



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LETÍCIA THAÍS CHENDYNSKI

**INFLUÊNCIA DE METAIS E LIGAS METÁLICAS NA  
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL EM MISTURA COM  
EXTRATOS NATURAIS**

LETÍCIA THAÍS CHENDYNSKI

**INFLUÊNCIA DE METAIS E LIGAS METÁLICAS NA  
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL EM MISTURA COM  
EXTRATOS NATURAIS**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado Associado em Química pela UEL/UEPG/UNICENTRO como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato

Londrina  
2019

LETÍCIA THAÍS CHENDYNSKI

**INFLUÊNCIA DE METAIS E LIGAS METÁLICAS NA REAÇÃO DE  
OXIDAÇÃO DO BIODIESEL EM MISTURA COM EXTRATOS  
NATURAIS**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado Associado em Química pela UEL/UEPG/UNICENTRO como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

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

---

Profa. Dra. Alexandre Orsato  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Isabel Craveiro Moreira  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 04 de abril de 2019.

CHENDYNSKI, Leticia Thaís. **Influência de metais e ligas metálicas na reação de oxidação do biodiesel em mistura com extratos naturais**. 2019. 81 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

## RESUMO

Os biocombustíveis são um exemplo do emprego da biomassa para produção de energia, apresentando diversas vantagens sobre o diesel de petróleo. O biodiesel está em contato com diferentes materiais, desde a produção até o armazenamento, sendo que os íons de metais são bons catalisadores da reação de oxidação deste biocombustível. O trabalho teve por objetivo a avaliação da degradação do biodiesel a partir da análise da estabilidade oxidativa de amostras na presença de cobre e ligas metálicas como aço carbono, aço prata, aço inoxidável, óxido e cloreto de ferro, assim como avaliar a atividade antioxidante do extrato de alecrim e da amora. O extrato de alecrim e o de amora retardaram a reação de oxidação. A constante de velocidade das reações de oxidação aumentou com o período e com a temperatura. No período avaliado, as amostras de biodiesel contendo cloreto férrico apresentaram as menores estabilidades oxidativas, conseqüentemente maiores constantes de velocidade. Na segunda parte da pesquisa, a oxidação do biodiesel na presença de cobre apresentou os menores valores de período de indução e as maiores constantes de velocidades. O aço inoxidável é a liga metálica que menos acelerou a degradação do biodiesel, seguido pelo aço carbono. Nota-se que em diferentes amostras de diversos períodos de armazenagem existe a presença do desvio da linearidade da energia de ativação em relação a alteração de temperatura. Foi possível a identificação e quantificação da formação de radicais livres durante a degradação oxidativa do biodiesel em contato com cobre metálico e ligas metálicas via Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) empregando o PBN como *spin trapping*. Os maiores valores de radicais formados foram obtidos para a amostra contendo extrato de amora. Foi possível identificar as espécies radicais  $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{CHOHCH}_3$  durante a decomposição do biodiesel.

**Palavras-chave:** Estabilidade oxidativa. Catálise. Contaminação metálica. Biodiesel.

CHENDYNSKI, Letícia Thaís. **Influence of metals and metal alloys on the oxidation reaction of biodiesel in mixture with natural extracts**. 2019. 81 p Thesis (Doctorate in chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Londrina.

### **ABSTRACT**

Biofuels are an example of the use of biomass for energy production, presenting several advantages over petroleum diesel. Biodiesel is in contact with different materials, from production to storage, and metal ions are good catalysts for the oxidation reaction of this biofuel. The objective of this research was to evaluate the degradation of biodiesel from the analysis of the oxidative stability of samples in the presence of copper and metallic alloys such as carbon steel, silver steel, stainless steel, iron oxide and iron chloride, as well as to evaluate the antioxidant activity of rosemary and blackberry extracts. Rosemary and blackberry extracts delayed the oxidation reaction. The rate constant of the oxidation reactions increased with the period and with the temperature. In the period evaluated, the biodiesel samples containing ferric chloride had the lowest oxidative stabilities, consequently higher rate constants. The rosemary extract and the blackberry extract presented antioxidant activity. In the second part of the research, the oxidation of biodiesel in the presence of copper presented the lowest values of induction period and the highest rate constants. Stainless steel is the metal alloy that less accelerated the degradation of biodiesel, followed by carbon steel. Note that in different samples of several storage periods there is the presence of the linearity deviation of the activation energy in relation to the temperature change. It was possible to identify and quantify the formation of free radicals during oxidative degradation of biodiesel in contact with metallic copper and metallic alloys via Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) using PBN as spin trapping. The highest values of the radicals formed were obtained for the sample containing blackberry extract. It was possible to identify the radical species  $\bullet\text{OH}$  and  $\bullet\text{CHOHCH}_3$  during the decomposition of biodiesel.

**Keywords:** Oxidative stability. Catalysis. Metal contamination. Biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Difratoograma da amostra de ferrugem .....40
- Figura 2** - Ajuste linear e polinomial para as amostras no início do período analisado (1) B100, (2) B100 + extrato de alecrim, (3)B100+ferrugem, (4)B100+ ferrugem +extrato de alecrim, (5) B100+FeCl<sub>3</sub> e (6) B100+extrato de alecrim+FeCl<sub>3</sub> .....44
- Figura 3** - Ajuste linear e polinomial para as amostras no final do período analisado (1) B100, (2) B100 + extrato de alecrim, (3) B100+ferrugem, (4) B100+ ferrugem +extrato de alecrim, (5) B100+FeCl<sub>3</sub> e (6) B100+extrato de alecrim+FeCl<sub>3</sub> .....45
- Figura 4** - Liga de aço carbono em contato com extrato de amora e biodiesel ao final das análises.....49
- Figura 5** - Desvios da linearidade proposta por Arrhenius nas diversas amostras nos respectivos dias de análise .....52
- Figura 6** - Quantidade de radicais aprisionados por grama de biodiesel em função dos dias de análise para as diferentes amostras: (a) controle; (b) biodiesel com aço carbono; (c) biodiesel com cobre; (d) biodiesel com aço prata; (e) biodiesel com extrato de amora .....56
- Figura 7** - Comparação entre espectros experimentais e simulados: (a) controle; (b) biodiesel com aço carbono; (c) biodiesel com cobre; (d) biodiesel com aço prata e (e) biodiesel com extrato de amora .....60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -	Especificações do biodiesel B100 comercial.....	34
<b>Tabela 2</b> -	Composição das amostras analisadas.....	35
<b>Tabela 3</b> -	Composição das misturas contendo as ligas metálicas e antioxidante natural.....	36
<b>Tabela 4</b> -	Composição das amostras analisadas por RPE .....	38
<b>Tabela 5</b> -	Composição da amostra de ferrugem .....	39
<b>Tabela 6</b> -	Estabilidade oxidativa a 110, 115, 120 e 125 °C durante o período de armazenamento analisado, em os ensaios 1-6 estão listados na Tabela 2 .....	41
<b>Tabela 7</b> -	Constante de velocidade calculada a 110 °C, 115 °C, 120 °C e 125 °C durante o período de armazenamento analisado.....	42
<b>Tabela 8</b> -	Estabilidade oxidativa a 110°C durante o período de armazenamento analisado .....	47
<b>Tabela 9</b> -	Constantes de velocidade (k) nos respectivos dias de análise a 110°C.....	50
<b>Tabela 10</b> -	Ea para as diferentes amostras no período analisado .....	50
<b>Tabela 11</b> -	Acidez inicial e final das amostras no período analisado .....	53
<b>Tabela 12</b> -	Valores de período de indução, constante de velocidade e acidez nos diversos dias de análises .....	54
<b>Tabela 13</b> -	Valores das constantes de desdobramento hiperfinos, fator g, largura de linha e abundância da espécie radicalar 1 simulada.....	58
<b>Tabela 14</b> -	Valores das constantes de desdobramento hiperfinos, fator g, largura de linha e abundância da espécie radicalar 2 simulada.....	59

## LISTA DE REAÇÕES

<b>Reação 1</b> - Fotooxidação por fotossensores com absorção de luz .....	20
<b>Reação 2</b> - Reações de oxidação do biodiesel.....	22
<b>Reação 3</b> - Reação de oxidação por metais de baixa valência .....	24
<b>Reação 4</b> - a) Auto-oxidação de metais redutores, produzindo radicais de oxigênio os quais reagem com os lipídios (moderada / alta [O <sub>2</sub> ] .....	25
<b>Reação 5</b> - Redução ou oxidação de hidroperóxidos para RO· e ROO·.....	25
<b>Reação 6</b> - Ciclo redox envolvendo o íon metálico presente no meio .....	26
<b>Reação 7</b> - Mecanismo de ação de antioxidantes primários .....	27
<b>Reação 8</b> - Mecanismo de atuação antioxidante do dihidroxibenzeno .....	28
<b>Reação 9</b> - Sistema redox $\alpha$ -tocoferol e $\alpha$ - tocoferolquinona.....	29
<b>Reação 10</b> - Formação do spin aduto pela reação com o <i>spin trapping</i> PBN. ....	55
<b>Reação 11</b> - Reação de decomposição do hidroperóxido .....	62

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1	BIODIESEL.....	14
1.2	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL.....	18
1.3	CATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO POR METAIS.....	23
1.4	MOLÉCULAS COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES SINTÉTICAS E NATURAIS .....	26
1.5	ESTUDO DA CINÉTICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL.....	31
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	33
2.1	OBJETIVO GERAL .....	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
3.1	BIODIESEL.....	33
3.2	PRODUÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS DE ALECRIM E AMORA.....	34
3.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS.....	35
3.4	PREPARO DAS AMOSTRAS: PARTE A.....	35
3.5	PREPARO DAS AMOSTRAS: PARTE B.....	35
3.6	DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO.....	36
3.7	ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	37
3.8	CARACTERIZAÇÃO DA FERRUGEM .....	37
3.9	ANÁLISE POR EDX.....	38
3.10	PARTE C: ANÁLISE POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) .....	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	39
4.1	PARTE A .....	39
4.2	PARTE B .....	47
4.3	PARTE C .....	54
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	63
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	65
	<b>ANEXOS</b> .....	74

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 BIODIESEL

O desenvolvimento sustentável vem se destacando devido aos menores impactos ambientais e maior viabilidade econômica, sendo de grande interesse o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia que substituam, de forma total ou parcial, os combustíveis fósseis (MANTOVANI et al., 2018; COMIN et al., 2017, AVASE et al., 2015; CHENDYNSKI et al., 2016). A maior parte de toda a energia consumida é de origem fóssil, não renovável e poluente, sendo que carvão mineral foi o primeiro combustível fóssil a ser utilizado em larga escala, empregado por mais de um século e possuindo ainda uma posição de destaque no cenário mundial (MIEDEMA et al., 2017).

O Brasil possui sua matriz energética baseada na hidroeletricidade, porém existe disponibilidade de outras fontes de energia, como o gás natural, energia eólica e solar, sendo que a participação da energia hidráulica na matriz energética brasileira corresponde a 63,7 % da energia gerada no país (MME GOVERNO, 2017). O gás natural não teve muita evidência no país até o período de 1990. Devido às descobertas de gás na bacia de Campos e ao racionamento de energia elétrica, houve uma crescente importância do gás natural na matriz energética (BRONZATTI e NETO, 2008).

O petróleo tem sido a principal matéria-prima para a produção de combustíveis, sendo o óleo diesel o principal produto derivado consumido no Brasil. É utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão, utilizados predominantemente em veículos pesados, de passageiros e de cargas, os quais necessitam de um alto valor de torque como automóveis, ônibus, caminhões, locomotivas, máquinas de grande porte e navios (JUNGER, DIOTTO, 2018).

Por não ser renovável e pouco degradável, o uso contínuo do diesel pode gerar futuras instabilidades energéticas e agravar problemas ambientais existentes, além de ocasionar novos problemas. Na queima destes combustíveis, são emitidos poluentes, tais como dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e compostos sulfurados. Essas emissões causam um impacto significativo nos ecossistemas, como aquecimento global, poluição, esgotamento do ozônio e acidificação das águas (JUNGER, DIOTTO, 2018; SUNDUS et al., 2017).

A invenção do motor a Diesel ocorre em 1893 quando Rudolph Diesel publicou um artigo que descreve um motor com combustão dentro de um cilindro: o motor de combustão interna. Nesse tipo de motor, o pistão em movimento descendente aspira somente ar num processo isobárico e, em seguida, ocorre o processo de compressão do ar de maneira adiabática. A queima do combustível acontece sem necessidade de centelha, mas o processo se dá durante um pequeno intervalo de tempo. O projeto do motor do ciclo Diesel foi desenvolvido para funcionar apenas com óleos vegetais e era mais eficiente que os motores da época (KNOTHE, GREPEN, KRAHL, 2005).

Este motor foi demonstrado pela primeira vez na Exposição de Munique (1898) com óleo de amendoim. Entretanto, a aplicação direta de óleos vegetais no motor pode gerar alguns danos ao mesmo, pois pode ocorrer combustões incompletas e problemas na atomização do combustível devido às características físico-químicas desses óleos, tais como a alta viscosidade e o caráter poliinsaturado (SOUZA et al., 2017; FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005; MA, HANNA, 1999).

A crise do petróleo na década de 1970 impulsionou o desenvolvimento de energias baseados em recursos renováveis (SOUZA et al., 2017). Uma das energias renováveis que tem sido enfoque de muitos estudos é a biomassa, se sobressaindo os biocombustíveis. Eles podem ser definidos como combustíveis derivados de matéria-prima renovável. Os tipos de biocombustível amplamente empregados são biodiesel, bioetanol e biogás, que são obtidos principalmente a partir de óleos vegetais, sementes e materiais lignocelulósicos. O etanol, obtido principalmente da fermentação do açúcar da cana-de-açúcar, é um substituto a gasolina e o biodiesel uma alternativa ao diesel de origem fóssil (HASSAN, KALAM, 2013; COMIN et al, 2017).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é um biocombustível produzido a partir da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2003).

No início de 2005 foi publicada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A partir de 2008, a lei brasileira 11.097 instaurou a obrigatoriedade da adição de 2 % de biodiesel ao diesel comercializado no Brasil. Em 2014 a adição era de 7 % (B7), alcançando 10 % em março de 2018 (B10), podendo alcançar 15 % (B15) a partir de março de 2019 (BRASIL, 2014;

BRASIL, 2016). A Resolução 14 da ANP estabelece os parâmetros de conformidade do Biodiesel e os respectivos métodos de ensaio, mostrados no Anexo 1 (BRASIL, 2012).

O biodiesel é um exemplo prático do emprego da biomassa para produção de energia, apresentando diversas vantagens sobre o diesel de petróleo como mínima toxicidade, proveniente de fontes renováveis e biodegradável. Entretanto, as principais desvantagens do biodiesel estão associadas a maior viscosidade, redução da lubrificação do motor, baixa estabilidade oxidativa, problemas na injeção e o alto custo de purificação, logo, pesquisas recentes buscam minimizar esses pontos negativos para que esse biocombustível seja viável economicamente (BORSATO et al., 2012; OSAWA et al., 2015; CHENDYNSKI et al., 2016; CREMONEZ et al., 2016; SUNDUS et al., 2017).

Além disso, o biodiesel é mais corrosivo aos materiais metálicos presentes nos veículos do que o diesel e misturas superiores a prevista na legislação ainda não são adequadas para uso comercial, podendo causar corrosão em algumas partes do motor (FAZAL et al., 2018; KUMAR, 2017; SUNDUS et al., 2017; CREMONEZ et al., 2016; MARU et al., 2009).

O biodiesel é constituído em sua maioria por ésteres metílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa e linear (ABDALLA, 2018; CANESIN et al., 2014; EHSAN, CHOWDHURY, 2015; DWIVEDI, SHARMA, 2014). É obtido por um processo de transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras por álcoois de cadeia carbônica curta como o metanol e o etanol, ocorrendo a quebra de triglicerídeos em moléculas de ésteres de ácidos graxos com formação de glicerol (MACARIO, GIORDANO, 2013).

A matéria-prima para a produção do biodiesel relatada na literatura inclui desde óleos vegetais de uso alimentar como soja, girassol, canola, milho, palma e outros óleos não comestíveis, como *Jatropha*, gorduras de origem animal como gordura bovina, suína e de ave e óleo residual, enquanto que novas fontes como as algas, babaçu, dendê, mamona, crambe estão sendo avaliadas (CHENDYNSKI et al., 2016, HASSAN, KALAM, 2013; CREMONEZ et al., 2016; SOUZA et al., 2017).

As diferentes matérias primas para a síntese do biodiesel acarretam diferentes propriedades e/ou características no produto final, como exemplo, proveniente de óleo com alto teor em ésteres de ácidos graxos saturados caracteriza-se por uma maior estabilidade oxidativa e solidifica a temperaturas mais baixas (DUNN, 2018; SUNDUS et al., 2017; CHENDYNSKI et al., 2016; CREMONEZ

et al., 2016). Algumas oleaginosas são portadoras de características químicas indesejadas que são incorporadas ao biodiesel durante o seu processo de obtenção. Uma dessas características é o número de insaturações presentes na estrutura dos óleos vegetais, pois uma maior quantidade de insaturações diminui a estabilidade oxidativa do biodiesel, aumentando os sítios disponíveis para a reação com o oxigênio (MANTOVANI et al., 2018; SORATE, BHALE, 2015).

Biodiesel é mais rentável e possui um grande potencial para estimular o desenvolvimento rural sustentável fornecendo uma alternativa energética renovável (HASSAN, KALAM, 2013). Os processos mais conhecidos para essa síntese abordam o craqueamento, microemulsificação, pirólise e transesterificação. Atualmente, a transesterificação possui maior viabilidade econômica, sendo esta dividida em homogênea e heterogênea dependendo do catalisador utilizado (MA, HANNA, 1999; SHAHID, JAMAL, 2011).

A transesterificação homogênea é influenciada principalmente pela temperatura de síntese, escolha do álcool, razão molar metanol/óleo e agitação da mistura (BORSATO et al., 2010), além da interferência da água e ácidos graxos livres (SHARMA et al., 2008). A transesterificação em meio ácido fornece alto rendimento em ésteres monoalquílicos, contudo possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, demandando longos períodos de reação. Essa cinética lenta pode ser alterada variando as condições de temperatura e pressão (MACARIO, GIORDANO, 2013).

A catálise homogênea básica emprega uma base como NaOH, KOH,  $\text{KOCH}_3$  ou  $\text{NaOCH}_3$  na produção do biodiesel, comumente escolhida para processos industriais, pois o rendimento da transesterificação é elevado e ocorre mais rapidamente, além dos catalisadores alcalinos serem manipuláveis e menos corrosivos que os catalisadores ácidos. A reação com esse tipo de catalisador requer baixa pressão e temperatura (MACARIO, GIORDANO, 2013; OLIVEIRA et al., 2009; SILVA et al., 1999).

Além das vantagens relacionadas a fatores ambientais, ecológicos e econômicos (NURTIFRI et al., 2013), é necessário citar as melhorias nas propriedades combustíveis. Um dos aspectos positivos é a ausência de enxofre e compostos aromáticos, não havendo formação de dióxido de enxofre na atmosfera. Ainda, o número de cetano é elevado, portanto, elevado poder de autoignição e combustão. Também o biodiesel possui um maior ponto de fulgor, fornecendo uma maior segurança pela baixa volatilidade (DUNN, 2018; ZUÑIGA et al., 2011).

## 1.2 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Com o aumento na comercialização do biodiesel por causa da legislação que prevê o aumento das porcentagens adicionadas ao diesel, necessita-se de uma maior exigência no controle da qualidade do biodiesel produzido. A Resolução 45 da ANP estabelece que a estabilidade oxidativa seja no mínimo de 8 h, 110 °C, para o biodiesel, parâmetro dependente da matéria-prima empregada (BRASIL, 2014).

O biodiesel, de origem vegetal ou animal, possui menor estabilidade à oxidação em relação ao diesel, possuindo maiores teores de ésteres insaturados, particularmente poliinsaturados, o que provoca a formação de compostos como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, álcoois e peróxidos (MANTOVANI et al., 2018; SORATE, BHALE, 2015; OSAWA et al., 2015; BORSATO et al., 2010).

A literatura relata que dentre as implicações negativas da oxidação do biodiesel, deve ser evidenciado o aumento da viscosidade, a elevação da acidez e a produção de compostos poliméricos indesejáveis nos sistemas de injeção de combustível devido a reações de oxidação (DUNN, 2018; COMIN et al., 2017; FOCKE et al., 2012; SHAHABUDDIN et al., 2012).

