



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JOSÉ GONÇALES FILHO

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DE COMPLEXOS
METALOPORFIRÍNICOS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO
BIODIESEL**

Londrina
2024

JOSÉ GONÇALES FILHO

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DE COMPLEXOS
METALOPORFIRÍNICOS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Karina Benassi Angilelli

Londrina
2024

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

Filho, José Gonçalves Filho.

Investigação dos efeitos de complexos metaloporfirínicos nas reações de oxidação do biodiesel / José Gonçalves Filho Filho. - Londrina, 2024.
86 f. : il.

Orientador: Karina Benassi Angilelli Benassi Angilelli.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Biodiesel - Tese. 2. Estabilidade Oxidativa - Tese. 3. Complexos Metaloporfirínicos - Tese. 4. Parâmetros Termodinâmicos - Tese. I. Benassi Angilelli, Karina Benassi Angilelli. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

JOSÉ GONÇALES FILHO

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DE COMPLEXOS
METALOPORFIRÍNICOS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO
BIODIESEL**

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Karina Benassi Angilelli
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Juliana Feijó de Souza Daniel
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - UTFPR

Londrina, 21 de Agosto de 2024.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido o privilégio da vida, por restaurar minhas forças em todas as manhãs e por Sua graça e misericórdia, que se renovaram todos os dias sobre minha vida até aqui.

À Prof^a. Dr^a. Karina Benassi Angilelli, orientadora e amiga, pelos conhecimentos compartilhados, pelas sugestões, instruções, broncas e por sempre disponibilizar tempo e paciência para me auxiliar e instruir no decurso da realização deste trabalho de mestrado.

Ao Prof. Dr. Dionisio Borsato, pela amizade, pelos conselhos e ensinamentos ao longo do meu período de graduação e iniciação científica, por se fazer presente no meu progresso acadêmico, que contribuíram para meu desenvolvimento como pesquisador.

A todo o grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis – LPAC/UEL, pelas horas dedicadas a partilhar ensinamentos e por proporcionarem conversas e ocasiões memoráveis a cada semana e deixar a vida mais suave.

Aos meus pais, José e Valda, por toda paciência, compreensão e incentivo no decorrer de minha graduação. Às minhas irmãs, Vânia e Tatiane, pelos conselhos e companheirismo. À minha irmã, Tânia (*in memoriam*), por todo apoio e sabedoria.

À Universidade Estadual de Londrina por dispor de toda estrutura e recursos para meu aprendizado e formação, por ter proporcionado momentos inesquecíveis de absoluta alegria, contratempos, superação e de aprimoramento pessoal e profissional.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, a qual foi fundamental para a realização do meu trabalho de pesquisa.

Aos amigos de curso, que de alguma forma, contribuíram no meu desenvolvimento pessoal e intelectual. Meus mais sinceros e calorosos agradecimentos!

GONÇALES FILHO, JOSÉ. **Investigação dos efeitos de complexos metaloporfirínicos nas reações de oxidação do biodiesel**. 2024. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO

No atual cenário de busca por fontes de energia sustentáveis e limpas, o biodiesel se destaca como uma alternativa consolidada para substituir o diesel de petróleo. O biodiesel pode ser obtido por diferentes matérias-primas de origem vegetal e gordura animal, no entanto, sua composição apresenta uma mistura de ésteres de ácidos graxos com alto grau de insaturações, que o torna susceptível aos processos oxidativos, levando à formação de produtos indesejáveis, que alteram suas propriedades. Um dos fatores que propiciam essa degradação é a contaminação por metais. Por outro lado, a utilização de extratos vegetais como antioxidantes no biodiesel são frequentes na literatura, porém sua adição pode levar a presença de compostos porfirínicos, como a clorofila, que por sua vez apresenta boa capacidade complexante. Estas espécies, ao complexar com íons metálicos, potencialmente contaminantes do biodiesel, podem potencializar ou até mesmo inativar o seu efeito catalítico. Portanto, este trabalho teve como objetivo investigar a influência dos complexos de protoporfirina IX (PPIX) com Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} na estabilidade oxidativa do biodiesel obtido a partir de uma mistura de óleo de canola e sebo. O estudo se dedicou à avaliação do período de indução, bem como às espectroscopias de fluorescência e infravermelho, e à determinação parâmetros cinéticos e termodinâmicos de oxidação sob condições variáveis de temperatura. O íon Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} apresentaram atividade catalítica nas reações de oxidação do biodiesel e a PPIX exibiu ação antioxidante. Em análise dos parâmetros cinéticos, a amostra contendo Cr^{3+} proporcionou maiores resultados de constante de velocidade (k), frente ao controle. Quanto a energia de ativação (E_a), também em comparação ao controle, a presença dos metais levaram a menores valores, indicando aceleração das reações de oxidação. Ao avaliar os parâmetros termodinâmicos, a presença dos metais levaram a menores valores de entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e entropia de ativação (ΔS^\ddagger), em relação ao controle. Os parâmetros termodinâmicos determinados indicaram maior estabilidade para o biodiesel contendo PPIX, com valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger de $103,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-52,61 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, respectivamente. O estudo da fluorescência indicou ocorrência da formação de complexos metaloporfirínicos no biodiesel, consistente com os resultados dos testes de estabilidade oxidativa, indicando a interação entre as espécies metálicas e PPIX. O estudo indicou o potencial da protoporfirina IX em aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel, de forma que a incorporação desses compostos nas formulações de biodiesel como aditivo antioxidante tem potencial para melhorar a qualidade do combustível e prolongar sua vida útil, até mesmo em presença do contaminantes metálicos.

Palavras-chave: Complexos metaloporfirínicos; Espectroscopia de fluorescência; Estabilidade oxidativa; Íons metálicos.

GONÇALES FILHO, JOSÉ. **Investigation of the effects of metalloporphyrinic complexes on biodiesel oxidation reactions**. 2024. 86 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Department of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, 2024.

ABSTRACT

In the current scenario of searching for sustainable and clean energy sources, biodiesel emerges as a well-established alternative to replace petroleum diesel. Biodiesel can be obtained from different raw materials of vegetable origin and animal fat, however its composition presents a mixture of fatty acid esters with a high degree of unsaturation, which makes it susceptible to oxidative processes, leading to the formation of undesirable products that alter its properties. One of the factors that promote this degradation is metal contamination. On the other hand, using plant extracts as antioxidants in biodiesel is frequent in the literature, however, their addition can lead to the presence of substances such as chlorophyll, which in turn has good complexing capacity. These species complexed with metal ions, potentially contaminants of biodiesel, can enhance or even inactivate its catalytic effect. Therefore, this study aimed to investigate the influence of protoporphyrin IX (PPIX) complexes with Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} on the oxidative stability of biodiesel from a mixture of canola oil and tallow. Specifically, it focused on assessing the induction period as well as the fluorescence and infrared spectroscopy, kinetic and thermodynamic parameters of oxidation under varying temperature conditions. The ions Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} showed catalytic activity in the oxidation reactions of biodiesel, and PPIX exhibited antioxidant action. In the analysis of the kinetic parameters, the sample containing Cr^{3+} provided higher results for the rate constant (k) and the activation energy (E_a), the presence of metals led to lower values compared to the control, indicating acceleration of the oxidation reactions. When evaluating the thermodynamic parameters, the presence of metals resulted in lower activation enthalpy (ΔH^\ddagger) and activation entropy (ΔS^\ddagger) about the control. The results of thermodynamic parameters indicated greater stability for biodiesel containing PPIX, with ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger values of $103.16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $-52.61 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, respectively. The fluorescence study indicated the formation of metalloporphyrin complexes in biodiesel, which is consistent with the results of oxidative stability tests and points to interaction between the metallic species and PPIX. This study demonstrated the potential of protoporphyrin IX to enhance the oxidative stability of biodiesel. The findings contribute to a deeper understanding of the roles of porphyrin compounds and their complexes in biodiesel oxidation, providing a pathway for further exploration. Incorporating these compounds into biodiesel formulations as antioxidant additives could significantly enhance the fuel's quality and extend its shelf life, even in the presence of metallic contaminants.

