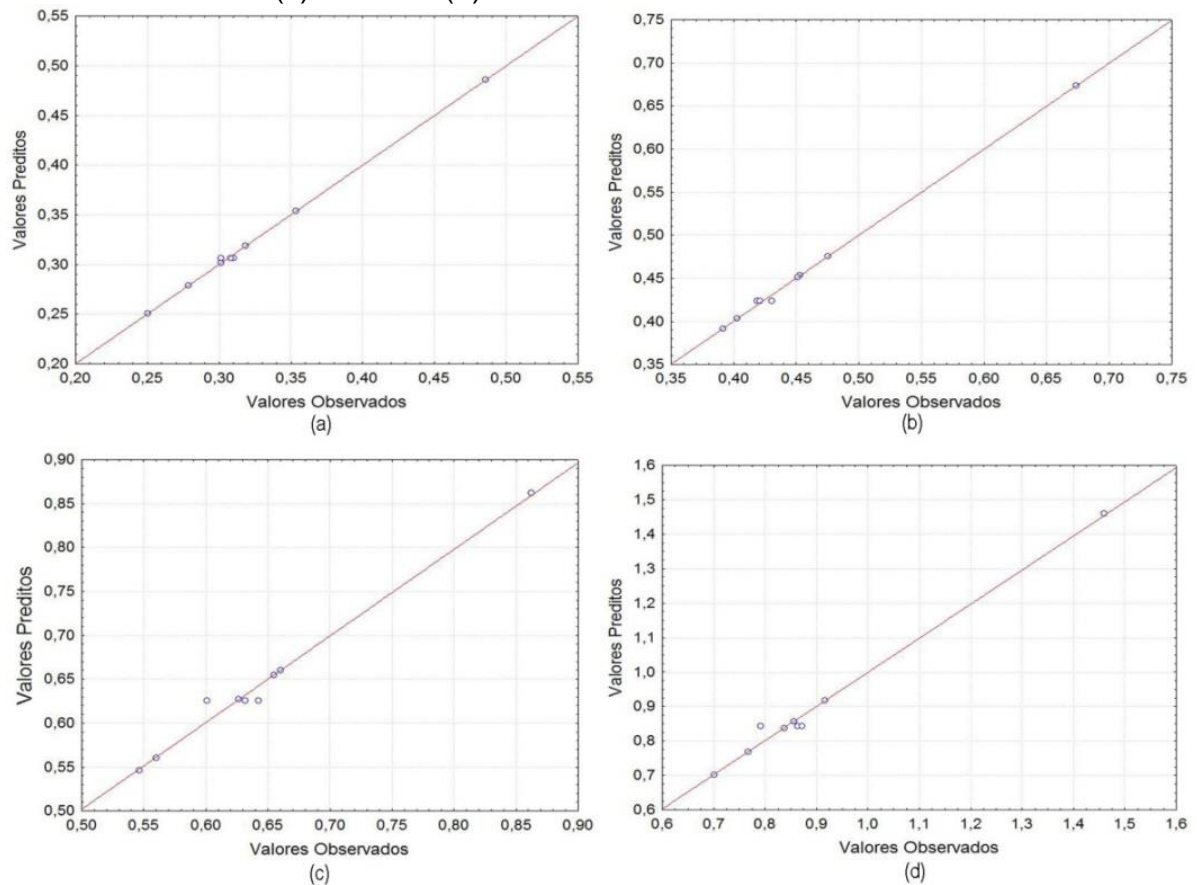
Pela análise de variância, foi possível verificar que os modelos são significativos ($2,9 \times 10^{-3} \leq p \leq 4,16 \times 10^{-3}$) e, além disso, os desvios da regressão foram não significativos ($0,09 \leq p \leq 0,93$).

Nas equações 12, 13, 14 e 15 podemos observar que os termos lineares são positivos, indicando que influenciam, positivamente, as respostas dos modelos.

A interação x_1x_3 é significativa, porém influencia o modelo de forma negativa em todas as equações bem como a interação x_1x_2 nas equações 12, 13 e 15, ou seja, possivelmente, ocorrem interações físico-químicas entre os extratos de folhas de sene e flores de hibisco, folhas de sene e amora, respectivamente, que favorecem negativamente valores de k (PIETRO & VÁZQUEZ, 2014; KMIECIK et al., 2015). Em nenhuma das equações representativas dos modelos, a interação ternária foi significativa, fato que pode estar relacionado aos diferentes valores apresentados em suas repetições (Tabela 5).

A partir dos modelos obtidos, verificou-se a dispersão entre os valores observados e os preditos apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Gráficos de Dispersão entre os valores preditos e os observados para a resposta de k nas diferentes temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).

