



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GABRIEL BENASSI MESSIAS

**INFLUÊNCIA DE LIGAS METÁLICAS E EXTRATO DE
ALECRIM NOS PARÂMETROS CINÉTICOS E
TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE
BIODIESEL DURANTE SEU ARMAZENAMENTO**

GABRIEL BENASSI MESSIAS

**INFLUÊNCIA DE LIGAS METÁLICAS E EXTRATO DE
ALECRIM NOS PARÂMETROS CINÉTICOS E
TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE
BIODIESEL DURANTE SEU ARMAZENAMENTO**

Exame de defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Londrina
2019

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

Messias, Gabriel Benassi Messias.

Influência de ligas metálicas e extrato de alecrim nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação de biodiesel durante seu armazenamento / Gabriel Benassi Messias Messias. - Londrina, 2019.
82 f. : il.

Orientador: Dionisio Borsato Borsato.

Coorientador: Roberto de Matos Matos.

Coorientador: Olívio Fernandes Galão Galão .

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Biodiesel x Agentes oxidantes. - Tese. 2. Oxidação. - Tese. 3. Biodiesel x Armazenamento x Controle de qualidade. - Tese. I. Borsato, Dionisio Borsato. II. Matos, Roberto de Matos . III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Título.

GABRIEL BENASSI MESSIAS

**INFLUÊNCIA DE LIGAS METÁLICAS E EXTRATO DE ALECRIM NOS
PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DE BIODIESEL DURANTE SEU ARMAZENAMENTO**

Exame de defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Olívio Fernandes Galão
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina 22 de fevereiro de 2019

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Dionisio Borsato, pela orientação, amizade e apoio. Agradeço ainda, pelo suporte constante ao longo desses dois anos de trabalho e pela confiança à mim depositada, serei eternamente grato pela oportunidade.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho. Aos colegas do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, Felipe, Bruna, Livia, Marco, Hágata, Gustavo, Karina, Mirian, Diego, Ana e Ivanira, pelo companheirismo e amizade. Em especial, à Érica pela ajuda e amizade sincera e principalmente à Letícia Chendynski por ser minha mãe-orientadora e sempre estar disposta a me ajudar e auxiliar nas tarefas realizadas.

A minha amiga Caroline Ostapechem pelo companheirismo nas disciplinas e viagens realizadas pelo programa de mestrado.

Aos meus eternos amigos da graduação Luana, Tainara, Cláudia, Letícia, Isadora, Larissa, Jeferson e Hígor, por sempre estarem ao meu lado, me dando apoio e força para seguir em frente.

Ao volei AAUEL que me forneceu grandes amizades, sendo meu refúgio.

Ao meu melhor amigo Fernando Goulart por ser meu braço direito e melhor companheiro.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, pelos ensinamentos e por serem exemplos de dedicação pela vida acadêmica.

Aos professores do mestrado em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, pelos ensinamentos e especialização.

Acima de tudo agradeço a DEUS pela força, dedicação, paciência e fé. E agradeço em especial a minha família, meu Pai Ademir por ser meu herói e inspiração. A minha mãe Marcia por ser minha base de ensinamentos e condutas. As minhas irmãs Livia e Julia por serem minhas melhores amigas e confidentes. E a namorada do meu pai Margô pelo auxílio e apoio.

À todos que tornaram a realização deste trabalho possível, mesmo que de forma indireta, muito obrigado.

“Porque para Deus nada é impossível”
Lucas 1:37

MESSIAS, Gabriel Benassi. **Influência de ligas metálicas e extrato de alecrim nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação de biodiesel durante seu armazenamento.** 2019. 89f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

O biodiesel possui baixa estabilidade oxidativa devido ao alto teor de ésteres insaturados em sua composição, sendo que sua degradação pode ocorrer devido a exposição ao ar, umidade, luz, calor, ambientes contaminados por microrganismos e em presença de metais. Os antioxidantes sintéticos, e mais recentemente os naturais, tem sido amplamente empregados para diminuir a degradação oxidativa. Esse estudo visa avaliar a influência do extrato natural de alecrim quando em presença de ligas metálicas de aço carbono, aço 1020 e amostra de tubulação industrial no armazenamento do biodiesel. O equipamento Rancimat ® vem se destacando nesses estudos já que este é capaz de acelerar a reação de oxidação do biodiesel, gerando dados que resultam em parâmetros cinéticos e termodinâmicos que auxiliam na avaliação do seu desempenho, tempo de estocagem, eficiência e garantia de qualidade durante o armazenamento e distribuição. A amostra de biodiesel em contato com a tubulação industrial apresentou íons zinco em solução, conferindo menores valores de período de indução e, conseqüentemente, maiores constantes de velocidade, menores valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, no estado ativado, acelerando a degradação do biodiesel, mesmo em presença do extrato natural. As amostras de biodiesel em contato com o aço carbono e aço 1020 apresentaram uma menor degradação quando comparado com a amostra de tubulação, porem quando na presença de extrato natural de alecrim o biodiesel em contato com a liga aço carbono apresentou uma compatibilidade satisfatória em relação a estabilidade oxidativa e parâmetros físico-químicos, sendo esta a mais aconselhável para armazenamento. O extrato natural de alecrim atua como um bom agente antioxidante conferindo uma estabilidade oxidativa acima de 8 horas como descreve a norma EN 14112.

Palavras-chave: Ligas metálicas. Estabilidade oxidativa. Antioxidante natural. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 7

MESSIAS, Gabriel Benassi. **Influence of metallic alloys and rosemary extract on the kinetic and thermodynamic parameters of the oxidation reaction of biodiesel during its storage.** 2019. 89p. Master's dissertation (Master's Degree in Bioenergy) – Chemistry Department, State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The biodiesel has low oxidative stability due to the high content of unsaturated esters in its composition, and its degradation can occur due to exposure to air, humidity, light, heat, environments contaminated by microorganisms and in the presence of metals. Synthetic, and more recently natural, antioxidants have been widely used to decrease oxidative degradation. This study aims to evaluate the influence of the natural extract of rosemary when in the presence of metallic alloys of carbon steel, 1020 steel and sample of industrial pipe in the biodiesel storage. Rancimat® equipment has been highlighted in these studies since it is able to accelerate the oxidation reaction of biodiesel, generating data that result in kinetic and thermodynamic parameters that aid in the evaluation of its performance, storage time, efficiency and quality assurance during storage and distribution. The sample of biodiesel in contact with the industrial pipe presented zinc ions in solution, giving lower values of induction period and, consequently, higher speed constants, lower values of enthalpy, entropy and free energy of Gibbs, in the activated state, accelerating the degradation of biodiesel, even in the presence of the natural extract. The samples of biodiesel in contact with carbon steel and 1020 steel presented a lower degradation when compared to the sample of pipe, but when in the presence of natural extract of rosemary the biodiesel in contact with the carbon steel alloy presented a satisfactory compatibility in relation to oxidative stability and physico-chemical parameters, being the most advisable for storage. The natural extract of rosemary acts as a good antioxidant giving an oxidative stability above 8 hours as described in EN 14112.

Keywords: Metal alloys. Oxidative stability. Natural antioxidant. Kinetic and thermodynamic parameters

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Funcionamento do equipamento Rancimat® para a determinação da estabilidade oxidativa	21
Figura 2 -	Gráfico gerado entre os dados de condutividade versus tempo	22
Figura 3 -	Exemplos de compostos fenólicos derivados de antioxidantes naturais	27
Figura 4 -	Erva de Alecrim <i>in natura</i> e, posteriormente, as ervas secas	29
Figura 5 -	Ligas metálicas utilizadas para teste de estabilidade oxidativa de biodiesel. A (aço carbono), B (aço 1020) e C (tubulação industrial)	36
Figura 6 -	Desvios da linearidade das amostras nos respectivos dias de análise: (a) Controle, (b) Aço Carbono, (c) Aço 1020 e (d) Tubulação Industrial	48
Figura 7 -	Desvios da linearidade das amostras nos respectivos dias de análise: (a) controle com antioxidante e controle, (b) aço 1020 com antioxidante e aço carbono com antioxidante	63

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1 -	Mecanismo da auto-oxidação do biodiesel	19
Reação 2 -	Fotoxidação por substâncias fotodinâmicas com absorção de luz	20
Reação 3 -	Reação de oxidação por metais de baixa valência	24
Reação 4 -	Autoxidação de metais redutores, produzindo radicais de oxigênio os quais reagem com os lipídios (moderada / alta [O ₂])	24
Reação 5 -	Redução/oxidação de hidroperóxidos para RO· e ROO	24
Reação 6 -	Ciclo redox envolvendo o íon metálico presente no meio.....	25
Reação 7 -	Ação de antioxidantes na oxidação do biodiesel	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Extratos com suas diluições e concentrações de ácido gálico	34
Tabela 2 -	Volume e período de indução para analisar a estabilidade oxidativa dos antioxidantes naturais	35
Tabela 3 -	Composição de misturas contendo ligas metálicas	36
Tabela 4 -	Composição de misturas contendo ligas metálicas e antioxidante natural de alecrim	37
Tabela 5 -	Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento analisado das amostras controle e aço carbono.....	42
Tabela 6 -	Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento analisado das amostras de aço 1020 e tubulação.....	42
Tabela 7 -	Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras controle e contendo Aço carbono.....	46
Tabela 8 -	Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras contendo Aço 1020 e de tubulação industrial	46
Tabela 9 -	Valores da Energia de ativação das amostras nos períodos de coleta	47
Tabela 10 -	Valores da Energia de ativação corrigidos das amostras nos períodos de coleta.....	49
Tabela 11 -	Valores de entalpia para as amostras no estado ativado	49
Tabela 12 -	Valores de entropia para as amostras no estado ativado	50
Tabela 13 -	Valores de energia livre de Gibbs média para as amostras no estado ativado	51
Tabela 14 -	Análises UV-Vis dos extratos naturais para determinação de teor de fenólicos totais	52
Tabela 15 -	Período de indução da estabilidade oxidativa dos antioxidantes naturais	53
Tabela 16 -	Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento	

	analisado das amostras controle, amostra controle com antioxidante e aço carbono com extrato natural de alecrim.....	56
Tabela 17 -	Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento analisado das amostras de aço 1020 com antioxidante e tubulação industriais com extrato natural de alecrim.....	56
Tabela 18 –	Comparação dos períodos indutivos das amostras de biodiesel em contato com aço carbono sem e com a presença de extrato natural de alecrim.....	57
Tabela 19 -	Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras de biodiesel controle, controle com antioxidante e aço carbono com antioxidante	60
Tabela 20 -	Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras de biodiesel do aço 1020 com antioxidante e tubulação industrial com antioxidante.....	60
Tabela 21 -	Valores da Energia de ativação das amostras com extrato natural de alecrim nos períodos de coleta	61
Tabela 22 -	Valores da Energia de ativação corrigidos das amostras com extratos naturais com propriedades antioxidante nos períodos de coleta	63
Tabela 23 -	Comparação dos parâmetros cinéticos das amostras de biodiesel em contato com aço carbono sem e com a presença de extrato natural de alecrim.....	64
Tabela 24 -	Valores de entalpia no estado ativado para as amostras com extrato natural	65
Tabela 25 -	Valores de entropia no estado ativado para as amostras com extrato natural	66
Tabela 26 -	Valores de energia livre de Gibbs média no estado ativado para as amostras com extrato natural.....	67
Tabela 27 -	Comparação dos parâmetros termodinâmicos das amostras de biodiesel em contato com aço carbono sem e com a presença de extrato natural	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

PI Período de Indução

k Constante de velocidade

Ea Energia de Ativação

Eaa Energia de Ativação Aparente

ΔH^\ddagger Entalpia no estado ativado

ΔS^\ddagger Entropia no estado ativado

ΔG^\ddagger Energia Livre de Gibbs média no estado ativado

ASTM Society for Testing and Materials

EN European Committee for Standardization

RH Ácidos graxos insaturados

R• Radical Livre

ROO• Radical peróxido

ROOH Radical hidroperóxido

A• Radicais livres inertes, derivado dos antioxidantes

TBQH Terc-Butilhidroxiquinona

BHT Butilhidroxitolueno

BHA Butilhidroxianisol

PG Propil Galato

EAG Equivalente em Ácido Gálico

μS micro Siemens

mg miligrama

mL mililitro

XRF Análise de fluorescência de raio-X

FAAS Espectrometro de Absorção Atômica por chama

Abs Absorvância

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	O Biodiesel.....	17
2.2	Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	18
2.3	Interação do biodiesel com ligas metálicas	22
2.4	Antioxidantes naturais	26
2.5	Parâmetros cinéticos e termodinâmicos	29
2.6	Análise de Fluorescência de Raio-X (XRF).....	30
2.7	Digestão ácida de compostos orgânicos por micro-ondas	31
2.8	Espectrometria de Absorção Atômica por chama (FAAS).....	31
3.	OBJETIVOS	32
3.1	Objetivo Geral	32
3.2	Objetivos Específicos	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	O biodiesel.....	33
4.2	Extração de antioxidantes naturais.....	33
4.3	Determinação do teor de fenóis.....	33
4.4	Determinação da estabilidade oxidativa dos antioxidantes naturais.....	35
4.5	Preparo de amostras	35
4.5.1	Amostra sem extrato natural.....	35
4.5.2	Amostra com extrato natural.....	37
4.6	Determinação do período de indução e estabilidade oxidativa	37
4.7	Análise de Fluorescência de Raio-X (XRF)	38
4.8	Digestão ácida do biodiesel por micro-ondas	38
4.9	Análise de Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS)	39
4.10	Determinação dos parâmetros cinéticos.....	39
4.11	Determinação dos parâmetros termodinâmicos	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1.	Análises físico-químicas do biodiesel B100	41

5.2.	Amostra sem extrato natural	41
5.2.1	Determinação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel contendo as ligas metálicas sem a presença de extrato natural de alecrim com propriedades antioxidantes	41
5.2.2	Determinação de metais no biodiesel por técnicas analíticas	44
5.2.2.1	Análise de fluorescência de Raios X (XRF)	44
5.2.2.2	Digestão ácida do biodiesel por micro-ondas.	44
5.2.2.3	Espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)	45
5.2.3	Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de biodiesel contendo as ligas metálicas sem a presença de extrato natural de alecrim com propriedades antioxidantes	45
5.2.4	Determinação dos parâmetros termodinâmicos das amostras de biodiesel contendo as ligas metálicas sem a presença de extrato natural de alecrim com propriedades antioxidantes	49
5.3	Amostra com extrato natural	52
5.3.1	Determinação dos compostos fenólicos totais	52
5.3.2	Determinação da estabilidade oxidativa dos compostos fenólicos	53
5.3.3	Determinação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel contendo as ligas metálicas com a presença de extrato natural de alecrim com propriedades antioxidante	55
5.3.4	Determinação de metais no biodiesel por técnicas analíticas	58
5.3.4.1	Análise de fluorescência de Raios X (XRF)	58
5.3.4.2	Digestão ácida do biodiesel por micro-ondas	58
5.3.4.3	Espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).....	58
5.3.5	Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de biodiesel contendo as ligas metálicas com a presença de extrato natural de alecrim com propriedades antioxidantes	59
5.3.6	Determinação dos parâmetros termodinâmicos das amostras de biodiesel contendo as ligas metálicas com a presença de extrato natural de alecrim com propriedades antioxidantes	64
6.	CONCLUSÃO	69
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
8.	ANEXO I	79

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a principal fonte de energia é o petróleo, porém este recurso é esgotável e ocasiona prejuízos ao meio ambiente. Por isso, aumentou o número de pesquisas buscando uma fonte de produção de energia renovável menos poluente, capaz de substituir os combustíveis fósseis, principalmente o óleo diesel. Por ser obtido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras de origem animal, o biodiesel vem ganhando força como um combustível alternativo. No entanto esta fonte de energia apresenta desvantagens já que algumas oleaginosas apresentam propriedades químicas indesejáveis que são incorporadas ao combustível (JISHNU, PAI, 2018; CHUAH, 2017; GOLDEMBERG; LUCON, 2007; KNOTHE et al 2005; DABDOUB et al., 2009).

Dependendo da matéria prima utilizada para a obtenção do biodiesel, o biocombustível pode apresentar concentrações diferentes de teores de ésteres de ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis a reações de oxidação (CHENDYNSKI et al., 2016). Ainda, existe a possibilidade de formação de produtos de decomposição como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e álcoois, substâncias que podem levar a problemas no funcionamento do motor e diminuir o período de armazenamento do combustível (MANTOVANI et al., 2018; BORSATO et al., 2014; SOUZA et al., 2014, XIN, 2009; KNOTHE & DUNN, 2003).

Além de coprodutos gerados e a influência do oxigênio do ar, outro componente que acelera o processo oxidativo do biodiesel é a presença de ligas metálicas, que tem como maior fonte de contaminação os tanques de armazenamento. Os mecanismos e a taxas de iniciação de reações de oxidação catalisadas por ligas metálicas são determinadas por diversos fatores como o tipo de metal, o complexo formado, o agente quelante ou complexante, o potencial redox do metal, solventes e disponibilidades de oxigênio. Ligas como aço carbono, alumínio e aço inoxidável são mais compatíveis ao biodiesel, já o latão, bronze, cobre, chumbo, estanho e zinco aceleram o processo oxidativo. Estes metais tornam-se catalisadores acelerando a oxidação do biodiesel (SANTOS et al., 2012; CHENDYNSKI et al., 2017; YAAKOB et al., 2014).

Com a finalidade de retardar a deterioração oxidativa de derivados de ácidos graxos são empregadas substâncias conhecidas como antioxidantes ou estabilizadores, que podem ser de ocorrência natural ou sintética (BORSATO et

al.,2010; FOCKE et al., 2012). No biodiesel, a ação dos agentes antioxidantes é capturar os radicais livres formados durante os processos oxidativos, interrompendo a reação em cadeia de degradação do combustível (SPACINO et al.,2016; SANTOS et al.,2012).

Alguns trabalhos tem mostrado que os parâmetros cinéticos da reação de oxidação, obtidos pelos dados fornecidos pelo equipamento Rancimat[®], podem ser utilizados para avaliar o efeito de antioxidantes naturais e sintéticos na reação de oxidação do biodiesel (MAIA et al, 2011; SPACINO et al.,2016).

A oxidação do biodiesel envolve uma série de reações químicas complexas com várias etapas, entretanto é sabido que a equação de Arrhenius foi originalmente proposta para explicar reações elementares onde a energia de ativação permanece constante durante a reação. Este conceito é bastante simplificado uma vez que os processos reacionais possuem uma descrição mais complexa, dependendo de fatores térmicos, de distribuições de não equilíbrio dos reagentes, tunelamento e configuração geométrica entre outros (CONNORS, 1990; SILVA, 2013; AQUILANTI, 2010; 2017).