Key-words: Metalloporphyrin complexes; Fluorescence spectroscopy; Oxidative stability; Metal ions.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 – Etapas da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.....	16
Figura 2 – Mecanismo de reação da oxidação do biodiesel.	18
Figura 3 – Equipamento Rancimat®.....	19
Figura 4 – Estrutura geral de um anel porfirínico.....	23
Figura 5 – Espectro de emissão de fluorescência da protoporfirina IX.....	24
Figura 6 – Estruturas de derivados de porfirina.	26
Figura 7 – Esquema do compartimento de análise do equipamento Rancimat®.	34
Figura 8 – Gráfico de período de indução obtido do Teste de Oxidação Acelerada à 110°C.	35
Figura 9 – Estrutura da protoporfirina IX.....	43
Figura 10 – Espectros de emissão de fluorescência para a amostra de biodiesel com protoporfirina IX em função do tempo de contato com o íon Cr ³⁺	45
Figura 11 – Espectros de espectroscopia de infravermelho para as amostras BC e BCr ³⁺ , antes e após 7h de aquecimento em estufa a 110°C.	48
Figura 12 – Espectros de espectroscopia de infravermelho para as amostras BP e BPCr ³⁺ , antes e após 7h de aquecimento em estufa a 110°C.....	49
Figura 13 – Relação de dependência entre as constantes de velocidade de reação (k) e as temperaturas de ensaio para as amostras BC, BCr ³⁺ , BP e BPCr ³⁺	52
Figura 14 – Diagrama simplificado para a formação do complexo ativado para propagação das reações de oxidação do biodiesel.....	55
Figura 15 – Gráfico de escores 3D contendo as 3 primeiras componentes principais para as temperaturas de 105°C (A) e 110°C (B).	57
Figura 16 – Gráfico de escores 3D contendo as 3 primeiras componentes principais para as temperaturas de 115°C (A) e 120°C (B).	58
Figura 17 – Gráfico de pesos das 3 primeiras componentes principais para a temperatura de 110°C.	60
Figura 18 – Esquema reacional de geração de oxigênio singlete.....	64
Figura 19 – Representação do mecanismo de ação do Fe ²⁺	65
Figura 20 – Espectros de emissão de fluorescência para a amostra de biodiesel com protoporfirina IX em função do tempo de contato com o íon Mn ²⁺	66
Figura 21 – Espectros de emissão de fluorescência para a amostra de biodiesel com protoporfirina IX em função do tempo de contato com o íon Fe ³⁺ (A) e Fe ²⁺ (B).....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização do biodiesel sintetizado (BC) em comparação aos valores especificados para biodiesel comercial, de acordo com EN 14214 (2020).	39
Tabela 2 – Composição em ácido graxo do biodiesel obtido a partir da mistura óleo de canola e sebo.	40
Tabela 3 – Período de indução (PI) das amostras BC, BCr ³⁺ , BP e BPCr ³⁺ para as temperaturas avaliadas.	41
Tabela 4 – Valores de constantes de velocidade (k) obtidos pelo ajuste da equação de primeira ordem (Eq.2), e coeficientes de determinação (R ²) para as amostras BC, BCr ³⁺ , BP e BPCr ³⁺ para as temperaturas avaliadas.	50
Tabela 5 – Valores de energia de ativação (E _a) e coeficiente de determinação (R ²) obtidos pela equação de Arrhenius, para as amostras BC, BCr ³⁺ , BP e BPCr ³⁺	52
Tabela 6 – Valores da entalpia (ΔH [‡]) e entropia (ΔS [‡]) de ativação obtidos pela equação de Eyring, para as amostras BC, BCr ³⁺ , BP e BPCr ³⁺	54
Tabela 7 – Período de indução para amostras BC, BMn ²⁺ , BFe ²⁺ , BFe ³⁺ , BPMn ²⁺ , BPF ²⁺ e BPF ³⁺ para as temperaturas avaliadas.	62
Tabela 8 – Valores de energia de ativação (E _a) e coeficiente de determinação (R ²) obtidos pela equação de Arrhenius, para as amostras BC, BMn ²⁺ , BFe ²⁺ , BFe ³⁺ , BP, BPMn ²⁺ , BPF ²⁺ e BPF ³⁺	69
Tabela 9 – Valores da entalpia (ΔH [‡]) e entropia (ΔS [‡]) de ativação obtidos pela equação de Eyring, para as amostras BC, BMn ²⁺ , BFe ²⁺ , BFe ³⁺ , BP, BPMn ²⁺ , BPF ²⁺ e BPF ³⁺	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator pré-exponencial
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Controle
BCr ³⁺	Biodiesel + Cr ³⁺
BFe ²⁺	Biodiesel + Fe ²⁺
BFe ³⁺	Biodiesel + Fe ³⁺
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Butil-hidroxi-tolueno
BMn ²⁺	Biodiesel + Mn ²⁺
BP	Biodiesel + Protoporfirina IX
BPCr ³⁺	Biodiesel + Protoporfirina IX + Cr ³⁺
BPF ²⁺	Biodiesel + Protoporfirina IX + Fe ²⁺
BPF ³⁺	Biodiesel + Protoporfirina IX + Fe ³⁺
BPMn ²⁺	Biodiesel + Protoporfirina IX + Mn ²⁺
CH ₃ OH	Álcool Metílico
CO ₂	Dióxido de Carbono
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazil
E _a	Energia de Ativação
EN	European Committee for Standardization
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
h	Constante de Planck
H ₂ TPP	Tetrafenilporfirina
HAT	Transferência de Átomo de Hidrogênio
k	Constante de Velocidade
k _B	Constante de Boltzmann
KOH	Hidróxido de Potássio
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
O ₂ ⁻	Radical Superóxido
PC	Principal Components
PCA	Principal Components Analysis
PG	Propil galato

PI	Período de Indução
PPIX	Protoporfirina IX
R	Constante dos Gases Ideais
SAT	Metaloporfirinas sitting-atop
SO _x	Óxidos de Enxofre
T	Temperatura absoluta
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
t _i e t _f	Tempos inicial e final
ΔG [‡]	Energia Livre
ΔH [‡]	Entalpia de Ativação
ΔS [‡]	Entropia de Ativação
Λ	Condutividade Elétrica
Λ ₀	Condutividade Elétrica inicial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	BIODIESEL.....	14
3.2	ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL	16
3.2.1	Determinação da Estabilidade Oxidativa - Teste de Oxidação Acelerada... 18	18
3.3	AÇÃO CATALÍTICA DE METAIS EM BIODIESEL	20
3.4	PORFIRINAS	21
3.4.1	Atividade Antioxidante de Porfirinas	25
3.5	COMPLEXOS METALOPORFIRÍNICOS	27
3.6	QUIMIOMETRIA	28
3.6.1	Análise de Componentes Principais	30
4	METODOLOGIA	32
4.1	SÍNTESE DO BIODIESEL	32
4.2	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	32
4.3	PREPARO DAS AMOSTRAS	33
4.4	DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO (PI)	33
4.5	PARÂMETROS CINÉTICOS	35
4.6	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	36
4.7	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	36
4.8	TESTE DE TERMO-OXIDAÇÃO	36
4.9	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	36
4.10	TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Capítulo 1 – Avaliação dos parâmetros físico-químicos sob influência da protoporfirina IX e íon Cr ³⁺	39

5.1.1	Composição do Biodiesel	39
5.1.2	Estabilidade a Oxidação – Determinação do PI	40
5.1.3	Análise de Espectroscopia de Fluorescência	45
5.1.4	Análise da Espectroscopia de Infravermelho.....	46
5.1.5	Parâmetros Cinéticos da Reação de Oxidação do Biodiesel.....	50
5.1.6	Parâmetros Termodinâmicos da Reação de Oxidação do Biodiesel	53
5.1.7	Análise Multivariada.....	55
5.2	Capítulo 2 – Avaliação dos parâmetros físico-químicos sob influência da protoporfirina IX e íon Mn²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺	62
5.2.1	Estabilidade a Oxidação – Determinação do Período de Indução.....	62
5.2.2	Análise Fluorimétrica	66
5.2.3	Parâmetro Cinético da Reação de Oxidação do Biodiesel	69
5.2.4	Parâmetros Termodinâmicos da Reação de Oxidação do Biodiesel	70
6	CONCLUSÃO	72
7	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

A geração de energia é um fator vital para o desenvolvimento econômico de um país (Dos Santos, 2021). Nas últimas décadas, os avanços tecnológicos no setor industrial levaram a um aumento gradual no consumo global de energia (Negm et al., 2018). A busca por fontes sustentáveis e alternativas inovadoras para produção de energia limpa, tem sido amplamente explorada por diversos países, em decorrência dos sérios problemas relacionados a poluição ambiental, além da possibilidade de esgotamento de combustíveis fósseis (Costa; Pereira, 2020; Elgharbawy, 2021).