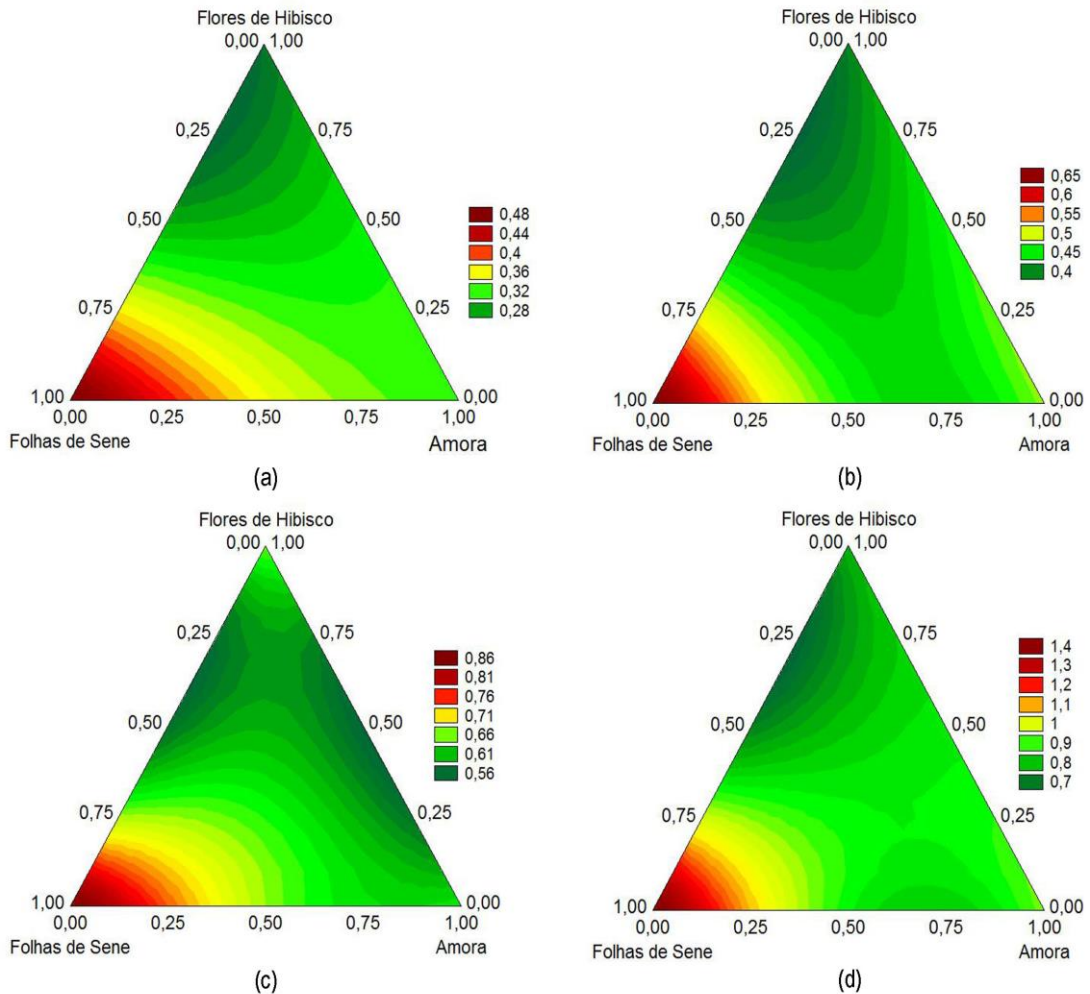


Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Nota-se que para todas as temperaturas, o modelo é apropriado, já que os dados obtidos seguem o comportamento previsto e apresentam o mesmo padrão de dispersão próximos da reta com boa correlação entre os valores preditos e os observados.

A fim de verificar as possíveis combinações entre os extratos e seus efeitos sobre a reação de oxidação do biodiesel, pelos valores de k , gerou-se as superfícies de respostas para todas as temperaturas em estudo, apresentada na Figura 16.

Figura 16 – Superfícies de resposta para k da combinação entre os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco nas temperaturas de 110°C (a), 115°C (b), 120°C (c) e 125°C (d).



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

As curvas de nível mostram que o extrato de flores de hibisco visto em tons esverdeados, apresentaram os menores valores de k, indicando que esse antioxidante diminui a velocidade da reação de oxidação do biodiesel em todas as temperaturas de ensaio.

Para a temperatura de 120°C (Figura 16c) se observa regiões de contorno que apresentam os tons mais escuros de verde, uma localizada em proporções de flores de hibisco e folhas de sene e a outra região um pouco mais extensa, variando a proporção do extrato de amora em mistura com o de flores de hibisco.

Outro parâmetro cinético importante para o estudo da reação de oxidação do biodiesel é a energia de ativação (E_a) da reação, que é energia

necessária para que haja um rearranjo molecular com energia suficiente para tornar viável a formação de produtos (SILVA et al., 2013; COUTINHO et al., 2015).

Na Tabela 6, são apresentados os valores de E_a para os ensaios estabelecidos pelo delineamento simplex-centroide, bem como para o controle.

Tabela 6 – E_a para os ensaios seguindo o delineamento de mistura nas diferentes temperaturas.

Ensaio	Proporções *	E_a kJ mol ⁻¹
1	(1, 0, 0)	89,85
2	(0, 1, 0)	87,47
3	(0, 0, 1)	91,65
4	(½, ½, 0)	76,79
5	(½, 0, ½)	78,61
6	(0, ½, ½)	82,37
7	(⅓, ⅓, ⅓)	86,31
8	(⅓, ⅓, ⅓)	85,57
9	(⅓, ⅓, ⅓)	84,06
Controle	--	86,25

*proporções dos extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco.

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

A E_a é dada pela relação entre o logaritmo neperiano da constante de velocidade e o inverso da temperatura em Kelvin. Alguns estudos referentes aos parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel apontam, como sugerido por Spacino et al. (2015), que utilizou biodiesel obtido apenas de óleo de soja, que o valor de E_a deve aumentar com adição de extratos antioxidantes quando comparada com a amostra controle. Logo, a barreira energética deve ser maior, dificultando o início da reação de oxidação.