A análise da cinética da reação de oxidação do biodiesel assim como os parâmetros termodinâmicos envolvidos fornecem dados que auxiliam na compreensão de como ocorre a degradação e na avaliação do período de estocagem. Os valores dos parâmetros da equação de Arrhenius não podem ser mensurados diretamente, porém há a possibilidade da determinação da energia de ativação a partir de dados experimentais da constante de velocidade em função da temperatura (SPACINO et al.,2015). Através deste conceito de energia de ativação, foi postulado a energia de ativação aparente com a inserção da dependência térmica da energia de ativação presente em algumas reações (AQUILANTI et al., 2010; 2017).

Para complementar a teoria de Arrhenius foi estabelecida a teoria do complexo ativado desenvolvida por Eyring (1935) que permite calcular entalpia, entropia e energia livre de Gibbs que contribuem para avaliar o biodiesel no que se refere ao seu desempenho, tempo de estocagem, eficiência e garantir sua qualidade durante o armazenamento e distribuição. (EYRING, 1935; CONNORS, 1990; SILVA, 2013; GALVAN et al., 2013; MENEGUETTI et al., 2013).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O BIODIESEL

O Biodiesel tem como definição ser um combustível derivado de fontes renováveis utilizado em motores movido à diesel. Sua composição é de uma mistura de mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, obtida a partir da pirolise, esterificação ou transesterificação de matérias ácido graxas de origem vegetal (óleo) ou animal (gordura), que atende as especificações contidas no Regulamento Técnico nº 14/2012 da ANP.

A produção de energia tem provocado graves problemas ambientais devido ao uso de combustíveis fósseis e seus derivados (KAERCHER *et al.*, 2013). 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, biodegradável, proveniente de fontes renováveis, reduz emissão de gases de escape dos motores diesel tais como hidrocarbonetos não queimados, materiais particulados, monóxido de carbono, sendo este menos poluente (BORSATO *et al.*, 2012; OSAWA *et al.*, 2015; CHENDYNSKI *et al.*, 2017; BOUAD *et al.*, 2012; DAUD *et al.*, 2015; ALEGRIA, *et al.*, 2014; KANNAN e VAKEESAN, 2016).

No Brasil a Resolução da Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 45 dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no regulamento técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle de qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto (BRASIL, 2014). Em 2005 foi publicada a Lei 11.097, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. A partir de 2008, a lei brasileira 11.097 implantou a inserção da adição de 2 % de biodiesel ao diesel comercializado no Brasil. Em 2014 essa adição subiu para 7 % (B7), alcançando 10 % em março de 2018 (B10). Propostas vindas da ANP diz que a partir de março de 2019 pode alcançar 15 % (B15) (BRASIL, 2014; BRASIL, 2016).

As plantas industriais para produção do biodiesel estão utilizando uma mistura de ácidos graxos provindos de origem vegetal e animal (FERRARI, 2005, CUNHA, 2009; BORSATO *et al.*, 2010). Em 2014, a principal matéria-prima para a produção do biodiesel foi o óleo de soja (69,2 %), logo em seguida vem o sebo bovino (17,0 %) e

dentre outras como gordura de ave, óleo residual, gordura suína (ORIVES *et al.*, 2014; BEN, 2015, CREMONEZ *et al.*, 2015).

A susceptibilidade do biodiesel à oxidação é atribuída principalmente ao alto teor de ésteres insaturados e aproximadamente 84 % dos ácidos graxos do óleo de soja são insaturados como ácido oleico, ácido linoleico e linolênico e que segundo BOTELLA *et al.* (2014) quanto maior o nível de insaturações em um éster, maior será sua susceptibilidade a oxidação. Essa característica indesejável é incorporada ao biocombustível, favorecendo os processos de oxidação, o que conduz a formação de peróxidos e hidroperóxidos que diminuem a sua estabilidade. Esse fato promove a formação de gomas, gerando com isso dificuldades em seu armazenamento (FERRARI *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2011; KREIVAITIS *et al.*, 2013; ISSARIYAKUL *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2015).

Além disso, o processo de degradação dos biocombustíveis altera suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa. Tais alterações são aceleradas pela exposição ao ar, umidade, metais, luz, calor e a ambientes contaminados por microrganismos e estão diretamente associados ao aumento de velocidade da reação de oxidação do biodiesel (DWIVEDI, SHARMA, 2014).

2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL

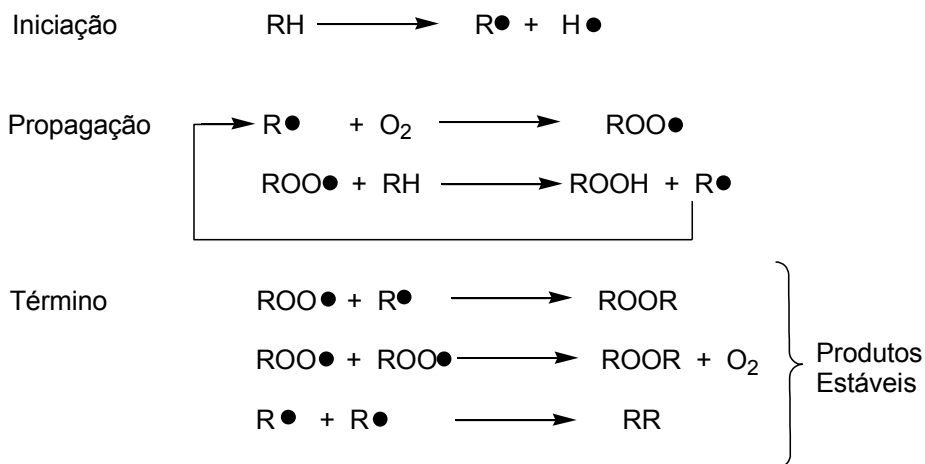
Além da estabilidade oxidativa do biodiesel estar diretamente relacionada com as mudanças nas características físicas e químicas causadas por interações com o ambiente, ela também é alterada pelo perfil dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel, que variam com o tipo de matéria prima utilizada. Quando maior o grau de insaturações dos ésteres de ácidos graxos saturados, menor a estabilidade oxidativa do biodiesel (PULLEN & SAEED, 2012; JAIN e SHARMA, 2012; DINKOV *et al.*, 2009; YAAKOB *et al.*, 2014; CHENDRYNSKI *et al.*, 2017).

A auto-oxidação do biodiesel ocorre devido a presença de oxigênio presente no ar que interage com os ácidos graxos insaturados, levando a formação de radicais livres e produtos secundários. Esses compostos formados são instáveis e causam uma maior degradação no biodiesel e podem acarretar problemas em motores e

equipamentos de ingestão a combustível (FARMER, E. H. & SANDRALINGAN, 1942; GALVAN et al., 2013, BORSATO et al., 2014).

O mecanismo de auto-oxidação ocorre em cadeia divididas em 3 etapas: iniciação, propagação e terminação, sendo que podem acontecer sequencialmente ou simultaneamente, como no mecanismo a seguir (MENEGUETTI et al., 2013).

Reação 1. Mecanismo da auto-oxidação



Fonte: FARMER, E. H. & SANDRALINGAN, 1942

RH: Sítios de oxidação de moléculas gordurosas, ROO•: Radicais de peróxidos, ROOH: Hidroperóxidos, R•: Radicais livres, ROOR, RR: Produtos estáveis.

Inicialmente os sítios de oxidação (RH) sofrem a remoção do hidrogênio, com ajuda de calor ou catalisadores da reação, que geram radicais livres (R•). Esses radicais livres rapidamente reagem com o oxigênio levando a formação de radicais de peróxido (ROO•) que são instáveis e atacam o substrato original RH gerando hidroperóxidos de ácidos graxos (ROOH) e novos radicais (R•).

Por fim a etapa de terminação ocorre quando há um número extremamente grande de radicais livres formados, e estes se combinam dando origem aos produtos de oxidação estável secundário tais como: aldeídos, ácidos, cetonas e polímeros do biodiesel e outros radicais (FARMER, E. H. & SANDRALINGAN, 1942). Isso pode causar o aumento da acidez do biodiesel, viscosidade, como também a deposição de resíduos que são agentes causadores de obstrução de filtros e sistemas de injeção (CHENDYNSKI et al, 2017; HE *et al.*, 2015).

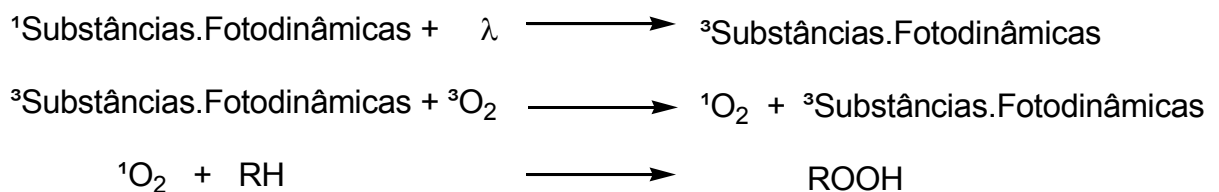
Segundo Aurand e colaboradores para a etapa de iniciação do mecanismo de auto-oxidação ocorrer, necessita de uma elevada energia, capaz de romper a ligação

RH, sendo assim novos conceitos de mecanismos oxidativos foram propostos. O mecanismo de fotoxidação é o mais adequado, promovido pela radiação ultravioleta em presença de sensibilizadores como clorofila, feoftina, riboflavina ou mioglobina, envolvendo a participação de oxigênio singlete (AURAND, et al.; 1977; SILVA, et al.; 1999; MIN, BOFF, 2002; YAAKOB et al., 2014).

O oxigênio encontrado no ar atmosférico está no seu estado triplete, este possui dois elétrons separados nos orbitais de maior energia (espécie paramagnética). Já o oxigênio singlete é uma espécie diamagnética e eletrofílica que reage com ligações insaturadas. No entanto essa reação requer uma mudança no spin total do elétron, visto que o hidroperóxido e os ésteres de ácido graxo insaturados estão em um estado singlete enquanto o oxigênio está num estado de base triplete. Sendo assim o oxigênio singlete é gerado na presença de iniciadores presentes nos óleos, gorduras, biodiesel e sistemas biológicos. A formação de hidroperóxido (ROOH) ocorre entre o ácido graxo insaturado (RH) e o oxigênio em seu estado singlete (AURAND, et al.; 1977; ERGER, HAMILTON, 1995; ARAÚJO, 2004; SHAHIDI, 2005).

As espécies que possuem substâncias fotodinâmicas podem absorver luz na região ultravioleta, a riboflavina serve como sensibilizador na produção de oxigênio singlete através de foto-sensibilização de seu estado triplete. Sendo assim o oxigênio triplete deixa seu estado de maior energia mudando para o de menor energia formando o oxigênio singlete, gerando uma grande quantidade de energia do fóton (λ). Esse estado energético é elevado o suficiente para ser reativo com duplas ligações, formando o hidroperóxido, presente na reação 2 (AURAND, et al.; 1977; RONSEIN et al., 2006; MIN, BOFF, 2002).

Reação 2. Fotoxidação por substâncias fotodinâmicas com absorção de luz.



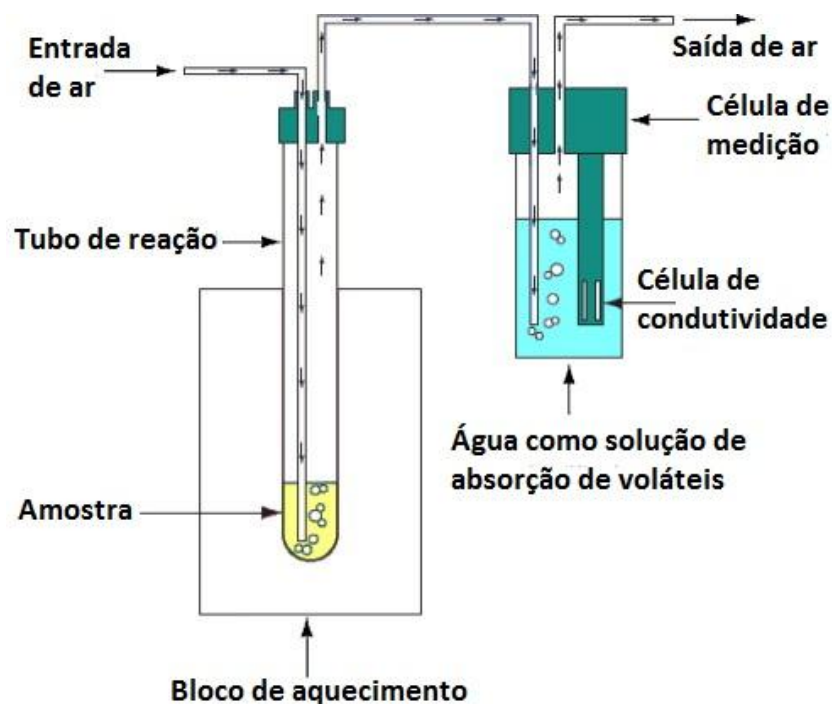
Fonte: AURAND, et al.; 1977.

¹Substâncias.Fotodinâmicas: São substâncias em seu estado singlete,

³Substâncias.Fotodinâmicas: São substâncias em seu estado triplete.

A fim de estudar a estabilidade oxidativa, surgiu o equipamento Rancimat®, o qual é um método acelerado à oxidação que inclui elevação de temperatura. Neste podemos estudar o comportamento oxidativo do biodiesel contendo adição de metais, presença de antioxidantes e outros, padronizado pela norma EN 14214. Dentre os fatores a serem utilizados, o de aquecimento é o que apresenta os resultados mais rápidos, reduzindo tempo de trabalho e uso de reagentes, padronizado pela norma europeia EN 14112, na qual é requerido para o biodiesel uma estabilidade oxidativa a 110°C de no mínimo 8 horas. (EN14112, 2017; LUO, 2012; XIN; 2009)

Figura 1. Funcionamento do equipamento Rancimat® para a determinação da estabilidade oxidativa.

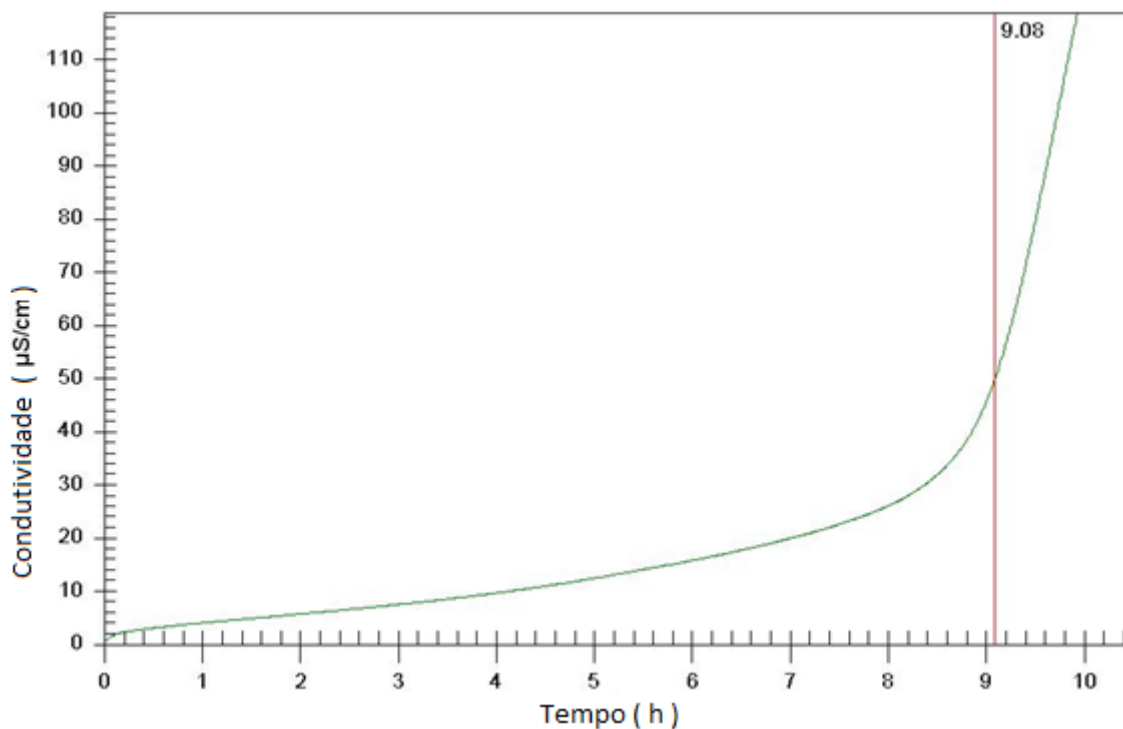


Fonte: MESSIAS, G.B; 2019

Esse método consiste na injeção de uma quantidade de ar em uma amostra de biodiesel a uma determinada temperatura fornecida pelo bloco de aquecimento. Na etapa de iniciação são formados radicais livres e a reação se propaga com os radicais livres reagindo com O_2 presente no tubo de reação produzindo compostos voláteis, os quais são carregados para a célula de condutividade. Esta célula de condutividade contém água ultrapura, que absorve os compostos voláteis de aldeídos, cetonas, ácido e outros e, que através de um eletrodo de platina, mede a

condutividade desta água. Com o passar do tempo, a condutividade atinge uma taxa exponencial, chamada de etapa rápida. Num gráfico de condutividade versus tempo em horas (Figura 2), encontra-se o ponto de inflexão através da segunda derivada, conhecido como período de indução (PI), ponto que demarca o início da etapa rápida da reação de oxidação.

Figura 2. Gráfico gerado entre os dados de condutividade versus tempo.



Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

2.3 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL NA PRESENÇA DE LIGAS METÁLICAS

Estudos sobre a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, na presença de metais, vem sendo investigada desde meados de 1922 por Emery e Henley, estes identificavam através de técnicas sensoriais. Para uma melhor avaliação a respeito da oxidação do material, eles utilizaram a técnica de Kreis, um método colorimétrico feito em meio ácido contendo floroglucinol com epoxialdeídos ou seus acetais, sendo que quanto mais vermelha ficava a amostra, maior era a oxidação (EMERY e HENLEY, 1922).

Foram feitos testes em gorduras animais e vegetais, sendo que a gordura vegetal, derivada do milho e algodão apresentou uma maior estabilidade quando

comparada a animal provinda do porco. Metais foram adicionados aos dois tipos de óleos, porem apresentaram resultados diferentes onde, no óleo vegetal o cobre apresentou uma maior ativação oxidativa, alumínio e estanho apresentaram maiores estabilidades. Já em biodiesel derivado de gordura animal todas as amostras na presença dos metais apresentaram degradação.