O emprego de combustíveis de origem fóssil e as consequentes emissões de gases poluidores provenientes da frota veicular, representa hoje, uma parcela significativa dos sérios problemas relacionados ao meio ambiente (Chuah et al., 2021; Dos Santos, 2021), com níveis crescentes de gases associados ao efeito estufa, como dióxido de carbono, (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV) (Costa; Pereira, 2020; Kirtay, 2011; Negm et al., 2018). Com o objetivo de expandir o uso de combustíveis de fontes renováveis e reduzir os impactos gerados pela produção de energia de origem fóssil, os biocombustíveis podem ser considerado como abordagem primária para demanda energética (Chuah et al., 2021; Elgharbawy, 2021; Kirtay, 2011).

A utilização do biodiesel como fonte de energia, se justifica devido a sua contribuição para o desenvolvimento sustentável nos aspectos ambiental, econômico e social. Estima-se que, em 2023, a produção mundial de biodiesel tenha sido de 960 mil barris de óleo por dia, com o Brasil sendo um dos maiores produtores, correspondendo a 11,6% da produção global, enquanto o consumo anual respondeu por 20,2% (Bp, 2023). O biodiesel oferece vantagens de ser produzido a partir de diferentes matérias-primas, incluindo óleos vegetais não comestíveis, óleo de fritura e gorduras. Além disso, é isento de enxofre e compostos aromáticos, reforçando seu apelo ambiental.

Durante o processo de obtenção do biodiesel, podem-se apresentar íons metálicos, originados por contaminação devido à aderência de partes de tubulações e tanques ou ainda pelo transporte e armazenamento do combustível (Longanesi et al., 2022). Muitos estudos sobre a utilização de antioxidantes naturais, na forma de extratos vegetais têm sido realizados nos últimos anos, como formas de retardar processos oxidativos no biodiesel. Entretanto tais extratos podem conter uma grande diversidade de compostos orgânicos, entre eles os compostos porfirínicos, com capacidade complexante (Romagnoli et al., 2018; Spacino et al., 2020a). Estas espécies podem

potencializar ou até mesmo inibir o efeito catalítico sobre a reação de oxidação do biocombustível, devido às possíveis interações com íons metálicos (Chen et al., 2018).

A investigação de compostos metaloporfíricos no biodiesel é um campo de pesquisa novo e inexplorado, promissor para otimizar a produção e distribuição desse combustível renovável. Assim, é crucial investigar os fatores que influenciam os processos oxidativos do biodiesel para assegurar sua qualidade e explorar novas estratégias de produção que possam aprimorar suas propriedades. Esta abordagem visa não apenas compreender melhor o comportamento do biocombustível, mas também oferecer soluções inovadoras para beneficiar seu desempenho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da interação entre íons metálicos e porfirina nas reações de oxidação do biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel contendo íons Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} com e sem adição de protoporfirina IX, em diferentes temperaturas;
- Determinar os parâmetros físico-químicos relativos à reação de oxidação das amostras de biodiesel, para compreender como a presença dos interferentes Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e protoporfirina IX afetam os processos oxidativos do biocombustível em diferentes condições térmicas.
- Obter dados espectrais das amostras de biodiesel com contaminante metálico e protoporfirina IX expostas à oxidação para monitorar as mudanças químicas induzidas pela variação de temperatura;
- Aplicar ferramentas quimiométricas na identificação de padrões entre os dados e estabelecer relação entre os perfis espectroscópicos e o grau de oxidação das amostras;
- Aplicar a espectroscopia de fluorescência para investigar a relação entre íons metálicos e protoporfirina IX nas amostras de biodiesel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

A produção energética proveniente da biomassa está entre as principais formas de energia renovável, em razão de se encontrar amplamente disponível em diversas localidades (Baños et al., 2011; Kirtay, 2011). Dentre os biocombustíveis produzidos, o biodiesel apresenta-se como eficiente substituto ao diesel de petróleo devido às suas propriedades físico-químicas semelhantes, além de possuir vantagens de ser biodegradável e de origem renovável (Da Silva; Corazza; Raposo, 2018; Islam; Ravindra, 2017; Messias et al., 2019). A motivação para o crescente número de pesquisas científicas envolvendo a produção e utilização do biodiesel como fonte de energia, em relação aos combustíveis de origem fóssil, reside na possibilidade de empregar diferentes matérias-primas para sua fabricação, desde origem vegetal, como óleos de canola, soja, girassol, milho, amendoim, coco, além de óleo de fritura, alga e gordura animal (Da Silva; Corazza; Raposo, 2018; Demirbas, 2008; Knothe, 2010).

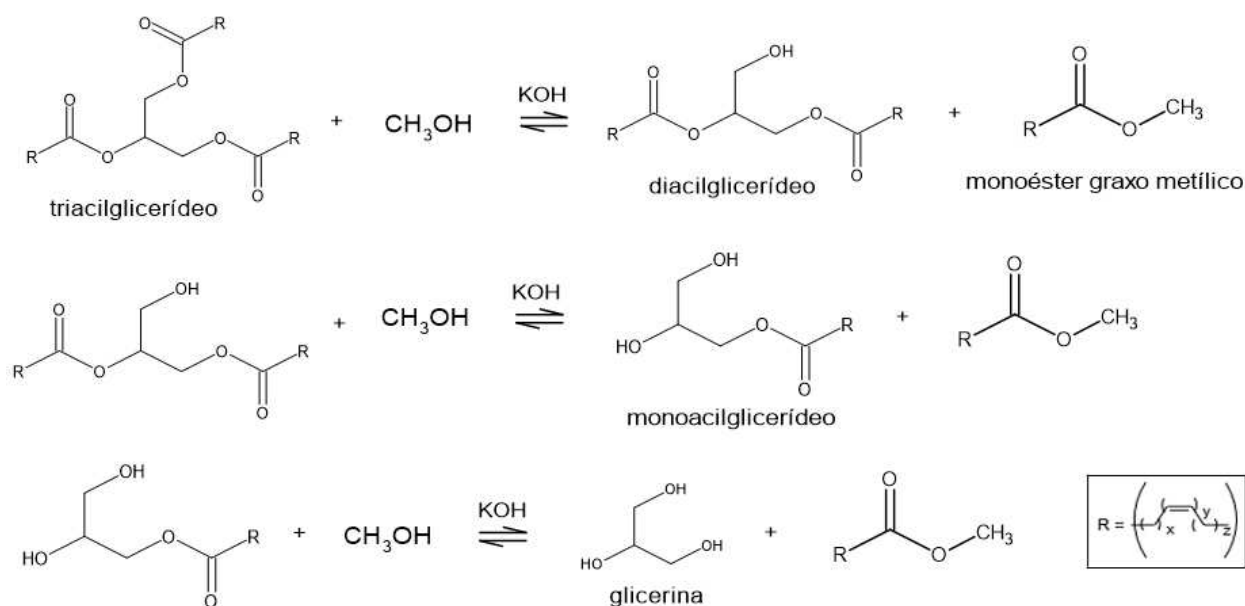
O Brasil apresenta uma vasta extensão territorial que, aliada à diversidade de clima e solo e à biodiversidade de oleaginosas, o caracteriza como um enorme potencial para produção de biodiesel (Araújo; Moura; Chaves, 2010). Assim, em termos de avaliação da matriz energética proveniente de fontes renováveis, o Brasil tem a garantia de ocupar uma posição de destaque entre os demais países (Anp, 2023).

O biodiesel é um biocombustível produzido a partir de fontes de energia sustentáveis e renováveis, para ser utilizado em veículos com motores de ignição por compressão. Algumas matérias-primas para produção de biodiesel apresentam características químicas indesejáveis, as quais são incorporadas ao combustível (Clemente et al., 2023a; Messias et al., 2019). A presença de ésteres de ácido graxo com elevado grau de insaturação em sua composição, torna o biodiesel suscetível aos processos de auto-oxidação, uma vez que há regiões disponíveis em sua estrutura para reações com oxigênio, proporcionando diminuição de sua estabilidade oxidativa. Como resultado, tem-se a geração de compostos secundários que desencadeiam alterações de suas propriedades físico-químicas, causando problemas em sua qualidade e desempenho (Borsato et al., 2014; Clemente et al., 2023a; Lau et al., 2022; Ramos et al., 2017).