A degradação do biodiesel durante o armazenamento a longo prazo pode ocorrer pela oxidação em contato com o ar, com radiação ultravioleta, decomposição térmica ou térmica-oxidativa, por hidrólise em contato com água, contaminação microbiológica por migração de partículas de poeira ou contaminação por íons metálicos. Os contaminantes metálicos podem ser derivados de várias fontes, tais como o recipiente de armazenamento ou transporte, onde a contaminação ocorre por contato direto com a superfície do recipiente, ou pela presença dos sedimentos (PUSPARIZKITA et al., 2018; COMIN et al., 2017; KUMAR, 2017; CHENDYNSKI et al., 2017; OBADIAH et al., 2012).

Dentre as técnicas listadas na literatura para a determinação de estabilidade oxidativa em óleos e gorduras, podem ser destacadas as técnicas volumétricas como índice de iodo e índice de peróxido, espectrometria na faixa ultravioleta para a quantificação de dienos e trienos conjugados, espectrometria por fluorescência, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância paramagnética eletrônica, Rancimat, PetroOxy, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e calorimetria exploratória diferencial pressurizada, cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência

(VASCONCELOS et al., 2018; KUMAR, 2017; SILVA, 1999; SANTOS, 2012; YAAKOB et al., 2014).

Recentemente, foi desenvolvida uma metodologia para o monitoramento de radicais livres formados no processo de degradação do biodiesel por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A metodologia utiliza molécula de  $\alpha$ -fenil-N-*tert*-butilnitrona (PBN) afim de capturar o radical livre formado, e conseqüentemente, fornecendo um aumento do tempo de vida do radical que possibilita a detecção e quantificação. Essa metodologia exige um volume pequeno de amostra e menor tempo quando comparado a técnica de aquecimento acelerado. A partir dos espectros de absorção obtidos é possível extrair informações sobre os tipos de radicais livres detectados. O *spin trap* PBN é frequentemente utilizado devido sua solubilidade ser compatível tanto com lipídeos e água, sendo eficiente na determinação e quantificação de radicais livres de biodiesel por RPE (MANTOVANI et al., 2018).

Considerando que os fenômenos naturais de oxidação são processos demorados, necessitando de vários meses, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se inadequados com a agilidade que o controle de qualidade industrial requer. Os testes acelerados, seja por oxigenação intensiva ou tratamento térmico, permitem estimar rapidamente a estabilidade oxidativa de ácidos graxos saturados e insaturados e até mesmo a eficácia de uma molécula com propriedades antioxidantes (SILVA et al., 1999).

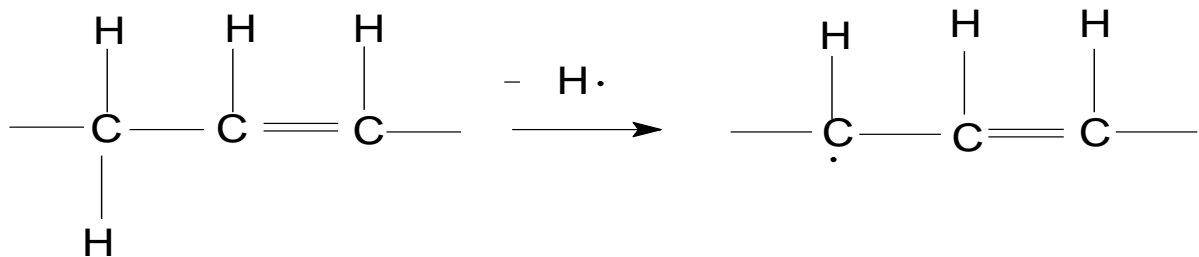
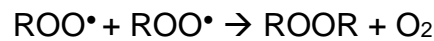
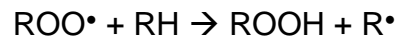
A análise de produtos formados na reação de oxidação é abrangente, sendo que a instabilidade térmica das moléculas é diretamente associada ao aumento de velocidade da reação de oxidação do biodiesel. A determinação da estabilidade oxidativa pela mensuração de compostos voláteis pelo Rancimat tem ganhado destaque por ser rápida e prática. Nesse método, uma amostra é aquecida a uma temperatura elevada e ar é borbulhado a uma taxa constante na amostra. A formação dos produtos é evidenciada pelo aumento na condutividade no recipiente de medição e a determinação da estabilidade oxidativa é definida pelo ponto de inflexão da curva entre a condutividade e o tempo (CREMONEZ et al., 2016; DWIVEDI, SHARMA, 2014; SHAHABUDDIN et al, 2012; FOCKE et al., 2012).

Altas temperaturas favorecem a formação de radicais livres que são moléculas contendo um ou mais elétrons desemparelhados nas camadas de valência. Essa configuração faz com que sejam altamente instáveis e quimicamente

reativos, comportando-se como doadores ou receptores de elétrons (KUMAR, 2017; GONÇALVES et al., 2015).

Os mecanismos de oxidação dos ácidos graxos insaturados possuem várias vias dependendo do meio e de agentes catalisadores, sendo que as reações por fotoxidação, autoxidação e oxidação enzimática ocorrem com maior frequência (SILVA et al., 1999; MIN, BOFF, 2002). A autoxidação, mecanismo inicialmente proposto por FARMER & SANDRALINGAN (1942), está sendo utilizado para explicar a oxidação de ésteres metílicos com fases distintas do processo oxidativo radicalar, nomeadas de iniciação, propagação e terminação como mostra a reação 1, sendo que o sítio de reação é o hidrogênio vizinho à ligação dupla.

### Reação 1. Reações de oxidação do biodiesel



Em que RH corresponde à molécula de éster insaturado;  $R\cdot$  ao radical livre formado;  $ROO\cdot$  ao radical peróxido; ROOH ao hidroperóxido e RR ao produto final.

Na primeira fase observa-se o desaparecimento dos substratos de oxidação, enquanto que na fase seguinte é possível notar que há o aparecimento dos produtos primários de oxidação como peróxidos e hidroperóxidos. Na última etapa há aparecimento dos produtos secundários de oxidação, envolvendo reações secundárias de quebra e rearranjo de peróxidos (SILVA, 1999; YAAKOB et al., 2014; KUMAR, 2017)

A oxidação primária inicia-se com a peroxidação e a primeira etapa envolve a remoção de hidrogênio que estava ligado a um átomo de carbono para produzir um radical livre. Segundo esse mecanismo, o radical livre de peróxido não é reativo em relação aos radicais livres de carbono, mas é reativo o bastante para a extração de um hidrogênio para formar outro radical e um hidroperóxido (ROOH) (KUMAR, 2017; SORATE, BHALE, 2015; KIVEVELE et al., 2011; JAIN, SHARMA, 2010).

A reação de autooxidação de biodiesel é iniciada pela formação de radicais em sítios alílicos que isomerizam para formar compostos intermediários, reagindo com o oxigênio para formar peróxido. Os produtos de oxidação primários são hidroperóxidos instáveis que participam de numerosas reações, resultando em um grande número de compostos de diferentes pesos moleculares, formando assim diversos produtos de oxidação secundários (OSAWA et al., 2015; DWIVEDI, SHARMA, 2014; NAWAR, 1996). A reação termina quando dois radicais livres reagem entre si obtendo produtos de maior estabilidade. A reação pode ser observada na Reação 1 (KUMAR, 2017; DWIVEDI, SHARMA, 2014; SHAHABUDDIN et al., 2012; ZULETA et al., 2012)

A etapa de iniciação do mecanismo de autooxidação requer uma energia considerável, sendo que novos mecanismos foram propostos. Segundo Aurand e colaboradores (1977), o mecanismo de formação de hidroperóxido não está devidamente explicado. Uma das hipóteses seria a formação de hidroperóxido (ROOH) pela reação direta entre o éster insaturado (RH) e o oxigênio. No entanto, essa reação requer uma mudança no spin total do elétron do oxigênio, pois o éster está em um estado singlete enquanto o oxigênio está num estado triplete. Logo, a reação de oxidação não é uma reação espontânea, pois termodinamicamente o oxigênio não reage diretamente de forma rápida com ligações duplas devido aos estados de spins diferentes (SHAHIDI, 2005).

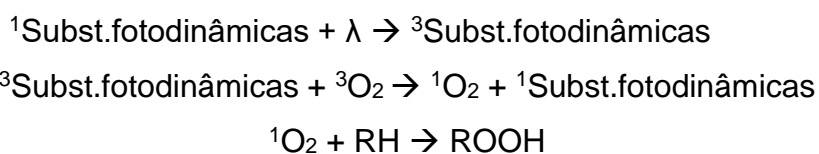
Atualmente o mecanismo de fotooxidação é mais adequado na explicação da oxidação de ésteres insaturados, promovido essencialmente pela radiação ultravioleta em presença de sensibilizadores como clorofila ou mioglobina, envolvendo a participação de oxigênio singlete (SILVA et al., 1999; MIN, BOFF, 2002; YAAKOB et al., 2014).

O oxigênio no estado triplete está presente no ar atmosférico, sendo uma espécie com dois elétrons separados nos orbitais de maior energia (espécie paramagnética). O oxigênio singlete é uma espécie diamagnética, gerado na presença de iniciadores presentes nos óleos, gorduras, biodiesel e sistemas

biológicos. É uma espécie eletrofílica que reage com ligações insaturadas (BERGER, HAMILTON, 1995; ARAÚJO, 2004).

Nesse sistema, as espécies que atuam como substâncias fotodinâmicas absorvem luz na região ultravioleta. Isso faz com que o estado energético excitado, de maior energia, mude o estado do oxigênio de triplete para singlete pela absorção da energia do fóton ( $\lambda$ ). Após a transferência de energia do fotossensibilizador excitado para o oxigênio triplete ( $^3\text{O}_2$ ), há a formação de uma molécula de oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ). Esse estado é energético o suficiente para ser reativo com duplas ligações, formando o hidroperóxido como representado na reação 2 (RONSEIN et al., 2006; MIN, BOFF, 2002).

### **Reação 02.** Fotoxidação por fotossensibilizadores com absorção de luz



Devido à ressonância na estabilização de radicais, pode existir uma mudança na posição de duplas ligações resultando na formação de hidroperóxidos isômeros contendo dienos conjugados (NAWAR, 1996). Há muitas reações competitivas para os hidroperóxidos que propagam a formação de radicais livres, apresentando diferentes comportamentos cinéticos e diversos produtos (SHAHIDI, 2005). Os hidroperóxidos reagem e formam aldeídos, álcoois, cetonas, compostos voláteis e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como hexenal, heptenal, propanol, hexano, pentano, e 2, 4-heptadienal, originando um aumento da acidez no biodiesel (DWIVEDI, SHARMA, 2014; FOCKE et al., 2012; JAIN, SHARMA, 2010; SHARMA et al., 2008).

Os produtos de oxidação podem polimerizar para formar gomas, o que torna o biocombustível inadequado para utilização e causar danos ao motor. A velocidade de oxidação do biodiesel depende de fatores como a temperatura, a luz, a intensidade da radiação, presença de contaminação metálica e presença de moléculas com propriedades antioxidantes (OSAWA et al, 2015; CREMONEZ et al., 2016; JAIN, SHARMA, 2010).

### 1.3 CATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO POR METAIS

Pesquisas sobre as reações de oxidação envolvendo a catálise por íons metálicos se iniciaram com o objetivo de aumentar o tempo de vida útil de produtos alimentícios que possuem óleos e gorduras na composição. A presença de alguns íons de metais pesados determina uma maior formação de peróxidos e de novos radicais livres em alimentos, catalisando a reação de oxidação. Ke e Ackman (1976) verificaram que  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  aceleram a oxidação de lipídios. Sanders (1966) verificou que o  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  apresentam ação catalítica diferente. Embora o mecanismo de catálise não esteja bem estabelecido na literatura, metais de transição aceleram a formação de novos radicais livres e hidroperóxidos. Traços de metais são suficientes para iniciar a degradação oxidativa e atuar como catalisador (YAAKOB et al., 2014; SHAHIDI, 2005; NAWAR, 1996).

Os contaminantes metálicos podem ser derivados de uma variedade de fontes, como por exemplo os trocadores de calor de cobre usados na produção de biodiesel (MOHAMMED et al., 2011). Como mencionado por Yaakob et al. (2014), alguns dos materiais utilizados na fabricação do recipiente de armazenamento podem acelerar a oxidação do biodiesel e resultar na formação de sedimentos insolúveis.

Tanques de armazenamento de combustível são feitos a partir de diferentes ligas metálicas que envolvem metais de transição como ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre. Kumar (2017) avalia a oxidação do biodiesel e afirma que o biodiesel armazenado ou no motor está em contato com materiais metálicos como cobre, zinco, chumbo, estanho e bronze, aumentando a taxa de degradação por oxidação catalisada por metais.

Sarin e colaboradores estudaram a influência do metal como contaminante e a presença de substâncias fenólicas para aumentar a estabilidade oxidativa de ésteres metálicos de *Jatropha*. Os pesquisadores verificaram que era necessário um mínimo de 500 ppm e 700 ppm para que biodiesel com a presença de íons de ferro e manganês, respectivamente, atingisse o mínimo da estabilidade oxidativa previsto na legislação. Com cobalto e cobre foram requeridos no mínimo de 900 ppm e 1000 ppm da substância antioxidante, respectivamente (SARIN et al., 2009).

Jain e Sharma apresentaram uma relação entre o período de indução com a concentração de molécula com propriedades antioxidantes e contaminantes metálicos, sendo que o ácido pirogálico foi o mais eficiente. O estudo mostra o cobre

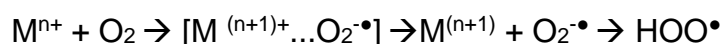
como catalisador mais efetivo, seguido pelo cobalto, manganês, níquel e ferro (JAIN, SHARMA, 2010).

A etapa de iniciação da reação radicalar oxidativa, quando na presença de íons de metais, envolve a transferência eletrônica direta das olefinas para o metal. Os mecanismos e a taxas de iniciação de reações de oxidação catalisadas por íons metálicos são determinadas por diversos fatores: o tipo de metal e o tipo de complexo formado, o agente quelante ou complexante, o potencial redox do metal, solventes e disponibilidades de oxigênio (SANTOS et al., 2011; SHAHIDI, 2005).

Metais de transição são iniciadores da oxidação de óleos, alimentos e sistemas biológicos, devendo ser estudados devido ao fato de sempre estarem presentes em diferentes concentrações. Pequenas quantidades na ordem micromolar são suficientes para catalisarem a reação. Apenas metais de transferência de um elétron são catalisadores ativos, incluindo cobalto, ferro, cobre, manganês e vanádio. Metais que oxidam com a transferência de dois elétrons como o  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Tl}^{2+}$  não são ativos (SHAHIDI, 2005). Metais de transição possuem orbitais não ocupados que podem receber elétrons, atuando como ácido de Lewis em reações de oxidação do biodiesel.

A etapa de iniciação da reação de oxidação através de metais de alta valência envolve a transferência eletrônica direta das ligações  $\pi$  para o metal e é considerado o mecanismo mais simples de catálise. Sabe-se que a transferência de elétrons é, na maioria dos casos, um processo exotérmico ( $\Delta H = -62.8 \text{ kJ}$ ). A etapa de iniciação da reação de oxidação pela catálise de metais de baixa valência produz um complexo ativado com a molécula de oxigênio. Os metais redutores podem reagir de forma rápida (SANTOS, 2012; SHAHIDI, 2005):

### **Reação 3.** Reação de oxidação por metais de baixa valência

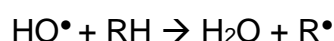
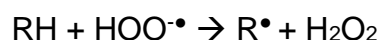
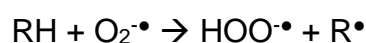
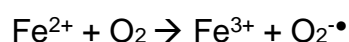


A reação 3 é proposta para a catálise do cobalto, manganês e cromo. Entretanto a reatividade é alterada de forma rápida com o agente complexante, o qual altera os potenciais redox, e o solvente, o qual altera a acidez/basicidade do meio e a eficiência da transferência eletrônica. Transferências eletrônicas de reações de oxidação obtendo  $\text{R}^{\bullet}$  são rápidas em solvente não polar, como óleos

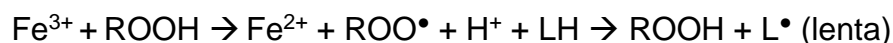
vegetais e biodiesel, e menos eficientes em solventes aquosos ou polares (SHAHIDI, 2005).

A iniciação indireta da reação de oxidação por metais redutores como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{V}^+$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  pode ocorrer por dois mecanismos diferentes (Reação 4 e 5), dependendo da disponibilidade de oxigênio e concentração de hidroperóxido (SHAHIDI, 2005; SANTOS, 2012).

**Reação 4.** Autoxidação de metais redutores, produzindo radicais de oxigênio os quais reagem com os lipídios (moderada / alta  $[\text{O}_2]$ )

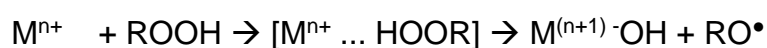


**Reação 5.** Redução ou oxidação de hidroperóxidos para  $\text{RO}^{\bullet}$  e  $\text{ROO}^{\bullet}$ .



A reação 5 ocorre na presença de traços de metais, pouco substrato e em baixas concentrações de oxigênio. A formação de hidroperóxidos é extremamente fácil e de baixa energia de ativação ( $E_{a\text{ROOH}} = 12,5 \text{ kcal}$ ). Alguns metais como o cobalto, em baixa concentração de hidroperóxido e em solvente não polar, complexam com o oxigênio. O efeito do metal é amplificado com a ocorrência do ciclo redox como mostrado na reação 6. O cobre também forma complexos similares com hidroperóxidos (SHAHIDI, 2005).

**Reação 6.** Ciclo redox envolvendo o íon metálico presente no meio





#### 1.4 MOLÉCULAS SINTÉTICAS E NATURAIS COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES

A reação radicalar se inicia e propaga a partir da formação de radicais livres, e a inserção de moléculas com propriedades antioxidantes fornece a desativação ou remoção dessas moléculas reativas, como por exemplo, a inativação do oxigênio singlete (MANTOVANI et al., 2018). O primeiro seria uma inativação química, sendo que oxigênio reagiria com supressores, enquanto que o mecanismo físico converte o oxigênio singlete a triplete por transferência de energia (RONSEIN et al., 2006). Outro método importante para impedir ou retardar a reação de oxidação é a utilização de substâncias com atividade antioxidante (CHENDYNSKI et al., 2017; KUMAR, 2017; SPACINO et al., 2015)

Moléculas que retardam reações oxidativas foram primeiramente reportados por Berthollet, em 1797, seguido por Davy, em 1817 (RAMALHO, JORGE, 2006; BAILEY, 1996). Substâncias antioxidantes são substâncias ou mistura de substâncias químicas adicionadas em pequenas proporções a produtos industriais a fim de diminuir a degradação de óleos e gorduras. Inicialmente, as substâncias antioxidantes foram aplicadas na conservação de produtos alimentícios para fornecer maior tempo para o armazenamento para atender a legislação vigente. A escolha da molécula antioxidante específica para cada alimento é baseada no baixo custo de obtenção, resistência a temperaturas altas, ausência de toxicidade, eficácia em baixas concentrações e ausência de efeitos indesejáveis nas características do alimento (SILVA et al., 1999; DEL RÉ, JORGE, 2012).

O biodiesel, quando estocado por um longo período, produz ácidos graxos livres por hidrólise do éster, podendo intensificar a corrosão do material metálico que o armazena e, conseqüentemente, o aumento da degradação oxidativa do biodiesel. Pesquisadores avaliaram os períodos de indução numa variação de temperatura em 20°C e 60°C, com e sem adição de BHT nas amostras, sendo que os maiores níveis de degradação são encontrados em amostras sem BHT e em maiores temperaturas. É importante evidenciar que a adição de moléculas antioxidantes não afeta o funcionamento do motor e emissões de exaustão (KUMAR, 2017; SOTARE, BHALE, 2015). A adição de moléculas com propriedades antioxidantes ao biodiesel é

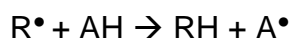
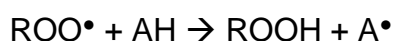
necessária para a obtenção de um biocombustível com maior estabilidade, visando atender a legislação vigente (COMIN et al., 2017).

As substâncias antioxidantes são classificadas em primárias e secundárias, naturais e sintéticas, quelantes, removedores de oxigênio e sinergistas (BAILEY, 1996). Podem atuar em diferentes níveis do processo de oxidação, como por exemplo diminuindo a concentração de oxigênio, impedindo a fase de iniciação da oxidação, quelando íons metálicos, decompondo produtos primários a compostos não radicalares (SUCUPIRA et al., 2015). É importante evidenciar que essas substâncias antioxidantes sejam adicionadas imediatamente após a preparação do produto ou durante o processo de fabricação, pois não têm a capacidade de reversão da oxidação dos óleos (OSAWA et al., 2015; SORATE, BHALE, 2015; JAIN, SHARMA, 2010).