Diversos metais como cobre, ferro e níquel puros foram avaliados em presença de oleato de metila e verificado sua estabilidade oxidativa (KNOTHE e DUNN em 2003). Foi utilizado o método AOCS OSI Method Cd 12b-92, o qual se baseia na leitura da condutividade elétrica dos produtos voláteis da degradação do biodiesel, presentes em uma solução aquosa. Após os testes foi observado que o biodiesel na presença de cobre apresentou maior degradação. Notou-se que grandes e pequenas massas de metal possuíam o mesmo desempenho no método OSI, porem quanto menores eram as partículas do metal, maior era a degradação, isso devido ao aumento da área superficial. (KNOTHE e DUNN, 2003).

KNOTHE e DUNN (2003) confirmaram que os diversos tipos de metais catalisam o processo de oxidação causado por radicais livres provenientes de ésteres de ácidos graxos insaturados, isso acontece devido aos íons metálicos serem altamente reativos e interagir com hidrogênios bis-alílicos, formando radicais livres, que reagem com o oxigênio do ar para formar hidroperóxidos, produtos desfavoráveis ao biodiesel (KNOTHE e DUNN, 2003).

SHARIDI em 2005 relatou que a etapa de iniciação da reação radicalar oxidativa, quando na presença de íons metálicos, envolve a transferência eletrônica direta das olefinas para o metal. Os iniciadores da oxidação de óleos, alimentos e sistemas biológicos são os metais de transição. Apenas metais que possuem a capacidade de transferir um elétron são catalisadores ativos, incluindo cobalto, ferro, zinco, cobre, manganês e vanádio. Metais que oxidam com a transferência de dois elétrons como o Sn^{2+} e Ti^{2+} não são ativos (SHAHIDI, 2005).

Sabendo que a oxidação lipídica pode ser afetada por íons de metais de transição, a presença de metais pesados determina uma maior formação de peróxidos e de novos radicais livres, que levam conseqüentemente à aceleração da oxidação. A etapa de iniciação da reação de oxidação através de metais de alta valência envolve a transferencia eletrônica direta das ligações π para o metal e é considerado o mecanismo mais simples de catálise. 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 (SHAHIDI, 2005):

Reação 3. Reação de oxidação por metais de baixa valência

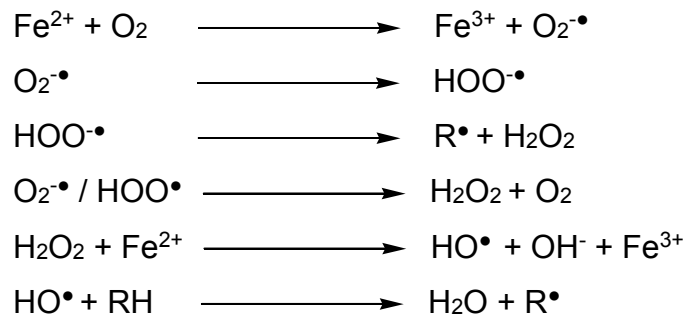


Fonte: SHAHIDI, 2005.

M^{n+} : Íons metálicos, $M^{(n+1)+}$: Íons metálicos com +1 nox de oxidação, O_2^{\bullet} : Oxigênio radicalar

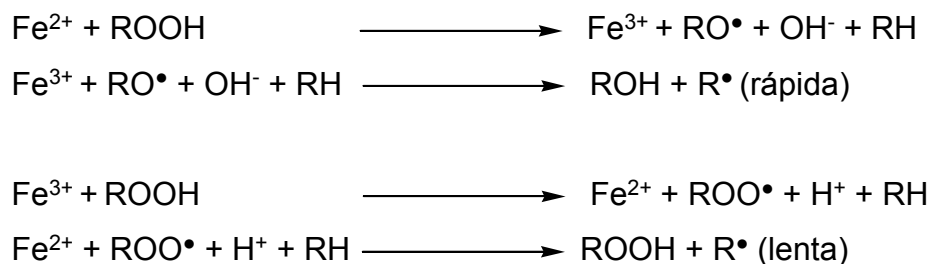
A iniciação indireta da reação de oxidação por metais redutores como Co^{2+} , Fe^{2+} , V^+ , Cr^{2+} , Cu^+ , Ce^{3+} , Mn^{2+} pode ocorrer por dois mecanismos diferentes (Reação 4 e 5), dependendo da disponibilidade de oxigênio e concentração de hidroperóxido (SHAHIDI, 2005; 2011; SANTOS, 2012).

Reação 4. Auto-oxidação de metais redutores, produzindo radicais de oxigênio os quais reagem com os lipídios (moderada / alta $[O_2]$)



Fonte: SHAHIDI, 2005.

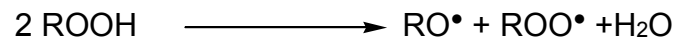
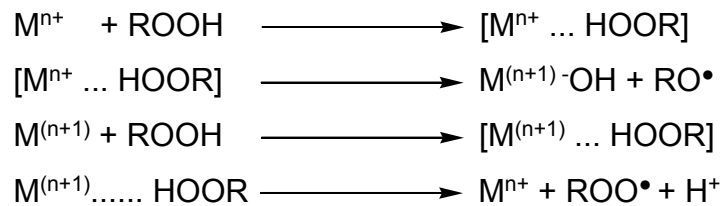
Reação 5. Redução/oxidação de hidroperóxidos para RO^{\bullet} e ROO^{\bullet}



Fonte: SHAHIDI, 2005.

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



Fonte: SHAHIDI, 2005.

Um estudo mais aprofundado dos metais de transição do grupo IV na estabilidade oxidativa de biodiesel foi analisado por Simon Ng e colaboradores em 2007. Através do método Rancimat® utilizou biodiesel contendo sais de vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, cobre, níquel e zinco para analisar se apresentavam diferenças de degradação. Todos os metais degradaram o biodiesel sendo o cromo e o cobre os que mais ativam a reação de oxidação e o ferro e o níquel os mais estáveis.

Em 2009, Sarin e colaboradores avaliaram qual era o efeito oxidativo do biodiesel em contato com diferentes metais de transição como o ferro, níquel, cobre, cobalto e manganês na presença de um antioxidante sintético o 2,6-di-terc-butilhidroxi tolueno com concentrações de 200 e 1000 ppm. Foi possível detectar que todos os metais degradaram o biodiesel, porém o cobre foi o que mais acelerou seu processo oxidativo (SARIN *et al.*, 2009).

No ano de 2010 os mesmos pesquisadores (SARIN *et al.*, 2010) testaram outros tipos de antioxidantes na presença de desativadores de metais, diminuindo a concentração de antioxidantes necessária para atingir as especificações da norma EN14112.

Até meados de 2010 mesmo existindo artigos relacionando a presença de metais em contato com biodiesel eles não abordavam a estabilidade oxidativa mas sim aspectos relacionados a corrosão. Então em 2010 Furtado e colaboradores

investigaram a estabilidade oxidativa do biodiesel em contato com metais na presença de antioxidantes e desativantes de metais. Utilizaram cobre ferro e zinco na forma de pó e corpos de amostra de aço N80, P110, 316L, 13Cr e 22Cr, na presença de dois tipos de antioxidantes diferentes (FURTADO *et al.*, 2010).

Em relação aos pós de metais de transição o cobre foi o que mais apresentou caráter oxidativo para o biodiesel em sua forma pura sem desativador de metais. Na presença de antioxidantes e desativadores de metais o ferro apresentou maior estabilidade oxidativa.

Em relação aos corpos de amostra de aço o melhor desempenho foi do cromo e aço carbono. Na presença de antioxidante o que melhor se adequou a estabilidade oxidativa foi o P110.

SHARMA & JAIN (2012) que estudaram as reações oxidativas do biodiesel de *Jatropha curcas*, na presença de metais durante seis meses de armazenamento, identificaram que o cobre apresentou o maior efeito oxidativo seguido dos metais de cobalto, manganês, níquel e ferro.

SHARMA & JAIN (2012) avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel armazenado com ligas metálicas e determinaram que há uma maior compatibilidade do biodiesel na presença de aço carbono, alumínio e aço inoxidável, por contra partida ligas como bronze, latão, cobre, chumbo, estanho e zinco aceleravam o processo oxidativo.

2.4 EXTRATOS NATURAIS CONTENDO MOLÉCULAS COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES

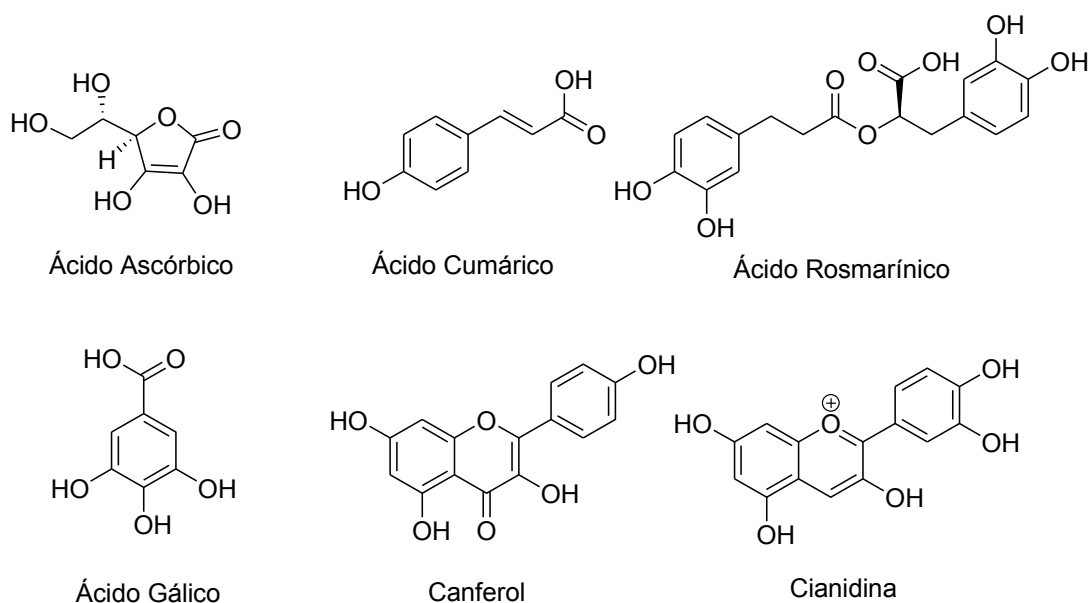
Com o intuito de manter as características físico-químicas do biodiesel até seu uso, adicionam-se antioxidantes sintéticos ou naturais para inibir o início e a propagação da oxidação (MCCORMICK *et al.*, 2007; SOUSA *et al.*, 2014). Segundo Ramalho a adição de antioxidantes sintéticos ou naturais tem sido muito efetivo no controle de estabilidade oxidativa. Os principais antioxidantes e mais conhecidos são os compostos fenólicos sintéticos, butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), e naturais como os tocoferóis, flavonoides, carotenoides dentre outros (RAMALHO *et al.*, 2006).

Existem vários tipos de antioxidantes sendo eles classificados em primários, sinérgicos, removedores de oxigênio singlete, agentes quelantes, biológicos e mistos. Os antioxidantes primários, e mais estudados são os de grupamento fenólicos, os quais inibem ou interrompem a formação de radicais nas 2 primeiras etapas, a de iniciação e propagação pela doação de elétrons do hidrogênio para radicais livres formando outros produtos, estes mais estáveis (BERNARDES *et al.*, 2011; RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014, BUOSI *et al.*, 2016; SALUJA *et al.*, 2016).

O interesse no estudo dos compostos fenólicos tem aumentado devido a capacidade antioxidante dessas substâncias inibirem radicais livres gerando produtos termodinamicamente mais estáveis (ASOLINI *et al.*, 2006). Devido essas características, os antioxidantes podem ser adicionados ao biodiesel a fim de diminuir a formação de produtos indesejáveis e prevenir a oxidação do combustível (LUO *et al.* 2012)

Compostos fenólicos são estruturas químicas orgânicas formadas por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático (Figura 3). Existem várias classes, dentre elas os ácidos fenólicos, cumarinas, taninos, flavonóides, estilbenos, condensados, carotenoides, tocoferóis e dentre outros (DEL RÉ; JORGE, 2012; NACZK *et al.*, 2004).

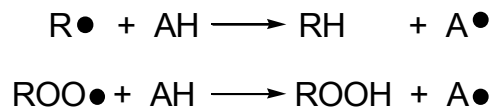
Figura 3. Exemplos de compostos fenólicos derivados de antioxidantes naturais.



Fonte: DEL RÉ; JORGE, 2012. Adaptado por MESSIAS, G.B; 2019.

Sabendo que os radicais livres são originados na etapa de iniciação e gerados em maior quantidade na etapa de propagação os antioxidantes entram em ação promovendo produtos mais estáveis como no mecanismo a seguir.

Reação 7. Ação de antioxidantes na oxidação do biodiesel



Fonte: FARMER, E. H. & SANDRALINGAN, 1942.

Sendo que ROO• e R• são radicais livres, reagindo com AH que são antioxidantes com um átomo de hidrogênio ativo, que geram radicais livres A•, que não propagam a reação de oxidação.

Os mais comuns são os antioxidantes sintéticos porem, a maioria deles possuem baixa biodegradabilidade e alta toxicidade. Já os naturais estão mais disponíveis, possuem maior biodegradabilidade, são menos tóxicos e seu uso vem crescendo como inibidores da reação de oxidação do biodiesel, pois possuem compostos fenólicos que atuam como sequestradores e inibidores de radicais livres (CHENDYNSKI et al, 2017; SPACINO et al., 2016; COPPO et al, 2014; LUO et al 2012; ASOLINI et al., 2006).

Vários antioxidantes naturais têm sido estudados dentre eles extratos de plantas (alecrim, orégano, manjeriço e sene), flores (hibisco e camomila), frutos (amora, uva, pimenta), tubérculos (gengibre e açafrão), especiarias (cravo da Índia, canela) que são exemplos de espécies naturais com propriedades antioxidantes. (JUSTO, et al., 2008; SPACINO et al, 2015; DEL RÉ, JORGE, 2012; ROMAGNOLI et al., 2017; SILVA et al., 2016; JACQUES, ZAMBIAZI, 2011)

O alecrim (*Rosmarinus* sp.) (Figura 4), uma erva aromática muito utilizada na culinária é um dos extratos antioxidantes mais estudados. Segundo DELGADO et al. (2014), o alecrim vem sendo utilizado em óleos comestíveis, biodiesel e lubrificantes minerais como um antioxidante, já que possui uma diversidade de compostos fenólicos em sua composição tais como tocoferóis, carnosol, ácidos fenólicos, ácido rosmarínico e outros (JUSTO et al., 2008; DEL RÉ; JORGE, 2012 DELGADO et al., 2014).

Figura 4. Erva de Alecrim *in natura* e, posteriormente, as ervas secas.



Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

2.5 PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS

Através do equipamento Rancimat®, em diferentes temperaturas, é possível determinar dados como condutividade elétrica e período de indução, os quais possibilitam determinar parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação. Tais parâmetros possibilitam avaliar a eficiência e a qualidade do biodiesel durante seu armazenamento bem como seu período de estocagem, além de possibilitar verificar a necessidade da adição de antioxidantes (ANGILELLI et al., 2017; CHENDYNSKI et al., 2017; CHAIYO et al., 2012; GALVAN et al., 2013).

Os parâmetros cinéticos fornecem dados de constante de velocidade (k) que possibilitam determinar a energia de ativação (E_a) por meio da equação de Arrhenius. Observou-se que algumas reações de oxidação do biodiesel apresentaram desvios de Arrhenius surgindo então, o conceito de energia de ativação aparente (E_{aa}) que depende da temperatura em que a reação ocorre (CHENDYNSKI et al., 2017; AQUILANTI et al., 2010; 2017).

Os parâmetros termodinâmicos fornecem dados de entalpia (ΔH^\ddagger), entropia (ΔS^\ddagger) e energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) no estado ativado para a reação de oxidação do biodiesel. Tais parâmetros possibilitam avaliar uma melhor eficiência e qualidade do

biodiesel em seu armazenamento e período de estocagem, além de possibilitar avaliar a necessidade da adição de antioxidantes (GALVAN et al., 2013; SPACINO et al., 2015; ANGILELLI et al., 2017).

2.6 TÉCNICA ANALÍTICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF).

A técnica analítica de Fluorescência de Raios-X (XRF) é utilizada para determinar metais em uma amostra. Um dos primeiros pesquisadores a estudar e deduzir essa técnica para determinar metais em materiais foi LAZAR & BEESON, no ano de 1958, eles determinaram metais como Mn, Co, Zn e Mo em cinzas de um tecido vegetal seco, utilizando um tubo cilíndrico de raios-x como fonte de excitação, um cristal de fluoreto de lítio para promover a difração dos raios e como detector e medidor utilizaram um cristal cintilador sólido (LAZAR, V. A. et al 1958).

Em 2002, YANG e colaboradores determinaram por espectroscopia, metais em óleo usado de motores. A amostra orgânica foi previamente tratada com uma solução ácida e posteriormente transferida para discos de extração em fase sólida, para obter os metais separados da fase orgânica e aptos a serem determinados pela espectroscopia de fluorescência de raio-x (XRF). Tal método também pode ser utilizado em amostras de biodiesel para determinação de metais, porém este mais sofisticado já que o biodiesel é inserido diretamente para leitura, não sendo necessário tratamento.

O método XRF é simples, a amostra sofre irradiação de um feixe de raios x, e os átomos da amostra geram raios x característicos que emitem irradiação. Os raios emitidos pela amostra são chamados “fluorescentes” os quais possuem comprimento de onda e energia específica para cada elemento, ou seja para cada tipo de metal. Determinam-se qualitativamente esses metais, analisando os comprimentos de onda dos raios x emitidos, já que a sua intensidade é função da concentração. Para determinar quantitativamente mede-se a quantidade de raios x emitidos, como comprimento de onda específico para cada metal, ou elemento.

2.7 DIGESTÃO ÁCIDA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR MICRO-ONDAS

Segundo Araújo (2002) e Gonzalez (2009), amostras orgânicas são digeridas por soluções diluídas de ácidos. A técnica de digestão por micro-ondas é baseada na utilização de ácido nítrico concentrado, que possui alto poder oxidante. A amostra é aquecida, e a partir das características dielétricas dos líquidos, cria-se uma corrente de convecção térmica que destrói os filmes superficiais da amostra, deixando-a em contato à solução ácida, onde ocorre a dissolução. Após a digestão, geralmente necessita-se de uma etapa de diluição para as quantificações (ARAÚJO, G. C, et al 2002; GONZALEZ, M. H, et al ,2009).