A melhoria de motores a diesel quanto a performance e combustão é um tópico relevante que tem proporcionado diversas pesquisas na área (Tuan Hoang et al., 2022).

Dentre as técnicas aplicadas que mais se destacam para promover eficiência de combustão é a alteração das características do motor a diesel pela utilização de biocombustíveis (Veza; Said; Latiff, 2019; Yaşar et al., 2019). Em comparação ao diesel, o desempenho do biodiesel nos motores automotivos é relativamente o mesmo, quanto a potência e torque, mas se destaca no efeito da viscosidade. Esta característica proporciona maior lubrificidade e como consequência, reduz o desgaste das engrenagens na estrutura dos motores. Além do mais, o biocombustível dispõe de uma tendência à combustão completa, e com isso, colabora para diminuição de resíduos no interior dos motores (Cini et al., 2013; Lôbo; Ferreira; Cruz, 2009). No entanto, o biodiesel apresenta alguns efeitos negativos, durante sua aplicação em motores a diesel, como a baixa eficiência térmica e o elevado consumo (Rangabashiam et al., 2020; Vellaiyan, 2020). Embora a ocorrência de tais efeitos não estejam completamente elucidados, para contornar esses impactos, a aplicação de aditivos combustíveis é uma alternativa que favorece alteração às propriedades do biocombustível, visando atingir o desempenho de combustão desejado (Tuan Hoang et al., 2022; Vellaiyan, 2020).

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos produzido a partir de triacilglicerídeos provenientes de óleos vegetais e gordura animal, por meio dos processos de transesterificação ou esterificação, em presença de álcool de cadeia curta e catalisador (Clemente et al., 2023a; Messias et al., 2019; Witt et al., 2022). No entanto, por ser uma tecnologia econômica, a reação de transesterificação é mais amplamente empregada pelo setor industrial, devido a condições reacionais simples e o elevado rendimento do produto (Gomes et al., 2021; Mathew et al., 2021). O mecanismo de transesterificação se sucede em três etapas reversíveis, as quais proporcionam os ésteres de interesse, nesse caso, o biodiesel e, intermediários diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos (Figura 1). Embora, pela estequiometria reacional indique a proporção de três mols do metanol para um mol de triacilglicerídeo, e considerando a reversibilidade do sistema, para maximizar a produção de ésteres, se faz necessário a utilização de álcool em excesso (Ferella et al., 2010; Meneghetti; Meneghetti; Brito, 2013).

Figura 1 – Etapas da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel

Fonte: adaptado de (MENEGETTI *et al.*, 2013)

Atualmente, tem-se empregado diversos óleos comestíveis como matéria-prima para produção do biocombustível (Xiang *et al.*, 2019), tendo no Brasil, a soja como a fonte mais utilizada, em decorrência de sua considerável predominância na agricultura brasileira (Orives *et al.*, 2014). Devido ao número de insaturações dos ácidos graxos de partida, as propriedades físico-químicas do biodiesel podem ser afetadas (Clemente *et al.*, 2023a). É indispensável ter conhecimento das propriedades estruturais e químico-funcionais das matérias-primas utilizadas para produção industrial de biodiesel, assim como, das condições que favorecem os processos de degradação do combustível, uma vez que tais fatores determinam a reatividade e as principais variáveis na produção e qualidade final do biodiesel (Borsato *et al.*, 2014a; Witt *et al.*, 2022). Para garantir sua qualidade e proporcionar melhoria do combustível, deve-se estudar e compreender os fatores que contribuem para ocorrência dos processos oxidativos do biocombustível e proporcionar alternativas para sua produção, de forma a garantir sua qualidade e atender a todos os parâmetros de conformidade obrigatórios para a sua comercialização.

3.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL

A suscetibilidade da oxidação do biodiesel decorre em função das características dos ácidos graxos das matérias-primas (Chendynski *et al.*, 2019; Mantovani *et al.*, 2021). A reação de oxidação do biodiesel contribui para formação de produtos secundários, como aldeídos, álcoois, peróxidos e ácidos, que levam ao aumento da viscosidade e

acidez, de forma a causar problemas no fluxo do combustível e corrosão dos motores, bem como a redução de seu tempo de armazenamento (Clemente et al., 2023a; Spacino et al., 2020b). De acordo com a literatura, é bem estabelecido que o mecanismo das reações de auto-oxidação de ésteres de ácidos graxos é classificado como um processo radicalar (Clemente et al., 2023b; Spacino et al., 2020b). Baseado no processo de oxidação primária, o mecanismo segue três estágios de reação, denominados iniciação, propagação e terminação (Figura 2) (Kumar, 2017; Longanesi et al., 2022; Varghese; Saeed; Rutt, 2021). O contato direto do biodiesel com oxigênio reativo proporciona sua reação com as insaturações presentes nos ácidos graxos, dando origem a novos radicais livres, como peróxidos e hidroperóxidos, que contribuem para aceleração da oxidação (Galvan et al., 2014; Longanesi et al., 2022).

As reações de auto-oxidação ocorrem quando as moléculas dos ésteres são expostas ao oxigênio. A reação se inicia mediante a formação de radicais livres carbônicos nos grupos bis-aliílicos, devido a remoção de um átomo de hidrogênio nas ligações C–H dos carbonos da dupla ligação. Este radical é altamente instável e, ao reagir com o oxigênio, isomeriza-se em compostos estruturalmente mais estáveis, formando posteriormente peróxidos (ROOR) e hidroperóxidos (ROOH). As reações se propagam mediante a quebra da cadeia pela ação das espécies ROOR e ROOH, dando origem a novos radicais até a ocorrência da etapa de terminação, em que se tem a interação entre moléculas dos radicais, gerando compostos estáveis (Longanesi et al., 2022).

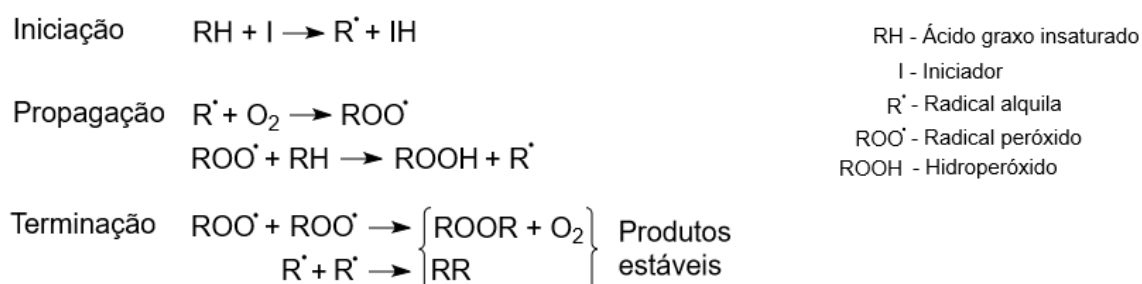
Além da composição do biodiesel, o processo oxidativo do biodiesel pode ser afetado por outros fatores como a temperatura, luz, umidade, íons metálicos e condições de armazenamento (Longanesi et al., 2022; Savi et al., 2017). O parâmetro de estabilidade à oxidação tem sido relatado como uma importante ferramenta para o entendimento dos fatores que o influenciam, bem como as técnicas para sua determinação e as consequências da oxidação do biodiesel aplicado em motores a diesel (Savi et al., 2017).

As implicações dos processos de oxidação do biodiesel proporcionam alterações significativas em suas propriedades, incluindo ponto de fulgor, ponto de névoa e fluidez, número de acidez e teor de água, comprometendo assim sua performance. A estabilidade oxidativa do biodiesel é severamente reduzida em presença de íons metálicos (Clemente et al., 2023b; Sui; Li, 2019). Em contato com biodiesel, estas espécies, que por sua vez, são originados por contaminação no transporte e armazenamento ou ainda na aderência de partes dos motores automotivos, podem

catalisar as etapas reacionais, aumentando a velocidade de reação (Bannister et al., 2011; Longanesi et al., 2022b). A eficiência catalítica de íons metálicos, especialmente cobre, ferro, níquel, zinco e cromo, na redução da estabilidade oxidativa de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES), é amplamente discutida em inúmeros estudos (Chendynski et al., 2019; Kumar, 2017; R. Spacino et al., 2020b; Sui; Li, 2019). A presença dos compostos metálicos, mesmo em quantidades vestigiais é suficiente para reduzir significativamente a estabilidade à oxidação do biodiesel.