Os principais fatores que tornam as moléculas mais eficazes na inibição da reação de oxidação são a presença de substituintes doadores de elétrons ou hidrogênios ao radical, capacidade de deslocamento do radical formado em sua estrutura, capacidade de metais de transição serem quelados e acesso ao local de ação antioxidante. A eficiência é dependente diretamente do coeficiente de partição, ou seja, a miscibilidade em óleos e gorduras (SUCUPIRA et al., 2015).

A reação de inibição do radical livre ocorre conforme mostrado na Reação 7.

#### **Reação 7.** Mecanismo de ação de moléculas antioxidantes primárias

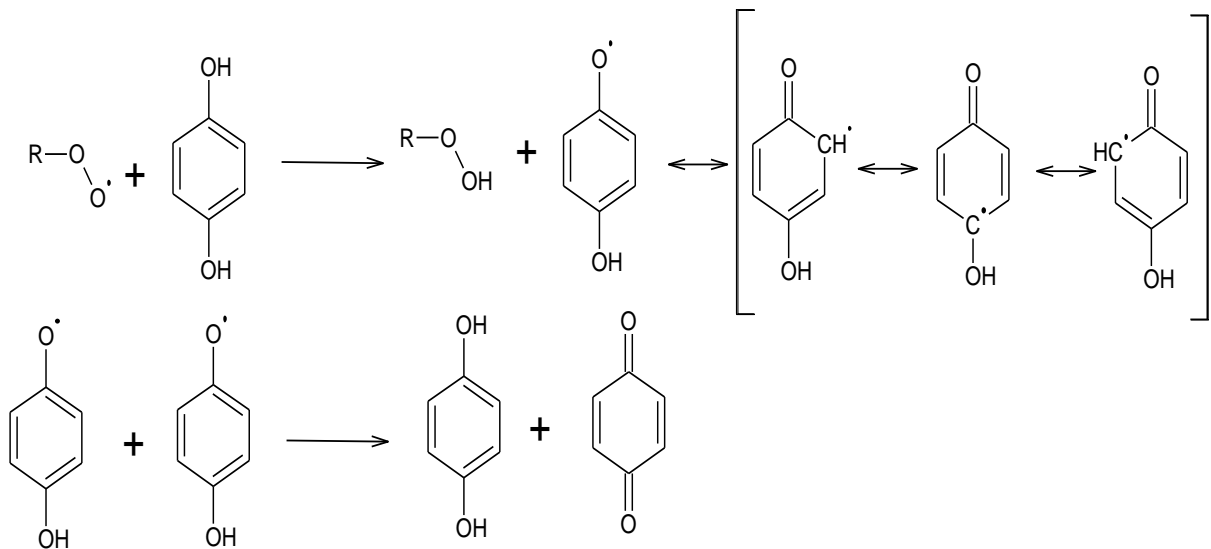


Em que  $\text{ROO}^\bullet$  e  $\text{R}^\bullet$  são radicais livres; AH, a molécula do antioxidante com pelo menos um átomo de hidrogênio ativo;  $\text{A}^\bullet$ , radical inerte

As substâncias com ação antioxidante de óleos, gorduras e biodiesel são inibidores dos radicais livres, sendo que o átomo de hidrogênio ativo do AH é abstraído pelos radicais livres  $\text{R}^\bullet$  e  $\text{ROO}^\bullet$  de forma mais fácil que os hidrogênios alílicos de ácidos graxos com insaturações na estrutura molecular. O radical  $\text{A}^\bullet$  é geralmente estabilizado por ressonância, fornecendo estabilidade à molécula, não possuindo a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. (RAMALHO et al., 2006).

Nota-se que nas estruturas da maioria das moléculas antioxidantes, existem anéis aromáticos ou estruturas com ligações duplas conjugadas que possibilitam a deslocalização eletrônica e tornam os radicais menos reativos, impedindo assim que a reação radicalar prossiga (SHAHIDI, WANASUNDARA, 1992). Pesquisas mostram que quanto maior a cadeia carbônica dos substituintes, maior o impedimento estérico no anel aromático e menor a eficiência da molécula utilizada (SOTARE, BHALE, 2015). As melhores capacidades antioxidantes em grupos fenólicos estão diretamente relacionadas às posições 1, 2 ou 1, 4 em um anel aromático, devido as características eletrônicas estáveis do anel substituinte presente (KARAVALLIS et al, 2011). A reação 8 mostra o mecanismo de atuação antioxidante do dihidroxibenzeno.

**Reação 8.** Mecanismo de atuação antioxidante do dihidroxibenzeno



Fonte: (SHAHIDI, WANASUNDARA, 1992)

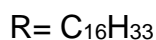
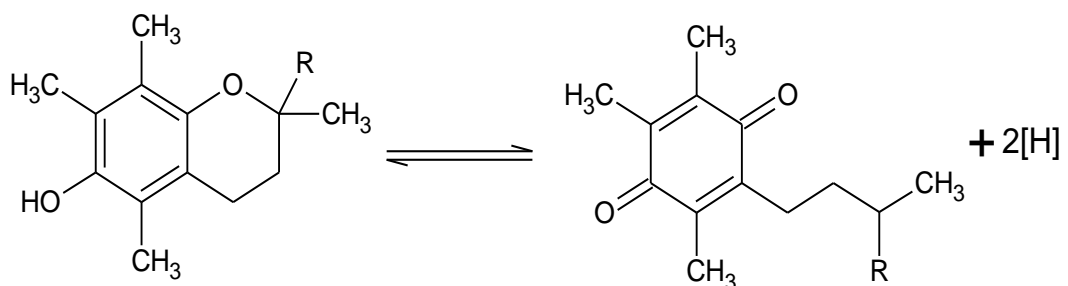
As moléculas sintéticas mais utilizadas em óleos a fim de evitar a oxidação são compostos fenólicos, tais como butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHT), butil-hidroxitolueno (BHT), galato de propila (PG). Os fenóis sintéticos alteram reações em cadeia de oxidação de radicais livres, fornecendo hidrogênios dos grupos hidroxila, formando assim radicais livres estáveis. Pesquisas mostram que o de maior eficácia é o TBHQ seguido por PG. BHA e BHT são menos eficazes como relatado na literatura, porém quando utilizados em conjunto apresentam sinergismo (JAIN, SHARMA, 2010; RAMALHO et al., 2006; SHAHIDI, WANASUNDARA, 1992).

A eficácia de TBHQ e PG pode ser explicada com base na sua estrutura molecular, pois possuem dois grupos hidroxila ligados ao anel aromático, enquanto que tanto o BHT e BHA possuem apenas um grupo ligado ao anel. TBHQ e PG oferecem mais locais para a formação de complexo entre radicais livres e radical antioxidante para a estabilização da cadeia de éster. Outro fator que contribui para o mau desempenho do BHT e BHA é a sua relativamente baixa volatilidade, que sob as condições de funcionamento do método de aquecimento acelerado, causa a degradação dessas moléculas (KARAVALLIS et al, 2011; RAMALHO, 2006).

As moléculas com propriedades antioxidantes mais comuns são apresentadas no anexo 2 com a respectiva fórmula e massa molecular, símbolo e suas estruturas. Nota-se a presença de muitas moléculas com o grupo fenol, sendo que a aromaticidade dos compostos fenólicos é importante para a distribuição de carga e estabilidade do radical.

O biodiesel é produzido principalmente a partir de óleos vegetais, contendo naturalmente substâncias antioxidantes como tocoferóis e esteróis (SHARMA et al. 2008), flavonoides e carotenóides (JAIN, SHARMA, 2010). O tocoferol é amplamente utilizado como um inibidor de oxidação de óleos e gorduras. A atividade antioxidante dos tocoferóis é devido a capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres, interrompendo a propagação em cadeia (JAIN, SHARMA, 2010). O mecanismo de atuação antioxidante do  $\alpha$  – tocoferol envolve a conversão para  $\alpha$ -tocoferolquinona como apresentado na reação 9.

**Reação 9.** Sistema redox  $\alpha$ -tocoferol e  $\alpha$ - tocoferolquinona



Os carotenóides capturam os radicais de oxigênio singlete e radicais peroxil. Possuem eficiência de destaque dentre os inativadores naturais do oxigênio singlete, atuando pela via física, ou seja, pela transferência de energia das moléculas de

oxigênio singlete aos carotenóides. Atuam ainda pela via química, ocorrendo o sequestro de radicais peroxil por interação química (SUCUPIRA et al., 2015).

Moléculas sintéticas com propriedades antioxidantes são empregadas para evitar a oxidação do biodiesel, porém a maioria possui baixa biodegradabilidade, são tóxicos e de custo elevado. Alguns estudos têm mostrado que vários condimentos contêm compostos fenólicos que inibem ou retardam processos oxidativos no biodiesel e óleos, aumentando a resistência à oxidação. Extratos de plantas como alecrim, orégano, sene, hibisco, tomilho, sálvia e amora (SPACINO et al, 2015; GIBIS, WESS, 2012; DEL RÉ, JORGE, 2012; HOSSAIN et al, 2011; JACQUES, ZAMBIAZI, 2011; ROMAGNOLI et al., 2017; SILVA et al., 2016) possuem compostos fenólicos que possuem ação antioxidante, sendo facilmente biodegradáveis e não tóxicos. É importante citar ainda que o cravo da Índia possui como constituintes o eugenol e o ácido gálico que contribuem para a atividade antioxidante (MADSEN, BERTELSEN, 1995) e o ácido cafeico originado das folhas de café apresentou bons resultados em biodiesel contaminado por íons metálicos (SANTOS et al., 2011).

Quimicamente, os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais e estruturas diversificadas multifuncionais. Existem cerca de cinco mil fenóis, destacando-se os flavonóides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis (ANGELO, JORGE, 2007).

Para polifenóis e outros grupos com ação antioxidante, os métodos de extração principais são métodos de extração com solventes como acetona, água, etanol, éter, metanol e acetato de etila, extração em fase sólida e extração supercrítica, sendo a extração via solução aquosa ou etanólica de menor toxicidade e comumente empregada. A extração de compostos fenólicos de produtos naturais é fortemente influenciada pelo solvente empregado (GONÇALVES et al., 2015).

Existem vários fatores que podem interferir no conteúdo de compostos fenólicos nas plantas, dentre os quais se destacam as condições ambientais (sazonalidade, temperatura, disponibilidade hídrica, radiação ultravioleta, poluição atmosférica) e as agronômicas (variedade genética, adição de nutrientes, danos mecânicos, ataques de patógenos) (LLORACH et al., 2008).

## 1.5 ESTUDO DA CINÉTICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

O estudo da energia de ativação da reação de oxidação favorece a compreensão de como ocorre a degradação, buscando formas de evitar a reação de oxidação. Um dos métodos empregados é a adição de substâncias com ação antioxidante, pois o aumento na energia de ativação ocasiona uma barreira energética mais difícil de transpor (ROMAGNOLI et al., 2017).

A partir de diversos modelos matemáticos e estatísticos, a Equação de Arrhenius foi desenvolvida, porém o conceito de entalpia padrão molar de reação foi alterado para o conceito de Energia de ativação, sendo que esta equação é encontrada na literatura como:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Em que  $k$  representa a constante de velocidade,  $A$ , o fator de frequência;  $E_a$ , a energia de ativação;  $R$ , a constante dos gases ideais;  $T$ , a temperatura em Kelvin.

A equação de Arrhenius foi capaz de explicar a grande parte dos dados disponíveis sobre taxas de reações em diferentes temperaturas, sendo que de uma maneira geral, a  $E_a$  é interpretada como a diferença de energia existente entre o estado de transição e os reagentes. Esse valor energético pode ser mensurado através do coeficiente angular da reta que descreve o comportamento dos valores experimentais da taxa de reação, dado pela equação linearizada citada anteriormente. A análise da cinética reacional de oxidação do biodiesel, é possível através dos cálculos da energia de ativação, partindo de dados experimentais da constante cinética ( $k$ ) em função das diferentes temperaturas ( $T$ ) (SPACINO et al., 2015).

A energia de ativação é independente da temperatura, porém a existência de um desvio implica em uma dependência térmica da energia de ativação, modificando a interpretação dos resultados (AQUILANTI et al., 2010). O conceito da  $E_a$  é simplificado, não fornecendo dados reais para reações complexas, pois para essas reações depende de fatores térmicos, não equilíbrio de distribuições de reagentes e configuração de tunelamento (SILVA et al., 2013).

A maioria das moléculas em reações químicas reagem quando atingem a barreira energética necessária, chamada energia de ativação ( $E_a$ ). Entretanto, em algumas reações químicas esses produtos podem ser formados quando uma partícula ou um sistema de partículas atravessa uma região no espaço ou barreira,

onde a energia total é menor que a energia requerida em condições normais. Este fenômeno é chamado de efeito de tunelamento (HARMONY, 1972). Nesse caso, os átomos e moléculas apresentam um comportamento mecânico quântico de natureza dual onda-partícula (KARMAKAR et al, 2014).

O fenômeno de tunelamento pode ser significativo quando as funções de onda que descrevem o comportamento das partículas apresentam amplitude significativa através da região de barreira. O comprimento de onda de Broglie fornece medidas qualitativas para prever a probabilidade de ocorrer o tunelamento. Apenas partículas mais leves possuem comprimentos de onda comparáveis a larguras de barreiras de ordem de 0,5 a 1 Å em um sistema molecular. Entretanto, o tunelamento de partículas mais pesadas pode ser observado se a altura da barreira for suficientemente baixa ou se a largura for pequena (HARMONY, 1972).

De modo geral, o processo de tunelamento mecânico quântico é acentuado em baixas temperaturas, pois os reagentes não possuem energia suficiente para alcançar a barreira (KARMAKAR et al, 2014). A taxa efetiva de tunelamento, quando realizada uma soma para todos os estados acima do topo da barreira, é reduzida a aproximadamente a equação de Arrhenius clássica (HARMONY, 1972).

Surge então o conceito de energia de ativação aparente,  $E_{aa}$ , obtido através de dados experimentais do mesmo modo que se obtém a energia de ativação. Pesquisadores observaram esse tipo de comportamento em sistemas complexos e de mecanismos reacionais desconhecidos em que há dependência térmica (AQUILANTI et al., 2010; AQUILANTI et al., 2017).

Um dos primeiros artigos a avaliar os vários efeitos que levam a desvios do comportamento de Arrhenius, publicado por Hulett, classifica-os em quatro diferentes categorias: efeitos do meio, efeitos quasi-termodinâmicos, efeitos mecânico-quânticos e efeitos diversos. (CANDIDO, 2012). Diversas pesquisas com diferentes reações e matrizes também relatam desvios no comportamento da energia de ativação, sendo que quanto maior a complexidade reacional, maior a probabilidade de ocorrer o desvio (COUTINHO et al., 2015; PELEG et al., 2002; PELEG et al., 2012; Li et al., 2011).

O estudo dos parâmetros cinéticos, determinado por meio das análises de estabilidade oxidativa, auxilia a quantificação da degradação do biodiesel. A presente pesquisa é focada na avaliação de reação de oxidação do biodiesel em presença de metais e ligas metálicas, assim como a influência da adição de extratos com componentes fenólicos (CHENDYNSKI et al., 2017).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de metais e os respectivos íons na reação de oxidação de biodiesel em mistura com extratos naturais com propriedades antioxidantes.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência dos íons de ferro e cobre, cobre metálico, aço carbono, aço prata, aço inoxidável nos parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel na presença dos extratos de alecrim e amora;
- Determinar a eficiência dos extratos de alecrim e amora como antioxidante na reação de oxidação do biodiesel;
- Estudar os resultados envolvidos na reação de oxidação do biodiesel em presença de ligas metálicas comerciais (Aço carbono, aço prata, aço inoxidável, cobre), ferrugem, cloreto de ferro III e extratos de alecrim e amora;
- Analisar a formação de radicais livres durante a degradação oxidativa utilizando a técnica com *spin trap* PBN por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em amostras de biodiesel em contato com cobre, ligas metálicas e com a adição de extrato de amora

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 BODIESEL

Foi utilizado o biodiesel comercial na parte A dos experimentos (Ipiranga-Londrina), dentro das especificações listadas, conforme mostrado na tabela 1. Mesmo com o teor de água acima do limite, Silva e colaboradores (2017) concluíram em sua pesquisa que não há interferência nas análises de estabilidade oxidativa até 850 ppm de água no biodiesel.

**Tabela 1.** Especificações do biodiesel comercial

	Unidade	Limite	Métodos		Resultados
			ABNT/NBR	ASTM	
Aspecto	-	-	Visual		Límpido
Massa Específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148	D1298	876,7
Ponto de fulgor	°C	Mínimo 100	14448	D-93	116,2
Índice de Acidez	mg <sub>KOH</sub> /g	Máx. 0,5	EN14112		0,25
Teor de Água, máx.	mg/Kg	200		D6304	278,8

Para garantir de forma satisfatória uma coleta de dados sobre a estocagem do biodiesel foi necessário utilizar um biodiesel com uma maior estabilidade oxidativa do que o biodiesel empregado na parte A. Logo, o biodiesel utilizado nas amostras da parte B foi doado pela indústria BS-BIOS localizada em Marialva-PR, dentro das especificações exigidas na legislação. O biodiesel utilizado consiste em aproximadamente 60,8% de ésteres de ácidos graxos insaturados e 39% de ésteres de ácidos graxos saturados, e o índice de iodo foi de 107,00. As especificações estão listadas no anexo 3.

### 3.2 PRODUÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS DE ALECRIM E AMORA

Foram preparados extratos alcoólicos de alecrim (*Rosmarinus sp.*) e amora (*Rubus fruticosus L.*). Os frutos da amoreira e as folhas de alecrim foram previamente secos em estufa a 60°C durante três dias. Foi realizada a extração do tipo maceração. Dez gramas das folhas secas e da amora seca, já previamente trituradas, foram pesadas e foram adicionados 250 mL de etanol (99,5% Anidrol PA), sendo misturado com um bastão de vidro. As duas misturas foram mantidas em repouso na ausência de luz durante 48 h e os extratos foram filtrados. Os filtrados foram evaporados com auxílio de uma chapa de aquecimento a 40°C para se obter cerca de 50 mL, essas alíquotas foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL e, em seguida, foram aferidos os volumes. O extrato foi adicionado às amostras de biodiesel a uma concentração de 0,8% (v/v), após a evaporação total do álcool etílico, e agitação até a homogeneização.

### 3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS

O teor total de compostos fenólicos em cada extrato foi determinado, em triplicata, por espectrofotometria (Perkin Elmer, modelo UV-vis LAMBDA 25) de acordo com a metodologia adaptada de Kumazawa et al. (2004), alterando a concentração do reagente de Folin e da solução de carbonato de sódio. Para que as leituras ficassem dentro da curva analítica empregada, foram realizadas diluições dos extratos. As diluições foram preparadas pela transferência de 0,25 mL dos extratos alcóolicos de alecrim e amora para balões volumétricos de 50 mL, aferidos com etanol absoluto. Foi adicionado em 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). As amostras foram homogeneizadas e mantidas ao abrigo da luz por uma hora e, em seguida, centrifugadas e realizadas as leituras de absorbância.

### 3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS: PARTE A

Foram realizadas as seguintes misturas de óxido e cloreto de ferro e extrato de alecrim, apresentadas na tabela 2, armazenadas a temperatura ambiente na presença de luz. Com o intuito de compreender como os íons influenciam na degradação do biodiesel, foi utilizado ferrugem retirada da superfície de uma chapa de aço oxidada e cloreto férrico (Synth<sup>®</sup>), na concentração  $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em relação ao ferro.

**Tabela 2.** Composição das amostras analisadas

Amostras	B100	Extrato	Ferrugem	FeCl <sub>3</sub>
1 Biodiesel B100 (controle)	100 mL	-	-	-
2 Biodiesel + extrato de alecrim	100 mL	0,8 mL	-	-
3 Biodiesel + ferrugem	100 mL	-	0,15 g	-
4 Biodiesel + ferrugem + extrato de alecrim	100 mL	0,8 mL	0,15 g	-
5 Biodiesel + FeCl <sub>3</sub>	100 mL	-	-	0,48 g
6 Biodiesel + FeCl <sub>3</sub> + extrato de alecrim	100 mL	0,8 mL	-	0,48 g

### 3.5 PREPARO DAS AMOSTRAS: PARTE B

Para simular o ambiente de armazenamento metálico utilizou-se diferentes ligas metálicas comerciais. Para este estudo, utilizou-se amostras de aço carbono, aço prata, cobre e aço inoxidável (304). As diferentes ligas metálicas foram

previamente limpas com hexano, a fim de remover quaisquer resíduos. Além disso, foi realizado um processo de decapagem química em solução de  $H_2SO_4$  a 8%(v/v) para o cobre e em solução de HCl 10% (v/v) para o aço carbono, aço prata e aço inoxidável. As soluções foram utilizadas a 80 °C durante 5 minutos para a remoção de óxidos.