2.8 TÉCNICA ANALÍTICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS)

A técnica analítica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) é realizada para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em uma solução. O método constitui em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução, usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons. Essa técnica é uma das mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações (SKOOG, D. A, et al, 2000).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de ligas metálicas na reação de oxidação de biodiesel com e sem compostos naturais com propriedades antioxidantes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter extratos naturais com propriedades antioxidantes a partir de condimentos e vegetais;
 - Caracterizar os extratos naturais com propriedades antioxidantes;
 - Estudar influência das ligas metálicas no tempo de estocagem do biodiesel: Análises de Espectroscopia de Difração de Raio-x e Espectrometria de Absorção atômica;
 - Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel em contato com ligas metálicas com e sem extratos naturais com propriedades antioxidantes, pelo método Rancimat®;
 - Determinar os parâmetros cinéticos da reação: constante de velocidade, energia de ativação de Arrhenius da reação de oxidação da mistura do biodiesel B100 com e sem os extratos naturais com propriedades antioxidantes em diferentes temperaturas;
 - Investigar possíveis desvios de linearidade para a equação de Arrhenius;
 - Determinar os parâmetros termodinâmicos da reação no estado ativado para as diferentes temperaturas; Energia Livre de Gibbs, Entropia e Entalpia;
 - Avaliar a influência extratos naturais com propriedades antioxidantes em biodiesel B100 em contato com ligas metálicas.

4. METODOLOGIA

4.1 BIODIESEL

Foi utilizado um biodiesel B100 comercial fornecido pela companhia BS-BIOS de Marialva-PR ao Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, dentro das restrições estabelecidas pela ANP n 3/2014. As análises físico-químicas foram realizadas pela companhia BS-BIOS, sendo seu laudo apresentado no **ANEXO I**. As análises físico-químicas mais importantes realizadas foram de, massa específica a 20°C segundo a norma (ASTM D-4052), viscosidade cinemática à 40 °C (ASTM D-445), teor de água (ASTM D-6304), ponto de fulgor (ASTM D-93) e número de acidez (ASTM D-664), estabilidade oxidativa do biodiesel (EN 14112) e teor de ésteres (EN 14103).

4.2 EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES COM PROPRIEDADE ANTIOXIDANTE

Foram utilizadas amostras secas a 60°C de folha de pimenta biquinho, açafraão, folha de uva Itália, alecrim, hibisco, sene e folha de café amarelo. Dez gramas de amostra seca foram adicionadas a 250 mL de etanol (99,5% Anidrol PA), e misturados com um bastão de vidro. A mistura foi mantida durante 48 horas e o extrato foi filtrado. O filtrado foi evaporado com auxílio de uma placa de aquecimento à 60°C e obteve-se uma alíquota inferior à 50 ml; essa alíquota foi transferida para um balão volumétrico de 50 ml e, em seguida, foi completado o volume requerido com etanol absoluto.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS

Os compostos fenólicos totais presentes em cada extrato alcoólico foram determinados no Laboratório de Quimiometria em Ciências Naturais (LQCN) por espectrometria UV-Vis no equipamento Thermo Scientific (modelo: Evolution 60 na faixa de 760 nm utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich), de acordo com a metodologia descrita por KUMAZAWA et al. (2004). Adaptações referentes as concentrações dos extratos utilizados, foram modificadas utilizando concentração do

reagente de Folin (0,2 N no presente trabalho) e para a solução de carbonato de sódio (7,5 % (m/m)).

Para as leituras, foram realizadas diluições dos extratos naturais com propriedades antioxidantes. Os volumes utilizados foram determinados por estudos prévios nos quais buscou-se diluições que apresentassem valores de absorvância dentro dos limites da curva padrão. As diluições foram preparadas pela coleta dos volumes dos extratos alcoólicos e sua transferência para balões volumétricos de 50 mL os quais foram, posteriormente, aferidos com álcool etílico absoluto. Na tabela 1, são apresentados os extratos estudados e suas respectivas diluições.

Tabela 1. Extratos com suas diluições e concentrações de ácido gálico.

Extrato natural	Diluição	Fator de Diluição	Concentração de mg EAG/ g _{Massa seca}
Alecrim	0,1:25	250	25,579
Folha de pimenta biquinho	0,25:25	100	8,379
Folha de café amarelo	0,25:25	100	8,134
Folha de uva Itália	0,5:25	50	4,716
Hibisco	0,5:25	50	3,957
Sene	0,5:25	50	2,753
Açafrão	1,0:25	25	2,190

Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

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

A curva padrão foi obtida por meio de diluições de ácido gálico e os valores obtidos após a determinação foram expressos em miligramas equivalente de Ácido gálico por grama de massa seca (mg EAG/g_{massa seca}).

4.4 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS EXTRATOS NATURAIS COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTE.

Um determinado volume de extrato natural com propriedade antioxidante, correspondente a 2,05 mg de EAG isento de álcool foi adicionado a um béquer. Após, foi adicionado 10 g (11,5 mL) de biodiesel e agitado até homogeneização. Após repouso de 1 dia, 3 g das amostras de biodiesel B100 contendo os antioxidantes foram levados ao aquecimento para a oxidação acelerada no equipamento Rancimat®, na temperatura de 110°C de acordo com a norma EN 14112 (Tabela 2).

Tabela 2. Volume e período de indução para analisar a estabilidade oxidativa dos antioxidantes naturais

Extrato natural	Volume de extrato (mL)	Período de indução (h)
Controle	--	5,56
Alecrim	0,40	8,78
Folha de pimenta biquinho	1,22	6,27
Folha de café amarelo	1,25	5,79
Folha de uva Itália	2,15	6,18
Hibisco	2,59	6,38
Sene	3,71	5,93
Açafrão	4,67	5,89

Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

4.5 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.5.1. AMOSTRA SEM EXTRATO NATURAL.

Foram utilizadas amostras de biodiesel controle e biodiesel contendo aço carbono, aço 1020 e uma amostra de tubulação industrial de aço carbono galvanizada (Figura 5). As diferentes ligas de metal foram previamente limpas com hexano (Synth, P.A.). Além disso, houve um processo de decapagem química em solução ácida de HCl 8% (v/v) à 80°C, com posterior lavagem com água, para a remoção de óxidos. As misturas (Tabela 3) contendo 400 mL (348 g) de biodiesel, ligas metálicas com uma área superficial de aproximadamente 101 cm², sendo que para o aço carbono as

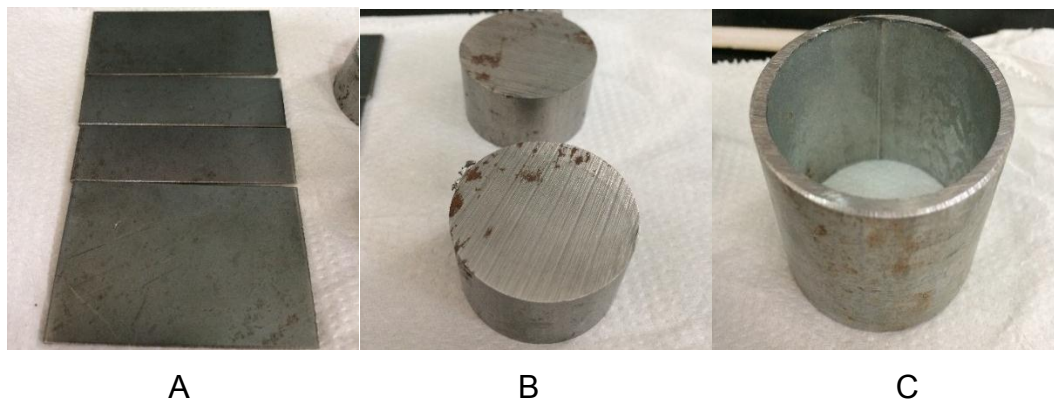
dimensões foram de 2 X 5,62cm X 8,99 cm (101 cm²), do aço 1020 de [(2π X 2,52cm X 3,85cm + 2π X (2,52²cm)] (100,9 cm²) e da tubulação industrial de (2π X 1,80cm X 4,15cm + 2π X 2,07cm X 4,15cm) (101 cm²), as quais foram adicionadas em béquer de 500 mL, armazenadas à temperatura ambiente na ausência de luz e fechadas com plástico filme para evitar contato com o ar. As análises ocorreram ao longo de um período de 163 dias (5 à 6 meses), com intervalos de 15 à 20 dias de leituras, aproximadamente.

Tabela 3. Composição de misturas contendo ligas metálicas

Ensaio	Descrição
1	B100 (Amostra Controle)
2	B100 + Aço Carbono
3	B100 + Aço 1020
4	B100 + Tubulação industrial

Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

Figura 5. Ligas metálicas utilizadas para teste de estabilidade oxidativa de biodiesel. A (aço carbono), B (aço 1020) e C (tubulação industrial).



Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

A liga de aço carbono possui uma composição de liga de ferro-carbono que contém de 0,008% a 2% de carbono. Possui na sua composição apenas quantidades limitadas de carbono, silício, manganês, cobre, enxofre e fósforo. Outros elementos existem apenas em quantidades residuais. A liga de aço 1020 possui uma composição de liga de ferro-carbono de aproximadamente 20% de carbono, e quantidades limitadas de silício, manganês, cobre, enxofre e fósforo. A liga de tubulação industrial é feita de aço carbono à fogo (galvanizada) ou seja é uma liga de aço carbono coberta

de uma camada de zinco metálico, para fins de proteção contra os efeitos da oxidação (COSTA E SILVA et al, 2006)

4.5.2. AMOSTRA COM EXTRATO NATURAL.

Foram utilizadas amostras de biodiesel controle sem adição de extrato antioxidante e com adição de extrato natural com propriedade antioxidante. Em um béquer de 500 mL foram adicionados 13,9 mL do extrato alcoólico. Após total evaporação do álcool com ventilação à temperatura ambiente foram adicionados 400 mL de biodiesel (348 g), homogeneizado e, após, foram colocadas as ligas metálicas de aço carbono, aço 1020 e tubulação industrial previamente decapadas e limpas, armazenadas à temperatura ambiente na ausência de luz e fechadas com plástico filme para evitar contato com o ar.

As amostras contendo extrato natural isento de álcool possuíam um equivalente de 20,50 mg de EAG de extrato de antioxidante de alecrim para cada 100 g de biodiesel. As análises ocorreram ao longo de um período de 163 dias (5 à 6 meses), com intervalos de 15 à 20 dias de leituras, aproximadamente.

Tabela 4. Composição de misturas contendo ligas metálicas e antioxidante natural de alecrim.

Ensaio	Descrição
1	B100 (Amostra controle)
2	B100 (Amostra Controle) + 13,9 mL de extrato natural de alecrim
3	B100 + Aço Carbono + 13,9 mL de extrato natural de alecrim
4	B100 + Aço 1020 + 13,9 mL de extrato natural de alecrim
5	B100 + Tubulação industrial + 13,9 mL de extrato natural de alecrim

Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

4.6 DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO E DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

As amostras de biodiesel B100 (Tabelas 3 e 4) foram levadas ao aquecimento para a oxidação acelerada no equipamento Rancimat®, nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C, de acordo com a norma EN 14112 (COPPO et al.,2014).

Sendo o mesmo biodiesel (B100) utilizado para as duas partes experimentais. As leituras foram divididas em duas partes sendo os primeiros 6 meses de análise as amostras de biodiesel sem a presença de extrato natural com propriedades antioxidantes e os outros 6 meses com a presença de extrato natural com propriedades antioxidantes.

4.7 ANALISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF)

As técnicas de fluorescência de raios X (XRF) foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Inovação em Saúde L-PIS, no Instituto Federal do Paraná IFPR, utilizando uma espectroscopia de raios X dispersiva de energia Shimadzu 7000. Excitações e detecções de raios característicos foram realizadas sob ar e vácuo. Os ensaios e as curvas analíticas foram realizadas em três curvas analíticas de íons ferro, cobre e zinco 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⁻¹, para as soluções de íons Fe³⁺ (FeCl₃ · 6H₂O, Synth[®]), Cu²⁺ (CuCl₂ · 2H₂O, Vetec[®]) e Zn²⁺ (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Synth[®]), sendo utilizado 3 ml de amostra na leitura e realizada as análises em triplicata.

4.8 DIGESTÃO ÁCIDA DO BODIESEL POR MICROONDAS

As amostras de Biodiesel controle e amostras de biodiesel contendo as ligas metálicas foram submetidas a digestão ácida por microondas (Milestone Inc[®] modelo ETHOS ONE (Soriso, Itália)) no Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos (LADEMA) na Universidade Estadual de Londrina, para serem analisadas no espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS). Adicionou-se 0,2 g de amostra de biodiesel, 9 mL de HNO₃ (65%, d= 1,39 g mL⁻¹) e 1 mL de H₂O₂ (30%), em um recipiente e levadas a uma digestão com rampa de 30 minutos até 90 °C, mantido 2 minutos à 90 °C, logo em seguida submetido a rampa de 5 minutos até 190 °C e mantido 4 minutos à 190 °C, isso tudo com potência de 1000W. Após a digestão as amostras foram deixadas por 30 minutos a exaustão para eliminar os gases. As amostras digeridas foram transferidas para balão volumétrico de 25,0 mL, e o volume foi completado com água ultrapura. As soluções obtidas foram armazenadas em

frascos de polietileno, sob refrigeração, até serem analisadas por espectrometria de absorção atômica (KRUG, J.F et al, 2016).

4.9 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS).

As medições das concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e Co^{2+} foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de chama Shimadzu® AA-6601F (Kyoto, Japão) no Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos (LADEMA) na Universidade Estadual de Londrina. A composição da chama utilizada foi de ar/acetileno com fluxo de $15,0 \text{ L min}^{-1}$ e $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco como fonte de radiação da marca Hollow Cathode Lamps (Plainview, NY, EUA), operadas a $10,0 \text{ mA}$, com comprimentos de onda de $248,3$; $324,8$; $213,9$; $279,5$; $357,9$ e $240,7 \text{ nm}$, para ferro, cobre, zinco, manganês, cromo e cobalto respectivamente. Para a correção de fundo foi utilizada uma lâmpada de deutério. Os ensaios e as curvas analíticas foram realizadas em triplicata

4.10 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Foram determinados os parâmetros cinéticos de constante de velocidade (k), energia de ativação (E_a) e energia de ativação aparente (E_{aa}). Para as constantes de velocidade nas temperaturas de 110°C , 115°C , 120°C e 125°C considerado que a reação de oxidação é de primeira ordem conforme a equação 1 (BALL, 2006).

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

Em que Λ é a condutividade no tempo t_i , Λ_0 é a condutividade inicial, k é a constante de velocidade e t_i e t_f correspondem aos tempos inicial e final, respectivamente. A energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel foi determinada pela equação de Arrhenius, descrita na equação 2 (GALVAN, 2014).

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

Sendo que k é a constante de velocidade (h^{-1}), A é o fator pré-exponencial (h^{-1}), E_a representa a energia de ativação (kJ mol^{-1}), R é a constante do gás ideal ($8.31447 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

Para os cálculos dos desvios de linearidade da equação de Arrhenius (energia de ativação aparente), foi acrescentado um termo quadrático de $1/RT$ à equação 3, resultando na equação 4. (NISHIYAMA et al., 2009, TRUHLAR & KOHEN, 2001, COUTINHO, 2013).

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

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

Em que B é o parâmetro relacionado à unidade de energia e C é o parâmetro que dependendo do sinal ao qual está associado, indica a curvatura do gráfico de $\ln K$ versus $1/T$. O desvio pode ser caracterizado como de Sub-Arrhenius (positivo) ou Super-Arrhenius (negativo) (AQUILANTI et al., 2017; CHENDYNSKI et al., 2017).

4.11 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os dados sobre a condutividade elétrica ao longo do tempo, para todos os ensaios a cada temperatura foram obtidos utilizando o Rancimat®. A entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) no estado ativado foram obtidas utilizando a equação de Eyring a partir da teoria do complexo ativado. A energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger), nos estados ativados, foi obtida utilizando equação fundamental da termodinâmica em todas as temperaturas. A termodinâmica da reação foi investigada submetendo as amostras ao teste acelerado de estabilidade oxidativa (EN 14112), a temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C, sendo os valores de entalpia, entropia e Energia Livre de Gibbs determinados pelas equações:

$$\ln(k/T) = [\ln(k_B/h) + (\Delta S^\ddagger/R)] - (\Delta H^\ddagger/R) (1/T) \quad \text{Eq.5}$$

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

Em que k_B é a constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h a constante de Planck ($6,62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$), ΔH^\ddagger a entalpia de ativação (kJ mol^{-1}), ΔS^\ddagger a entropia de ativação ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e ΔG^\ddagger a energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

As análises físico-químicas realizadas para a caracterização do biodiesel B100 utilizado no estudo e seus respectivos valores são apresentadas no **ANEXO I**. Todas as análises físico-químicas realizadas se encontraram dentro das normas e padrões estabelecidos pela ANP, conforme seus parâmetros de conformidade.

5.2 AMOSTRA SEM EXTRATO NATURAL

5.2.1 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL CONTENDO AS LIGAS METÁLICAS SEM A PRESENÇA DE EXTRATO NATURAL DE ALECRIM COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES.

Conforme apresentado na tabela 3, foram preparadas 4 soluções de biodiesel, uma controle e 3 contendo diferentes tipos de ligas metálicas as quais foram previamente limpas através de decapagem ácida. Quando realizado a estabilidade oxidativa este apresentava 9,1 horas de período de indução em 21 de julho de 2017 (**ANEXO I**), quando iniciado as análises o biodiesel apresentava um período de indução de 7,63 horas em 6 de setembro de 2017, mesmo não satisfazendo a norma EN 14112, este se encontrava apto para realizar testes de estabilidade oxidativa. Após 23 dias de estocagem o primeiro ensaio no equipamento Rancimat[®], foi realizado para analisar a estabilidade oxidativa de cada biodiesel, e assim por diante foram realizadas leituras em intervalos de 15 à 20 dias aproximadamente, por um período de 163 dias.

Nas tabelas 5 e 6 são apresentadas os valores das análises do período de indução do biodiesel nas quatro diferentes temperaturas, correspondentes aos ensaios propostos na tabela 3. A amostra contendo aço carbono (Tabela 5) apresentou uma diminuição da estabilidade oxidativa do biodiesel, quando comparada a amostra controle, porém apresentou valores próximos da amostra contendo aço 1020 e mais favoráveis que a amostra contendo o metal de tubulação industrial (Tabela 6).

Quando comparadas as amostras contendo aço carbono (Tabela 5) e aço 1020 (Tabela 6) na primeira leitura (dia 23), a amostra contendo aço 1020 apresentou uma melhor estabilidade oxidativa, porem a partir da segunda leitura (dia 57) a amostra contendo aço carbono se mostrou mais compatível ao biodiesel perante a estabilidade oxidativa.

Tabela 5. Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento analisado das amostras controle e aço carbono.