Esse comportamento foi observado nos ensaios 1, 2 e 3, indicando que a adição desses extratos em mistura com o biodiesel aumenta o valor da energia requerida para o início da reação. Contudo, dentre os ensaios realizados, alguns não respeitaram essa relação, já que o controle apresentou E_a igual a 86,25 kJ mol⁻¹ e os ensaios, 4, 5 e 6 apresentaram valores inferiores, sendo eles 76,79; 78,61 e 82,37 kJ mol⁻¹, respectivamente (Tabela 6).

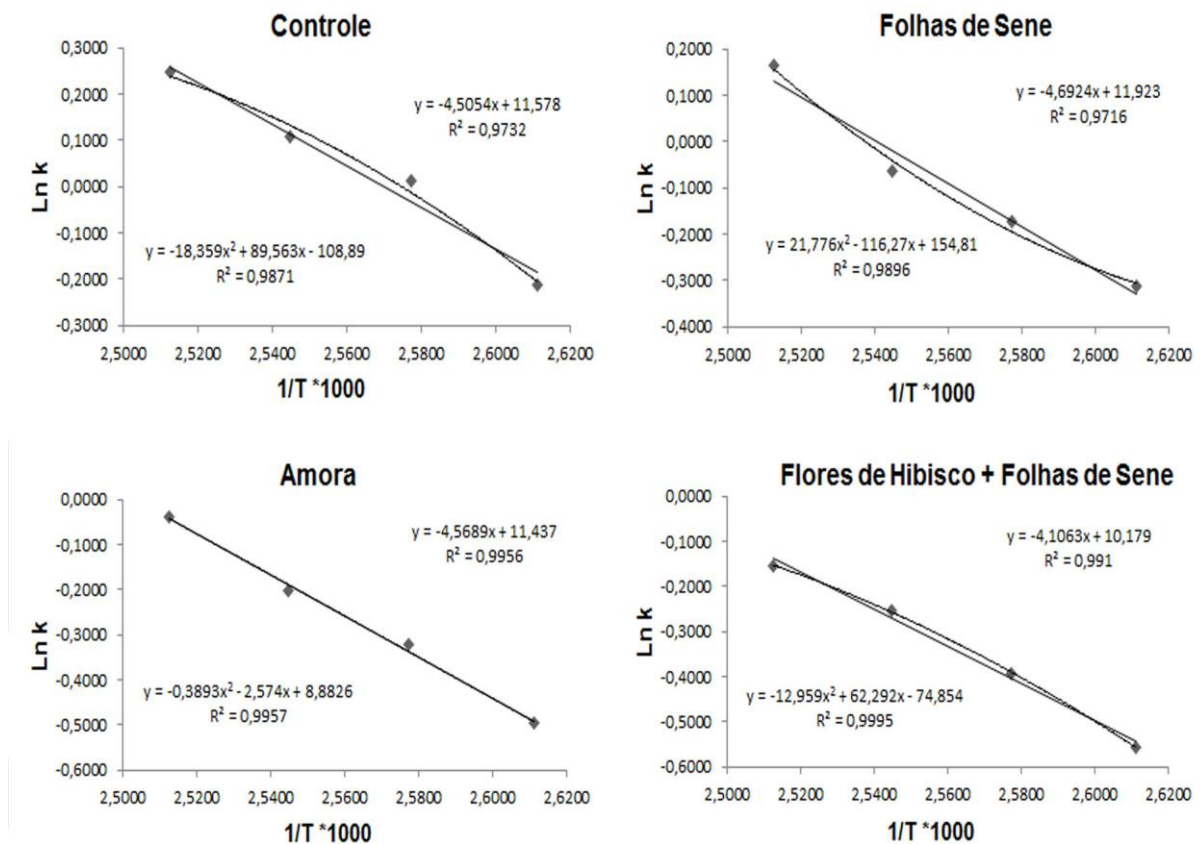
Uma das possíveis explicações para esses valores é dada por Hashemi et al. (2015), o qual afirma que reações com uma alta energia de ativação são mais sensíveis a variações de temperatura do que as de baixa E_a . Portanto, a mudança de temperatura da reação tem um efeito significativo nas taxas de reação química sensíveis à temperatura.

A adição de misturas dos antioxidantes diminuiu a dependência da temperatura da reação, porque a energia de ativação foi menor quando comparada ao controle (Tabela 6). Isto pode ser explicado devido ao aumento do número de espécies químicas diferentes presentes no meio, ocasionadas pelas misturas binárias e ternárias, que aumentam o número de choques e com isto diminuem a E_a .

Outro aspecto que pode ajudar a explicar estes resultados é apresentado por Gregório et al. (2017) que indica que não se pode considerar para a reação de oxidação do biodiesel, apenas a relação entre os reagentes e a temperatura em que ela ocorre. Deve-se, também, considerar que esta reação é mais complexa, podendo apresentar fatores que a favorecem de forma diferente e independentemente de cada temperatura, modificando assim, o mecanismo predominante em cada uma delas, por isso se faz necessário, a determinação da energia de ativação aparente dessas amostras (SILVA-CARVALHO et al., 2017).

A figura 17 apresenta os gráficos de $\ln k$ versus $1/T$ para os ensaios contendo extrato de folhas de sene, a mistura binária entre flores de hibisco e folhas de sene e também a amostra controle que obtiveram desvios de linearidade para a E_a e o ensaio contendo apenas extrato de amora que apresentou comportamento linear.

Figura 17 – Comportamento dos ensaios quando observados pela relação entre $\ln k$ versus $1/T$.