Para monitoramento das propriedades físico-químicas do biodiesel até o momento de seu uso, a determinação do período de indução e quantificação do teor de éster são parâmetros essenciais para avaliação de sua estabilidade oxidativa (Orives et al., 2014; Spacino et al., 2020b; Witt et al., 2021). Portanto, o tempo de estocagem do combustível é um fator relevante a ser avaliado, uma vez que, o contato do combustível com superfícies metálicas durante seu armazenamento, possibilita a incidência de metais de transição no meio, e assim, contribuir para alteração dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos processos oxidativos (Messias et al., 2019; Spacino et al., 2020b).

Figura 2 – Mecanismo de reação da oxidação do biodiesel.



Fonte: adaptada de (Kumar, 2017)

3.2.1 Determinação da Estabilidade Oxidativa - Teste de Oxidação Acelerada

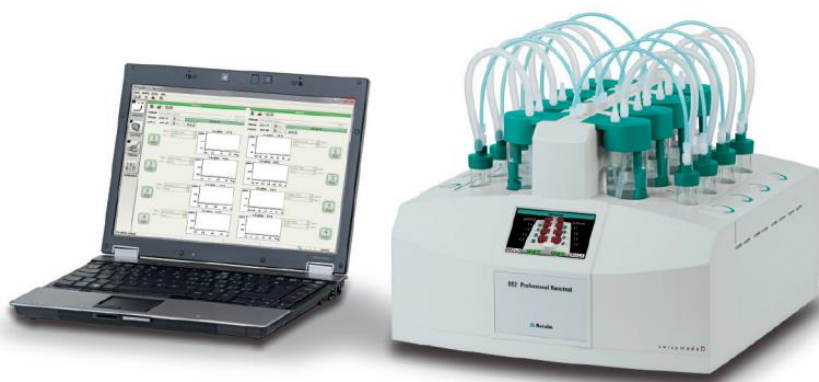
A estabilidade oxidativa do biodiesel refere-se a sua resistência à oxidação. Este parâmetro pode ser quantificado por várias técnicas, que se baseiam na medição de propriedades físico-químicas, relacionadas à composição em ácidos graxos ou ainda, aos produtos primários e secundários da reação de oxidação (Pullen; Saeed, 2012; Varghese; Saeed; Rutt, 2021).

Técnicas como o Índice de Acidez (IA), Índice de Peróxidos (IP), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Calorimetria Diferencial de Varredura sob Pressão (P-DSC), bem como técnicas analíticas térmicas, como Análise Termogravimétrica (TGA),

são descritas na literatura para avaliação da oxidação do biodiesel (Ferrari; Souza, 2009). Além disso, Espectrofotometria UV-VIS (Knothe; Krahl; Van Gerpen, 2010), Espectrometria de Fluorescência (Dantas et al., 2011), Espectroscopia FTIR (Araújo et al., 2011) e Ressonância Magnética Nuclear (Fang; McCormick, 2006), são descritos na literatura como técnicas alternativas para determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel. No entanto, de acordo com a norma internacional EN 14214 (2020), sua determinação é realizada pelo Teste de Oxidação Acelerada.

O parâmetro estabilidade oxidativa é expresso em função do período de indução (PI), que corresponde ao tempo necessário para que a reação atinja o ponto crítico, isto é, o momento em que os processos oxidativos não podem mais ser interrompidos (Varghese; Saeed; Rutt, 2021). O método Rancimat mede a formação dos produtos voláteis de oxidação, através da variação de condutividade elétrica em função do tempo. No Teste de Oxidação Acelerada, 3,0 g de amostra do combustível é submetida ao aquecimento à temperatura constante de 110°C, em atmosfera de oxigênio com vazão de 10 L.h⁻¹, no equipamento Rancimat® (Figura 3).

Figura 3 – Equipamento Rancimat®.



Fonte: Manual 892 Professional Rancimat, Metrohm.

De acordo com a norma internacional EN 14214 (2020), que regulamenta o parâmetro da estabilidade oxidativa do biodiesel, é estabelecido o valor mínimo de 8 horas para o PI, realizado na temperatura de 110 °C. No Brasil, o limite de especificação para o parâmetro da estabilidade à oxidação do biodiesel é de 13 horas, empregando para sua determinação, os métodos EN 14112 (2020) e EN 15751 (2014), conforme descrito na Resolução da ANP nº 920 de 04/04/2023 (Anp, 2023).

A manutenção da qualidade do combustível em seu período de armazenamento é imprescindível para que as características físico-químicas sejam mantidas. A

determinação da estabilidade oxidativa pelo método de oxidação acelerada, em diferentes temperaturas, possibilita a obtenção de várias informações, como o comportamento da condutividade elétrica em relação ao tempo e o período de indução do biodiesel. A partir desses dados, pode-se estimar os parâmetros cinéticos; constante de velocidade de reação (k) e a energia de ativação (E_a), bem como parâmetros termodinâmicos; entalpia de ativação (ΔH^\ddagger), entropia de ativação (ΔS^\ddagger) e energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger), referentes ao estado ativado, para reação de oxidação. Com isso, a avaliação dos resultados pode favorecer o aprimoramento da cadeia de produção e distribuição de biodiesel, possibilitando que os parâmetros de especificação sejam atendidos adequadamente.

3.3 AÇÃO CATALÍTICA DE METAIS EM BIODIESEL

A estabilidade oxidativa do biodiesel é severamente afetada pela presença de metais. Inúmeros estudos destacam que a oxidabilidade das cadeias carbônicas dos ácidos graxos, especialmente as insaturadas, é acentuadamente influenciada por diversos metais, resultando na diminuição de sua estabilidade. As espécies metálicas podem catalisar os caminhos de reação, tanto por vias primárias quanto secundárias, acelerando a velocidade de reação (Longanesi et al., 2022; Pullen; Saeed, 2012). Knothe e Steidley (2018), ao avaliarem a estabilidade oxidativa de ésteres metílicos do óleo de soja com a presença de metais dos períodos 4, 5 e 6 na mistura, por meio do período de indução, observaram que os metais Cr, Fe e Ni exibiram efeito negativo, além de uma redução mais acentuada do parâmetro atribuída ao metal Cu. O trabalho de Comin *et al* (2017), que também avaliou o parâmetro oxidativo do biodiesel de óleo de soja sob a influência de sais de Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , afirmou ação prejudicial dessas espécies durante um longo período de armazenamento. A contaminação do biodiesel por metais pode resultar do desgaste de componentes do motor, tubulações e tanques, bem como da presença de resíduos metálicos nos sistemas de injeção, sendo também influenciada pelas condições de armazenamento do combustível (Sundus; Fazal; Masjuki, 2017).

Hu *et al* (2012) reportaram maior efeito corrosivo de contaminantes de cobre e aço carbono em comparação com alumínio e aço inoxidável, tanto em biodiesel de óleo de colza quanto em diesel comercial. Industrialmente, o aço inoxidável é o material mais aplicado em tanques de produção, armazenamento e em linhas de distribuição de biodiesel, devido à sua boa resistência química, em decorrência do alto teor de cromo

na composição da liga (Nbr 17505-1, 2013). De acordo com Torsner (2010), a fina camada de óxido de cromo que cobre a superfície do aço inoxidável seria suficiente para evitar processos corrosivos e a lixiviação de íons metálicos. Porém, o biodiesel tem efeito corrosivo no aço inoxidável, levando à liberação desses íons no produto, mesmo em quantidades vestigiais (Drozd et al., 2020; Messias et al., 2019). Nos resultados de Komariah *et al.* (2023) sobre o comportamento corrosivo do biodiesel à base de óleo de palma, em tanques de aço galvanizado, aço carbono e aço inoxidável, apontaram para a corrosão desses materiais. No caso do aço inoxidável, os autores observaram diversos pequenos buracos e arranhões nas superfícies da base, do topo e das paredes do tanque.