Tempo (dias)	Período de Indução (h)							
	Amostra Controle				B100 + Aço Carbono			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
23	6,89	4,95	3,48	2,22	6,16	4,57	3,23	1,82
57	6,14	4,25	2,98	2,09	5,40	3,86	2,76	1,93
79	5,52	3,79	2,63	1,90	4,85	3,42	2,36	1,65
100	4,86	3,40	2,40	1,63	4,25	2,96	2,09	1,49
120	4,35	3,04	2,12	1,49	3,87	2,56	1,82	1,35
142	3,90	2,62	1,84	1,31	3,23	2,25	1,56	1,13
163	3,48	2,40	1,66	1,17	3,00	2,03	1,45	1,00

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Tabela 6. Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento analisado das amostras de aço 1020 e tubulação.

Tempo (dias)	Período de Indução (h)							
	B100 + Aço 1020				B100 + Tubulação industrial			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
23	6,21	4,49	2,98	2,44	4,68	3,51	2,45	1,75
57	4,61	3,40	2,45	1,69	3,81	2,70	1,90	1,44
79	4,02	2,84	2,02	1,44	3,31	1,93	1,70	1,20
100	3,72	2,59	1,77	1,34	2,75	2,00	1,43	1,03
120	3,11	2,12	1,53	1,10	2,36	1,70	1,25	0,73
142	2,61	1,90	1,31	0,91	2,09	1,42	0,94	0,59
163	2,58	1,71	1,21	0,79	1,62	1,13	0,79	0,53

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Comparando com os dados de SANTOS et al. (2012), os resultados obtidos são similares pois a liga aço carbono em contato com o biodiesel causa uma menor degradação da amostra. Segundo SHARMA & JAIN (2012), que estudaram as reações oxidativas do biodiesel de *Jatropha curcas* na presença de metais durante seis meses de armazenamento, o cobre foi o que mais influenciou a reação de oxidação, seguido por outros metais de transição.

De acordo com pesquisas realizadas, há uma maior compatibilidade do biodiesel com aço carbono, alumínio e aço inoxidável, entretanto as ligas como bronze, latão, cobre, chumbo, estanho e zinco aceleram a reação de oxidação. Nota-se que nesse experimento o aço carbono manteve a maior estabilidade oxidativa para o biodiesel e a amostra de tubulação industrial a menor estabilidade oxidativa (SHARMA & JAIN, 2012; CHENDYNSKI et al., 2017).

A influência de diversos metais como cobre, ferro e níquel puros foi avaliada em presença de oleato de metila por meio da estabilidade oxidativa (AOCS OSI Method Cd 12b-92). As análises foram determinadas por um método que se baseia na leitura da condutividade elétrica dos produtos voláteis da degradação do biodiesel, presentes em uma solução aquosa, similar ao equipamento Rancimat®. Após os testes foi verificado que o cobre provocou maior degradação, seguido pelo ferro e níquel. Ainda que a massa do metal não influenciou na reação, quanto menor eram o tamanho das partículas do metal, maior a degradação do biodiesel, devido ao aumento da área superficial (KNOTHE & DUNN, 2003).

De acordo com Knothe e Dunn (2003) e Sarin et al. (2009), a área superficial das amostras metálicas influenciam na estabilidade oxidativa do biodiesel e também observaram que alguns tipos de ligas metálicas interagem de forma diferente em contato com o biodiesel potencializando a catálise da reação de oxidação, já que as moléculas metálicas são altamente reativas e contem hidrogênios bis-álílicos, precursores de radicais livres, que reagem com o oxigênio do ar para formar hidroperóxidos.

Conforme mostra as tabelas 5 e 6, foi possível observar que a amostra de tubulação industrial foi a que mais acelerou o processo oxidativo do biodiesel e a amostra de aço carbono foi a que proporcionou maior estabilidade oxidativa, por isso está liga metálica é a mais indicada dentre as estudadas para a utilização no armazenamento do biodiesel.

Sabendo que as amostras contendo ligas metálicas provocaram uma aceleração na oxidação do biodiesel, foi realizada técnicas analíticas para determinar se houve transferências de metais para a solução de biodiesel e quais eram esses metais interferentes

5.2.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS NO BODIESEL POR TÉCNICAS ANALÍTICAS

5.2.2.1 - ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF)

Foi realizada a análise de XRF para a determinação de íons metálicos de transição presentes nas amostras de biodiesel no final do período avaliado. Os ensaios contendo aço carbono e aço 1020 não apresentaram nenhum tipo de íons metálicos de transição em mistura no biodiesel. No ensaio contendo a amostra de tubulação industrial foi detectado íons zinco, apresentando uma concentração de $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, quantificado pela curva analítica de íons Zn^{2+} . Este gráfico gerou uma equação de reta com R^2 igual a 0,998, determinando um bom ajuste, a partir da equação da reta, calculou-se a concentração de íons zinco. Esse fato indica que houve a transferência de íons para a solução de biodiesel, originando uma catálise metálica na reação de oxidação, confirmado pela menor estabilidade oxidativa em todas as análises por Rancimat® quando comparada com as demais amostras (Tabelas 5 e 6). Íons de ferro e cobre não foram encontrados em nenhuma amostra.

5.2.2.2. DIGESTÃO ÁCIDA DO BODIESEL POR MICRO-ONDAS

As amostras após o término do período de estocagem foram submetidas a técnica de digestão ácida por micro-ondas, pois esta é capaz de separar compostos metálicos de uma solução orgânica, no caso o biodiesel, e posteriormente ter aptidão para ser determinada metais de transição no FAAS. Utilizou o micro-ondas pois este apresenta vantagens como a segurança, o controle da potência da chama, o baixo custo, utiliza pequenos volumes de amostra e reagentes, gera baixa produção de resíduos e evita problemas com contaminação ambiental (CASTRO, J. T, et al, 2009)

5.2.2.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS).

Após realizada a digestão por micro-ondas em meio ácido as amostras foram submetidas ao FAAS para determinação dos íons metálicos de transição presentes nas amostras. Foram monitoradas as potências, vazões de gás acetileno e comprimentos de onda específicos. As análises e a curva analítica foram realizadas em triplicata gerando uma equação de reta com R^2 igual a 0,998 .

A partir da equação da reta, calculou a concentração de íons ferro sendo que o controle apresentou somente íons de Fe^{2+} , com concentração de 150 mgL^{-1} . Os ensaios com biodiesel em contato com aço carbono e aço 1020 também apresentaram íons de Fe^{2+} , na mesma concentração da amostra controle, concluindo que os íons são provenientes do biodiesel.

Além de íons Fe^{2+} , na amostra de tubulação industrial foi detectado íons de Zn^{2+} na concentração de $148,58 \text{ mgL}^{-1}$, determinada pela curva analítica de íons Zn^{2+} . Este gráfico gerou uma equação de reta com R^2 igual a 0,996, determinando um bom ajuste, e, a partir da equação da reta, calculou a concentração de íons zinco. Esse fato indica que houve a transferência de íons de Zn^{2+} da amostra de tubulação industrial para a solução de biodiesel, originando uma catálise metálica na reação de oxidação, confirmada pela menor estabilidade oxidativa verificada em todas as análises quando comparada com as demais amostras (Tabelas 5 e 6).

Não foram detectados íons cobalto, cromo, manganês e cobre nos ensaios realizados. Diferentemente da técnica de XRF a técnica de FAAS detectou outro metal, isto por ser um equipamento de leitura mais seletivo e eficaz, comparado a técnica XRF.

5.2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL CONTENDO AS LIGAS METÁLICAS SEM A PRESENÇA DE EXTRATO NATURAL DE ALECRIM COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTE.

Considerando que a reação de oxidação do biodiesel é de primeira ordem (SPACINO et al, 2016; BORSATO et al., 2014), foi realizada a determinação de todas as constantes de velocidade (Eq.1).

Nas tabelas 7 e 8 são apresentadas as constantes de velocidade (k) nas quatro temperaturas analisadas para cada amostra durante o período de armazenamento. Conforme o período de armazenamento em cada temperatura, a constante de velocidade (k) aumentou devido a propagação de radicais livres formados, modificando os parâmetros cinéticos reacionais (CHENDYNSKI et al., 2017). As maiores constantes de velocidade foram encontradas no biodiesel em contato com a amostra de tubulação industrial, a qual contém íons zinco, formando maiores quantidade de radicais livres no meio reacional.

Tabela 7. Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras controle e contendo aço carbono.

Tempo (dias)	Constante de velocidade (k (h ⁻¹))							
	Controle				B100 + Aço Carbono			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
23	0,342	0,514	0,752	1,153	0,401	0,603	0,746	1,606
57	0,498	0,722	0,965	1,304	0,546	0,763	1,026	1,387
79	0,569	0,810	1,183	1,580	0,604	0,835	1,294	1,774
100	0,620	0,909	1,361	1,832	0,690	0,922	1,512	2,063
120	0,683	1,021	1,376	2,204	0,808	0,707	1,510	2,537
142	0,744	1,038	1,731	1,999	0,854	1,114	1,999	2,367
163	0,810	1,111	1,752	2,250	0,942	1,421	2,038	3,099

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Tabela 8. Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras contendo aço 1020 e de tubulação industrial.

Tempo (dias)	Constante de velocidade (k (h ⁻¹))							
	B100 + Aço 1020				B100 + Amostra tubulação industrial			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
23	0,423	0,558	0,907	1,163	0,589	0,839	1,259	1,739
57	0,643	0,882	1,090	1,629	0,754	1,075	1,482	1,843
79	0,672	1,044	1,486	2,089	0,915	1,647	1,950	2,703
100	0,775	1,083	1,822	2,304	1,099	1,487	2,347	3,202
120	0,959	1,410	1,981	3,030	1,225	1,824	2,269	4,375
142	1,044	1,562	2,433	2,840	1,478	2,132	3,408	4,240
163	1,111	1,736	2,634	4,027	1,819	2,593	3,970	5,960

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

A tabela 9 apresenta os valores da energia de ativação das amostras em cada período de coleta (Eq. 2). Sabe-se que energia de ativação é a energia necessária fornecida para colidir e romper ligações químicas favorecendo assim a formação de outras ligações químicas, ou seja é a energia necessária para iniciar a oxidação do biodiesel, sendo assim quanto menor a energia de ativação, mais fácil da reação de oxidação ocorrer.

Tabela 9. Valores da Energia de ativação das amostras nos períodos de coleta

Ensaio	Ea (kJ mol)						
	Período de armazenamento (Dias)						
	23	57	79	100	120	143	163
B100 (Controle)	102,04	80,59	87,3	92,66	96,6	88,23	93,81
B100 + Aço Carbono	110,66	78,41	93,03	95,8	105,8	92,39	99,68
B100 + Aço 1020	89,23	77,07	95,25	96,09	96,06	87,48	108,49
B100 + Amostra de Tubulação industrial	92,62	76,18	86,81	92,87	101,29	92,11	101

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

A tabela 9 apresenta os valores da energia de ativação das amostras em cada período de análise, que é dada pela relação entre o logaritmo neperiano da constante de velocidade e o inverso da temperatura em Kelvin. Podendo ser observado que não houve o mesmo comportamento que se observa em reações elementares (CONNORS, 1990), sugerindo com isso alterações de linearidade da equação proposta por Arrhenius, surgindo a necessidade de um ajuste polinomial de segundo grau chamada energia de ativação aparente (Eq. 3 e Eq. 4) (AQUILANTI et al., 2017).

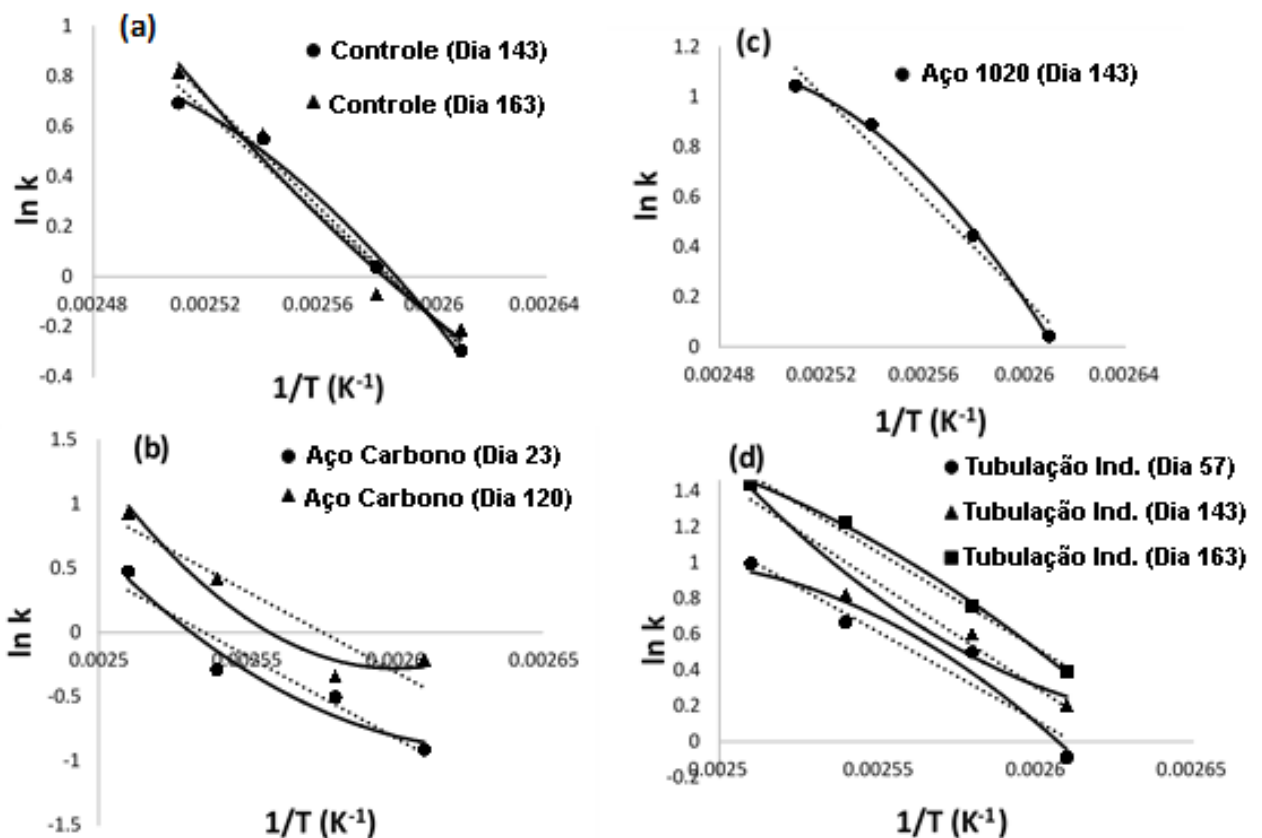
A figura 6 apresenta os gráficos de algumas amostras com desvios da linearidade de Arrhenius. O comportamento da curva pode ser convexo, chamado de super-Arrhenius onde a energia de ativação diminui com o aumento da temperatura ou côncavo, chamado de sub-Arrhenius onde a energia de ativação aumenta com o aumento da temperatura (AQUILANTI et al., 2010; 2017).

Coutinho e colaboradores (2015) verificaram que as reações que apresentaram curvas convexas (super-Arrhenius) são contribuições de fenômenos clássicos como por exemplo compostos cetônicos, já as curvas com comportamento côncavo (sub-Arrhenius) são relacionados a comportamentos de tunelamento de efeito quântico-mecânico como por exemplo os estados proibidos de uma amostra.

Observamos que os ensaios da amostra controle no dia 163 e as amostras de biodiesel em contato com aço carbono no dia 23, aço carbono no dia 143 e tubulação no dia 120 apresentam curvatura convexa, sendo um desvio super-Arrhenius. Já os ensaios da amostra controle analisado no dia 143, aço 1020 no dia 143, tubulação no dia 79 e tubulação no dia 143 apresentam curvatura côncava, sendo um sub-Arrhenius.

Ao ajustar a curva polinomial de segunda ordem há uma melhora no coeficiente de determinação (R^2), em relação ao ajuste linear, mostrando que há uma dependência da energia de ativação com a temperatura.

Figura 6. Desvios da linearidade das amostras nos respectivos dias de análise: (a) Controle, (b) Aço Carbono, (c) Aço 1020 e (d) Tubulação Industrial.



Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Conforme ajustados os valores de energia de ativação através de um ajuste polinomial de segundo grau, construiu-se outra tabela (Tabela 10) com os valores corrigidos de energia de ativação, sendo estes destacados em vermelho.

Tabela 10. Valores da Energia de ativação corrigidos das amostras nos períodos de coleta.

Ensaio	Ea (KJ mol)						
	Período de armazenamento (Dias)						
	23	57	79	100	120	143	163
B100 (Controle)	102,04	80,59	87,3	92,66	96,6	85,5	91,55
B100 + Aço Carbono	103,76	78,41	93,03	95,8	105,56	92,39	99,68
B100 + Aço 1020	89,23	77,07	95,25	96,09	96,06	84,43	108,49
B100 + Amostra de Tubulação industrial	92,62	76,18	82,48	92,87	96,68	88,98	101,00

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

5.2.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL CONTENDO AS LIGAS METÁLICAS SEM A PRESENÇA DE EXTRATO NATURAL DE ALECRIM COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTE.

Por meio das constantes de velocidade (Tabelas 7 e 8) e valores de temperatura, foi determinado os parâmetros termodinâmicos. As tabelas 11 e 12 apresentam os valores de entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger), respectivamente, obtidos pela regressão linear entre o $\ln k/T$ versus $1/T$, empregando a equação de Eyring (Eq. 5). Os valores dos parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) também podem ser determinados através da equação de reta gerado pelo gráfico de constante de velocidade das amostras, onde os valores do coeficiente angular equivale a entalpia (ΔH^\ddagger) e o coeficiente linear equivale a entropia (ΔS^\ddagger).

Tabela 11. Valores dos parâmetros termodinâmicos da entalpia nas amostras no estado ativado.

Ensaio	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)						
	Período de armazenamento (Dias)						
	23	57	79	100	120	143	163
B100 (Controle)	98,79	77,35	84,05	89,42	93,35	84,99	90,56
B100 + Aço Carbono	107,42	75,17	89,79	92,56	102,55	89,15	96,44
B100 + Aço 1020	85,99	73,83	92,01	92,85	92,82	84,24	105,25
B100 + Amostra de Tubulação industrial	89,38	72,94	83,57	89,63	98,04	88,87	97,15

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

O parâmetro ΔH^\ddagger é definido como a energia necessária para que a reação de oxidação aconteça. Quanto mais positivos são os valores, maior é a energia necessária para que a reação ocorra, caracterizando uma reação endotérmica. Sendo assim quanto maior o valor da entalpia, maior é a dificuldade da reação de oxidação ocorrer.

Observa-se que a amostra de biodiesel controle, aço carbono e aço 1020 na maior parte do tempo apresentam maiores valores de ΔH^\ddagger . Mesmo essas 3 amostras de biodiesel apresentando valores distintos, são valores que se aproximam uns dos outros. Já a amostra de biodiesel contendo a tubulação industrial em nenhuma das análises apresentou o maior valor de entalpia, ou seja, não se comportou como uma boa liga metálica para armazenamento de biodiesel.