As misturas (Tabela 1) contendo 320 g de biodiesel, as ligas metálicas com área superficial de aproximadamente 52,5 cm<sup>2</sup>, o extrato de amora e o controle foram adicionados em béquer de 500 mL e armazenados à temperatura ambiente na ausência de luz. A concentração de extrato adicionada a cada amostra foi de 0,8% (v/v), após a evaporação total do álcool etílico. A tabela 3 mostra a composição das misturas analisadas.

**Tabela 3.** Composição das misturas utilizadas.

Amostra		Amostra	
1	B100 (controle)	6	B100 + extrato de amora
2	B100 + Cobre	7	B100 + Cobre + extrato de amora
3	B100 + Aço Prata	8	B100 + Aço Prata + extrato de amora
4	B100 + Aço Carbono	9	B100 + Aço Carbono + extrato de amora
5	B100 + Aço inoxidável	10	B100 + Aço inoxidável + extrato de amora

### 3.6 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA (PERÍODO DE INDUÇÃO)

As amostras de biodiesel, para cada mistura, foram submetidas ao aquecimento acelerado a 110, 115, 120, 125°C de acordo com a norma EN 14112, utilizando-se o equipamento Rancimat (Marca: Metrohm; Modelo: 873). Para a análise foram pesadas aproximadamente 3 g de cada amostra listada nas tabelas 2 e 3. Em seguida, estas amostras foram levadas ao aquecimento acelerado com taxa de insuflação de ar de 10 L h<sup>-1</sup>, para determinação da Estabilidade Oxidativa (ou período de indução), sendo esse valor fornecido pelo ponto de inflexão da curva entre a condutividade em  $\mu S^{-1}$  e o tempo em horas.

### 3.7 ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Considerando que a reação de oxidação lipídica é de primeira ordem (SPACINO et al., 2015) foi possível determinar as constantes de velocidade reacionais a partir da equação.

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - k(t_f - t_i) \quad (\text{Eq.1})$$

Em que  $\Lambda$  representa a condutividade no tempo  $t$  (h);  $\Lambda_0$ , a condutividade inicial,  $k$  corresponde a constante de velocidade e  $t_i$  e  $t_f$  representam o tempo de início e fim, respectivamente.

A cinética da reação foi investigada submetendo as amostras ao teste acelerado de estabilidade oxidativa (EN 14112), a temperaturas de 110, 115, 120, 125°C. Os dados foram ajustados considerando a reação de primeira ordem e o valor das constantes de velocidade ( $k$ ) foram determinadas pelo *slope* da reta, sendo calculada pela seguinte equação:

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

Para desvios da equação de Arrhenius em que os dados se ajustaram melhor ao modelo polinomial de segunda ordem, foram realizados os cálculos de energia de ativação aparente ( $E_{aa}$ ) utilizando as equações 3 e 4 (AQUILANTI et al., 2010):

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

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

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO DO FERRUGEM

A análise de Difração de Raios X (XRD) foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X do LARX/UEL (Laboratório Multiusuário da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação), em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica  $\theta$ - $2\theta$ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 kV e 30 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de 5 a  $80^\circ$  com passo angular de  $0,03^\circ$ . O

tempo de contagem por ponto foi de 5,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 2 segundos.

### 3.9 ANÁLISE POR EDX

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada utilizando espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX Shimadzu 7000). Excitações e detecções de raios característicos foram realizadas sob ar e vácuo. Foram realizadas duas curvas analíticas com as concentrações de  $2,0 \times 10^{-4}$ ,  $4,0 \times 10^{-4}$ ,  $6,0 \times 10^{-4}$ ,  $8,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para as soluções de íons Fe<sup>3+</sup> (FeCl<sub>3</sub> . 6H<sub>2</sub>O, Synth<sup>®</sup>) e Cu<sup>2+</sup> (CuCl<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O, Vetec<sup>®</sup>). Empregou-se 3 mL de cada amostra na análise. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.10 PARTE C: ANÁLISE POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

As amostras listadas na tabela 4 foram armazenadas em estufa a 50 °C por um período de 21 dias, sendo que a temperatura foi fixada por testes preliminares. Foram coletadas amostras da estufa nos dias 1, 3, 7, 11 e 17, sendo realizadas as análises simultâneas do período de indução, da formação de radicais por RPE e da acidez do biodiesel a fim de verificar a degradação das amostras. O extrato de amora foi adicionado na concentração de 0,8% (v/v). Foi tomado o cuidado da evaporação do álcool etílico antes de adicionar o biodiesel ao extrato, pois a presença do álcool também pode atuar na reação de degradação do biodiesel. A Tabela 4 apresenta a composição das amostras analisadas por RPE.

**Tabela 4.** Composição das amostras analisadas por RPE

	Composição		Composição
1	B100 (controle)	4	B100 + Aço Carbono
2	B100 + Cu	5	B100 + Extrato de amora
3	B100 + Aço prata		

As amostras foram incubadas utilizando  $\alpha$ -fenil-*N*-*tert*-butilnitrona (PBN) (pureza > 98%) e foram analisadas de acordo com a metodologia descrita por Mantovani et al. (2018).

As medidas de EPR foram realizadas em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X, Laboratório Ressonância Paramagnética Eletrônica - LARPE), operando em banda X (~ 9,5 GHz). Todos os espectros de EPR foram obtidos com uma modulação de campo magnético de 100 KHz, potência de microondas de 1 mW, amplitude de modulação de 20 G e varredura de 4 min. As amostras de biodiesel foram analisadas por EPR após o processo de incubação. Os dados de EPR foram coletados a uma temperatura constante de 110°C em intervalos de tempo de 5 min, por aproximadamente 2 h. Os espectros das amostras e o padrão foram obtidos simultaneamente para permitir a quantificação das espécies aprisionadas.

Os espectros de EPR foram simulados no software MATLAB R2016a (MathWorks®) usando a função *garlic* do EasySpin (STOLL, SCHWEIGER, 2007).

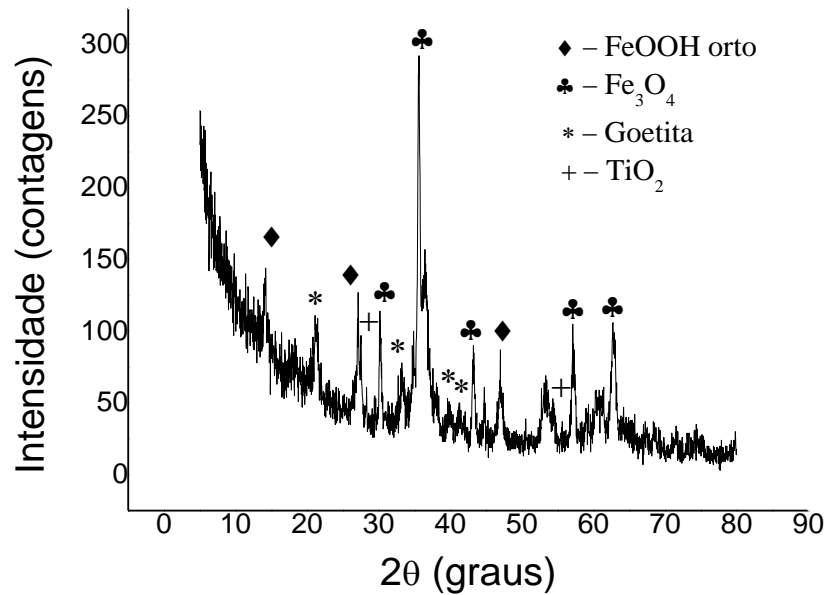
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PARTE A

Para investigar a composição da ferrugem adicionada a amostra de biodiesel apresentada nas amostras 3 e 4 da Tabela 2 foi realizada uma análise no DRX. A Figura 1 apresenta o difratograma da ferrugem obtido pelo DRX e os picos identificados. A tabela 5 apresenta os diferentes óxidos encontrados na amostra. De acordo com a tabela 5, a amostra é constituída por aproximadamente 97,8% de diferentes óxidos de ferro, apresentando átomos de ferro nos estados de oxidação 2+ e 3+. Além disso, pela análise de EDX-7000, que detecta elementos a partir do sódio, o ferro totalizou 91,59% dos identificados na amostra, seguido por 4,35% de silício, 1,27% de enxofre, 1,24% de cálcio, 0,851% de titânio e 0,7% de outros átomos.

**Tabela 5.** Composição da amostra da ferrugem

Ref.	Nome do composto	Identificação	Porcentagem
01-088-0315	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _84611	35,40
01-073-2326	Óxido-hidróxido de ferro	FeO(OH)_24885	26,10
01-081-0464	Goetita	FeO(OH)_71810	36,29
01-083-2242	Rutila	TiO <sub>2</sub> _200391	2,20



**Figura 1.** Difratograma da amostra de ferrugem com indicação de picos específicos

Os resultados das análises da reação de oxidação são apresentados na Tabela 6, sendo que a oxidação na presença de cloreto de ferro apresentou os menores valores de período de indução indicando com isso que a reação foi catalisada na presença deste sal, concordando com a sua atuação amplamente conhecida na literatura como ácido de Lewis. Na presença de compostos fenólicos a reação foi inibida quando comparadas a amostra controle, pois os compostos fenólicos influenciam o comportamento cinético da reação oxidativa, sendo possível verificar uma diminuição da constante de velocidade nas amostras que possuem o extrato de alecrim, concordando com pesquisas recentes (ROMAGNOLI et al., 2018; SPACINO et al., 2015).

Os radicais livres formados durante o período de armazenagem diminuem a estabilidade oxidativa desse biocombustível devido à reatividade das insaturações das cadeias carbônicas na presença de oxigênio atmosférico (SILVA, 1999). Portanto, devido ao mecanismo de reação de oxidação ser do tipo predominantemente radicalar, são originados mais radicais livres à medida que o tempo de estocagem aumenta, os quais propagam a degradação oxidativa.

**Tabela 6.** Estabilidade oxidativa a 110, 115, 120 e 125 °C durante o período de armazenamento analisado para as amostras listadas na Tabela 2 (n=1).

	Período (Dias)	T (°C)	B100	B100+ extrato	B100+ ferrugem	B100+ ferrugem + extrato	B100 +FeCl <sub>3</sub>	B100+ FeCl <sub>3</sub> + extrato
Estabilidade Oxidativa (h)	1	110	3,86	4,57	4,07	4,25	0,78	2,31
		115	2,81	3,01	2,78	3,05	0,07	0,05
		120	2,00	2,35	1,98	2,24	0,07	0,05
		125	1,53	1,70	1,50	1,62	0,07	0,07
	9	110	4,03	4,16	4,07	4,22	0,07	0,07
		115	2,67	3,06	2,38	2,92	0,07	0,06
		120	1,73	2,13	1,92	2,00	0,06	0,05
		125	1,37	1,58	1,36	1,50	0,05	0,05
	17	110	2,81	3,82	3,51	3,51	0,04	0,05
		115	1,98	2,65	1,85	2,41	0,04	0,03
		120	1,46	1,59	1,66	1,84	0,04	0,04
		125	1,17	1,39	1,39	1,06	0,04	0,04
	24	110	2,57	3,20	2,83	3,04	0,05	0,05
		115	1,84	2,22	1,99	2,24	0,06	0,05
		120	1,33	1,63	1,45	1,63	0,04	0,04
		125	0,94	1,14	0,90	1,14	0,05	0,04

Como relatado na literatura, a reação de oxidação é de primeira ordem, sendo possível a determinação das constantes de velocidade reacionais como mostra a Tabela 7 (SPACINO et al., 2015). As menores constantes de velocidade foram observadas nas amostras com adição de extrato de alecrim, quando analisadas no mesmo período de armazenamento, e maiores para as amostras contendo cloreto de ferro III. Os dados mostram que quanto maior o período de estocagem, maior a constante de velocidade ( $k$ ), sendo que o principal motivo da reação ocorrer de forma mais rápida é devido ao aumento do número de radicais livres.

Nota-se que em alguns momentos a constante de velocidade das amostras contendo extrato de alecrim foi superior àquela contendo apenas cloreto férrico. Esse fato pode ser justificado devido as amostras contendo cloreto férrico já estarem completamente degradadas após o primeiro dia, interferindo nos resultados.

**Tabela 7.** Constante de velocidade calculada a 110 °C, 115 °C, 120 °C e 125 °C durante o período de armazenamento analisado

Período (dias)	Amostra	K				Período (dias)	Amostra	k			
		T (°C)						T (°C)			
		110	115	120	125			110	115	120	125
1	B100	0,73	0,91	1,49	1,87	17	B100	1,07	1,61	2,07	2,14
	B100 + extrato.	0,53	0,95	1,15	1,58		B100 + extrato.	0,71	1,02	1,92	2,03
	B100+ ferrugem	0,71	1,07	1,40	2,11		B100+ ferrugem	0,97	1,25	1,73	2,11
	B100+ ferrugem + extrato	0,62	0,88	1,34	1,84		B100+ ferrugem + extrato	0,80	1,21	1,73	2,31
	B100+ FeCl <sub>3</sub>	3,35	7,93	10,63	12,46		B100+ FeCl <sub>3</sub>	8,50	17,03	16,75	19,19
	B100+ FeCl <sub>3</sub> + extrato.	1,15	4,57	5,72	8,88		B100+ FeCl <sub>3</sub> + extrato.	20,45	22,82	26,45	27,10
9	B100	0,71	0,97	1,84	1,91	24	B100	1,07	1,75	2,55	3,00
	B100 + extrato.	0,61	0,67	1,28	1,85		B100 + extrato.	0,94	1,31	1,80	2,63
	B100+ ferrugem	0,97	1,25	1,59	2,11		B100+ ferrugem	1,06	1,56	2,23	2,06
	B100+ ferrugem + extrato	0,69	0,95	1,55	1,99		B100+ ferrugem + extrato	0,96	1,34	2,00	2,63
	B100+ FeCl <sub>3</sub>	8,50	15,49	11,52	16,18		B100+ FeCl <sub>3</sub>	22,81	17,20	16,37	34,40
	B100+ FeCl <sub>3</sub> + extrato.	13,22	12,45	17,15	12,46		B100+ FeCl <sub>3</sub> + extrato.	12,81	22,14	32,68	19,42

Com os valores da constante de velocidade, pode ser determinada a energia de ativação pela equação 2. Sabe-se que a  $E_a$  foi proposta por Arrhenius para explicar as reações mais simples que a reação de oxidação do biodiesel (MENZINGER, WOLFGANG, 1969; CONNORS, 1990), em que a  $E_a$  mantém-se constante durante a reação, sendo equivalente à altura da barreira energética que deve ser alcançada através de reagentes por meio de energia translacional para que ocorra a reação. Porém, diversos estudos mostram que em vários sistemas reacionais ocorrem desvios na energia de ativação de Arrhenius (AQUILANTI et al., 2017; COUTINHO et al., 2015; PELEG et al., 2002; LI et al., 2011).

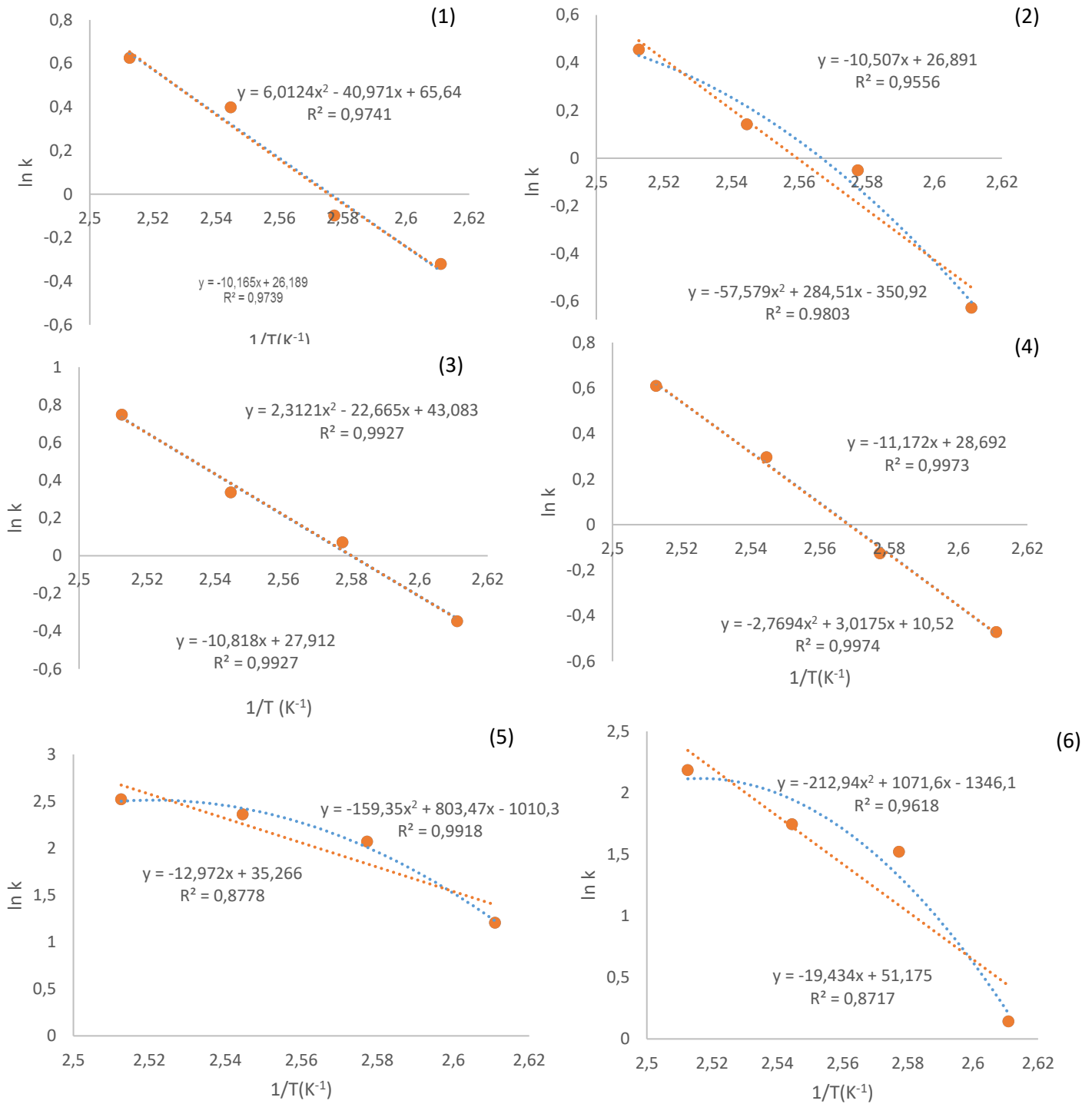
A Figura 2 correlaciona a constante de velocidade com a temperatura empregada, utilizando as equações 2 e 3. As amostras 1, 3 e 4 seguem a equação de Arrhenius, possuindo um comportamento linear. Entretanto as amostras 2, 5 e 6

possui um comportamento polinomial de segunda ordem, demonstrando um desvio da energia de ativação, indicando uma dependência da temperatura reacional. É importante evidenciar que as amostras que não seguem a equação de Arrhenius possuem variação na energia de ativação de acordo com a temperatura empregada na reação de oxidação do biodiesel.