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

O comportamento polinomial dos ensaios pode ser classificado como sub ou Super-Arrhenius, se o comportamento do ajuste for côncavo ou convexo, respectivamente (AQUILANTI et al., 2010). Para o comportamento de Sub-Arrhenius, a energia de ativação aumenta com o aumento da temperatura e em caso de Super-Arrhenius, a E_a decresce com o aumento da temperatura (CHENDYNSKI et al., 2017).

O controle e a mistura binária mostram curvatura convexa, ou seja, indica que o comportamento do modelo é de Super-Arrhenius. O ensaio utilizando o sene apresenta curvatura côncava, caracterizando o modelo de Sub-Arrhenius. A amostra com extrato de amora, nesse caso, apresenta linearidade como proposto por Arrhenius, não possuindo um desvio significativo, indicando que o modelo polinomial não contribui para a melhora do ajuste dos dados experimentais.

5.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para o estudo envolvendo os parâmetros termodinâmicos, a partir dos valores das constantes de velocidade, conforme apresentado na tabela 7, foram obtidos os valores de entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) por meio da Equação de Eyring (Eq. 5) e Energia Livre de Gibbs média (ΔG^\ddagger), pela Eq. 6, todas relativas ao estado ativado. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros termodinâmicos no estado ativado para a reação de oxidação do biodiesel.

Ensaio	Proporções*	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
		kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
1	(1, 0, 0)	86,59	-27,23	97,22
2	(0, 1, 0)	84,23	-36,52	98,49
3	(0, 0, 1)	88,40	-27,28	99,05
4	(½, ½, 0)	73,55	-63,77	98,45
5	(½, 0, ½)	75,37	-60,61	99,04
6	(0, ½, ½)	79,15	-50,25	98,75
7	(⅓, ⅓, ⅓)	83,06	-39,95	98,67
8	(⅓, ⅓, ⅓)	82,33	-42,10	98,77
9	(⅓, ⅓, ⅓)	80,81	-45,90	98,73
Controle	--	83,01	-33,82	96,22

*proporções dos extratos de sene, amora e hibisco.

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

A ΔH^\ddagger é correspondente a energia que é necessária para que a reação de oxidação seja favorável, ou seja, é a variação de energia do sistema nas reações de oxidação. Consequentemente, valores altos indicam que há um maior consumo de energia para que a reação ocorra, o que torna o meio menos reativo, indicando ainda que a reação possui natureza endotérmica (SPACINO et al., 2015; ANGILELLI et al., 2017b).

Com a adição de antioxidantes é esperado que os valores de ΔH^\ddagger sejam maiores que aqueles observados para a amostra controle. Entretanto, no presente estudo, foi possível notar que não ocorreram grandes diferenças de valores entre os ensaios e o controle, sendo que alguns casos (ensaios 4, 5, 6, 7, 8 e 9) apresentaram resultados menores do que o esperado. Este fato pode ser atribuído à ocorrência de interações entre os componentes dos extratos presentes nas misturas binárias e ternárias (MA'RIN et al., 1992).

O parâmetro ΔS^\ddagger está diretamente ligado com a formação de espécies no estado ativado durante o processo de oxidação. Quando há união dos compostos para formação do complexo ativado, ocorre um decréscimo no número de espécies livres no meio, e, este parâmetro se torna mais negativo. Consequentemente, quando há menos complexos ativados formados, há um maior número de moléculas no meio, aumentando o grau de desordem do sistema e tornando o valor de entropia menos negativo (SPACINO et al., 2015; ANGILELLI et al., 2017b).

Para os valores obtidos experimentalmente, alguns seguem o previsto, sendo menos negativos que a amostra controle, como acontece com os ensaios 1 e 2. Contudo, os demais ensaios apresentam valores mais negativos, indicando que o sistema ficou mais organizado devido à formação de mais complexos ativados. Mais uma vez, é possível observar que a mistura entre dois ou mais extratos antioxidantes apresenta interações que alteram o comportamento esperado para os parâmetros termodinâmicos da reação de oxidação (GREGÓRIO et al., 2017).

Apesar deste comportamento fora do previsto, a adição dos extratos de antioxidantes naturais não prejudicou a estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que é possível observar a diminuição na constante de velocidade de oxidação para todos os ensaios quando comparados à amostra controle (Tabela 5). Os valores mais baixos que o previsto para o ΔH^\ddagger e mais negativos de ΔS^\ddagger não indicaram que houve aumento de reação de oxidação, apenas que os mecanismos de reação podem ter sofrido alterações com a adição dos extratos vegetais.

O ΔG^\ddagger é entendido como a variação de energia durante a reação de oxidação, em que valores mais positivos indicam processos endergônicos, menos favoráveis de ocorrerem. Pelos ensaios, é possível observar que todos os valores são maiores que o da amostra controle, isto é, devido à natureza endotérmica da formação do complexo ativado.