Uma relação linear existe entre a Energia de ativação e o ΔH^\ddagger , quando estes apresentam uma relação direta com a velocidade em que a reação e sua energia ocorrem. Com isso nota-se que os valores da energia de ativação da tabela 10 são correspondentes aos valores de ΔH^\ddagger da tabela 11 (ANGILELLI et al., 2017).

Tabela 12. Valores de entropia para as amostras no estado ativado.

Ensaio	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹)						
	Período de armazenamento (Dias)						
	23	57	79	100	120	143	163
B100 (Controle)	1,97	-50,71	-32,19	17,42	-6,5	-27,44	-12,93
B100 + Aço Carbono	25,4	-55,72	-16,89	-8,68	17,15	-15,7	4,27
B100 + Aço 1020	-29,82	-58,02	-9,89	-6,73	-5,06	-26,36	28,69
B100 + Amostra de Tubulação industrial	-18,07	-58,69	-28,81	-12,39	10,38	-11,6	12,27

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

O parâmetro ΔS^\ddagger apresentado na tabela 12 está relacionado à formação de espécies no estado ativado durante o processo oxidativo. Conforme as espécies se unem para formarem complexos ativados, um menor número de espécies livres estará presente no meio e, por isso, o valor torna-se cada vez mais negativo. Assim, há a diminuição do grau de desordem, tornando mais susceptível a reação de oxidação. Quanto mais positivo o valor da entropia, maior será o número de radicais livres no meio sendo assim haverá uma maior desordem do sistema, conferindo uma menor susceptibilidade para reação de oxidação ocorrer (CHOI et al, 2011; ONG et al, 2013).

Ao atingir o 57º dia de armazenamento a entropia alcançou a sua maior ordem de espécies no sistema reacional para todos os ensaios. Neste dia, o maior valor encontrado foi para o controle e menor para o biodiesel na presença de tubulação industrial. A partir deste dia, os valores de ΔS^\ddagger da amostra de biodiesel contendo a tubulação industrial decresceu, porém continuou apresentando os menores valores de ΔS^\ddagger .

Nota-se que até o 100º dia de análise as amostras de biodiesel contendo aço 1020 e tubulação industrial apresentaram menores valores, indicando que o sistema se mostrou mais organizado e portanto mais reativo à oxidação. Observa-se que a partir do 120º dia a amostra controle apresenta menores valores de entropia, tal fato pode ser explicado devido essa amostra ainda apresentar radicais livres para formarem complexos ativados.

Dentre as amostras contendo ligas metálicas a amostra de biodiesel contendo aço carbono em nenhum ensaio apresentou menores valores de ΔS^\ddagger , podendo ser considerada como uma boa liga metálica para construção de tanques para armazenamento de biodiesel (SPACINO et al., 2015; ANGILELLI et al., 2017).

A tabela 13 apresenta a Energia Livre de Gibbs média (ΔG^\ddagger), calculada pela equação fundamental da termodinâmica (Eq. 6) que apresenta a relação entre as variações de entalpia, entropia e a média das temperaturas.

Tabela 13. Valores de energia livre de Gibbs média para as amostras no estado ativado.

Ensaio	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)						
	Período de armazenamento (Dias)						
	23	57	79	100	120	143	163
B100 (Controle)	98,02	97,15	96,62	96,22	95,89	95,7	95,61
B100 + Aço Carbono	97,5	96,93	96,38	95,95	95,86	95,28	94,77
B100 + Aço 1020	97,63	96,51	95,87	95,48	94,8	94,84	94,05
B100 + Amostra de Tubulação industrial	96,44	95,86	94,82	94,47	93,99	93,4	92,96

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

O ΔG^\ddagger corresponde a variação de energia livre de Gibbs durante a reação de oxidação, sendo assim valores de ΔG^\ddagger menores que zero são considerados reações espontâneas. A análise dos valores do ΔG^\ddagger mostra que todas as reações são não

espontâneas, ou seja, há a necessidade da ação de um agente externo para que a reação de oxidação ocorra. Observa-se também que todos os valores de ΔG^\ddagger foram inferiores ao da amostra controle, indicando que a presença de metais favorece a reação de oxidação do biodiesel. E dentre as amostras de biodiesel na presença de ligas metálicas a contendo aço carbono foi a que apresentou maiores valores de ΔG^\ddagger .

Os valores de ΔS^\ddagger quando comparado aos valores de ΔH^\ddagger não tem muita interferência no valor final de ΔG^\ddagger , já que sua unidade está em J mol^{-1} , sendo as que as outras unidades estão em KJ mol^{-1} .

5.3. AMOSTRA COM EXTRATO NATURAL

5.3.1 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DOS EXTRATOS.

A determinação de compostos fenólicos presentes em cada amostra de extrato natural com propriedade antioxidante, foi caracterizada pelo equipamento UV-Vis. Para comparar as amostras obtidas, foi realizado a leitura da absorvância de diluições conhecidas de ácido gálico, para ter um gráfico padrão. Este gráfico gerou uma equação de reta com R^2 igual a 0,998, determinando um bom ajuste, a partir da equação da reta, calculou-se os valores de compostos fenólicos presentes em cada amostra. Os valores obtidos de absorvância foram realizados em triplicata e a concentração da quantidade de fenólicos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Análises UV-Vis dos extratos naturais para determinação de teor de fenólicos totais.

Extrato natural	1.Abs	2.Abs	3.Abs	Média	Concentração de mg EAG/ g Massa seca
Alecrim	0,829	0,829	0,828	0,829	25,579
Folha de pimenta biquinho	0,704	0,704	0,704	0,704	8,379
Folha de café amarelo	0,651	0,652	0,652	0,652	8,134
Folha de uva Itália	0,789	0,788	0,789	0,789	4,716
Hibisco	0,584	0,585	0,584	0,584	3,957
Sene	0,591	0,593	0,591	0,592	2,753
Açafrão	0,732	0,732	0,732	0,732	2,190

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

A partir dos dados obtidos do teor de fenólicos totais dos extratos de antioxidantes naturais, nota-se que o extrato de alecrim é o que contém maior concentração de fenólicos totais e que o extrato de açafraão o que contém menor concentração. De acordo com a literatura a concentração de equivalente de ácido gálico para o alecrim varia entre 11,6 à 34,23 mg EAG/ g *massa seca* (SPACINO et al, 2016). Foi encontrada uma concentração de 25,579 mg EAG/ g *Massa seca* na amostra de alecrim.

5.3.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS.

Após determinar a concentração de compostos fenólicos totais avaliou-se a estabilidade oxidativa dos extratos naturais com propriedades antioxidantes. Os extratos isentos de álcool foram misturados as amostras de biodiesel B100 na concentração de 2,05 mg EAG em 10g de biodiesel, valor este estabelecido por meio de ensaios preliminares levando em consideração a norma EN 14112 que estabelece um mínimo de 8 horas para PI. Quando homogeneizados o biodiesel apresentava um período de indução de 5,56 horas, ou seja abaixo da norma permitida. Sendo assim, esperava-se encontrar valores acima de 8 horas e de preferência com o máximo de estabilidade oxidativa.

Os testes de estabilidade oxidativa foram realizados no equipamento Rancimat® à temperatura de 110 °C conforme a norma EN 14112, apresentadas na tabela 15.

Tabela 15. Período de indução da estabilidade oxidativa dos extratos naturais

Extrato natural	Período de indução (h)
Controle	5,56
Alecrim	8,78
Folha de pimenta biquinho	6,27
Folha de café amarelo	5,79
Folha de uva Itália	6,18
Hibisco	6,38
Sene	5,93
Açafrão	5,89

Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

Na tabela 15, pode ser observado que o extrato de alecrim foi o que concedeu uma maior estabilidade oxidativa ao biodiesel com um período de indução de 8,78 horas, dentro da norma e sendo um bom agente antioxidante. Entretanto, o extrato de folha de café amarelo foi o que apresentou menor estabilidade oxidativa ao biodiesel, com período de indução de 5,79 horas, não atingindo o período de estabilidade oxidativa permitido pela norma EN 14112.

Ao comparar a quantidade de compostos fenólicos de cada extrato de antioxidantes apresentado na tabela 14 com a atividade de estabilidade oxidativa dos mesmo (tabela 15), pode-se verificar que nem todos os extratos que possuem uma maior concentração de fenólicos totais são os que apresentarão maiores períodos de estabilidade oxidativa.

Os extratos de folha de pimenta biquinho, folha de uva Itália e hibisco, 2°, 4° e 5° extratos com maiores números de teores de fenólicos totais respectivamente, mesmo apresentando um desempenho melhor que o apresentado pela amostra controle, não atingiram o período de indução mínimo estabelecido pela norma EN 14112. A ação antioxidante dos extratos de sene e açafraão apresentaram baixas estabilidades oxidativa, quase não tendo diferença da amostra controle, não sendo bons agentes antioxidantes.

Sabendo que procurávamos um único agente antioxidante para o biodiesel, optou-se por utilizar o extrato de alecrim. Visto que este apresentou maiores valores de concentração de fenólicos totais e período de indução, e também por apresentar um valor menor de volume a ser adicionado na solução de biodiesel (Tabela 2), gerando uma economia a nível industrial.

Segundo Takayama et al (2016), o óleo de alecrim apresenta boa atividade antioxidante, possuindo compostos com ação antioxidante como cineol, cânfora, alfa-pineno e monoterpenos. Estes compostos são responsáveis por retardar a oxidação do biodiesel, conferindo-lhe melhor estabilidade.

5.3.3 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL CONTENDO AS LIGAS METÁLICAS COM A PRESENÇA DE EXTRATO NATURAL DE ALECRIM COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTE.

Conforme apresentado na tabela 4, foram preparadas 5 soluções de biodiesel, sendo uma controle sem extrato natural de alecrim, uma controle com adição de extrato natural de alecrim e 3 contendo diferentes tipos de ligas metálicas na presença extrato natural de alecrim, as quais foram previamente limpas através de decapagem ácida. Quando iniciado as análises o biodiesel controle apresentava um período de indução de 5,56 horas em 6 de março de 2018 e o biodiesel com adição de 2,05 mg EAG de extrato natural de alecrim em 10g de biodiesel apresentava período de indução de 8,78 horas (mesma concentração de extrato natural com propriedade antioxidante/biodiesel que o adicionado nas amostras). Após 25 dias de armazenamento foram realizadas as leituras no equipamento Rancimat® nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C, para analisar a estabilidade oxidativa de cada biodiesel, tendo continuidade de leituras em intervalos de 15 à 20 dias aproximadamente, até 163 dias.

As tabelas 16 e 17 apresentam os resultados das análises do período de indução do biodiesel nas quatro diferentes temperaturas, correspondentes aos ensaios propostos na tabela 4. Dentre as amostras contendo ligas metálicas a de aço carbono na presença de extrato natural de alecrim (Tabela 16) foi a que apresentou a melhor estabilidade oxidativa. A amostra de biodiesel contendo tubulação industrial na presença de extrato natural de alecrim foi a que apresentou a maior degradação oxidativa (Tabela 17), assim como nas leituras sem a presença de extrato (Tabela 6).

Observa-se na tabela 17 que os valores de período de indução destacados em vermelho representam as amostras que chegaram ao seu término oxidativo na correspondida temperatura.

Tabela 16. Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento analisado das amostras controle, amostra controle com antioxidante e aço carbono com antioxidante.

Tempo (dias)	Período de Indução (h)											
	Amostra Controle				Amostra Controle + Extrato				B100 + Aço Carbono + Extrato			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
25	4,83	3,36	2,41	1,64	9,08	6,31	4,32	2,78	6,08	4,31	2,96	1,93
38	4,66	3,20	2,27	1,56	8,82	5,70	4,25	2,68	5,40	3,87	2,55	1,68
52	4,08	3,01	2,08	1,49	8,29	6,06	4,10	2,79	4,51	3,24	2,25	1,63
67	4,19	2,86	1,96	1,39	8,81	6,00	3,72	2,72	4,29	3,00	2,00	1,47
82	3,85	2,72	1,91	1,37	8,58	5,96	4,04	2,72	4,04	2,92	2,01	1,40
95	3,72	2,55	1,87	1,30	8,63	5,59	3,84	2,76	3,96	2,66	1,90	1,34
108	3,43	2,49	1,74	1,04	8,24	5,70	3,96	2,71	3,46	2,33	1,79	0,95
123	3,33	2,27	1,66	1,15	8,40	5,79	3,90	2,71	3,08	2,19	1,57	1,16
137	3,25	2,33	1,58	1,10	8,39	5,72	3,90	2,71	3,11	2,12	1,56	1,08
151	3,13	2,21	1,55	1,05	8,08	5,55	3,91	2,67	2,89	2,06	1,52	1,04
163	3,00	2,11	1,46	1,02	8,17	5,52	3,90	2,67	2,74	2,00	1,36	0,98

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Tabela17. Estabilidade oxidativa nas temperaturas de 110°, 115°, 120° e 125°C durante o período de armazenamento analisado das amostras de aço 1020 com antioxidante e tubulação industriais com antioxidante.

Tempo (dias)	Período de Indução (h)							
	B100 + Aço 1020 + Extrato				B100 + Tubulação Industrial + Extrato			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
25	3,92	2,61	1,85	1,36	3,34	2,31	1,71	1,12
38	3,28	3,40	2,45	1,69	2,48	1,79	1,41	0,98
52	2,79	1,94	1,38	1,04	2,43	1,63	1,26	0,92
67	2,71	1,88	1,24	0,96	2,15	1,58	0,98	0,74
82	2,62	1,77	1,35	0,91	1,90	1,28	1,01	0,63
95	2,37	1,65	1,19	0,82	1,68	1,20	0,87	1,30
108	2,12	1,57	1,10	0,77	1,52	1,31	0,71	0,07
123	2,17	1,83	1,04	0,73	1,48	1,06	0,71	0,06
137	2,02	1,39	0,98	0,68	1,41	0,93	0,05	0,05
151	1,88	1,37	0,95	0,06	1,43	0,95	0,05	0,05
163	1,79	1,27	0,91	0,06	1,36	0,92	0,04	0,04

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Quando em contato com extrato natural de alecrim o biodiesel ganha estabilidade oxidativa (SPACINO et al. 2016). Segundo ZHANG e colaboradores (2010), esta atividade antioxidante está diretamente ligada a presença de grupos fenólicos como ácidos flavonoides, carnósico, rosmarínico, caféico, carnosol, rosmanol e outros. Esses agentes antioxidantes agem em diferentes mecanismos podendo facilmente doar o hidrogênio presente do grupo hidroxila dos compostos fenólicos, como também tem a ação de quelar metais, ou seja é utilizado para capturar, transportar ou até mesmo eliminar metais em solução.

Na ausência de extrato de alecrim, as amostras contendo ligas de aço carbono e aço 1020 apresentaram períodos indutivos parecidos. Mesmo quando em presença do agente antioxidante, este não foi capaz de interromper a reação de oxidação, das amostras contendo ligas metálicas, principalmente nas de aço 1020 e de tubulação industrial (Tabelas 16 e 17). Porém o biodiesel contendo a liga de aço carbono apresentou uma compatibilidade quando em contato do extrato natural de alecrim.

Quando realizada as análises sem adição de extrato natural, o biodiesel controle inicial possuía 7,63 horas de período de indução, já na presença de extrato natural o biodiesel inicial possuía um período de indução de 5,56 horas. Observamos que as amostras de biodiesel em contato ao aço carbono quando na presença do extrato natural alcança períodos de indução parecidos aos sem a presença de extrato, os quais foram realizados 6 meses antes (tabela 18).

Tabela 18. Comparação dos períodos indutivos das amostras de biodiesel em contato com aço carbono sem e com a presença de antioxidante.

Tempo (dias)	Período de Indução (h)								
	B100 + Aço Carbono				B100 + Aço Carbono + Extrato				
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°	
23	6,16	4,57	3,23	1,82	25	6,08	4,31	2,96	1,93
57	5,40	3,86	2,76	1,93	52	4,51	3,24	2,25	1,63
79	4,85	3,42	2,36	1,65	82	4,04	2,92	2,01	1,40
100	4,25	2,96	2,09	1,49	108	3,46	2,33	1,79	0,95
120	3,87	2,56	1,82	1,35	123	3,08	2,19	1,57	1,16
142	3,23	2,25	1,56	1,13	137	3,11	2,12	1,56	1,08
163	3,00	2,03	1,45	1,00	163	2,74	2,00	1,36	0,98

Fonte: MESSIAS, G.B; 2018

5.3.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS NO BIODIESEL POR TÉCNICAS ANALÍTICAS

5.3.4.1 - ANALISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF)

Foi realizada a análise de XRF para a determinação de íons metálicos de transição presentes nas amostras de biodiesel na presença de extrato natural de alecrim com propriedades antioxidantes no final do período avaliado. Os ensaios das amostras dos controles, aço carbono e aço 1020 não apresentaram nenhum tipo de íons metálicos de transição em mistura no biodiesel. No ensaio contendo a amostra de tubulação industrial foi detectado íons zinco, apresentando uma concentração de $4,31 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, quantificado pela curva de calibração de íons Zn^{2+} . Este gráfico gerou uma equação de reta com R^2 igual a 0,998, determinando um bom ajuste, a partir da equação da reta, calculou a concentração de íons zinco. Esse fato indica que houve a transferência de íons para a solução de biodiesel, originando uma catálise metálica na reação de oxidação, confirmado pela menor estabilidade oxidativa em todas as análises por Rancimat® quando comparada com as demais amostras (Tabelas 16 e 17).

5.3.4.2 – DIGESTÃO ÁCIDA DO BIODIESEL POR MICRO-ONDAS

As amostras após o término do período de estocagem foram submetidas a técnica de digestão ácida por micro-ondas, e posteriormente foram levadas ao FAAS para determinar metais de transição.

5.3.4.3 – ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS)

Foram monitoradas as potências, vazões de gás acetileno e comprimentos de onda específicos. As análises e a curva de calibração foram realizadas em triplicata.

O controle apresentou somente íons de Fe^{2+} , com concentração de 138,12 mgL^{-1} . Este gráfico gerou uma equação de reta com R^2 igual a 0,997, determinando um bom ajuste, a partir da equação da reta, calculou a concentração de íons ferro. Os ensaios com biodiesel em contato com aço carbono e aço 1020 também apresentaram

íons de Fe^{2+} , na mesma concentração da amostra controle, mostrando que os íons são provenientes do biodiesel.