3.4 PORFIRINAS

Uma das opções para se evitar ou retardar a oxidação lipídica do biodiesel é a introdução de compostos químicos comumente conhecidos como antioxidantes, que têm o papel de reagir com radicais livres e proporcionar sua inativação, evitando assim, danos causados pela degradação oxidativa, além de fornecer produtos estáveis que não são capazes de propagar a oxidação (Chendynski et al., 2019; Cordeiro et al., 2013; Rodriguez-Amaya, 2015; Santos-Sánchez et al., 2019).

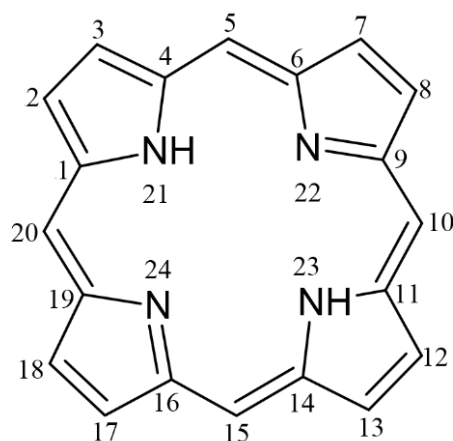
Muitos estudos sobre o uso de antioxidantes naturais como extratos vegetais foram realizados nos últimos anos, como alternativa ao uso de antioxidantes sintéticos, pois substâncias como tocoferóis, flavonoides, ácidos fenólicos, terpenos, carotenoides, compostos fenólicos em geral, com desempenho antioxidante, são encontrados em diversas plantas, raízes, folhas e frutos (Ahanchi et al., 2018; Romagnoli et al., 2018). No entanto, tais extratos naturais podem conter uma ampla gama de compostos orgânicos com capacidade complexante, incluindo a presença de clorofila. A clorofila é uma molécula de ação biológica cujo sítio de complexação é formado por um anel porfirínico (Zanarotto et al., 2007). A possibilidade de complexação dos metais, potencialmente contaminantes do biodiesel, com o centro porfirínico, pode influenciar o efeito catalítico dos metais na reação de oxidação do biocombustível ou até mesmo na inativação do seu efeito catalítico.

A estrutura geral da porfirina é encontrada na natureza em plantas e animais e, devido as suas funções bioquímicas essenciais desempenham importante ação no metabolismo de organismos vivos. O destaque e crescimento no número de estudos científicos em torno das porfirinas, referem-se às suas aplicações em reações catalíticas,

mimetização de enzimas, terapia fotodinâmica e na conversão de energia solar, devido às suas propriedades particulares de absorção, emissão e complexação, como resultado da estrutura característica do anel central (Giovannetti, 2012). As porfirinas são macrociclos aromáticos com elevado grau de conjugação, que podem coordenar-se com uma variedade de íons metálicos em múltiplos estados de oxidação (Dolphin, 1978). As porfirinas desempenham diversas funções biológicas. Quando quelado ao íon ferro (II), forma-se o grupo prostético heme, responsável pelo transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina), além de realizar o transporte de elétrons (citocromo) e captação de energia (clorofila) (Giovannetti, 2012; Smith, 1998).

O esqueleto porfirínico básico é uma estrutura macrocíclica planar composta por quatro anéis pirrólicos conectados por pontes de metino, com vinte átomos de carbono e quatro átomos de nitrogênio (Figura 4) (Jacob, 1992; Kaim; Schwederski; Klein, 2013). Devido à disposição alternada das ligações simples e duplas, que confere estruturas de ressonância, o anel apresenta boa estabilidade e, o seu caráter aromático deve-se ao sistema conjugado composto por 18 de um total de 22 elétrons π , em concordância com a regra de Hückel ($4n+2$) (Jacob, 1992). A nomenclatura das porfirinas de base livre (não coordenada com metal), leva-se em consideração a numeração de todos os átomos que compõem o macrociclo e, a localização dos substituintes no anel. As denominações β -*pirrólicas* são representadas pelos carbonos 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 e, substituintes nessas posições conferem a classificação de protoporfirina, enquanto os átomos de carbono nas posições 5, 10, 15 e 20 são denominadas posições *meso*, e porfirinas com substituintes nessas regiões recebem o prefixo *tetrakis* (Jacob, 1992; Wijesekera; Dolphin, 1995).

Figura 4 – Estrutura geral de um anel porfirínico.

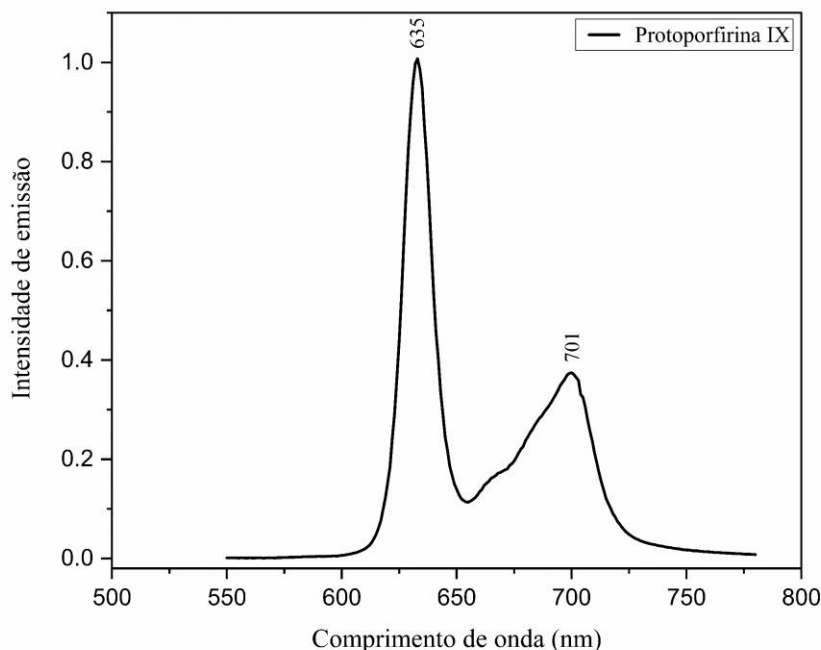


5, 10, 15 e 20 → posições *meso*

2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 → posições *β-pirrólicas*

Fonte: próprio autor

As técnicas de espectroscopia são frequentemente aplicadas para caracterização de compostos porfirínicos. Devido a rígida estrutura do anel interno, porfirinas apresentam forte emissão de fluorescência, que aliada a elevada conjugação de elétrons π do sistema aromático, justificam a intensa coloração característica desses compostos. O espectro de emissão de fluorescência da porfirina consiste em duas bandas de forte intensidade na região de comprimento de onda características das bandas Q, em uma faixa específica geralmente entre 580 e 780 nm (Horváth et al., 2006; Uttamlal; Sheila Holmes-Smith, 2008). A figura 5 apresenta o espectro de emissão de fluorescência característico para a protoporfirina IX, onde é possível serem observadas bandas em 635 e 701 nm, que representam estas transições eletrônicas. Segundo Gouterman (1961) e Horváth *et al* (2006), a descrição para os espectros referentes a região, segue o modelo de transição eletrônica $\pi^* \rightarrow \pi$ do primeiro estado excitado para o estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$) (Gouterman, 1961; Horváth et al., 2006), proveniente da conjugação das insaturações e os átomos de nitrogênio dos anéis pirrólicos (Horváth et al., 2006; Tahoun et al., 2021).

Figura 5 – Espectro de emissão de fluorescência da protoporfirina IX.

Fonte: Próprio autor.

As posições das bandas no espectro de emissão de fluorescência são influenciadas pela estrutura e posição de substituintes. Portanto, alterações na conjugação e simetria da porfirina, como resultado de variações de pH, temperatura, solvente e reações com íons metálicos, podem proporcionar alterações nas regiões de absorção das bandas (Giovannetti, 2012). Além da fluorescência, o espectro de absorção das porfirinas apresentam duas regiões de bandas específicas, uma em torno de 400 nm denominada banda de *Soret* e, em comprimentos de onda mais longos, aproximadamente 500 a 750 nm, um conjunto de bandas Q (Giovannetti, 2012; Jacob, 1992).