A seguir são apresentados os modelos representados pelas equações 16, 17 e 18, obtidas por meio do delineamento de mistura, tendo como respostas os parâmetros de ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger . Nas equações, somente, são apresentados os termos significativos em nível de 95% de confiança. Pela análise de variância, foi possível verificar que os modelos são significativos ($0,0063 \leq p \leq 0,04$) e os valores dos coeficientes de determinação ficaram compreendidos entre 0,9862

$\leq R^2 \leq 0,9979$ e os ajustados entre $0,9448 \leq R_{ajus} \leq 0,9916$, indicando, segundo Borsato et al. (2010), que os modelos podem ser empregados para fins preditivos, já que seus coeficientes de determinação apresentaram valores acima de 0,90

$$Y_{\Delta H^\ddagger} = 86,590x_1 + 84,230x_2 + 88,400x_3 - 47,440x_1x_2 - 48,500x_1x_3 \quad \text{Eq. 16}$$

$$Y_{\Delta S^\ddagger} = -27,230x_1 - 36,520x_2 - 27,280x_3 - 127,580x_1x_2 - 133,420x_1x_3 - 73,400x_2x_3 + 670,920x_1x_2x_3 \quad \text{Eq.17}$$

$$Y_{\Delta G^\ddagger} = 97,220x_1 + 98,490x_2 + 99,050x_3 + 2,380x_1x_2 + 3,620x_1x_3 \quad \text{Eq.18}$$

Nas Equações 16 e 17, que representam os modelos obtidos para ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , todos os termos são significativos. Na Eq. 16 verifica-se que as interações binárias apresentam valores menores e negativos, fato que é interpretado por essas interações influenciarem o modelo, negativamente. Na Tabela 7, é possível observar que os ensaios contendo as misturas binárias apresentaram valores menores para o ΔH^\ddagger , sendo indicativo da interação negativa das combinações. A interação ternária apresenta um coeficiente relativamente alto, demonstrando que estas interações influenciam fortemente no valor de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

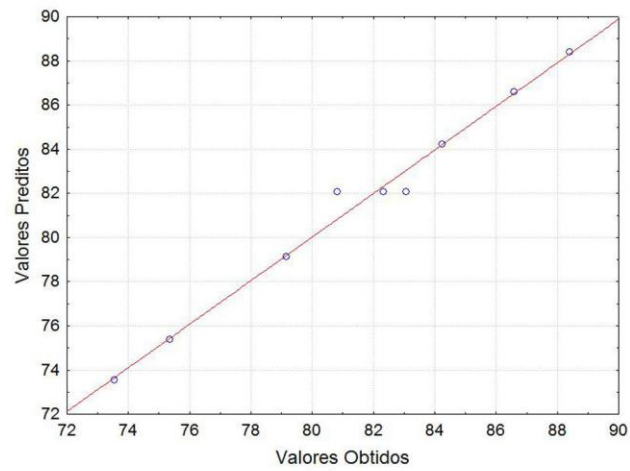
Na equação 17, que tem como resposta a ΔS^\ddagger , as componentes lineares são menos negativas que as binárias, característica relacionada aos valores obtidos, experimentalmente, para a resposta. Na Tabela 7, verifica-se os valores mais negativos para as misturas binárias.

A equação 18 que representa o ΔG^\ddagger , diferentemente das demais, não apresenta as interações x_2x_3 e $x_1x_2x_3$ como significativas em nível de 5%. Este parâmetro é o menos influenciado por essas componentes e também é o parâmetro com menor variação entre os valores obtidos para cada ensaio (Tabela 7).

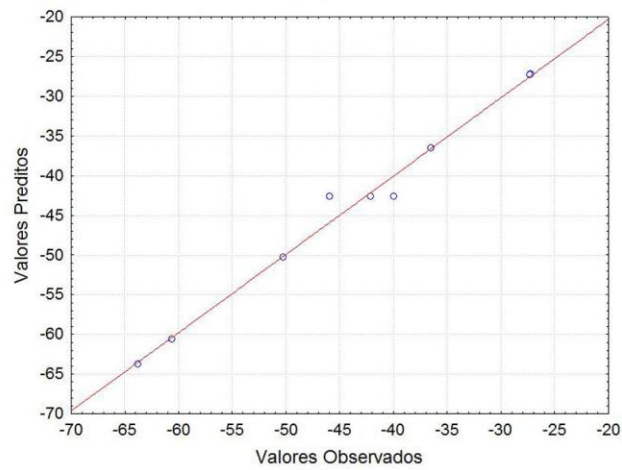
A Figura 18 mostra a dispersão entre os valores preditos e os valores experimentais obtidos por meio dos modelos para os parâmetros termodinâmicos.

Nas Figuras 18a e 18b se observa um mesmo comportamento de correlação entre os valores preditos e os observados, sendo que dois ensaios encontraram-se fora do esperado e os demais seguem um mesmo padrão. Na Figura 18c, os valores se concentram em uma mesma região apresentando a menor dispersão encontrada entre os parâmetros termodinâmicos estudados.

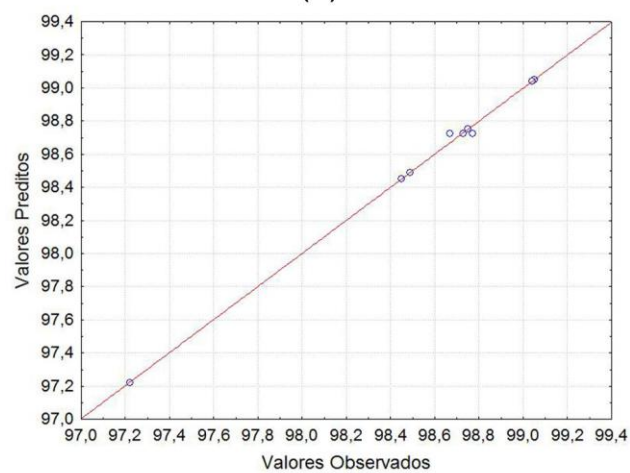
Figura 18 – Gráficos de dispersão entre os valores preditos e os observados para as respostas de ΔH^\ddagger (a), ΔS^\ddagger (b) e ΔG^\ddagger (c).