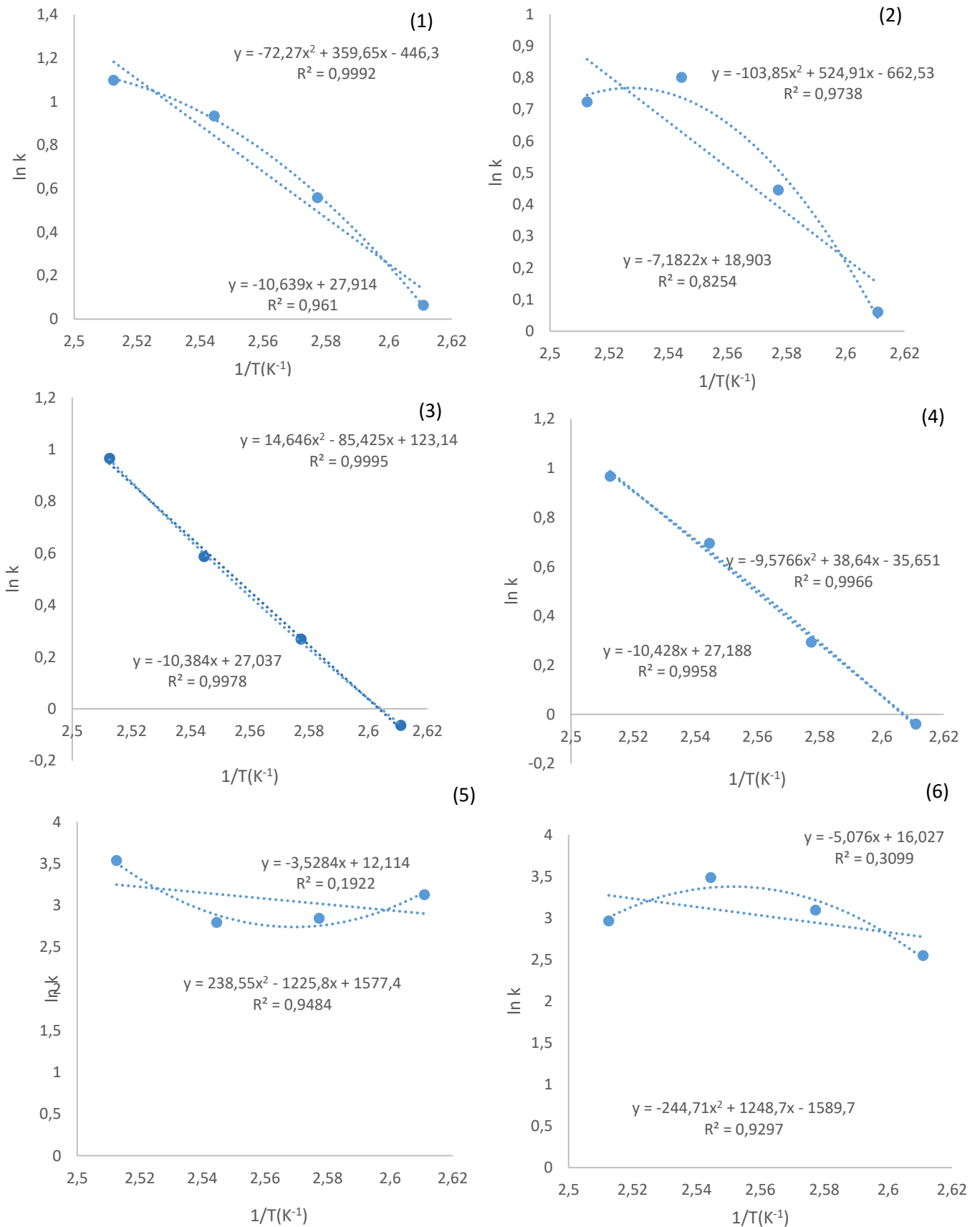
De acordo com o ajuste polinomial de segundo grau, o desvio da energia de ativação das amostras pode ser classificado como sub ou super-Arrhenius, se o comportamento do ajuste for côncavo ou convexo, respectivamente. Para o comportamento sub-Arrhenius, a energia de ativação aumenta com o aumento da temperatura e em caso super-Arrhenius, a  $E_a$  decresce com o aumento da temperatura (AQUILANTI et al., 2010; AQUILANTI et al., 2017).

No período de armazenagem de 1 dia, para as amostras de biodiesel com extrato de alecrim (2), biodiesel com  $\text{FeCl}_3$  (5) e biodiesel com extrato de alecrim e  $\text{FeCl}_3$  (6) há um comportamento não-linear de super-Arrhenius bem evidenciado, sendo que o ajuste polinomial de segunda ordem fornece uma pequena melhora no coeficiente de determinação. Nas amostras controle (1), biodiesel com ferrugem (3) e biodiesel com ferrugem (4) há uma independência da energia de ativação com a temperatura. Os resultados se repetem para a maioria das amostras em todos os períodos de armazenagem, tornando mais evidente conforme o tempo de armazenagem.

Na Figura 3 são apresentados os modelos ajustados para os dados no último dia do período avaliado. Devido à degradação acentuada, algumas amostras sofrem alteração do comportamento, sendo que o ajuste não linear foi observado nas amostras de biodiesel com extrato de alecrim (2) e biodiesel com  $\text{FeCl}_3$  e extrato de alecrim (6), sendo que o controle também apresentou desvio da linearidade da energia de ativação proposta por Arrhenius, caracterizado como super-Arrhenius. Entretanto, o comportamento reacional da amostra 5 altera-se para sub-Arrhenius.



**Figura 2.** Ajuste linear e polinomial para as amostras no início do período analisado (1) B100, (2) B100 + extrato de alecrim, (3) B100+ferrugem, (4) B100+ ferrugem +extrato de alecrim, (5) B100+FeCl<sub>3</sub> e (6) B100+extrato de alecrim+FeCl<sub>3</sub>



**Figura 3.** Ajuste linear e polinomial para as amostras no final do período analisado (1) B100, (2) B100 + extrato de alecrim, (3) B100+ferrugem, (4) B100+ ferrugem +extrato de alecrim, (5) B100+FeCl<sub>3</sub> e (6) B100+extrato de alecrim+FeCl<sub>3</sub>

Coutinho et al. (2015) afirmaram que os processos que exibem curvatura côncava em gráficos de Arrhenius estão relacionados aos efeitos do tunelamento quântico (sub-Arrhenius), enquanto que a curvatura convexa (modelo super-Arrhenius) é tipicamente uma manifestação de contribuições dos fenômenos clássicos.

Aquilanti et al. (2017) descreveram que o comportamento super-Arrhenius é manifestado pelos fenômenos tratados pela termodinâmica não extensiva de Tsallis, observados em processos promovidos por catálise enzimática, processos de preservação de alimentos, entre outros. Este modelo inclui a difusão de partículas, requerendo que qualquer abordagem bem-sucedida aos processos de super-Arrhenius seja consistente com a constante de taxa microcanônica.

O comportamento do tipo sub - Arrhenius pode ser atribuído, na maioria dos casos, a tunelamento mecânico quântico, em sistemas sem alterações observáveis no mecanismo químico (AQUILANTI et al., 2017).

Hashemi et al. (2016) cita que reações com uma alta  $E_a$  são mais sensíveis a variações de temperatura. Logo, a mudança de temperatura da reação tem um efeito significativo nas taxas de reação química sensíveis à temperatura. Gregório et al. (2017) afirmam que não se pode considerar, para a reação de oxidação do biodiesel, apenas uma relação simples entre os reagentes e a temperatura em que ela ocorre. Esta reação é mais complexa, podendo apresentar fatores que a favorecem de forma diferente e independentemente de cada temperatura, modificando o mecanismo predominante em cada uma delas (SILVA-CARVALHO et al., 2017).

A determinação da energia de ativação aparente dessas amostras é relevante para que haja uma melhor compreensão da degradação oxidativa no biodiesel, pois existe o crescente aumento da porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel. Logo, há um maior volume comercializado e necessita-se de uma maior exigência no controle da qualidade para que atenda o mínimo de 8h previsto na legislação brasileira (BRASIL, 2012; BRASIL, 2016).

## 4.2 PARTE B

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises do período de indução do biodiesel a 110 °C durante o período avaliado para as amostras descritos na tabela 3. Os resultados das análises de período de indução em todas as temperaturas constam no anexo 4. A oxidação na presença de cobre apresentou os menores valores de período de indução em um curto período, indicando com isso que a reação foi catalisada na presença deste metal. Mesmo com a adição do extrato de amora nessas amostras, a degradação oxidativa ocorreu rapidamente em relação a amostra controle. A amostra de aço prata é uma das ligas metálicas que também degradou mais rapidamente a amostra de biodiesel.

**Tabela 8.** Estabilidade oxidativa a 110°C durante o período de armazenamento analisado.

Período de indução (h)						
Dias	Controle	B100 + extrato	Aço C	Aço C + extrato	Inox	Inox + extrato
1	9,53	10,76	9,53	10,76	9,53	10,76
48	8,94	10,27	7,47	4,90	7,34	9,06
70	8,78	9,38	6,93	3,14	7,10	8,66
100	8,35	9,70	6,28	2,49	6,69	8,17
139	7,55	8,25	5,60	2,05	5,63	7,09
180	6,48	6,99	4,43	1,67	4,95	5,74
208	5,74	6,27	3,78	1,22	4,43	5,06

Período de indução (h)					
Dias	Aço P	Aço P + extrato	Tempo (dias)	Cu	Cu + extrato
1	9,53	10,76	1	9,53	10,76
48	3,12	3,92	2	0,09	4,71
61	2,67	3,36	7	-	1,94
70	2,46	2,83	14	-	1,68
82	2,20	2,61	31	-	1,58
100	1,90	2,16	38	-	1,53
139	1,71	1,59	56	-	1,36
			95	-	0,56

Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho realizado por JAIN & SHARMA (2011) que avaliou o efeito catalítico dos íons de cobre, ferro, níquel, manganês, cobalto em biodiesel produzido com *Jatropha curcas*, sendo que os íons de cobre apresentaram maior taxa de catálise, seguido de cobalto, manganês, níquel e ferro, enquanto que o alumínio não alterou significativamente a constante de velocidade.

Sarin e pesquisadores (2009, 2010) realizaram avaliação da degradação do biodiesel provocada por naftenatos metálicos de cobalto, manganês, ferro, cobre e níquel, simulando eventuais contaminações metálicas. Dentre os sais listados, o cobre apresenta a maior taxa de degradação, sendo justificado pelo seu forte efeito pró-oxidante. Knothe et al. (2003) também observaram uma maior degradação causada pelo cobre metálico em tamanhos menores de partículas.

Na presença de extrato de amora, a reação foi retardada quando comparada com a amostra controle, pois os compostos fenólicos presentes no extrato de amora diminuem a velocidade reacional, concordando com pesquisas recentes (ROMAGNOLI et al., 2018; CHENDYNSKI et al, 2017). Isso ocorre porque as moléculas de compostos fenólicos possuem atividade antioxidante, fornecendo um hidrogênio radical e inibindo a ação do radical originado a partir do éster de ácido graxo. O radical livre formado não propaga a reação radicalar, pois, o anel aromático presente nos compostos fenólicos fornece estabilidade devido à deslocalização.

Jacques & Zambiasi (2011) citam que a ação antioxidante dos frutos da amoreira preta é atribuída a sua ação de inibição da oxidação pela presença de compostos fenólicos, flavonoides como as antiocianinas e não flavonoides como kampferol, quercetina, ácido gálico, ácido hidroxibenzóico, ácido cafeico, ácido cumárico, tocoforóis (vitamina E), ácido ascórbico e carotenóides.

É possível observar que dentre as ligas metálicas utilizadas, o aço inoxidável foi o material que menos acelerou a degradação do biodiesel em relação a amostra controle, sendo o aço inoxidável um dos materiais compatíveis com o biodiesel como citado por Yaakob et al (2014). É importante evidenciar que todas as ligas metálicas utilizadas interagem de diferentes formas com a amostra de biodiesel, possibilitando a catálise da reação de oxidação.

De acordo com a Tabela 8, o biodiesel em contato com a liga metálica de aço carbono apresentou valores de PI relativamente grandes em todos os dias de análise quando comparado com as amostras contendo aço prata, aço prata com a adição de extrato de amora e aço carbono com extrato de amora. Nota-se que o biodiesel em presença da amostra de aço carbono e extrato de amora obteve um efeito contrário ao esperado em relação ao de aço prata, degradando de forma mais rápida quando deveria estar inibindo a reação de oxidação. Uma das hipóteses para explicação desse comportamento é que o extrato de amora apresentou pequenos sedimentos e essas partículas originaram a corrosão da chapa de aço carbono.

A amostra de aço carbono na presença do extrato de amora, diferente das demais ligas apresentou corrosão visível como apresentado na figura 4.



**Figura 4.** Liga de aço carbono em contato com extrato de amora e biodiesel ao final das análises

A análise de EDX identificou que a amostra contendo biodiesel, aço carbono e extrato de antioxidante apresentou uma concentração final de íons de ferro de  $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 1,84 \cdot 10^{-5}$ , indicando que ocorreu uma transferência de íons metálicos para o biodiesel, potencializando a catálise da reação de oxidação. Por isso, o uso de extrato de amora utilizando essa liga metálica não é recomendado na armazenagem do biodiesel. Em nenhuma das outras amostras foi identificado íons de ferro no biodiesel. Nas amostras contendo cobre e cobre com adição de antioxidante foram quantificados  $6,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 4,50 \cdot 10^{-5}$  e  $4,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 2,27 \cdot 10^{-5}$  de íons de cobre, respectivamente.

Como relatado na literatura, a reação de oxidação do biodiesel é de primeira ordem (SPACINO et al, 2016; BORSATO et al., 2014), logo, foi possível a determinação das constantes de velocidade reacionais conforme descrito na metodologia.

A Tabela 9 apresenta as constantes de velocidade (k) a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  de acordo com a liga metálica utilizada e o período de armazenagem analisado. O resultado das constantes de velocidade das amostras em todas as temperaturas está descrito no anexo 5. Os dados de todas as amostras mostram que quanto maior o período de armazenamento, maior a constante de velocidade (k), sendo o principal motivo da

reação ocorrer de forma mais rápida é devido ao aumento do número de radicais livres que propagam a reação (CHENDYNSKI et al., 2017).

Nota-se ainda que em temperaturas mais altas, há o aumento das constantes de velocidade, pois mais energia é fornecida ao sistema reacional. As menores constantes de velocidade foram observadas nas amostras com aço inoxidável, quando analisadas no mesmo período de armazenamento, e maiores para as amostras contendo cobre.

**Tabela 9.** Constantes de velocidade (k) nos respectivos dias de análise a 110 °C

Amostra	Dias	k						
		48	70	100	139	180	208	
Controle		0,36	0,30	0,32	0,41	0,43	0,50	
B100+ ant		0,28	0,25	0,30	0,36	0,42	0,42	
Aço C		0,40	0,35	0,46	0,46	0,63	0,69	
Aço C + ant		0,53	0,63	0,96	1,14	1,47	1,60	
Inox		0,18	0,33	0,44	0,49	0,60	0,65	
Inox + ant		0,19	0,31	0,36	0,40	0,50	0,58	
	Dias	48	61	70	82	100	139	
Aço P		1,05	1,00	1,10	1,58	1,60	1,21	
Aço P + ant		0,67	0,72	0,75	1,69	1,11	1,86	
	Dias	2	7	14	31	38	56	95
Cu		7,41	--	--	--	--	--	--
Cu + ant		0,48	1,27	1,15	1,53	1,23	1,78	2,30

Com os valores das constantes de velocidade, pode ser determinada a energia de ativação ( $E_a$ ) pela equação 2. A Tabela 10 apresenta os valores de  $E_a$  nos diversos dias de análises.

**Tabela 10.** Energia de ativação para as diferentes amostras no período analisado

Tempo (dias)	Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )								Tempo (dias)	Cu	Cu + ant
	Controle	B100 +ant	Aço P.	Aço P. + ant	Aço C.	Aço C. + ant	Inox	Inox+ ant			
48	67,69	62,79	111,95	82,87	99,90	114,86	118,90	122,33	2	34,39	88,99
70	82,53	80,83	102,55	98,06	87,55	99,41	90,34	88,53	7	-	89,45
100	81,03	62,95	90,79	91,24	82,30	84,86	67,83	68,78	14	-	102,49
139	88,69	88,75	156,35	106,46	79,47	111,17	99,80	93,23	31	-	119,89
180	101,05	91,09	-	-	83,53	125,20	79,73	78,87	38	-	119,89
208	93,34	100,27	-	-	94,31	162,98	92,89	85,36	56	-	95,72
									95	-	116,45
Média	85,72 <sup>a,b,c</sup>	81,11 <sup>a,c</sup>	115,41 <sup>b,c</sup>	94,65 <sup>a,b,c</sup>	87,84 <sup>a,b,c</sup>	116,41 <sup>b</sup>	91,58 <sup>a,b,c</sup>	89,51 <sup>a,b,c</sup>		34,39 <sup>a</sup>	104,70 <sup>b,c</sup>

As médias com letras iguais não diferem significativamente em nível de 5%

A média dos valores de  $E_a$  do controle foi comparada com a media dos valores de  $E_a$  das demais amostras utilizando o teste de *Levene* e de *Tukey*. Para o teste de *Levene*, a hipótese da homogeneidade das variâncias foi aceita porque

todos os resultados apresentaram  $p > 0,05$ , variando de  $0,065 < p < 0,99$  (CALADO, MONTGOMERY, 2003; DIAS et al., 2014).

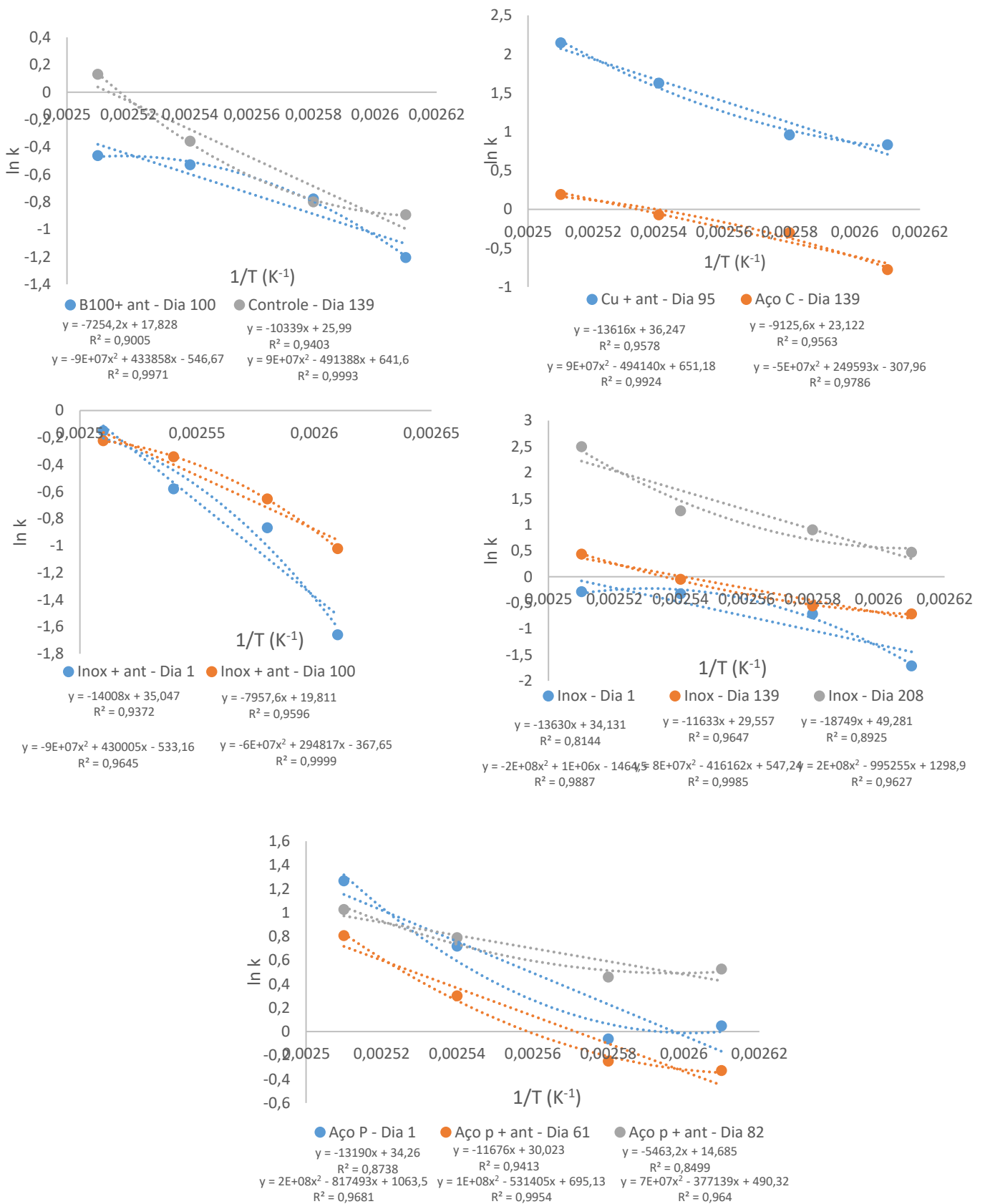
O teste de *Tukey* mostrou que a média dos resultados de  $E_a$  do controle apresentou diferenças significativas em relação a média dos resultados do biodiesel contendo aço prata ( $p = 0,048$ ). O mesmo aconteceu com a amostra contendo aço carbono ( $p=0,027$ ), com cobre ( $p = 0,009$ ) e cobre contendo extrato de amora ( $p = 0,023$ ). Também apresentaram diferenças significativas a amostra do aço carbono da amostra com aço carbono e extrato de amora ( $p = 0,031$ ); cobre da amostra contendo cobre e antioxidante ( $p = 0,003$ ); as demais amostras não apresentaram diferenças significativas suas médias, com variação de  $0,22 < p < 0,84$ .