Somente na amostra de tubulação industrial além de íons Fe^{2+} , foi detectado íons de Zn^{2+} , apresentando uma concentração de $132,04 \text{ mgL}^{-1}$, determinada pela curva de calibração de íons Zn^{2+} . Este gráfico gerou uma equação de reta com R^2 igual a 0,998, determinando um bom ajuste, a partir da equação da reta, calculou a concentração de íons zinco. Esse fato indica que houve a transferência de íons de Zn^{2+} da amostra de tubulação industrial para a solução de biodiesel, originando uma catálise metálica na reação de oxidação. Não foram detectados íons cobalto, cromo, manganês e cobre nos ensaios realizados.

5.3.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL CONTENDO AS LIGAS METÁLICAS COM A PRESENÇA DE EXTRATO NATURAL DE ALECRIM COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTE.

Considerando a reação de oxidação do biodiesel como de primeira ordem, obteve-se as constantes de velocidade (Eq.1).

Nas tabelas 19 e 20 são apresentadas as constantes de velocidade (k) nas quatro temperaturas analisadas para cada amostra durante o período de armazenamento. Conforme o período de armazenamento, a constante de velocidade (k) aumentou devido a propagação de radicais livres formados, modificando os parâmetros cinéticos reacionais (CHENDYNSKI et al., 2017). As maiores constantes de velocidade foram encontradas no biodiesel em contato com a amostra de tubulação industrial na presença de extrato natural, a qual contém íons zinco que aceleram a quantidade de radicais livres no meio reacional.

Tabela 19. Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras de biodiesel controle, controle com antioxidante e aço carbono com antioxidante.

Constante de velocidade (k)												
Tempo (dias)	Amostra Controle				Amostra Controle + Extrato				B100 + Aço Carbono + Extrato			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
25	0,566	0,800	1,137	1,744	0,286	0,420	0,620	1,040	0,424	0,576	0,900	1,332
38	0,605	0,865	1,163	1,951	0,313	0,486	0,652	1,076	0,498	0,643	0,925	1,744
52	0,754	0,984	1,223	1,722	0,292	0,458	0,755	1,025	0,581	0,871	1,263	1,683
67	0,596	0,900	1,455	2,140	0,252	0,472	0,780	1,130	0,621	0,784	1,345	2,162
82	0,818	0,915	1,239	2,205	0,324	0,381	0,621	1,161	0,664	0,878	1,243	2,107
95	0,803	1,083	1,285	2,492	0,336	0,431	0,643	1,108	0,704	0,946	1,369	2,237
108	0,726	1,246	1,613	2,999	0,344	0,500	0,733	1,034	0,663	1,309	1,664	3,383
123	0,886	1,237	1,749	2,560	0,332	0,519	0,715	1,121	0,940	1,218	1,813	2,569
137	0,820	1,415	1,800	2,604	0,357	0,541	0,649	0,998	0,969	1,457	1,936	2,820
151	1,018	1,321	1,666	2,820	0,386	0,539	0,766	1,052	0,911	1,494	1,884	2,720
163	0,959	1,346	2,045	2,075	0,354	0,510	0,701	1,104	1,101	1,499	2,216	2,913

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Tabela 20. Constantes de velocidade (k) da reação de oxidação das amostras de biodiesel do aço 1020 com antioxidante e tubulação industrial com antioxidante.

Constante de velocidade (k)								
Tempo (dias)	B100 + Aço 1020 + Extrato				B100 + Tubulação Industrial + Extrato			
	110°	115°	120°	125°	110°	115°	120°	125°
25	0,589	1,025	1,286	1,849	0,921	1,203	1,680	2,974
38	0,760	1,405	1,768	2,399	1,068	1,995	1,739	3,317
52	0,834	1,464	2,063	2,683	1,233	1,897	2,586	3,092
67	1,033	1,278	2,320	3,208	1,410	1,638	3,156	4,041
82	1,177	1,707	1,839	3,307	1,609	2,677	3,414	4,872
95	1,378	1,756	2,485	4,278	1,851	2,340	3,669	6,217
108	1,350	1,854	2,707	5,002	2,108	2,907	4,076	-----
123	1,460	1,889	2,825	3,812	1,980	2,847	4,150	-----
137	1,569	2,334	3,519	4,263	2,254	3,433	-----	-----
151	1,695	2,496	3,490	-----	2,385	3,356	-----	-----
163	1,788	2,534	4,029	-----	2,276	3,118	-----	-----

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

A tabela 21 apresenta os valores da energia de ativação das amostras contendo extrato (Eq. 3). Tendo a E_a como a energia necessária para iniciar a oxidação do biodiesel, quanto menor o valor, mais fácil de ocorrer a reação.

Tabela 21. Valores da Energia de ativação das amostras com antioxidantes nos períodos de coleta.

Tempo (Dias)	Ea (kJ mol)				
	Ensaio B100				
	Controle	Controle + Extrato	Aço Carbono + Extrato	Aço 1020 + Extrato	Tubulação industrial + Extrato
25	94,44	107,94	110,29	92,85	97,39
38	96,43	101,30	104,27	93,42	82,67
52	68,25	108,23	90,36	97,73	77,92
67	109,39	126,99	108,37	101,20	96,61
82	82,78	109,12	96,45	80,29	90,50
95	90,21	100,67	97,14	94,74	93,33
108	92,34	93,39	129,98	108,98	82,50
123	89,43	100,64	106,47	83,14	92,59
137	94,07	95,77	98,44	86,53	----
151	83,18	85,15	89,13	88,40	----
163	94,07	94,48	98,91	101,60	----

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

A tabela 21 apresenta os valores da energia de ativação das amostras em cada período de análise. CONNORS (1990) e HASHEMI et al. (2016) afirmam que reações com uma elevada energia de ativação são mais sensíveis à variações de temperatura do que as de baixa Energia de ativação. Portanto, a mudança de temperatura da reação tem um efeito significativo nas taxas de reação química sensíveis à temperatura.

A adição de antioxidante diminuiu a dependência da temperatura da reação, nota-se que a energia de ativação da amostra controle sem extrato natural, foi menor quando comparada ao controle com extrato natural (Tabela 21). Isto pode ser explicado devido ao aumento do número de espécies químicas diferentes presentes no meio. As amostras controle e contendo aço carbono ambas com extrato apresentaram as maiores E_a , necessitando de maiores energias para romper as ligações e conseqüentemente apresentando maiores estabilidades oxidativas.

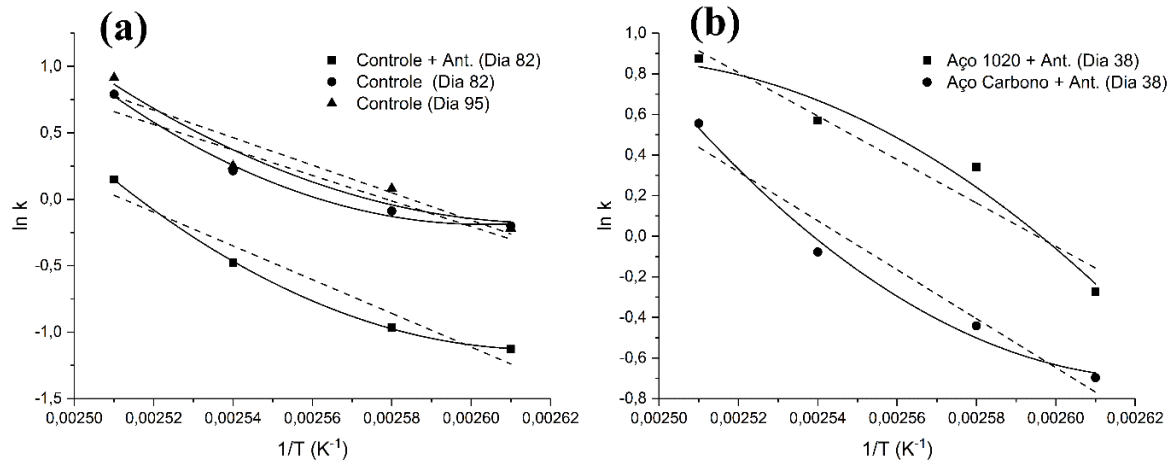
Como KNOTHE E DUNN (2003) já relataram as moléculas metálicas são altamente reativas e contêm hidrogênios bis-alfílicos, precursores de radicais livres, que reagem com o oxigênio do ar para formar hidroperóxidos, os quais são prejudiciais ao biodiesel. Mesmo tendo a interferência do agente antioxidante para retardar este processo, o inibidor não foi capaz de interromper a reação de oxidação, principalmente nas amostras contendo as ligas de aço 1020 e tubulação industrial.

GREGÓRIO et al. (2017) e AQUILANTI et al. (2017) comprovam também que não pode se considerar apenas a reação entre reagentes e a temperatura do meio para a reação de oxidação do biodiesel. Essa reação é complexa e apresenta fatores que favorecem de forma diferentes, seja qual for a temperatura, podendo modificar seu comportamento de reação, fazendo-se necessário a determinação da energia de ativação aparente (Figura 7) para essas amostras que possuem esses desvios comportamentais (SILVA-CARVALHO et al., 2017; AQUILANTI et al., 2017).

Na figura 7 observamos que os ensaios da amostra controle nos dias 82 e 95, Controle com antioxidante no dia 82 e a amostra de biodiesel em contato com aço carbono na presença de antioxidante no dia 38, apresentam curvatura convexa, sendo um desvio super-Arrhenius. Já o ensaio da amostra de biodiesel contendo aço 1020 na presença de antioxidante no dia 38, apresenta curvatura côncava, sendo um sub-Arrhenius.

Ao ajustar a curva polinomial de segunda ordem há uma melhora no coeficiente de determinação (R^2), em relação ao ajuste linear, mostrando que há uma dependência da energia de ativação com a temperatura.

Figura 7. Desvios da linearidade das amostras nos respectivos dias de análise: (a) controle com extrato natural e controle, (b) aço 1020 com extrato natural e aço carbono com extrato natural.



Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Conforme ajustados os valores de energia de ativação através de um ajuste polinomial de segundo grau, construiu-se outra tabela (tabela 22) com os valores corrigidos da energia de ativação, destacados em vermelho.

Tabela 22. Valores da Energia de ativação corrigidos das amostras com extratos naturais com propriedades antioxidante nos períodos de coleta

Tempo (Dias)	Ea (kJ mol)				
	Ensaio B100				
	Controle	Controle + Extrato	Aço Carbono + Extrato	Aço 1020 + Extrato	Tubulação industrial + Extrato
25	94,44	107,94	110,29	92,85	97,39
38	96,43	101,30	100,26	88,98	82,67
52	68,25	108,23	90,36	97,73	77,92
67	109,39	126,99	108,37	101,20	96,61
82	86,08	105,48	96,45	80,29	90,50
95	79,76	100,67	97,14	94,74	93,33
108	92,34	93,39	129,98	108,98	82,50
123	89,43	100,64	106,47	83,14	92,59
137	94,07	95,77	103,44	86,53	----
151	83,18	85,15	89,13	88,40	----
163	94,07	94,48	102,91	101,60	----

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

Observamos na tabela 23 que os parâmetros cinéticos das amostras de biodiesel contendo aço carbono com e sem a presença de extrato natural com propriedades antioxidantes não variam muito. Os valores de constante de velocidade da amostra contendo extrato natural são maiores ou seja são mais favoráveis a reação de oxidação, porem são muito próximos dos valores da amostra sem extrato natural.

A amostra contendo aço carbono na presença de extrato natural apresenta maiores valores de energia de ativação que as amostra de aço carbono sem extrato, sendo menos susceptíveis a reação de oxidação. Diferentemente das outras ligas metálicas, a liga de aço carbono apresenta uma compatibilidade satisfatória com o extrato natural de alecrim, o qual possui propriedades antioxidantes, sendo este capaz de retardar a reação de oxidação do biodiesel.

Tabela 23. Comparação dos parâmetros cinéticos das amostras de biodiesel em contato com aço carbono sem e com a presença de extrato natural de alecrim.

Parâmetros Cinéticos (k (h ⁻¹) e Ea (KJ mol))											
Tempo (dias)	B100 + Aço Carbono					Tempo (dias)	B100 + Aço Carbono + Extrato				
	110°	115°	120°	125°	Ea (KJ mol)		110°	115°	120°	125°	Ea (KJ mol)
23	0,401	0,603	0,746	1,606	103,76	25	0,424	0,576	0,900	1,332	110,29
57	0,546	0,763	1,026	1,387	78,41	52	0,581	0,871	1,263	1,683	90,36
79	0,604	0,835	1,294	1,774	93,03	82	0,664	0,878	1,243	2,107	96,45
100	0,690	0,922	1,512	2,063	95,08	108	0,663	1,309	1,664	3,383	129,98
120	0,808	0,707	1,510	2,537	105,56	123	0,940	1,218	1,813	2,569	106,47
142	0,854	1,114	1,999	2,367	92,39	137	0,969	1,457	1,936	2,820	103,44
163	0,942	1,421	2,038	3,099	99,68	163	1,101	1,499	2,216	2,913	102,91

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

5.3.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DAS AMOSTRAS DE BODIESEL CONTENDO AS LIGAS METÁLICAS COM A PRESENÇA DE EXTRATO NATURAL DE ALECRIM COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTE.

Através das constantes de velocidade (Tabelas 19 e 20), foi determinado os parâmetros termodinâmicos. As tabelas 24 e 25 apresentam os valores dos parâmetros termodinâmicos de Entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger), respectivamente,

obtidos pela regressão linear entre o $\ln k/T$ versus $1/T$, empregando a equação de Eyring (Eq. 5).

Tabela 24. Valores dos parâmetros termodinâmicos da entalpia no estado ativado das amostras com extrato natural.

Tempo (Dias)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)				
	Ensaio B100				
	Controle	Controle + Extrato	Aço Carbono + Extrato	Aço 1020 + Extrato	Tubulação industrial + Extrato
25	91,18	104,70	108,05	89,61	92,54
38	93,18	98,05	101,03	90,19	79,83
52	65,01	105,23	87,12	94,49	74,68
67	106,14	123,75	105,13	97,95	93,37
82	79,54	105,88	93,21	77,06	87,26
95	86,97	97,43	93,90	91,50	90,09
108	89,11	90,15	126,74	105,74	89,28
123	86,18	97,40	103,23	79,90	89,37
137	90,83	91,53	102,47	83,29	----
151	79,94	81,91	85,89	84,19	----
163	90,84	91,24	101,51	98,38	----

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

As amostras contendo extrato natural de alecrim apresentaram maiores valores de ΔH^\ddagger (Tabela 24) que as amostras sem extrato natural (Tabela 11), pois aumenta a necessidade do fornecimento de energia para a reação de oxidação ocorrer. Observa-se que as amostras de biodiesel controle e aço carbono, ambas com extrato natural, apresentaram as maiores entalpias, ou seja maiores estabilidades.

As amostras contendo aço 1020 e tubulação industrial, ambas na presença de extrato natural, são as que apresentam menores valores de ΔH^\ddagger , sendo a de tubulação industrial a pior delas. Esse fato pode ser explicado por ter ocorrido muitas interações entre os íons de zinco derivado da liga metálica de tubulação industrial, antioxidante e reagente, acarretando a uma maior facilidade de degradação, necessitando de uma menor energia.

Nota-se que a relação linear entre a Energia de ativação e o ΔH^\ddagger , ainda existe, onde os valores da energia de ativação da tabela 22 são correspondentes aos valores de ΔH^\ddagger da tabela 24, assim como na análise sem antioxidantes. Estes

apresentam uma relação direta com a velocidade em que a reação e sua energia ocorrem (SPACINO et al., 2015; ANGILELLI et al., 2017).

Tabela 25. Valores dos parâmetros termodinâmicos da entropia no estado ativado das amostras com extrato natural.

Tempo (Dias)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹)				
	Ensaio B100				
	Controle	Controle + Extrato	Aço Carbono + Extrato	Aço 1020 + Extrato	Tubulação industrial + Extrato
25	-13,85	15,69	26,77	-16,89	-6,72
38	-8,13	-0,66	10,22	-13,04	-38,50
52	-79,72	17,04	-23,87	-1,18	-49,80
67	25,78	65,11	22,83	8,48	-0,98
82	-41,96	19,00	-7,55	-44,60	-14,78
95	-22,29	-2,34	-5,17	-6,06	-18,74
108	-16,48	20,49	80,76	31,00	-33,84
123	-23,12	-1,81	21,52	-35,46	-8,01
137	-11,00	-17,71	19,69	-25,49	----
151	-38,59	-41,08	-23,14	-23,91	----
163	-10,09	-17,55	17,64	14,52	----

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

O parâmetro ΔS^\ddagger das amostras contendo extrato natural (Tabela 25) fica mais positivo pois ocorre um aumento do número de espécies no meio causando uma maior desordem no sistema. Conforme aumenta o tempo de estocagem as espécies se unem formando complexos ativados, tornando o sistema mais organizado, facilitando a reação de oxidação (SIVAKUMAR, et al; 2012).

Dentre as amostras contendo ligas metálicas, a amostra de biodiesel contendo aço carbono com extrato natural foi a que apresentou os valores mais positivos de ΔS^\ddagger , sendo considerada dentre elas a melhor liga metálica para construção de tanques para armazenamento de biodiesel (SPACINO et al., 2015; ANGILELLI et al., 2017). A amostra de tubulação industrial contendo extrato natural foi a que apresentou o sistema mais organizado e favorável a reação de oxidação, tendo todos seus valores negativos.

A partir do 137º dia o parâmetro ΔS^\ddagger da amostra controle na presença extrato natural alcança seus menores valores, ou seja, seu sistema alcançou suas maiores ordens de espécies químicas no meio.

A tabela 26 apresenta a Energia Livre de Gibbs média (ΔG^\ddagger), calculada pela equação fundamental da termodinâmica (Eq. 7) que apresenta a relação entre as variações de entalpia, entropia e a média das temperaturas.

Tabela 26. Valores dos parâmetros termodinâmicos da energia livre de Gibbs média no estado ativado das amostras com extrato natural.

Tempo (Dias)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)				
	Ensaio B100				
	Controle	Controle + Extrato	Aço Carbono + Extrato	Aço 1020 + Extrato	Tubulação industrial + Extrato
25	96,59	98,58	97,79	96,21	95,17
38	96,36	98,31	97,54	95,28	94,97
52	96,14	98,34	97,14	94,95	94,12
67	96,08	98,33	96,91	94,64	93,75
82	95,92	98,46	96,55	94,47	93,03
95	95,67	98,34	96,32	93,87	92,77
108	95,42	98,16	96,20	93,64	92,50
123	95,21	98,10	95,98	93,15	92,50
137	95,12	98,31	95,92	93,25	----
151	95,01	97,95	95,72	93,11	----
163	94,70	98,10	95,58	92,71	----

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

O ΔG^\ddagger corresponde a variação de energia livre de Gibbs durante a reação de oxidação, sendo assim valores de ΔG^\ddagger menores que zero são considerados reações espontâneas. A análise dos valores do ΔG^\ddagger mostra que todas as reações são não espontâneas, ou seja, há a necessidade da ação de um agente externo para que a reação de oxidação ocorra. Observa-se também que todos os valores de ΔG^\ddagger foram inferiores ao da amostra controle na presença de extrato natural, indicando que a presença de metais favorece a reação de oxidação do biodiesel e que a atuação do extrato natural está sendo eficaz. Dentre as amostras que possuíam ligas metálicas, a amostra de aço carbono contendo extrato natural foi a que apresentou maiores valores de ΔG^\ddagger .