(a)



(b)

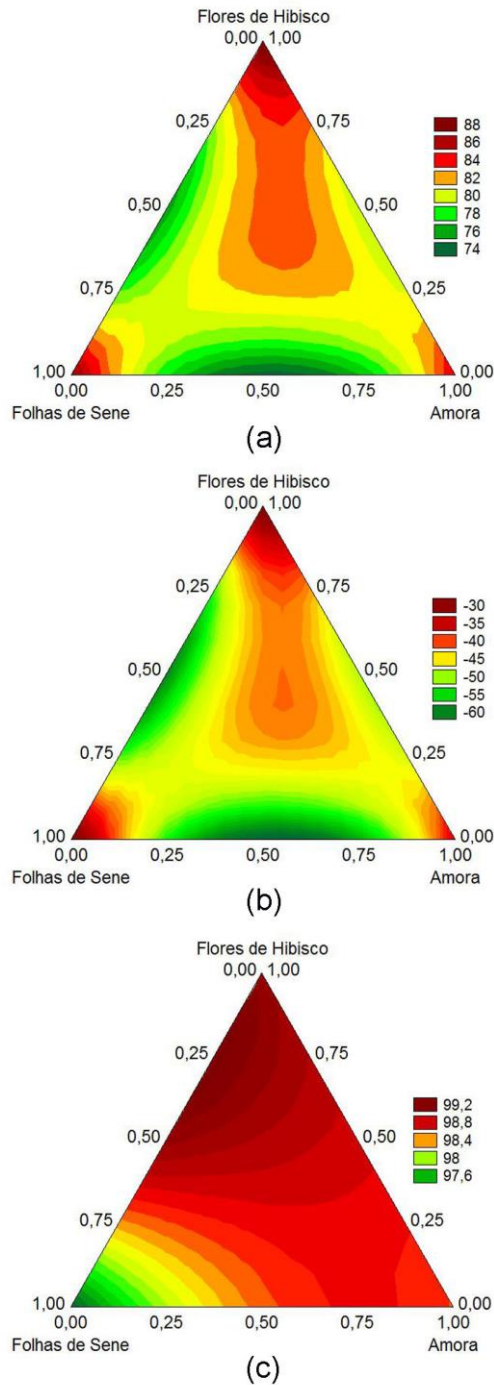


(c)

Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

As superfícies de resposta desses parâmetros, obtidas a partir dos modelos propostos, podem ser observadas na Figura 19, nas quais as variáveis dependentes são ΔH^\ddagger (a), ΔS^\ddagger (b) e ΔG^\ddagger (c).

Figura 19 – Superfícies de resposta da combinação entre os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco para os parâmetros termodinâmicos ΔH^\ddagger (a), ΔS^\ddagger (b) e ΔG^\ddagger (c).



Fonte: ROMAGNOLI, E. S., 2017.

Na Figura 19, observa-se que as regiões de combinações com as melhores respostas para ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger são praticamente as mesmas, situando-se próximas ao uso isolado dos extratos ou para misturas com altas proporções de flores de hibisco e pequenas proporções de folhas de sene e amora. Já para ΔG^\ddagger (Figura 19c) ocorre um deslocamento do ponto ótimo de mistura para a região de combinação com maiores proporções do extrato de flores de hibisco, isto se deve ao fato dos valores obtidos, experimentalmente, para o modelo serem muito próximos.

6. CONCLUSÃO

Sobre as características físico-químicas do biodiesel B100 utilizado no estudo, foi possível verificar que este estava fora de especificação nos parâmetros de teor de água e estabilidade oxidativa, sendo que este último reforça a necessidade da adição de antioxidantes.

As adições dos extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco demonstraram ser eficientes na proteção do biodiesel quando usados nas formas isoladas ou em mistura.

Os PIs foram maiores, quando comparado com a amostra controle, sendo que os maiores valores foram obtidos quando se empregou apenas o extrato de flores de hibisco. Foi possível, ainda, verificar que as equações dos modelos, além de apresentarem boa correlação entre os valores preditos e observados, apresentaram coeficientes de determinação acima de 90%, podendo serem usadas para fins preditivos. A otimização conjunta obteve resposta ótima entre os extratos de folhas de sene e flores de hibisco, com valor na temperatura de 110°C acima de 8 horas, estando em conformidade com as normativas que o regulamentam.

Para os parâmetros cinéticos à adição dos extratos demonstraram ser eficientes na proteção do biodiesel, pois em todos os ensaios, os valores obtidos k foram menores, quando comparado com a amostra controle. Os menores valores de k foram obtidos para misturas com maiores proporções de extrato de flores de hibisco. Foram observados desvios de linearidade nas amostras de biodiesel contendo apenas extrato de folhas de sene, na mistura binária entre folhas de sene e flores de hibisco e o controle.

Foi possível observar que os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco afetam, consideravelmente, os valores dos parâmetros termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel quando comparados com a amostra controle. Os modelos matemáticos obtidos apresentaram coeficientes de determinação acima de 90%, indicando que podem ser utilizados para fins preditivos, ao se adicionar extratos antioxidantes naturais de folhas de sene, amora e flores de hibisco ao biodiesel.