A reação do biodiesel em contato com o cobre, quando comparado com as outras amostras, apresentou o menor valor de energia de ativação e o menor período de indução, sendo, por isso, que a reação de oxidação foi muito rápida. A amostra de biodiesel em contato com o cobre e com a adição de extrato de amora possibilitou um aumento da  $E_a$  dificultando com isso, a degradação. As demais amostras apresentaram  $E_a$  com muita dispersão, sendo uma das prováveis hipóteses devido à complexidade do meio reacional

A média dos valores da  $E_a$  da reação de oxidação do biodiesel em contato com a liga aço carbono apresentou diferença significativa quando comparada com as médias dos valores da  $E_a$  da reação do biodiesel com aço carbono na presença do extrato de amora. A principal causa foi a corrosão da liga metálica provocada pela adição do extrato, transferindo íons de ferro para o biodiesel, e consequentemente, acelerando a sua degradação.

Os resultados da  $E_a$  do controle apresentaram diferenças significativas das amostras contendo cobre, aço prata e aço carbono. Esse fato mostra que essas amostras metálicas interferiram no processo de oxidação do biodiesel. O aço inoxidável não apresentou diferença significativa, sendo a liga metálica que menos interferiu na degradação, apresentando compatibilidade com esse biocombustível.

A figura 5 apresenta o gráfico relacionando a constante de velocidade com a temperatura empregada, utilizando as equações 2, 3 e 4. Foram apresentados os gráficos das amostras que apresentaram um desvio da energia de ativação, indicando uma dependência da temperatura. É importante evidenciar que as amostras que não seguem a equação de Arrhenius possuem variação na energia de ativação de acordo com a temperatura empregada na reação de oxidação do biodiesel.



**Figura 5.** Desvios da linearidade da  $E_a$  nas diversas amostras nos respectivos dias de análise

A partir da tabela 11, é possível observar o aumento da acidez do biodiesel durante o período de análises. O aumento de acidez é consequência da reação de oxidação do biodiesel, sendo formados álcoois, aldeídos, cetonas, peróxidos e ácidos de baixo peso molecular, os quais são responsáveis pela alteração das propriedades do biodiesel (KALAVARIS, 2010).

Como pode ser observado na Tabela 11, todas as amostras com a adição do extrato de amora possuem acidez superior em relação às demais. Isso se deve porque a amora contém componentes mais ácidos em sua composição como e também porque os compostos fenólicos, assim como o fenol, são ácidos fracos.

**Tabela 11.** Acidez inicial e final das amostras no período analisado

Amostra	Acidez (mg KOH/g)	
	Inicial	Final
B100 (controle)	0,29	0,60
B100 + antiox	0,35	0,53
B100 + Cu	0,29	0,40
B100 + Cu + antiox	0,35	0,49
B100 + Aço P	0,29	0,34
B100 + Aço P + antiox	0,35	0,47
B100 + inox	0,29	0,43
B100 + inox + antiox	0,35	0,48
B100 + Aço C	0,29	0,51
B100 + Aço C +antiox	0,35	0,56

## 4.3 PARTE C

Para investigar o comportamento da reação radicalar de oxidação do biodiesel, foram realizadas análises por RPE e pelo Rancimat simultaneamente. A Tabela 12 apresenta os resultados de período de indução (PI) em horas, acidez em mg/mg<sub>KOH</sub> e constante de velocidade reacional (k) nos dias analisados.

**Tabela 12.** Valores de período de indução, constante de velocidade e acidez nos diversos dias de análises para as amostras contendo apenas biodiesel (Controle), biodiesel com adição de extrato (B100+extrato), Biodiesel em contato com o Cobre (B100+Cu), biodiesel em contato com aço prata (B100+aço prata) e biodiesel com aço carbono (B100+ aço carbono)

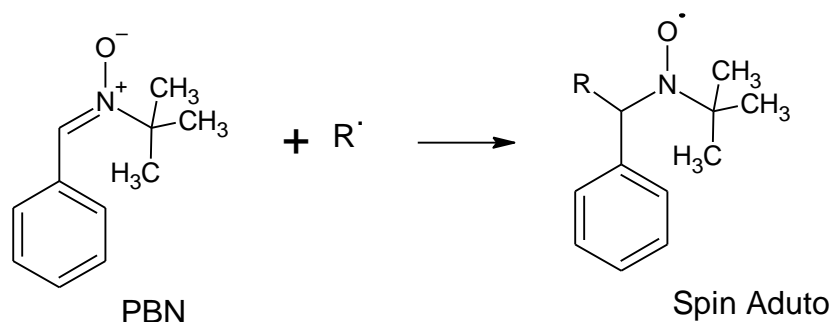
Amostra	Dia	PI(h)	k(h <sup>-1</sup> )	Acidez (mg <sub>KOH</sub> /g)	Amostra	Dia	PI(h)	k(h <sup>-1</sup> )	Acidez (mg <sub>KOH</sub> /g)
Controle	1	7,63	0,283	0,29	B100+ aço prata	1	7,63	0,28	0,62
	3	6,85	0,318	0,30		3	6,25	0,37	0,53
	7	5,31	0,488	0,30		7	5,19	0,57	0,51
	9	4,48	0,643	0,34		9	4,46	0,67	0,31
	11	3,80	0,696	0,35		11	3,86	0,78	0,37
	15	2,84	1,018	0,35		15	3,06	0,96	0,42
	17	2,49	1,101	0,35		17	2,69	1,10	0,35
B100+ extrato	1	7,78	0,23	0,35	B100 + aço carbono	1	7,63	0,28	0,29
	3	6,84	0,46	0,38		3	5,27	0,55	0,32
	7	5,58	0,526	0,38		7	4,50	0,65	0,31
	9	4,94	0,614	0,35		9	4,01	0,74	0,36
	11	4,09	0,67	0,42		11	3,37	0,82	0,32
	15	2,96	0,92	0,46		15	2,71	1,00	0,35
	17	2,65	1,08	0,44		17	2,40	1,12	0,42
B100 + Cu	1	6,67	0,35	0,35					
	2	4,33	0,63	0,38					
	3	2,26	1,19	0,41					
	7	0,07	9,32	0,41					
	9	0,05	26,17	0,50					
	11	0,05	32,43	0,64					
	15	0,04	51,34	1,68					
17	0,04	36,13	3,80						

Nota-se que o biodiesel em presença do cobre foi degradado rapidamente, sendo que a partir do sexto dia, o período de indução se aproximava de zero.

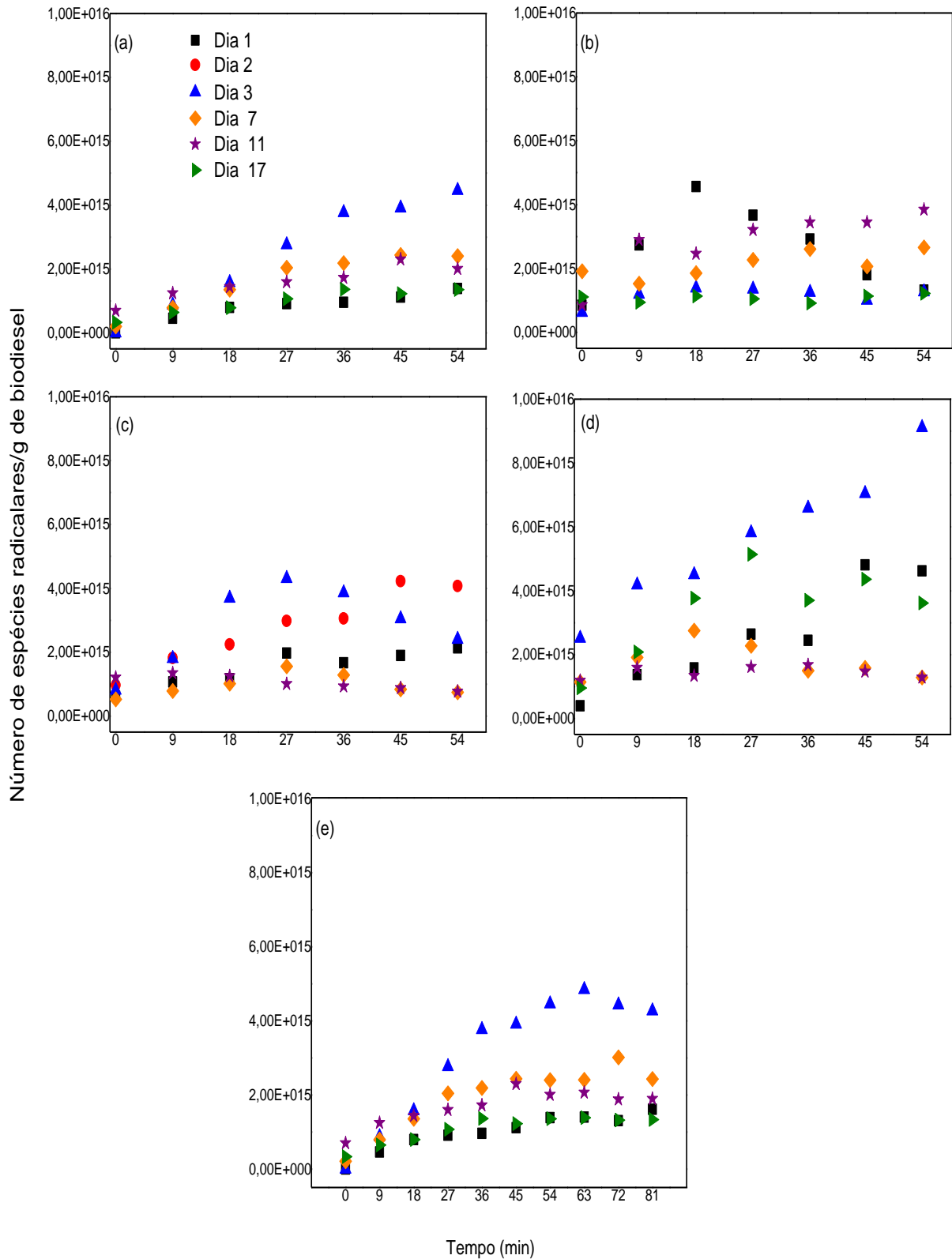
A partir da tabela 12, é possível observar o aumento da acidez do biodiesel durante o período de análises, em todas as amostras. O aumento de acidez confirma a degradação do biodiesel. Esse comportamento também foi observado em temperatura ambiente, conforme discutido na Parte B.

Para análise do biodiesel por RPE, é necessário a adição de uma molécula que atua como um capturador de radicais livres (*spin trapping*), sendo esses gerados pela reação de oxidação do biodiesel. A ligação com o PBN promove estabilidade ao radical livre, possibilitando a sua quantificação. O mecanismo de captura de radicais livres pelo PBN é representado na Reação 10 (DAMIAN et al., 2007).

**Reação 10.** Formação do spin aduto pela reação com o *spin trapping* PBN.



A Figura 6 apresenta os gráficos da quantidade de radicais aprisionados por grama de biodiesel em função dos dias de análise para as diferentes amostras: (a) controle; (b) biodiesel com aço carbono; (c) biodiesel com cobre; (d) biodiesel com aço prata; (e) biodiesel com extrato de amora.



**Figura 6.** Quantidade de radicais aprisionados por grama de biodiesel em função dos dias de análise para as diferentes amostras: (a) controle; (b) biodiesel com aço carbono; (c) biodiesel com cobre; (d) biodiesel com aço prata; (e) biodiesel com extrato de amora

A partir da Figura 6-b pode-se notar que o biodiesel em contato com o aço carbono não apresentou diferenças consideráveis na quantidade de radicais aprisionados em relação à amostra controle (Figura 6-a). Observam-se quedas abruptas no número de spins adutos formados durante a degradação do biodiesel e, concentrações aproximadamente nulas no final dos 17 dias de análise.

O biodiesel em contato com cobre (Figura 6-c) apresentou degradação mais rápida quando comparado com as demais amostras, além de mostrar aumento significativo de radicais aprisionados nos dois primeiros dias de armazenamento a 50°C com decaimento nesse número após o terceiro dia de análise. No sexto dia de análise, a amostra apresentou estabilidade oxidativa próxima de zero, indicando altos níveis de degradação, fato confirmado pelo aumento da acidez do biocombustível. No 16º dia, a amostra não mostrou sinal de radical no espectro de EPR, confirmando o término da reação radicalar.

O biodiesel em contato com o aço prata (Figura 6-d) apresentou a maior concentração de radicais adutos no primeiro dia de análise, com quedas acentuadas e várias oscilações nas quantidades de radicais adutos detectados. No último dia (17º) a quantidade de spins adutos sofreu aumento, mostrando que o processo degradativo encontra-se na etapa de propagação, não atingindo o término da reação.

O biodiesel contendo o extrato de amora (Figura 6-e) indicou aprisionamento de radicais livres durante um maior tempo e em maiores quantidades em relação a maioria das medidas das demais amostras. O número de spin adutos detectados é menor tanto no início quanto ao longo do processo, em comparação com as demais amostras. Também apresentou formação de radicais livres durante os 17 dias. Tal comportamento demonstra a eficiência do extrato de amora em atuar como antioxidante natural. A menor quantidade de radicais livres gerados no início deve-se a inibição da reação oxidativa radicalar pela interrupção originada pelo antioxidante. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres  $R^*$  e  $ROO^*$  de forma mais fácil que os hidrogênios alílicos de ácidos graxos com insaturações na estrutura molecular. O radical antioxidante formado é geralmente estabilizado por ressonância, não possuindo a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas (RAMALHO et al., 2006).

As estruturas da maioria dos antioxidantes possuem anéis aromáticos ou estruturas com ligações duplas conjugadas que possibilitam a deslocalização eletrônica e tornam os radicais menos reativos, impedindo que a reação radicalar prossiga (SHAHIDI et al., 1992).

Após a reação de todas as moléculas de antioxidante, a reação de oxidação do biodiesel continua gerando mais radicais livres que, posteriormente, se chocarão uns contra os outros, desativando-os e diminuindo a quantidade de radicais aprisionados, concordando com pesquisas recentes (MANTOVANI et al., 2018).

Pode-se observar ainda que, de modo geral, o maior número de radicais aprisionados não indica necessariamente que a amostra se degradou mais rápido. A velocidade de degradação está relacionada ao tempo de duração da produção de radicais livres. Quanto maior o tempo da formação de radicais, mais longa é a etapa de propagação da reação de oxidação do biocombustível, necessitando de um maior tempo para o término da reação radicalar oxidativa (MANTOVANI et al., 2018).

Os valores das constantes hiperfinas A(N) e A(H), fator giromagnético (fator g), largura de linha e abundância (%) da espécie radicalar 1 e da espécie radicalar 2 são mostrados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

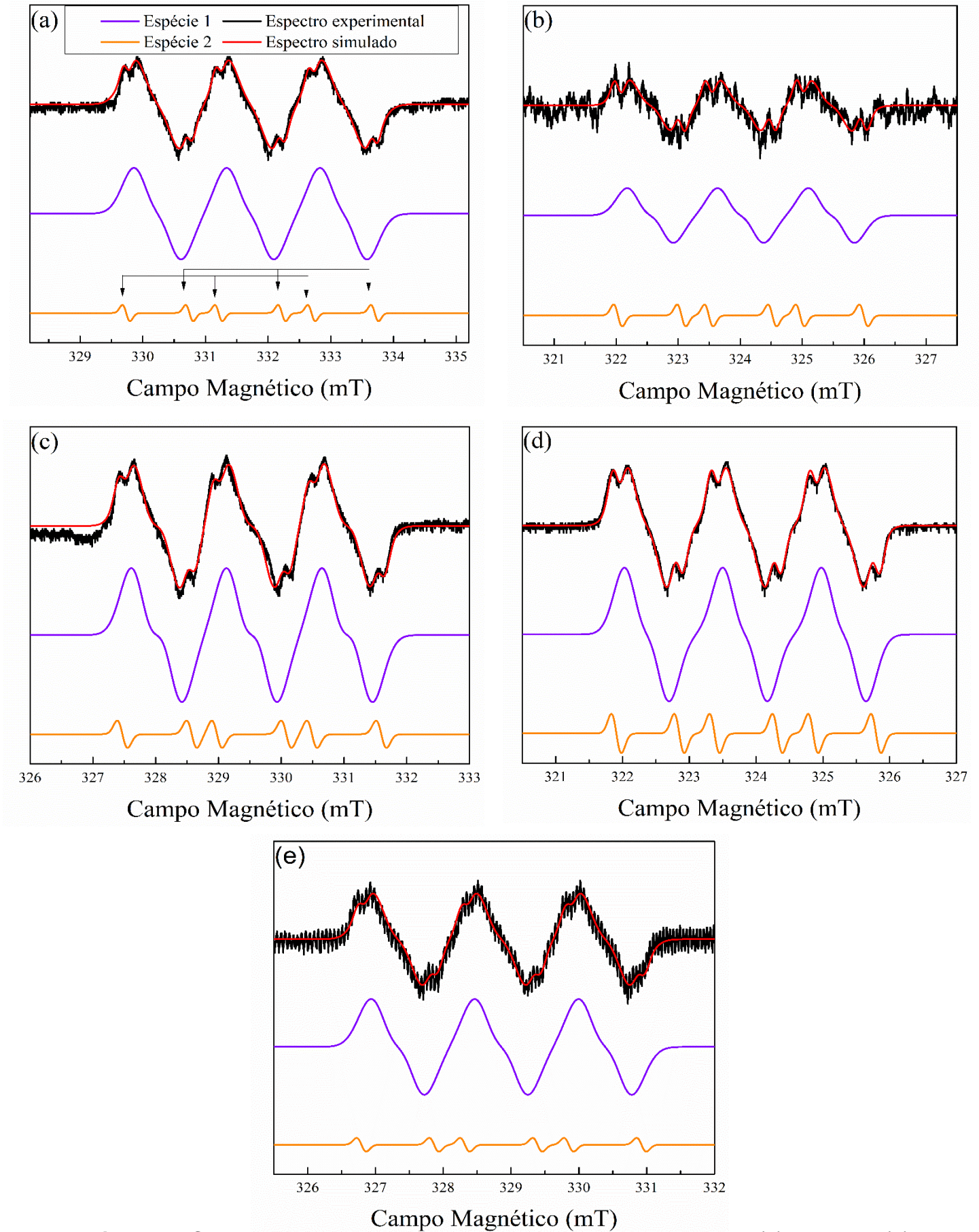
**Tabela 13.** Valores das constantes de desdobramento hiperfino, fator g, largura de linha e abundância da espécie radicalar 1 ( $\cdot\text{CHOHCH}_3$ ) simulada.

Amostras	Abundância (%)	A(N) (G)	A(H) (G)	Fator g	Largura de linha (G)
Controle	98,5	14,8	3,8	2,006	5,2
B100 + antioxidante	98,0	15,3	4,0	2,006	5,3
B100+ Cu	97,0	15,2	4,2	2,006	5,1
B100+ aço prata	95,0	14,7	3,4	2,006	4,5
B100+ aço carbono	95,0	14,6	3,8	2,006	4,9

**Tabela 14.** Valores das constantes de desdobramento hiperfino, fator g, largura de linha e abundância da espécie radicalar 2 ( $\bullet$ OH) simulada.

Amostras	Abundância (%)	A(N) (G)	A(H) (G)	Fator g	Largura de linha (G)
Controle	1,5	14,8	10,1	2,006	1,4
B100 + antioxidante	2,0	15,3	10,7	2,006	1,7
B100+ Cu	3,0	15,1	11,0	2,006	1,9
B100+ aço prata	5,0	14,7	9,4	2,006	1,8
B100+ aço carbono	5,0	14,7	10,3	2,006	1,7

Para a caracterização do radical aduto detectado nas análises de EPR, simulações computacionais de todas as amostras foram realizadas. A Figura 7 mostra os espectros experimentais e simulados para cada uma delas. Pode-se observar que os espectros são compostos por duas espécies de spin adutos, sendo um com maior quantidade. A Figura 7 apresenta os espectros experimentais e simulados: (a) controle; (b) biodiesel com aço carbono; (c) biodiesel com cobre; (d) biodiesel com aço prata e (e) biodiesel com extrato de amora.



**Figura 7.** Comparação entre espectros experimentais e simulados: (a) controle; (b) biodiesel com aço carbono; (c) biodiesel com cobre; (d) biodiesel com aço prata e (e) biodiesel com extrato de amora.