A disponibilidade dos átomos de nitrogênio no núcleo porfirínico configura como um potencial contribuinte para a substituição e quelação do anel, proporcionando ampla atividade química. O macrociclo das porfirinas apresenta tamanho adequado para complexar com a maioria dos metais. Quando um íon metálico se liga ao centro porfirínico, são formadas as metaloporfirinas. O conhecimento da complexidade desses sistemas, bem como a configuração de seus estados excitados, se faz essencial para o entendimento de diversas transformações bioquímicas, como o transporte de oxigênio, catálise e reações fotoquímicas, assim como a avaliação do estudo cinético da interação

de metais com porfirinas para compreensão da formação de metaloporfirinas naturais (Giovannetti, 2012).

3.4.1 Atividade Antioxidante de Porfirinas

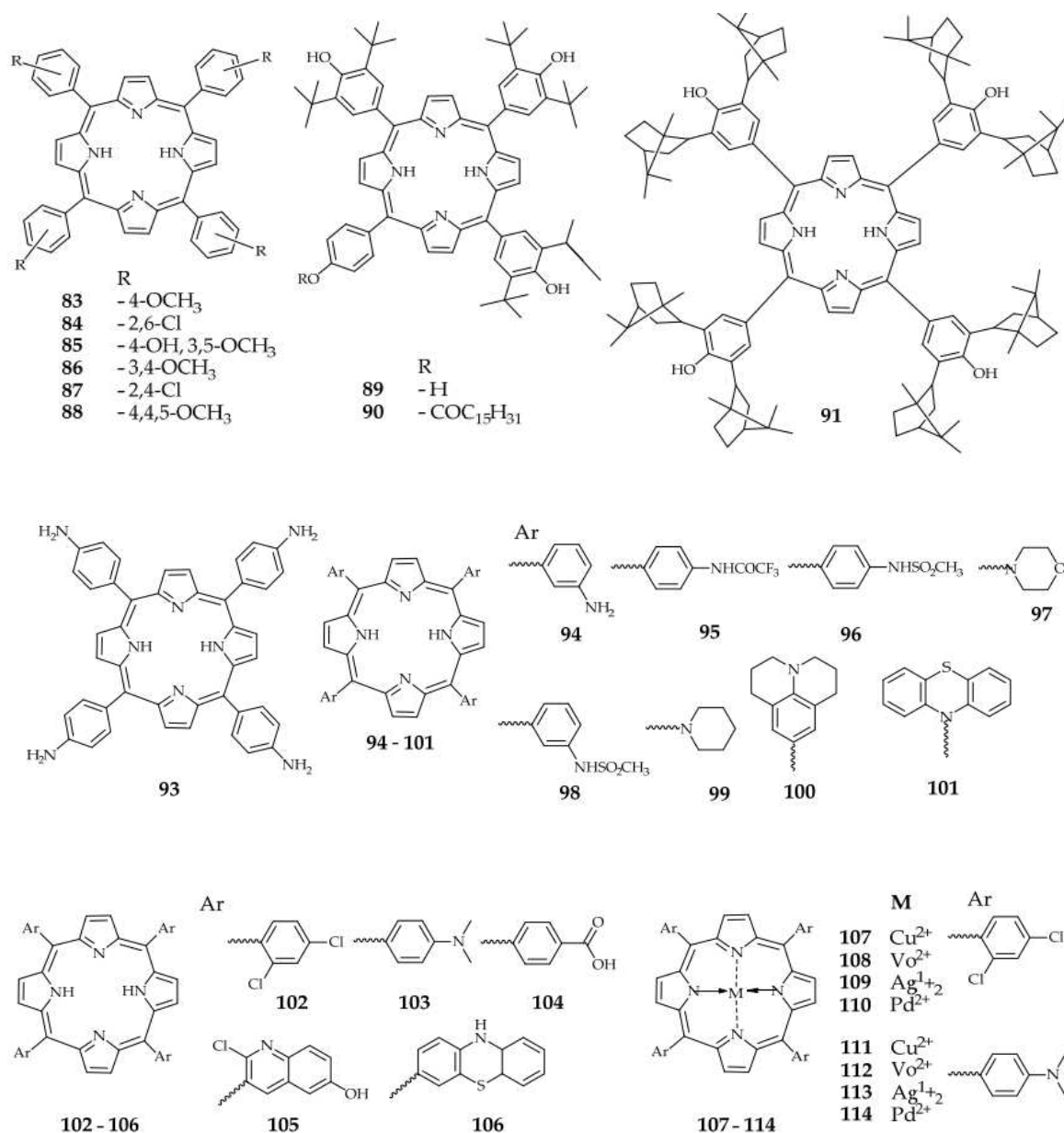
As porfirinas podem apresentar diferentes substituintes e diversos centros de reação que permitem modificar sua atividade química e propriedades (Popov et al., 2012). Devido a sua estrutura molecular singular, as porfirinas são compostos eletroativos que, em combinação com as características e localização dos ligantes e seus complexos metálicos, podem desempenhar potencial atividade antioxidante. A estrutura da maioria dos antioxidantes possui diversos grupos aromáticos ou estruturas com ligações duplas conjugadas, que permitem a deslocalização eletrônica. Isto favorece a produção de compostos menos reativos e previne processos radicalares (Chendynski et al., 2019; Karavalakis et al., 2011; Sorate; Bhale, 2015). Tesakova, Semeikin e Parfenyuk (2017) relataram atividade inibitória de tais compostos porfirínicos frente a ação de radicais superóxido (O_2^-), assim como, Rocheva *et al* (2018a) que observaram ação antioxidante de compostos tetrafenilporfirina (H_2TPP) substituídos na inibição à peroxidação lipídica de células de cérebro de ratos.

Porfirinas com substituintes fenólicos proporcionam alterações em sua reatividade. Os compostos fenólicos são os antioxidantes com maior aplicação e sua eficiência é impulsionada com a presença de substituintes nas posições *orto* ou *para* a hidroxila (Rocheva et al., 2018a). Grupos hidroxila presentes na estrutura, fornecem átomos de hidrogênio que inibem a ação dos radicais livres ou interrompem a propagação das reações em cadeia. Por conta disso, a estrutura macrocíclica do anel porfirínico também apresenta interação com radicais livres (Rocheva et al., 2018a).

Muitos trabalhos têm avaliado o potencial antioxidante de porfirinas substituídas e reportado sua eficiência em função da classe e posição de grupos substituintes, bem como a presença de metais complexados ao centro porfirínico (Lee et al., 2020; Tesakova; Parfenyuk, 2017). Tyurin *et al* (2013) estudaram o efeito antioxidante de porfirinas das estruturas 89 a 91 (Figura 6), pelo método 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH). Todos os compostos apresentaram atividade significativa em inibir os radicais DPPH, que por sua vez tiveram sua ação antioxidante associada ao elétron deslocalizado estabilizado por toda estrutura do produto gerado. Abu-Melha (2019) avaliou a atividade antioxidante de porfirinas *meso* substituídas nos compostos 94 a 101 e observou maiores efeitos antioxidantes atribuídos as estruturas 96, 98 e 101. A

ocorrência dos átomos de N e S nos compostos 96 e 98 contribuiu para intensificar a ação inibidora dos radicais livres.

Figura 6 – Estruturas de derivados de porfirina.



Fonte: adaptada de (Lee et al., 2020)

Assim, porfirinas de base livre podem ser moldadas para adquirir propriedades físico-químicas desejadas ao interagir com diversos íons metálicos, devido à habilidade das porfirinas meso-substituídas atuarem como ligantes para esses metais, formando complexos com ampla aplicabilidade (Lee et al., 2020).

3.5 COMPLEXOS METALOPORFIRÍNICOS

As metaloporfirinas são amplamente estudadas, em razão de sua excelente estabilidade térmica, elevados rendimento quântico de fluorescência e coeficiente de absorção molar (Giovannetti, 2012; Zhang et al., 2022). A interação de metais com o centro molecular, proporciona metaloporfirinas com múltiplos estados redox, constatando excelente ação catalítica em reações de oxidação, redução e cicloadição (Zhu et al., 2021). No domínio de suas aplicações, destaca-se a utilização como fotocatalisadores homogêneos. Metaloporfirinas são eficientes compostos catalisadores para oxidação de alcanos e alcenos (Santos da Silva et al., 2015), sendo inclusive, utilizadas em etapas de epoxidação de rotas de síntese orgânica, como na produção de polímeros (Backvall, 2010; Meunier, 1992; Traylor; Miksztal, 1989).