REFERÊNCIAS

- ACHKAR, M. T.; NOVAES, G. M.; SILVA, M. J. D.; VILEGAS, W. Propriedade antioxidante de compostos fenólicos: importância na dieta e na conservação de alimentos Doi: [http://dx. doi. org/10.5892/ruvrd. v11i2. 398406](http://dx.doi.org/10.5892/ruvrd.v11i2.398406). **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 11, n. 2, p.398-406, 2013.
- ANGILELLI, K. G.; CHENDYNSKI, L. T.; DA SILVA, P. R.; BORSATO, D. The Effect of Catalysis on the Parameters of the Oxidation Reaction of Biodiesel. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 20, p. 5453-5457, 2017a.
- ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A D.; SILVA, L. R. C.; CHENDINSKY, L. T.; BORSATO D. Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters of oxidation reaction in biodiesel from a quaternary mixture of raw material. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 39, n.2, 2017b.
- AQUILANTI, V.; COUTINHO, N. D.; CARVALHO-SILVA, V. H. Kinetics of low-temperature transitions and a reaction rate theory from non-equilibrium distributions. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 375, n. 2092, p. 20160201, 2017.
- AQUILANTI, V.; MUNDIM, K. C.; ELANGO, M.; KLEIJN, S.; KASAI, T. Temperature dependence of chemical and biophysical rate processes: Phenomenological approach to deviations from Arrhenius law. **Chemical Physics Letters**, v. 498, n. 1, p. 209-213, 2010.
- ASTM D1298 – 12b - **ASTM D1298 (2001)**. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, 2012.
- ASTM D6304 - **ASTM D6304 (2007)**. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2004.
- ASTM D664 – 11a - **ASTM D664 (2001)**. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.
- ASTM D93 – 10a - **ASTM D93 (2001)**. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.
- Ball, D. W. **Físico-Química**, v.2. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- BORSATO, D.; DE MORAES CINI, J. R.; DA SILVA, H. C.; COPPO, R. L.; ANGILELLI, K. G.; MOREIRA, I.; MAIA, E. C. R. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 111-116, 2014.

BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, K. R. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 1, p. 3-13, 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece os percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado. LEI N° 13.032, DE 24 DE SETEMBRO DE 2014, publicado no **Diário Oficial da União**, Brasília, 25 de setembro de 2014, n. 185, Seção 1, p. 3.

_____. LEI N° 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016, publicado no **Diário Oficial da União**, Brasília, 24 de março de 2016, n. 57, Seção 1, p. 1.

BUOSI, G. M.; SILVA, E. T.; SPACINO, K. R.; 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.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A.; BORSATO, D. Modelagem Matemática Aplicada a Síntese do Produtos da Reação de Transesterificação a partir de Gordura Animal e Óleo Vegetal. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 823-837, 2016.

CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K.; FERREIRA, B. A. D.; RODRIGUES, C. H. F.; BORSATO, D. Pontos de névoa e fluidez em biodiesel produzido por misturas de lipídios. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, n. 4, 2014.

CHENDYNSKI, L. T.; ROMAGNOLI, E. S.; DA SILVA, P. R. C.; BORSATO, D. Activation Energy's Deviations of the Oxidation Reaction of Biodiesel in Mixtures with Ferric Ions and Natural Antioxidant. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9613-9618, 2017.

CINI, J. R. M.; BORSATO, D., GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C.; 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. **Quimica Nova**, v. 36, p. 79-84, 2013.

COPPO, R. L.; BORSATO, D.; PEREIRA, J. L.; DA SILVA, H. C. FAME Storage Time in an Optimized Natural Antioxidant Mixture. **Journal of Renewable Energy**, v. 2013, 2013.

COPPO, R. L.; PEREIRA, J. L.; 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, p. 545-551, 2014.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**. 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 1990. 632p.

CORNELL, J. A.; DENG, J. C. Combining process variables and ingredient components in mixing experiments. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 836-848-, 1982.

COUTINHO, N. D.; SILVA, V. H.; MUNDIM, K. C.; DE OLIVEIRA, H. C. Description of the effect of temperature on food systems using the deformed Arrhenius rate law: deviations from linearity in logarithmic plots vs. inverse temperature. **Rendiconti Lincei**, v. 26, n. 2, p. 141-149, 2015.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; DE OLIVEIRA, C. D. J.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. W.; DIETER, J., BORSATTO, D. Oxidative stability of biodiesel blends derived from different fatty materials. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 135-140, 2016.

DEL RÉ, P. V.; JORGE, N., Revisão: Especiarias como antioxidantes naturais: aplicações em alimentos e implicação na saúde. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 14, p. 389 -399, 2012.

DIAS, G. H.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; COPPO, R. L.; Borsato, D. Application of the simplex-centroid design with process variable in the optimization of production conditions of B100 biodiesel from sunflower oil. **Acta Scientiarum Technology**, v. 36, n. 3, p. 505 -512, 2014.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines. **EN 14214: Requirements and Test Methods**, 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). **EN 14112: Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test)**, 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). **EN 14103: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) -Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**, 2003.

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.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v. 37, p. 244-248, 2014.

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 na optimized mixture of vegetable oil and animal fat. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6866-6871, 2013.

GREGÓRIO, A. P. H.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SILVA, E. T.; ROMAGNOLI, É. S.; SPACINO, K. R. Apparent activation energy and relative protection factor of natural antioxidants in mixture with biodiesel. **Biofuels**, p. 1-8, 2017.

GUZMAN, R.; TANG, H.; SALLEY, S.; NG, K. S. Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil-and poultry fat-based biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 5, p. 459, 2009.