A partir da Figura 7 observa-se que em todas as amostras o espectro simulado apresentou uma composição de dois espectros, indicando a existência de duas espécies radicalares sendo aprisionadas pelo PBN no processo degradativo. Os valores de  $g$  em ambas as espécies, para todas as amostras, são característicos de radicais orgânicos (GERSON et al., 2003) porém seus valores de constantes de acoplamento hiperfino são diferentes, indicando que são radicais diferentes.

O espectro Fig. 7-a mostra-se composto basicamente por três linhas devido à baixa constante de acoplamento hiperfino  $A(H)$ , o qual não é suficiente para a separação das linhas. Essas linhas, entretanto, são compostas por uma sobreposição causada pelas interações do elétron desemparelhado com o spin nuclear do nitrogênio e do hidrogênio do PBN.

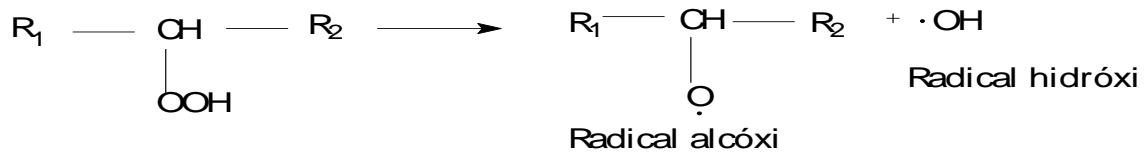
Valores similares aos apresentados na Tabela 13 são vistos na literatura atribuídos ao radical  $\bullet\text{CHOHCH}_3$  (espécie radicalar 1) em medidas com o uso do solvente tolueno (KOTAKE et al., 1979). Os valores também são compatíveis com dados obtidos em trabalho anterior na análise de biodiesel realizada a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  (MANTOVANI et al., 2018). A presença do radical  $\bullet\text{OH}$  (espécie radicalar 2) confirma a degradação do biodiesel e concorda com seu mecanismo de degradação, já estabelecido na literatura (FRANKEL, 2005).

Os espectros da espécie 2 apresentam um conjunto de seis linhas, com um padrão de tripleto de dubletos, indicados pelas setas na Figura 7-a. Nesse caso, o padrão pode ser observado devido ao alto valor da interação com o hidrogênio, que passa agora a ser comparável à interação com o nitrogênio. Em análises de radicais isolados, Janzen e colaboradores (1992) mostraram que os valores de  $A(H)$  foram superiores conforme o aumento de temperatura, o que se mostra compatível quando observamos os dados da espécie 2 (Tabela 14), uma vez que as análises foram realizadas a  $110^\circ\text{C}$ .

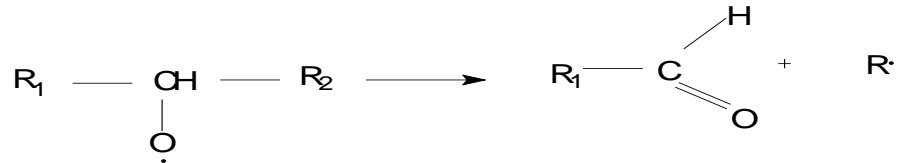
Ambas as espécies apresentam valores de  $A(N)$  similares, mas diferenciam nos valores de  $A(H)$  onde a espécie 2 mostra valores mais altos. Kasai et al. (1978) sugeriram em um de seus trabalhos que altos valores para as interações hiperfinas  $A(H)$  podem ser causadas devido a uma ligação intramolecular entre o radical e o grupo nitróxido.

A decomposição do hidroperóxido ocorre por reação radicalar, formando os radicais alcóxi e hidróxi. Lillard e Day (1964) fizeram os primeiros estudos da possibilidade de reações adicionais com o radical alcóxi, como mostra a reação 11.

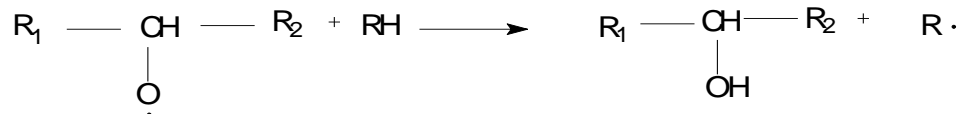
**Reação 11.** Reação de decomposição do hidroperóxido



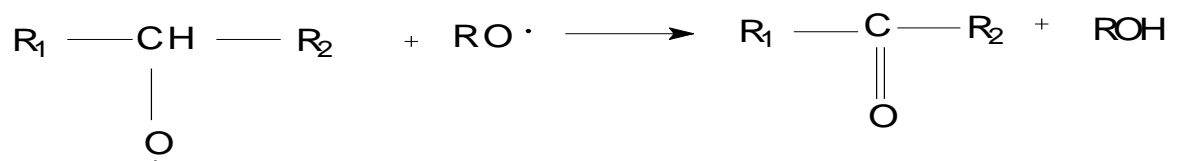
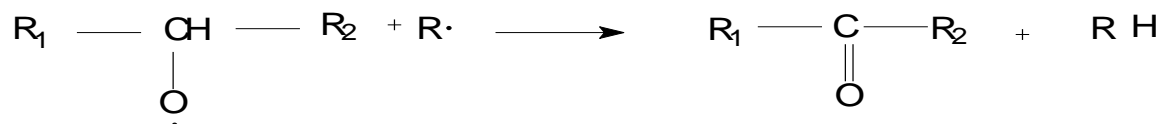
a) Formação de aldeídos



b) Formação de álcoois.



c) Formação de cetonas.



O mecanismo de formação das espécies radicalares necessita de maiores estudos para a completa elucidação.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A constante de velocidade das reações de oxidação do biodiesel aumentou com o aumento do período avaliado e com temperatura. No período avaliado, as amostras de biodiesel contendo cloreto férrico apresentaram as menores estabilidades oxidativas, conseqüentemente maiores constantes de velocidade. O extrato de alecrim possuiu atividade antioxidante, retardando a reação de oxidação. Os dados das constantes de velocidade das reações de oxidação de algumas amostras apresentaram melhores ajustes nas equações polinomiais de segunda ordem, indicando um desvio da energia de ativação de Arrhenius. Isso indica que a energia de ativação possui uma dependência térmica, sendo que a presença de substâncias com propriedades antioxidantes, como por exemplo o extrato de alecrim, retarda as reações radicalares.

A pesquisa avaliou também a diminuição da estabilidade oxidativa do biodiesel em contato com o cobre e ligas metálicas, com e sem a adição de extrato de amora. A oxidação do biodiesel na presença de cobre apresentou os menores valores de período de indução e as maiores constantes de velocidade, indicando com isso que a reação foi catalisada na presença deste metal e, mesmo com a adição do extrato de amora, a degradação oxidativa do biodiesel em contato com o cobre ocorreu rapidamente em relação à amostra controle.

A amostra de aço inoxidável é a liga metálica que menos acelerou a degradação do biodiesel, seguido pelo aço carbono, na diminuição do período de indução. O aço carbono possuiu resultados desfavoráveis em mistura com o extrato de amora e o biodiesel. Nota-se que em diferentes amostras de diversos períodos de armazenagem existe a presença do desvio da linearidade proposta por Arrhenius, evidenciando o comportamento polinomial de segunda ordem.

Os resultados das médias dos valores da  $E_a$  do controle apresentaram diferenças significativas entre as médias das amostras contendo cobre, aço prata e aço carbono. Esse fato mostra que essas amostras metálicas interferiram no processo de oxidação do biodiesel. O biodiesel em contato com o aço inoxidável não apresentou diferença significativa entre as médias da  $E_a$  em relação ao controle, sendo a liga metálica que menos interferiu na degradação, apresentando compatibilidade com esse biocombustível.

Na última parte da presente pesquisa, as amostras foram analisadas simultaneamente pelo método de RPE e pelo método de aquecimento acelerado. Os

menores valores de estabilidade oxidativa foram obtidas para o biodiesel em contato com o cobre, seguido pelo aço carbono e o aço prata. A acidez das amostras foi crescente no período avaliado, devido a formação de produtos de oxidação de caráter ácido. Para quantificar os radicais livres formados, as amostras foram analisadas por RPE. A maior quantidade de radicais formados foi obtida para a amostra contendo o extrato de amora, porém a estabilidade oxidativa apresentou valores mais altos em relação ao controle, indicando a formação de radicais mais estáveis. Para a caracterização do radical detectado nas análises de EPR, simulações computacionais foram realizadas, identificando o radical  $\bullet\text{CHOHCH}_3$  e o radical  $\bullet\text{OH}$ .

## 6 REFERÊNCIAS

ABDALLA, I. E. Experimental studies for the thermo-physiochemical properties of Biodiesel and its blends and the performance of such fuels in a Compression Ignition Engine. **Fuel**, v. 212, p. 638-655, 2018.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos-uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, v. 66, n. 1, p. 01-09, 2007.

AQUILANTI, V.; COUTINHO, N. D.; CARVALHO-SILVA, V. H. Kinetics of lowtemperature 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.

AURAND, L. W.; BOONE, N. H. & GIDDINGS, G. G. **Superóxide and singlet oxygen in milk lipid peroxidation**. J. Dairy Sci. 60:363, [S. l.], 1977

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 3. Ed. Viçosa: UFV, 2004. 478 p.

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 international - **ASTM D445- 17a**. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), 2007.

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.

AVASE, S. A.; VISHAL, S. S. K.; ASHOK, H. V.; VARGHESE, G. Effect of Pyrogallol as an antioxidant on the performance and emission Characteristics of biodiesel derived from waste cooking oil. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 11, p. 437-444, 2015.

Bailey, A. E.; **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley: New York, 1996, vol. 3

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice?. In: **Developments in oils and fats**. Springer, Boston, MA, 1995. p. 192-203.

BRASIL. Resolução nº14, de 11 de maio de 2012 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Estabelece a especificação para a comercialização do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, 18 de maio de 2012.

BRASIL. Portaria nº255 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Estabelece a especificação do biodiesel puro ao ser adicionado ao diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP nº240 de 25 de agosto de 2003. DOU, nº179 seção, p. 107-108, 16 de Setembro de 2003, Rio de Janeiro.

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

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. . Brasil: [s.n.]. , 2016.

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

BRONZATTI, Fabricio Luiz; IAROZINSKI NETO, Alfredo. Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030. **Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, v. 28, p. 13-16, 2008.

BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I. ; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, 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.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; SILVA, H. C.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação do biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: Determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**. v.35, n.4, p.733-737, 2012.

BORSATO, D.; CINI, J. R. M.; 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.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CANESIN, E. A.; OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. R. SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 17, p.39-45, 2014.

CÂNDIDO, L. G. Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 2012

CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D. Modelagem matemática aplicada a síntese dos produtos da reação de transesterificação a partir de gordura animal e óleo vegetal. **Revista Virtual Química**, v.8, p. 823-837, 2016

CHENDYNSKI, L. T., ROMAGNOLI, E. S.; 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, p. 9613–9618, 2017

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.

COMIN, M.; SOUZA, A. C. D.; ROVEDA, A. C.; YAHAGI, S. S.; OLIVEIRA, L. H. ; AMARAL, M. S. ; SILVA, C. A. A.; FIORUCCI, A. R.; GOMES, R. S.; CAIRES, A. R. L.; TRINDADE, M. A. G. Alternatives binary and ternary blends and its effects on stability of soybean biodiesel contaminated with metals. **Fuel**, v. 191, p. 275-282, 2017.

CONNORS, K. A. **Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution**. John Wiley & Sons, 1990, 480 p.

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.

DEL RÉ, P. V.; JORGE, N. Spices as natural antioxidants: Their application in food and implication for health. **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, v. 14, n. 2, p. 389-399, 2012.

DIAS, G. H.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; COPPO, R. L.; BORSATO, D. Aplicação do delineamento simplex-centroide com variável processo na otimização das condições de produção do biodiesel B100 de óleo de girassol. **Acta Scientiarum: Technology**, v. 36, n. 3, p. 505-512, 2014.

DUNN, R. O. Correlating the Cloud Point of Biodiesel to the Concentration and Melting Properties of the Component Fatty Acid Methyl Esters. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 1, p. 455-464, 2018.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Impact of antioxidant and metals on biodiesel stability- A review. **J. Mater. Environ. Sci.** v. 5, p. 1412-1425, 2014

EDSAN, M.; CHOWDHURY, M. T. H. Production of Biodiesel Using Alkaline Based Catalysts From Waste Cooking Oil: A Case Study, **Procedia Engineering**, v. 105, p. 638-645, 2015

European Committee for Standardization; EN 14112:2003 - Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin, 2003.

European Committee for Standardization; EN 14214:2008 Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, Berlin, 2008.

FAZAL, M. A.; SUHAILA, N. R.; HASEEB, A. S. M. A.; RUBAIEE, S.; AL-ZAHRANI, A. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1407-1414, 2018.

FARMER, E. H. & SANDRALINGAN, D. The course of antioxidation reactions in polysoprenes and allied compounds. Part I The structure and reactive tendencies of peroxides olefins. **J. Chem. Soc.**, p. 1121-139, 1942.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja—taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FRANKEL, E. N. **Lipid Oxidation**. The Oily Press, Dundee, 2005.

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I. V. D.; LOFTÉ GROBLER A.B.; NSHOANE, K. T., REDDY, J. K.; LUYT, A. S.. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v. 94, p. 227–233, 2012

GERSON, F.; WILEY, J.; HUBER, W. **Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals**. John Wiley & Sons, 2003.

GIBIS, M.; WEISS, J.. Antioxidant capacity and inhibitory effect of grape seed and rosemary extract in marinades of the formation of heterocyclic amines in fried beef parties. **Food Chem.** 134, p. 766-774, 2012

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.

GONÇALVES, J. H. T.; SANTOS, A. S.; MORAIS, H. A. Atividade antioxidante, compostos fenólicos totais e triagem fitoquímica de ervas condimentares desidratadas. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 13, n. 1, p. 486-497, 2015.

HARMONY, M. D. Quantum mechanical tunnelling in chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 1, n. 2, p. 211-228, 1972

HASSAN, M. H.; KALAM, M.A. An overview of biofuel as a renewable energy source: Development and challenges. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 39-53, 2013

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.

HOSSAIN, M. B.; BARRY-RYAN, C.; MARTIN-DIANA, A. B.; BRUNTON, N. P. Optimisation of accelerated solvent extraction of antioxidant compounds from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), marjoram (*Origanum majorana* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) using response surface methodology, **Food Chem.**126, p. 339-346, 2011

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

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14 p.667–678, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Long term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Energy**, v. 36, n. 8, p. 5409-5415, 2011.

JANZEN, E. G.; NUTTER Jr, D. E.; DAVIS, E. R.; BLACKBURN, B. J.; POYER, J. L.; MCCAY, P. B. On spin trapping hydroxyl and hydroperoxyl radicals. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 56, n. 17, p. 2237-2242, 1978.

JUNGER, A. P.; DIOTTO, R. D. Sustainability and Public Policy for Contaminants in Brazil. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 6, p. 876117, 2018.

KARAVALAKIS, G.; HILARI, D.; GIVALOU, L.; KARONIS, D.; STOURNAS, S.. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**. v.36, p. 369-374, 2011.

KARMAKAR, S.; JOSE, D.; DATTA, A. Tunnelling effects in chemistry. **Resonance**, v. 19, n. 2, p. 160-174, 2014.

KASAI, P. H.; MCLEOD JR, D. Detection by spin trapping of hydrogen and hydroxyl radicals generated during electrolysis of water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, n. 5, p. 619-621, 1978.

KE, P. J.; ACKMAN, R. G. Metal catalyzed oxidation in mackerel skin meat lipids. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 53, 636, 1976.

KIVEVELE, T.T.; MBARAWA, M. M.; BERECZKY, A.; LAZA T.; MADARASZ, J. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from *Croton Megalocarpus* oil. **Fuel Processing Technology** v.92, p.1244–1248, 2011.

KOTAKE, Y.; KUWATA, K.; JANZEN, E. G. Electron spin resonance spectra of diastereomeric nitroxyls produced by spin trapping hydroxylalkyl radicals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 23, p. 3024-3029, 1979.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1021-1026, 2003.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The biodiesel handbook**. 2005. Champaign, IL, USA, 2005.

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

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

LI, N.; TAYLOR, L. S.; MAUER, L. J. Degradation kinetics of catechins in green tea powder: effects of temperature and relative humidity. **Journal Agriculture Food Chemistry**. v.59, p.6082–6090, 2011.

LILLARD, D. A.; DAY, E. A. Degradation of monocarbonyls from autoxidizing lipids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 41, n. 8, p. 549-552, 1964.

LLORACH, R; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, A.; TOMÁS-BARBERÁN, F. A.; GIL, M. I.; FERRERES, F. Characterization of polyphenols and antioxidant properties of five lettuce varieties and escarole. **Food chemistry**, v. 108, n. 3, p. 1028-1038, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MACARIO, A.; GIORDANO, G. Catalytic conversion of renewable sources for biodiesel production: A comparison between Biocatalysts and inorganic catalysts. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 2, p. 159-168, 2013.

MADSEN, H. L.; BERTELSEN, G. Spices as antioxidants. **Trends in Food Sci. & Technol.** v.6, p 271-277, 1995

MANTOVANI, A. C. G., CHENDYNSKI, L. T., SALVIATO, A.; BORSATO, D.; SANTANA, V. T. ; DI MAURO, E. Monitoring free radicals formation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance. **Fuel**, v. 224, p. 255-260, 2018.

MARU, M. M. ; LEGNANI, M. M. C.; QUIRINO, W. G.; BALBO, A. ; ARANHA, I. B.; COSTA, L. T.; VILANI, C.; SENA, L. A.; DAMASCENO, J. C.; CRUZ, T. S.; LIDÍZIO, L. R.; SILVA, R. F.; JORIO, A.; ACHETE, C. A. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 9, p. 1175-1182, 2009.

MENZINGER, M.; WOLFGANG, Re. The meaning and use of the Arrhenius activation energy. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 8, n. 6, p. 438-444, 1969.

MIEDEMA, J. H.; BENDERS, R. M.; MOLL, H. C.; PIERIE, F. Renew, reduce or become more efficient? The climate contribution of biomass co-combustion in a coal-fired power plant. **Applied Energy**, v. 187, p. 873-885, 2017.

MIN, D. B.; BOFF, J. M. Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 1, n. 2, p. 58-72, 2002.

MOHAMMED, H. A.; BHASKARAN, G.; SHUAIB, N. H.; SAIDUR, R. Heat transfer and fluid flow characteristics in microchannels heat exchanger using nanofluids: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1502-1512, 2011.

MME – Ministério de Minas e Energia; Resenha Energética Brasileira. Junho de 2018.

Disponível em <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2018+-+ano+ref.+2017+%28PDF%29/6f00cc7c-be9a-4257-ab5d-8ab1935611aa;jsessionid=DE9158023A984B962AECA56C0CB6595C.srv155>>.

Acesso em 01.07.2018

NAWAR, W. W. Lipids O. R. Fennema. Food chemistry, Dekker, New York, 1996, p. 225-319.

NURTIFRI, I.; MANIAM G. P.; HINDRYAWATI, N; YUSOFF, M. M.; GANESAN, S. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. **Energy conversion and Management**. v. 74, p. 395-402, 2013.

OBADIAH, A.; KANNAN, R.; RAMASUBBU, A.; KUMAR, S. V. Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of *Pongamia pinnata* (L.) Pierre biodiesel. **Fuel Processing Technology** v.99, p.56–63, 2012

OLIVEIRA; A. C.; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova** v.32,n.3, 2009

OSAWA, W. O.; SAHOO, P. K.; ONYARI, J. M.; MULAA, F. J. Effects of antioxidants on oxidation and storage stability of Croton megalocarpus biodiesel. **International Journal of Environmental Engineering**, v. 7, p. 85–91, 2015.

PELEG, M.; ENGEL, R.; GONZALEZ-MARTINEZ, C.; CORRADINI, M. G. Non-Arrhenius and non-WLF kinetics in food systems. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, n. 12, p. 1346-1355, 2002.

PELEG, M.; NORMAND, M. D.; CORRADINI, M. G. The Arrhenius equation revisited. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 52, n. 9, p. 830-851, 2012.

PUSPARIZKITA, Y. M.; SETIADI, T.; HARIMAWAN, A.. Effect of Biodiesel Concentration on Corrosion of Carbon Steel by *Serratia marcescens*. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2018.

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neuza. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.

ROMAGNOLI, É. S.; BORSATO, D.; SILVA, L. R. C.; TASHIMA, D. L. M.; CANESIN, E. A. Influence of the extracts of senna leaves, blackberries and hibiscus flowers in the oxidation reaction of commercial biodiesel. **Biofuels**, p. 1-7, 2017.