A tabela 27 compara os valores dos parâmetros termodinâmicos das amostras de biodiesel contendo a liga metálica de aço carbono com e sem a presença de extrato natural. A amostra contendo aço carbono na presença de extrato natural

apresenta melhores valores termodinâmicos, sendo estes menos susceptíveis à reação de oxidação.

Tabela 27. Comparação dos parâmetros termodinâmicos das amostras de biodiesel em contato com aço carbono sem e com a presença de extrato natural.

Parâmetros Termodinâmicos							
Tempo (dias)	B100 + Aço Carbono			Tempo (dias)	B100 + Aço Carbono + Extrato		
	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kJ mol ⁻¹		ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kJ mol ⁻¹
23	107,42	25,4	97,50	25	108,05	26,77	97,79
57	75,17	-55,72	96,93	52	87,12	-23,87	97,14
79	89,79	-16,89	96,38	82	93,21	-7,15	96,85
100	92,56	-8,68	95,95	108	126,74	80,76	96,20
120	102,05	17,15	95,86	123	103,23	21,52	95,98
142	89,15	-15,7	95,28	137	102,47	19,69	95,92
163	96,44	4,27	94,77	163	101,51	17,64	95,58

Fonte: MESSIAS, G.B; 2019.

6. CONCLUSÃO

Os parâmetros de estabilidade oxidativa, cinéticos e termodinâmicos foram utilizados para avaliar o comportamento oxidativo do biodiesel em contato com ligas metálicas sem e com a presença de extrato natural com propriedade antioxidante. O biodiesel contendo a amostra de tubulação industrial apresentou as maiores constantes de velocidade e menores períodos de indução em todas as temperaturas empregadas. As análises de XRF e FAAS confirmaram a presença de íons zinco no biodiesel em contato com a amostra de tubulação industrial, sendo que os íons deste metal aceleraram o processo oxidativo, mesmo com a presença do extrato natural de alecrim o qual possuía propriedades antioxidantes. Logo, ligas metálicas que contém o zinco não são indicados para armazenamento.

As amostras de aço carbono e aço 1020 são as ligas metálicas que menos aceleraram a degradação do biodiesel. O aço carbono e o aço 1020 apresentaram uma melhor compatibilidade com o biodiesel quando sem a adição de extrato natural. O aço carbono se mostrou uma liga metálica mais adequada para armazenamento de biodiesel, já que em os parâmetros cinéticos da reação de oxidação apresentam menores constantes de velocidade (k) e seus parâmetros termodinâmicos apresentam maiores valores de entalpia (ΔH^\ddagger), entropia (ΔS^\ddagger) e energia de gibbs (ΔG^\ddagger).

Na presença de extrato natural de alecrim, as amostras de biodiesel contendo aço carbono e aço 1020, apresentaram comportamento bem distintos, tanto de estabilidade oxidativa quanto nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos. A liga de aço carbono se mostrou mais aconselhável para armazenamento do biodiesel, já que dentre as ligas é a que apresentou a maior estabilidade oxidativa e os melhores parâmetros físico-químicos quando na presença do extrato natural de alecrim.

Sabe-se que os antioxidantes sintéticos são mais eficazes que os naturais, porém são mais poluentes e menos biodegradáveis. Por ser um extrato natural, de fácil acesso e boa biodegradabilidade, o extrato natural de alecrim apresenta-se como um bom antioxidante natural para biodiesel, pois mesmo após 6 meses de análise ele foi capaz de conferir estabilidade oxidativa acima de 8 horas como descreve a norma EN 14112 para o biodiesel. Este quando na presença de ligas metálicas, não consegue ser tão efetivo quanto somente em contato com o biodiesel, porém a liga metálica de aço carbono apresentou uma satisfatória compatibilidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEGRIA, A.; ARRIBA, M. J. R.; CUELLAR, J.; Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2014.

ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A D.; SILVA, L. R. C.; CHENDINSKY, L. T.; BORSATO D. Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters of oxidation reaction in biodiesel from a quaternary mixture of raw material. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 39, n.2, 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.

AQUILANTI, V.; COUTINHO, N. D.; CARVALHO-SILVA, V. H. Kinetics of low-temperature transitions and a reaction rate theory from non-equilibrium distributions. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 375, n. 2092, p. 20160201, 2017.

ARAÚJO, G. C. .; Gonzalez, M. H.; Ferreira, A. G.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A. ;*Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2002, 57, 2121.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 3. Ed. Viçosa: UFV, 2004.478 p.

ASOLINI FC, TEDESCO AM, CARPES ST, FERRAZ C, ALENCAR SM. Atividade antioxidante e antibacteriana dos compostos fenólicos dos extratos de plantas usadas como chás. **Braz J Food Technol**. 2006

ASTM D4052 – Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by **Digital Density Meter**. 2018.

ASTM D 445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity). **Annual Book of ASTM Standards**, 2001.

ASTM D6304 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2007.

ASTM D664 – Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.

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

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

BALL, D. W. **Físico-Química**, v.2. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 874 p.

BEN 2015 - **Balço Energético Nacional 2015:** Ano base 2014. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: BEN, 292 p. 2015

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.

BERNARDES, N. R.; TALMA, S. V.; SAMPAIO, S. H.; NUNES, C. R.; ALMEIDA, J. A. R.; OLIVEIRA, D. B. Atividade antioxidante e fenóis totais de frutas de Campos dos Goytacazes-Rj. **Perspectivas online – Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 1, n. 1, 2011.

BERWANGER, C. C. Controle de qualidade do biodiesel B100 oriundo do processamento de óleo degomado de soja - **Nota técnica.** Ciência e Natura, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 740-746, 2015.

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.; CREMASCO, H.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de 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.; 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.

BOTELLA, L.; BIMBELA, F.; MARTÍN, L.; ARAUZO, J.; SÁNCHEZ, J. L. Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and Petro OXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, p. 43, 2014.

BOUAID, A.; EL BOULIFI, N.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Optimization of a two-step process for biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 7, p. 331–337, 2012.

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.

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

CASTRO, J. T.; SANTOS, E. C.; SANTOS, W. P. C.; COSTA, L. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. ; **Talanta** 2009.

CHAIYO, N.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; BOONCHOM, B.; SEEHARAJ, P.; VITTAYAKORN, N. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 3, p. 1023–1029, 2012.

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

CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D. Modelagem Matemática Aplicada a Síntese do Produtos da Reação de Transesterificação a partir de Gordura Animal e Óleo Vegetal. **Revista Virtual Química**, 2016.

CHOI, C. S.; KIM, J. W.; JEONG, C. J.; KIM, H.; YOO, K. P. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 365–370, 2011.

CHUAH, Lai Fatt et al. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. **Journal of cleaner production**, v. 146, p. 181-193, 2017.

CONNORS, K.A. Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solutions. VCH Publishers, 1990, p.480.

COPPO, R. L.; PEREIRA, J. L.; SILVA, H. C.; ANGILELLI, K. G.; RODRIGUES P. R. P.; GALVAN, D.; BORSATO, D. Effect of Natural Antioxidants on Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil. Applying Simplex-Centroid Design. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v.8, p. 545-551, 2014.

COSTA E SILVA, L. A., MEI, R, P. **Aços e Ligas Especiais**, Editora: **Edgard Blücher**, 2ª edição, 2006.

COUTINHO, N. D. Sobre a origem da energia de ativação negativa na Taxa de reação do OH + HBR: estudo do comportamento Não-arrhenius usando dinâmica molecular de bornoppenheimer. **Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Goiás**. 2013.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; FEIDEN, A.; CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F.F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415–428, 2015.

CUNHA, M.E.; KRAUSE, L.C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Process Technology**, v. 90, p.570–5, 2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.

DAUD, N. M.; ABDULLAH, S. R. S.; HASAN, H. A.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487 – 508, 2015.

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

DELGADO, M. A.; GARCÍA-RICOA, C.; FRANCO, J. M. The use of rosemary extracts in vegetable oil-based lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 474 – 480, 2014.

DINKOV, R.; HRISTOV, G.; STRATIEV, D.; ALDAYRI, V. B. Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 732–737, 2009.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M.P. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 31, P. 650-656, 2014.

EMERY, J.A.; HENLEY, R.R. The Influence of Air, Light and Metals on the Development of Rancidity. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.14, p.937-940, 1922.

EN 14103; Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents, European Committee for Standardization: **Brussels**, 2003.

EN 14112; Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test) 2017.

EN 14214; Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, Berlin, 2008.

EYRING, Henry. The activated complex in chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107-115, 1935.

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

FATTAH, I. R.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M Effect of antioxidants on oxidation stability of

biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356-370, 2014.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, 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.

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

FURTADO, S.; DIAS, C.C.; MURTA VALLE, M.L. Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja. **Revista de Química Industrial**. n. 726, p.23-28, 2010.

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

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from na optimized mixture of vegetable oil and animal fat. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6866-6871, 2013.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. **Revista USP**, v. 72, p. 6-15, 2007.

GONZALEZ, M. H.; SOUZA, G. B.; OLIVEIRA, R. V.; FORATO, L. A.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. ;**Talanta** 2009, 79, 396.

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.

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.

HE, B.; SHAO, Y.; REN, Y.; LI, J.; CHENG, Y. Continuous biodiesel production from acidic oil using a combination of cation- and anion-exchange resins. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 1–6, 2015.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI. A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy: Reviews**, v. 31p. 446 – 471, 2014.

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

JAIN, S.; SHARMA, M. Oxidation, thermal, and storage stability studies of jatropha curcas biodiesel. **ISRN Renewable Energy**, v. 2012, 2012.

JISHNU, Sreenath; PAI, Anand. Biodiesel: A Review on Next Generation Fuels. **Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences**, v. 43, n. 01, p. 58-66, 2018.

JUSTO, O. R.; MORAES, A. M.; BARRETO, G. P. M.; MERCADANTE, A. Z.; VIEIRA E ROSA P. T. Avaliação do potencial antioxidante de extratos ativos de plantas obtidos por extração com fluido supercrítico. **Química Nova**, v. 31, p. 1699-1705, 2008.

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

KANNAN, N.; VAKEESAN, D. Solar energy for future world: - **A review**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1092-1105, 2016.

KNOTHE G, Dunn RO. Dependence of Oil Stability Index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **J Am Oil Chem Soc** v. 80, p. 1021–1026, 2003.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology** v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KREIVAITIS, R.; GUMBYTE, M.; KAZANCEV, K.; PADGURSKAS, J.; WAKAREVICIENE, V. A. Comparison of pure and natural antioxidant modified rapeseed oil storage properties. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 511–516, 2013.

KRUG, F. J.; Rocha, F. R. p. *“Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar” caminha para a segunda edição* | **Sociedade Brasileira de Química; Edit. SBQ.**; São Paulo, Brazil, 2016.

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

LAZAR, V. A.; BEESON, K. C. The determination of copper and molybdenum in plants by X-ray spectrography. **The Journal of AOAC International**, v. 41, n. 2, p.417- 419, 1958.

LEE, K. W., LI, J., KIM, Y. W., CHUNG, K. W., LEE, Y. J., OH, H. B. Synergetic and antagonistic role of natural antioxidant in the autoxidation of soybean oil. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.17, p. 537–542, 2011.

LUO, M.; ZHANG, R.; ZHENG, Z.; WANG, T.; Impact of some natural derivatives on the oxidative stability of soybean oil based biodiesel. **Journal Brazilian. Chemistry Society.**; vol 23. 2012.

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

MANTOVANI, A.C; CHENDYNSKI, L; SILVIATO, A; BORSATO, D; DI MAURO, E. Monitoring free radicals formation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance. **Revista Fuel**. 2018.

MCCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M. M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 651-657, 2007.

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

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.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extractions and analysis of phenolics in food. **Journal of chromatography A**. Vol 1054. 2004.

NISHIYAMA, M, KLEIJN, S, AQUILANTI, V, T. KASAI. Temperature dependence of respirations rate of leaves O-experiments and Super Arrhenius Kinetics. **Chemical Physics Letter** ,v.482, p..325, 2009.

ONG, L. K.; KURNIAWAN, A.; SUWANDI, A. C. ; LIN, C. X.; ZHAO, X. S.; ISMADJI, S. Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: kinetics and thermodynamics studies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.75, p. 11–20, 2013.

ORIVES, J. R.; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; COPPO, R. L.; BORSATO, D. Experimental design applied for cost and efficiency of antioxidants in biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 10, p. 1805-1811, 2014.

OSAWA, W. O.; SAHOO, P. K.; ONYARI, J. M.; MULAA, F. J. Effects of antioxidants on oxidation and storage stability of Croton megalocarpus biodiesel. **Energy Environ Eng**. 2015.

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

RAMALHO, V. C.; JORGE N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 20, p. 775-760, 2006.

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

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.

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

SANTOS, G.; TRINDADE, M.A; FERREIRA, V.S; OLIVEIRA, C.S; NOVA, P.C.C; ARRUDA, E.J. Influência de corantes na estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel. **Journal of biotechnology and biodiversity**, v. 3, p. 153-158, 2012.

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. **Energy**, v.35, p.2333-2337, 2010.

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

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

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

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, 1999

SILVA, V. H. C. **Descrição Alternativa do Comportamento Não-Arrhenius da Constante Cinética em Sistemas Químicos**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília. 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. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 19, p. 2015074, 2016.

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.

SIMON N.G, K.Y.; CLARK, B.R.; WANG, A.; SALLEY, S.O. Catalytic Effects of Group IV Transition Metals on the Oxidative Stability of Biodiesel. **AIChE Annual Meeting**, Salt Lake City, Novembro de 2007.

SIVAKUMAR, P.; PARTHIBAN, K. S.; VINOBA, M.; RENGANATHAN, S. Optimization of Extraction Process and Kinetics of *Sterculia foetida* Seed Oil and Its Process Augmentation for Biodiesel Production. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of instrumental analysis . **Mc Graw Hill**. 5^a ed. 2000.

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

SOUZA, L. S.; MOURA, C. V. R.; OLIVEIRA, J. E.; MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v.134, p. 420–428, 2014.

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

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

TAKAYAMA, C.; DE-FARIA, F. M.; ALMEIDA, A. C. A. *et al.* Chemical composition of *Rosmarinus officinalis* essential oil and antioxidant action against gastric damage induced by absolute ethanol in the rat. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, 2016.

TRUHLAR, D. G.; KOHEN, A. Convex Arrhenius plots and their interpretation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 98, n.3, p. 848-851, 2001.

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

YANG, Z.; HOU, X.D.; JONES, B.T. Determination of wear metals in engine oil by mild acid digestion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using solid phase extraction disks. **Talanta**, v. 59, n. 4, p. 673-680, 2002.

XIN, J.; IMAHARA, H., S.; Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**. 2009, v. 88, p. 282.

ZHANG, Y.; YANG, L.; CHEN, X.; WANG, F.; LIU, F. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnoic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. **Food Chemistry**. V. 118. 2010.

8. ANEXO I



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

AMOSTRA
 2107-2017

Documento de origem: FO-CQ-MVA-003 rev. 10

Data de emissão: 17/07/2017	Relatório de Ensaio N° 075-2017	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: *075-2017*

2. Dados da Amostra

Identificação da Amostra: *075-2017* N° Lacre da amostra testemunho: *4292/3746*
 Data de produção do Biodiesel: *04/07/2017 a 06/07/2017*
 Matérias-primas: *Metanol + Óleo de Soja (50%) + Gordura Bovina (20%) + Gordura de Porco (15%) + Óleo de aves (15%)* Aditivo: *não aplicável*

3. Dados da Coleta

Responsável pela Coleta: *Rafael* Data da Coleta: *16/07/2017*
 Local da Coleta: *Tanque estacionário 1* Volume do Lote: *1.500.000 Litros*
 Procedimento utilizado na coleta: *PG-CQ-MVA-013*

Item Analítico	Método	Especificação ²	Unidade	Resultado
Aspecto ¹	PE-CQ-MVA-001	LII (1) - Limpido e isento de impurezas	-	LII (1) a 30,0°C
Massa Específica a 20°C ¹	ASTM D 4052	850 a 900	kg/m ³	878,4
Viscosidade Cinemática a 40°C ¹	ASTM D 445	3,0 a 6,0	mm ² /s	4,475
Teor de água ¹ (procedimento A)	ASTM D 6304	máx. 200,0	mg/kg	189,6
Contaminação Total ¹	EN 12662	máx. 24	mg/kg	6,8
Ponto de Fulgor ¹ (procedimento C)	ASTM D 93	mín. 100,0	°C	137,5
Teor de Éster ¹	EN 14103	mín. 96,5	% massa	96,8
Cinzas Sulfatadas ⁴	ASTM D 874	máx. 0,020	% massa	NN
Enxofre Total ⁵	ASTM D 5453	máx. 10	mg/kg	4,8
Sódio + Potássio ¹	NBR 15553	máx. 5	mg/kg	<0,4496**
Cálcio + Magnésio ¹	NBR 15553	máx. 5	mg/kg	<0,2556**
Fósforo ¹	NBR 15553	máx. 10	mg/kg	<0,0197
Corrosividade ao Cobre a 3 h e 50 °C ⁴	ASTM D 130	máx. 1	-	NN
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio ¹	ASTM D 6371	*	°C	5
Índice de Acidez ¹	ASTM D 664	máx. 0,50	mg/g	0,35
Glicerina Livre ¹	ASTM D 6584	máx. 0,02	% massa	0,015
Glicerina Total ¹	ASTM D 6584	máx. 0,25	% massa	0,220
Monoglicérides ¹	ASTM D 6584	máx. 0,7	% massa	0,654
Diglicérides ¹	ASTM D 6584	máx. 0,20	% massa	0,158
Triglicérides ¹	ASTM D 6584	máx. 0,20	% massa	0,112
Metanol ^{3,1}	EN 14110	máx. 0,20	% massa	NN
Índice de lodo ¹	EN 14111	Anotar	% massa	99
Estabilidade à Oxidação a 110°C ¹	EN 14112	mín. 8	horas	9,1

* 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° 075-2017.

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, Passo Fundo/RS, cadastrado na ANP pelo n° 007 e no CRQV pelo n° 051906626 Relatório de Ensaio n°221/2017

** Resultado apresentado através da indicação do Limite de Quantificação mais elevado.

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

Signatário Autorizado
 Luciana Languila Aniceto
 CRQ 09101116 - 9ª Região