HASHEMI, S. M. B.; BREWER, M. S.; SAFARI, J.; NOWROOZI, M.; ABADI SHERAHI, M. H.; SADEGHI, B.; GHAFoori, M. Antioxidant activity, reaction mechanisms, and kinetics of *Matricaria recutita* extract in commercial blended oil oxidation. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 2, p. 257-271, 2016.

HASSIMOTTO, N. M. A.; MOTA, R. V. D.; CORDENUNSI, B. R.; LAJOLO, F. M. Physico-chemical characterization and bioactive compounds of blackberry fruits (*Rubus* sp.) grown in Brazil. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 28, n. 3, p. 702-708, 2008.

JACQUES, A. C.; ZAMBIAZI, R. C. Fitoquímicos em amora-preta (*Rubus* spp). **Semina: Ciências agrárias**, v. 32, n. 1, 2011.

KAERCHER, J. A.; SCHNEIDER, R. C. S.; KLAMT, R. A.; SILVA, W. L. T.; SCHMATZ, W. L.; SZARBLEWSKI, M. S.; MACHADO, E. L. Optimization of biodiesel production for self-consumption: considering its environmental impacts. **Journal of Cleaner Production**, v.46, p. 74-82, 2013.

KMIECIK, D.; KORCZAK, J.; RUDZIŃSKA, M.; GRAMZA-MICHAŁOWSKA, A.; HEŚ, M.; KOBUS-CISOWSKA, J. Stabilisation of phytosterols by natural and synthetic antioxidants in high temperature conditions. **Food chemistry**, v. 173, p. 966-971, 2015.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. (Ed.). **The biodiesel handbook**. Elsevier, 2015.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, 2017.

KOK, M. V.; TOPA, E. Thermal characterization and model-free kinetics of biodiesel sample. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 2, p. 955-961, 2015.

KUMAZAWA, S.; HAMASAKA, T.; NAKAYAMA, T. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. **Food Chemistry**, v. 84, p. 329–339, 2004.

LOBO I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608.

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

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, 2007.

MAR'IN, A. P.; SHLYAPNIKOV, Y. A.; MAHKAMOV, A. Z.; DZHALILOV, A. T. Antagonism between phenolic antioxidants and an organic acid. **Polymer degradation and stability**, v. 36, n. 1, p. 1-4, 1992.

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.

MONTGOMERY, D.; CALADO, V. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2003.

NAINWAL, S.; SHARMA, N.; SHARMA, A. S.; JAIN, S.; JAIN, S. Cold flow properties improvement of Jatropha curcas biodiesel and waste cooking oil biodiesel using winterization and blending. **Energy**, v. 89, p. 702-707, 2015.

NIMSE, S. B.; PAL, D. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. **Rsc Advances**, v. 5, n. 35, p. 27986-28006, 2015.

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

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, n. 10, p. 1805-1811, 2014b.

PANTOJA, S. S.; DA CONCEIÇÃO, L. R. V.; DA COSTA, C. E.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. **Energy conversion and management**, v. 74, p. 293-298, 2013.

PEREIRA, R. C.; OLIVEIRA, M. T. R.; LEMOS, G. C. S. Plantas utilizadas como medicinais no município de Campos de Goytacazes-RJ. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 14, p. 37-40, 2004.

PRADO, G.; ANDRADE, M. D.; OLIVEIRA, M. D.; LEAL, A. S.; OLIVEIRA, B. D.; BATISTA, L. R. Efeito da irradiação na microbiota fúngica de plantas medicinais. **Ciências e Agrotecnologia, Lavras**, v. 33, n. 5, p. 1372-1378, 2009.

PRIETO, M. A.; MURADO, M. A.; VÁZQUEZ, J. A. Quantification, characterization and description of synergy and antagonism in the antioxidant response. **Food research international**, v. 60, p. 218-229, 2014.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, p. 755-760, 2006.

RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; LAMBA, B. Y.; TIWARI, A. K.; KUMAR, P. The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels. **Energy**, v. 84, p. 643-655, 2015.

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

SILVA, A. B.; WIEST, J. M.; CARVALHO, H. H. C. Compostos químicos e atividade antioxidante analisados em *Hibiscus rosa-sinensis* L. (mimo-de-vênus) e *Hibiscus syriacus* L. (hibisco-da-síria) **Brazilian Journal Food Technology**, v. 19, p. 2015074, 2016.

SILVA, V. H.; AQUILANTI, V.; DE OLIVEIRA, H. C.; MUNDIM, K. C. Uniform description of non-Arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution. **Chemical Physics Letters**, v. 590, p. 201-207, 2013.

SILVA-CARVALHO, V. H.; AQUILANTI, V.; DE OLIVEIRA, H. C.; MUNDIM, K. C. Deformed transition-state theory: Deviation from Arrhenius behavior and application to bimolecular hydrogen transfer reaction rates in the tunneling regime. **Journal of Computational Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 178-188, 2017.

SOETHE, C.; STEFFENS, C. A.; AMARANTE, C. V. T. D.; MARTIN, M. S. D.; BORTOLINI, A. J. Quality, phenolic compounds, and antioxidant activity of 'Tupy' and 'Guarani' blackberries stored at different temperatures. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 8, p. 950-957, 2016.

SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A.; NOGUEIRA, L. A. Horta. Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. **Biofuels**, p. 1-24, 2017.

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

STATISTICA. **Statistica for Windows Software** v.9.0. Statsoft Inc., Tulsa, OK, United States, 2009.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. Sene. Disponível em: <http://www.uepg.br/fitofar/dados/sene.pdf>. Acessado em: 07/03/2017.

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.