RONSEIN, G. E.; MIYAMOTO, S.; BECHARA, E.; DI MASCIIO, P.; MARTINEZ, G. R. Oxidação de proteínas por oxigênio singlete: mecanismos de dano, estratégias para detecção e implicações biológicas. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 563-568, 2006.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1271-1275, 2009.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K.; SHARMA, M.; KHAN, A. A. Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 35, n. 5, p. 2333-2337, 2010.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Effect of metal contaminants and antioxidants on the oxidation stability of the methyl ester of Pongamia. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 5, p. 567-572, 2010.

SANDERS, D. H. **Food additives**. Chemical and Engineering News, 1966.

SANTOS, N. A. Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja. 2012. 130 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, p. 4732-4745, 2011.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Phenolic antioxidants. **Critical reviews in food science & nutrition**, v. 32, p. 67-103, 1992.

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

SHAHABUDDIN, M.; KALAM, M.A.; MASJUKI, H.H.; BHUIYA, M.M.K.; MOFIJUR, M. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**. v. 44, p. 616-622, 2012.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373, 2008

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

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, 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, W. L. G.; SALOMÃO, A. A.; VILA, M. M.; TUBINO, M. Influence of water and ultraviolet irradiation on the induction period of the oxidation of biodiesel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 676-680, 2017.

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

SORATE, K. A.; BHALE, P. V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.41, p.777–798, 2015.

SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A; NOGUEIRA, L. A. Horta. Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. **Biofuels**, v.9, 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** 2015, 137, 366.

SUCUPIRA, N. R.; SILVA, A. B.; PEREIRA, G.; COSTA, J. N. Métodos para determinação da atividade antioxidante de frutos. **Journal of Health Sciences**, v. 14, n. 4, p. 263-269, 2015.

SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 399-412, 2017.

VASCONCELOS, M. D. S.; PASSOS, W. E.; LESCANOS, C. H.; PIRES DE OLIVEIRA, I.; TRINDADE, M. A. G.; CAIRES, A. R. L.; MUZZI, R. M. Fluorescence Spectroscopy Applied to Monitoring Biodiesel Degradation: Correlation with Acid Value and UV Absorption Analyses. **Journal of analytical methods in chemistry**, v. 2018, p. 1-11, 2018.

YAAKOB, Z. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, 2014.

ZULETA, E. C.; RIOS, L. A.; BENJUMEA, P. N. Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**. v. 102, p.96–101, 2012.

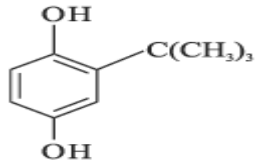
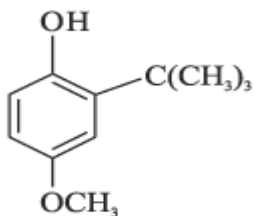
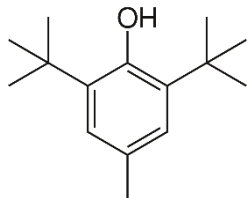
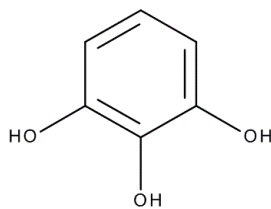
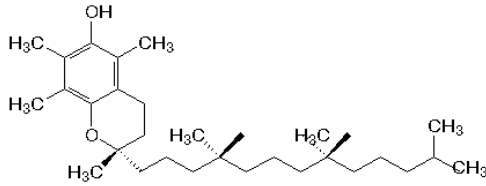
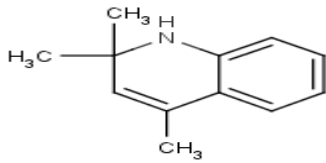
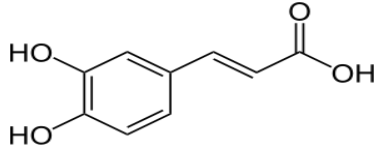
ZUÑIGA, A. D. G., PAULA, M. M.; COIMBRA, J. S. D. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X. D.; TELIS-ROMERO, J. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas**. v. 1, p. 55-72, 2011.

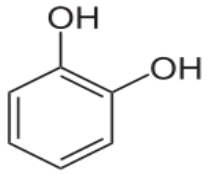
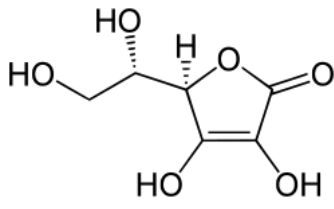
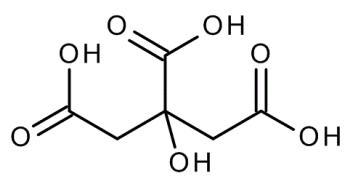
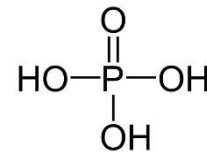
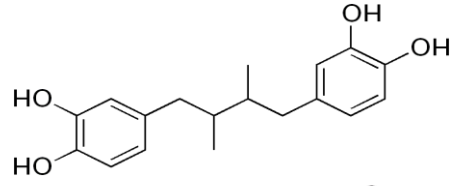
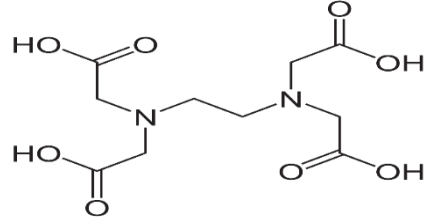
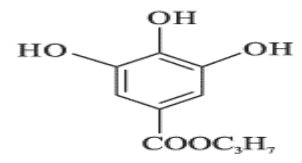
### Anexo 1. Parâmetros de conformidade do biodiesel segundo a ANP

Característica	Unidade	Limite	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg		-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555	-	EN 14109
			15553	-	EN 14538
			15556	-	
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556	-	
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Número Cetano	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
			-		
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105
			15771		EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
			15908		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342	6584	EN 14105
			1534		
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
			15344		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação	H	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP(2012)

**Anexo 2.** Principais moléculas com propriedades antioxidantes com as respectiva fórmula e massa molecular, símbolo e suas estruturas

Nome	Fórmula Molecular	Símbolo	Massa Molecular	Estrutura Molecular
Tert-Butilhidroquinona	$C_{10}H_{14}O_2$	TBHQ	166,22	
Butil-hidroxianisol	$C_{11}H_{16}O_2$	BHA	180,24	
Dibutil hidroxitolueno	$C_{15}H_{24}O$	BHT	220,35	
Ácido pirogálico	$C_6H_6O_3$	PY	126,11	
Alfa-tocoferol	$C_{29}H_{50}O_2$	$\alpha$ -Tocoferol	430,71	
1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina	$C_{12}H_{15}N$	Orox PK	173,25	
Ácido cafeico	$C_9H_8O_4$	-	180,16	

Catecol	$C_6H_6O_2$	C	110,1	
Ácido Ascórbico	$C_6H_8O_6$	-	176,12	
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$		192,12	
Ácido fosfórico	$H_3PO_4$	-	98,00	
Ácido nordohidroguaiarético	$C_{18}H_{22}O$	NDGA	302,40	
Etilenodiamino tetraacetato	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	EDTA	292,24	
Galato de propila	$C_{10}H_{12}O_5$	PG	212,2	

## Anexo 3. Especificações do biodiesel utilizado na Parte B



### RELATORIO DE ENSAIO "CERTIFICADO DA QUALIDADE" LABORATÓRIO DE CONTROLE DA QUALIDADE BSBIOS MARIALVA

Documento de origem: FO-CQ-MVA-063 rev. 1C

Data de emissão: 09/03/2018	Relatório de Ensaio N° 031-2018	Página 1 de 1
--------------------------------	---------------------------------	---------------

#### 1. Dados do Solicitante

Nome:	BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A		
Endereço:	Estrada Fruteira, s/n° Lote 212 A/B		
Cidade:	Marialva	UF:	PR
		CEP:	86990-000
Número Lote / Ordem de Serviço:	031-2018		

#### 2. Dados da Amostra

Identificação da Amostra:	031-2018	N° Lacre da amostra testemunho:	2119/65	
Data de produção do Biodiesel:	06/03/2018 a 07/03/2018			
Matérias-primas:	Metanol + Óleo de Soja (89%) + Gordura Bovina (2%) + Gordura de Porco (4%) + Óleo de aves (4%) + Óleo de Algodão (1%)		Aditivo:	não aplicável

#### 3. Dados da Coleta

Responsável pela Coleta:	Jorge	Data da Coleta:	08/03/2018
Local da Coleta:	Tanque estacionário 3	Volume do Lote:	1.500.000 Litros
Procedimento utilizado na coleta:	PG-CQ-MVA-013		

Item Analítico	Método	Especificação <sup>2</sup>	Unidade	Resultado
Aspecto <sup>1</sup>	PE-CQ-MVA-001	LII (1) - Limpido e isento de impurezas	-	LII (1) a 32,6°C
Massa Específica a 20°C <sup>1</sup>	ASTM D 4052	850 a 900	kg/m <sup>3</sup>	879,9
Viscosidade Cinemática a 40°C <sup>1</sup>	ASTM D 445	3,0 a 6,0	mm <sup>2</sup> /s	4,437
Teor de água <sup>1</sup> (procedimento A)	ASTM D 6304	máx. 200,0	mg/kg	191,1
Contaminação Total <sup>1</sup>	EN 12662	máx. 24	mg/kg	21,9
Ponto de Fulgor <sup>1</sup> (procedimento C)	ASTM D 93	mín. 100,0	°C	151,5
Teor de Éster <sup>5</sup>	EN 14103	mín. 96,5	% massa	99,8
Cinzas Sulfatadas <sup>4</sup>	ASTM D 874	máx. 0,020	% massa	NN
Enxofre Total <sup>5</sup>	NBR 15867	máx. 10	mg/kg	4,4
Sódio + Potássio <sup>1</sup>	NBR 15553	máx. 5	mg/kg	<1,0
Cálcio + Magnésio <sup>1</sup>	NBR 15553	máx. 5	mg/kg	<1,0
Fósforo <sup>1</sup>	NBR 15553	máx. 10	mg/kg	<1,0
Corrosividade ao Cobre a 3 h e 50 °C <sup>4</sup>	ASTM D 130	máx. 1	-	NN
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio <sup>1</sup>	ASTM D 6371	*	°C	1
Índice de Acidez <sup>1</sup>	ASTM D 664	máx. 0,50	mg/g	0,44
Glicerina Livre <sup>1</sup>	ASTM D 6584	máx. 0,02	% massa	0,015
Glicerina Total <sup>1</sup>	ASTM D 6584	máx. 0,25	% massa	0,217
Monoglicérides <sup>1</sup>	ASTM D 6584	máx. 0,7	% massa	0,700
Diglicérides <sup>1</sup>	ASTM D 6584	máx. 0,20	% massa	0,106
Triglicérides <sup>1</sup>	ASTM D 6584	máx. 0,20	% massa	0,067
Metanol <sup>3,1</sup>	EN 14110	máx. 0,20	% massa	NN
Índice de Iodo <sup>1</sup>	EN 14111	Anotar	% massa	107
Estabilidade à Oxidação a 110°C <sup>1</sup>	EN 14112	mín. 8	horas	9,5

\* Para os meses citados, o limite máximo é de: JAN / FEV / MAR / NOV / DEZ: máx. 14 °C; ABR / OUT: máx. 10 °C; MAI / JUN / JUL / AGO / SET: máx. 5 °C.  
 1 Realizado pelo Laboratório BSBIOS Ind. e Com. de Biodiesel Sul Brasil S/A, localizado em Marialva, cadastrado na ANP pelo n° 044 e no CRQ-IX pelo n° 04702. Boletim de análise n° 031-2018.  
 2 Conforme Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 - DOU 26.08.2014.  
 3 Quando a análise de Ponto de Fulgor resultar em um valor superior a 130°C fica dispensada a análise de Metanol.  
 4 Estes parâmetros são analisadas a cada trimestre civil, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre.  
 5 Realizado pelo Laboratório BSBIOS, localizado em Passo Fundo/RS, cadastrado na ANP pelo n° 007 e no CRQV pelo n° 051906626 Relatório de Ensaio n° 067/2018

Signatário Autorizado  
 Luciana Languila Aniceto  
 CRQ 09101116 - 9ª Região

A unidade % massa expressa neste relatório equivale à unidade g/100g do SI.  
 Os Resultados apresentados valem única e exclusivamente para a amostra ensaiada

**Anexo 4. Período de indução das amostras a 110°C, 115°C, 120°C e 125°C**

Cu		PI (h)				Cu + extrato		PI (h)			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
0	9,53				0	10,76					
2	0,09	0,08	0,07	0,06	2	4,71	2,89	2,37	1,66		
					7	1,94	1,35	1,02	0,66		
					14	1,68	0,86	0,64	0,45		
					31	1,58	0,88	0,64	0,46		
					38	1,53	0,83	0,57	0,38		
					56	1,36	1,01	0,50	0,38		
					95	0,56	0,41	0,04	0,21		
Controle		PI (h)				B100 + extrato		PI (h)			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
0	9,53				0	10,76					
48	8,94	6,27	4,46	3,10	48	10,27	6,95	4,80	3,73		
70	8,78	6,15	4,36	3,07	70	9,38	6,64	4,70	3,35		
100	8,35	5,69	4,02	2,86	100	9,70	6,53	4,41	3,11		
139	7,55	5,20	3,70	2,50	139	8,25	5,77	4,08	2,84		
180	6,48	4,46	2,99	2,10	180	6,99	4,82	3,35	2,39		
208	5,74	3,93	2,76	1,94	208	6,27	4,37	2,98	2,08		
Aço carbono		PI (h)				Aço carbono + extrato		PI (h)			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
0	9,53				0	10,76					
48	7,47	5,04	3,60	2,53	48	4,90	3,60	1,97	1,49		
70	6,93	4,92	3,20	2,45	70	3,14	2,30	1,38	1,02		
100	6,28	4,41	3,08	2,25	100	2,49	1,96	1,09	0,78		
139	5,60	3,89	2,63	0,93	139	2,05	1,33	0,83	0,58		
180	4,43	3,13	2,16	1,31	180	1,67	1,00	0,62	0,42		
208	3,78	2,76	1,92	1,31	208	1,22	0,73	0,51	0,04		
Aço prata		PI (h)				Aço prata + extrato		PI (h)			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
0	9,53				0	10,76					
48	3,12	2,20	1,58	0,84	48	3,92	2,61	1,94	1,45		
61	2,67	1,86	1,48	1,00	61	3,36	2,35	1,67	1,08		
70	2,46	1,81	1,22	0,90	70	2,83	2,13	1,38	1,05		
82	2,20	1,52	1,15	0,85	82	2,61	1,62	1,11	0,81		
100	1,90	1,44	1,01	0,60	100	2,16	1,01	0,50	0,38		
139	1,61	1,71	0,80	0,09	139	1,59	0,90	0,58	0,43		
Inox		PI (h)				Inox+ extrato		PI(h)			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
0	9,53				0	10,76					
48	7,34	5,28	3,73	2,58	48	9,06	6,53	4,56	3,20		
70	7,10	4,53	3,63	2,59	70	8,66	5,90	4,29	2,95		
100	6,69	4,46	3,18	2,18	100	8,17	5,65	3,94	2,72		
139	5,63	4,05	2,71	1,95	139	7,09	4,89	3,38	2,33		
180	4,95	3,39	2,27	1,60	180	5,74	3,89	2,72	1,81		
208	4,43	3,05	2,08	1,46	208	5,06	3,47	2,58	1,67		

**Anexo 5. Constante de velocidade (k) das amostras 110°C, 115°C, 120°C e 125°C**

Cu		k				Cu + extrato		k			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
2	7,41	10,16	10,26	11,59	2	0,48	0,74	0,90	1,45		
					7	1,27	1,68	2,72	3,50		
					14	1,15	1,97	2,72	3,97		
					31	1,53	1,75	2,79	4,03		
					38	1,23	2,09	3,24	5,14		
					56	1,78	2,48	3,88	5,40		
					95	2,30	2,61	5,08	8,55		
Controle		k				B100 + extrato		k			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
48	0,36	0,47	0,6	0,81	48	0,28	0,38	0,57	0,57		
70	0,30	0,45	0,57	0,77	70	0,25	0,39	0,45	0,69		
100	0,32	0,52	0,59	0,89	100	0,30	0,46	0,59	0,63		
139	0,41	0,48	0,70	1,14	139	0,36	0,45	0,66	1,02		
180	0,43	0,68	0,98	1,42	180	0,42	0,55	0,80	1,23		
208	0,50	0,72	1,06	1,50	208	0,42	0,61	0,98	1,34		
Aço carbono		k				Aço carbono + extrato		k			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
48	0,40	0,36	0,79	1,15	48	0,53	0,41	1,18	1,62		
70	0,35	0,55	0,76	1,05	70	0,63	1,01	1,54	2,02		
100	0,46	0,58	0,93	1,16	100	0,96	1,35	1,91	2,61		
139	0,46	0,74	0,93	1,21	139	1,14	1,57	3,19	3,88		
180	0,63	0,94	1,31	1,69	180	1,47	2,18	3,48	4,42		
208	0,69	1,04	1,50	2,11	208	1,60	2,46	3,55	12,16		
Aço prata		k				Aço prata + extrato		k			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
48	1,05	0,94	2,05	3,55	48	0,67	0,57	1,32	1,51		
61	1,00	1,06	2,11	2,49	61	0,72	0,78	1,35	2,24		
70	1,10	1,20	2,10	3,53	70	0,75	1,18	1,72	2,40		
82	1,58	2,22	2,85	3,89	82	1,69	1,58	2,20	2,79		
100	1,60	2,17	2,87	4,82	100	1,11	1,81	2,28	3,41		
139	1,21	2,32	4,06	7,85	139	1,86	2,10	4,08	6,06		
Inox		k				Inox+ extrato		k			
Tempo (dias)	110	115	120	125	Tempo (dias)	110	115	120	125		
48	0,18	0,49	0,72	0,75	48	0,19	0,42	0,56	0,86		
70	0,33	0,54	0,61	1,04	70	0,31	0,48	0,55	0,95		
100	0,44	0,59	0,69	1,02	100	0,36	0,52	0,71	0,80		
139	0,49	0,57	0,95	1,54	139	0,40	0,57	0,76	1,24		
180	0,60	0,79	1,27	1,46	180	0,50	0,70	0,82	1,34		
208	0,65	1,04	1,5	2,11	208	0,58	0,84	1,16	1,60		



Ministério do Meio Ambiente  
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO

SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso

Cadastro nº A31C9F7

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

Número do cadastro: **A31C9F7**  
 Usuário: **DIONISIO BORSATO**  
 CPF/CNPJ: **201.912.869-15**  
 Objeto do Acesso: **Patrimônio Genético**  
 Finalidade do Acesso: **Pesquisa**

**Espécie**

**Rosmarinus officinalis**

Título da Atividade: **Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel com óxidos e metais de ferro e cobre em mistura de extrato de alecrim**

**Equipe**

<b>DIONISIO BORSATO</b>	<b>UEL</b>
<b>Leticia Thais Chendynski</b>	<b>UEL</b>
<b>Érica Signori Romagnoli</b>	<b>UEL</b>
<b>Kelly Roberta Spacino'</b>	<b>UEL</b>
<b>Gabriel Benassi Messias</b>	<b>UEL</b>

**Resultados Obtidos**

**Divulgação de resultados em meios científicos ou de comunicação**

Identificação do meio onde foi divulgado: **Publicação em Periódico Internacional: Energy**

Data do Cadastro: **17/09/2018 10:07:57**

Situação do Cadastro: **Concluído**



Conselho de Gestão do Patrimônio Genético  
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em **12:17 de 17/09/2018**.



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



Ministério do Meio Ambiente  
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO

SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso  
Cadastro nº A17C9C2

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

Número do cadastro: **A17C9C2**  
 Usuário: **DIONISIO BORSATO**  
 CPF/CNPJ: **201.912.869-15**  
 Objeto do Acesso: **Patrimônio Genético**  
 Finalidade do Acesso: **Pesquisa**

**Espécie**

**Rubus fruticosus L.**

Título da Atividade: **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel em mistura com metais e extrato de amora."**

**Equipe**

<b>DIONISIO BORSATO</b>	<b>UEL</b>
<b>LeticiaThaís Chendynski</b>	<b>UEL</b>
<b>Érica Signori Romagnoli</b>	<b>UEL</b>

**Resultados Obtidos**

**Divulgação de resultados em meios científicos ou de comunicação**

Identificação do meio onde foi divulgado: **Publicação em periódicos internacionais Journ**

Data do Cadastro: **17/09/2018 12:16:37**  
 Situação do Cadastro: **Concluído**



Conselho de Gestão do Patrimônio Genético  
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em 12:17 de 17/09/2018.



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