No processo oxidativo em presença de oxigênio molecular, as metaloporfirinas apresentam efeitos catalisadores similares ou superiores a íons metálicos de transição isolados (Backvall, 2010; Chen et al., 2018; Traylor; Miksztal, 1989; Zhu et al., 2021). Interações dessa natureza permitem a formação de complexos estáveis frente a degradação do anel porfirínico (Traylor; Miksztal, 1989), no entanto, sob atmosfera de oxigênio, processos de decomposição oxidativa e polimerização das metaloporfirinas são passíveis de coexistir simultaneamente (Zhu et al., 2021). Suas propriedades catalíticas e físico-químicas estão fortemente associadas as características do íon metálico e de seu estado de oxidação, coordenado com o anel porfirínico, e dos ligantes localizados à estrutura porfirínica (Zhang et al., 2022).

A incorporação de um íon metálico no centro do macrociclo determina sua estabilização e confere ao complexo importantes propriedades que validam sua funcionalidade (Koifman; Ageeva, 2015). Os átomos de nitrogênio que integram o anel agem como forte bases de Lewis, o que permite sua coordenação com uma variedade de metais (Latter; Langford, 2010; Zhang et al., 2022). Na complexação, os íons metálicos recebem elétrons dos anéis pirrólicos, deixando o fluxo de elétrons no fora do sistema π . Como resultado das diferentes estruturas eletrônicas dos íons metálicos, tem-se distintos potenciais redox para metaloporfirinas para diferentes centros metálicos e mesmos substituintes (Fukuzumi; Kojima, 2008; Zhang et al., 2022). Mudanças significativas são observadas nos espectros UV-Vis na formação de metaloporfirinas, especialmente da região de bandas Q, que por sua vez tem suas intensidades correlacionadas ao tipo de metal e a estabilidade do complexo.

Íons metálicos divalentes como Cu^{2+} e Ni^{2+} geralmente apresentam baixa afinidade para ligação a outros ligantes ao formar complexos, enquanto Mg^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} podem facilmente combinar-se com outro ligante para formar complexos pentacoordenados com geometria piramidal quadrada. Por outro lado, os íons Fe^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} são capazes de se coordenar com outros dois ligantes, produzindo metaloporfirinas com geometria octaédrica (Biesaga; Pyrzyńska; Trojanowicz, 2000). *Metaloporfirinas regulares* são complexos cineticamente inertes e são decorrentes do tamanho, carga e multiplicidade de spin dos metais. A maioria das metaloporfirinas naturais são do tipo regular, em que seus centros metálicos estão inseridos no plano do anel tetrapirrólico, como resultado do seu tamanho adequado (55-80 pm). Entretanto, se o raio iônico for muito grande (acima da faixa de 80-90 pm), os íons metálicos estarão localizados fora do plano do anel, gerando estruturas distorcidas conhecidas como *metaloporfirinas sitting-atop* (SAT) (Giovannetti, 2012).

As metaloporfirinas SAT, em decorrência de sua estrutura distorcida, possuem maior taxa de formação em comparação as metaloporfirinas regulares. São cineticamente lábeis e apresentam propriedades fotoquímicas consideráveis, como transferência de carga fotoinduzida dos ligantes porfirínicos para o centro metálico, levando alterações nas características de absorção e emissão (Horváth et al., 2006). A formação dos complexos metaloporfirínicos é um processo de equilíbrio e, podem ser monitorados por espectrofotometria, uma vez que as bandas de absorção e emissão associadas às transições eletrônicas dos ligantes sofrem alterações de intensidade após a coordenação com metais (Giovannetti, 2012).

3.6 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é uma disciplina que emprega métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para extrair informações de conjuntos de dados químicos, interpretá-los, investigá-los e fazer previsões. Suas principais aplicações incluem o reconhecimento de padrões, como a identificação de tendências e agrupamento de dados; calibração multivariada para a identificação de propriedades físico-químicas; e o planejamento e otimização de experimentos (De Souza; Poppi, 2012).

A partir de medidas espectrais ou químicas, o tratamento destinado ao reconhecimento de padrões tem o objetivo de reconhecer similaridades entre amostras, conforme os agrupamentos gerados e, assim identificar tendências nos dados obtidos. Para planejamento experimental, por meio da observação das variáveis que influenciam

determinados processos, busca-se abordagens sistemáticas para planejar, analisar e otimizar experimentos (De Souza; Poppi, 2012; Galvan; Bona, 2024). De acordo com Kowalski e Seasholtz (1991), as ferramentas quimiométricas são recursos destinados a auxiliar profissionais das áreas da química a encontrar caminhos para solução de problemas. Assim, essas ferramentas estratégicas se tornam aliadas essenciais para otimizar sistemas complexos, aprimorar produtos e aumentar a eficiência de processos em diversas áreas (Ferreira, 2015).

A quimiometria tem sido cada vez mais empregada nos campos de pesquisa e aplicação científica, uma vez que sua análise permite a avaliação diagnóstica de interações entre parâmetros físicos ou químicos, que antes eram dificultados. Para bases de dados complexas, a análise univariada ou bivariada pode muitas vezes resultar em má interpretação dos dados (Rathore; Bhushan; Hadpe, 2011). Nos métodos de análise univariada, como normalmente ocorre nas áreas da química, em aplicação de técnicas espectroscópicas, somente a absorvância de uma única frequência é relacionada à concentração da amostra. Neste exemplo, por outro lado, os métodos multivariáveis podem ser utilizados mesmo quando há sobreposição de informações espectrais de vários componentes (Helfer et al., 2006). Como destacam Galvan e Bona (2024), a análise multivariada tem se tornado cada vez mais comum no dia a dia dos químicos, pois o uso de ferramentas quimiométricas, como o planejamento e a otimização de experimentos, elimina metodologias não sistemáticas de tentativa e erro. Dessa forma, além de auxiliarem na compreensão das relações entre as variáveis, os modelos quimiométricos possibilitam a obtenção de informações confiáveis, aumentam a capacidade de fazer previsões coerentes e tomar decisões direcionadas e proporcionam economia de recursos (Galvan; Bona, 2024).

Métodos espectroscópicos, em conjunto com ferramentas quimiométricas, são descritos na literatura como procedimentos comumente utilizados na indústria química para obtenção de informações de conjuntos de dados complexos, visando ao monitoramento e controle de processos. Dentre as técnicas empregadas, incluem a espectroscopia visível, de infravermelho próximo (NIR), de infravermelho médio (MIR), de ressonância magnética nuclear (NMR) e de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Rathore; Bhushan; Hadpe, 2011).

A aplicação da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, aliada a abordagens quimiométricas, destaca-se devido à capacidade de empregá-la para determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel (Araújo et al., 2011; Ruschel et al., 2014) e da avaliação dos subprodutos gerados durante a sua oxidação (Araújo et al.,

2011). Além disso, oportuniza a exploração de parâmetros físico-químicos, a identificação de padrões em óleos e a detecção de eventuais adulterações na matriz (De Souza; Poppi, 2012; Ruschel et al., 2014; Rosset; Perez-Lopez, 2019). A organização, transformação e interpretação adequadas dos dados são essenciais para análises eficazes. A quimiometria e a análise exploratória de dados desempenham um papel crucial, oferecendo uma variedade de ferramentas (Ferreira et al., 2023). Nesse contexto, a Análise por Componentes Principais (ACP) é um dos métodos mais aplicados e é referência para os métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada.

3.6.1 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (*Principal Components Analysis – PCA*) permite a observação dos dados multidimensionais em um número reduzido de variáveis, denominados componentes principais (*Principal Components – PCs*) (Ferreira et al., 2023; Souza; Poppi, 2012). Ao aplicar a PCA as amostras passam a ser pontos localizados nas regiões definidas pelas PCs. Com isso, a PCA transforma grandes matrizes de dados em matrizes menores, as quais podem ser facilmente examinadas, graficadas e interpretadas (Ruschel et al., 2014). Na PCA, a matriz de dados X , é decomposta no produto de duas matrizes, denominadas scores (T) e pesos (P), somada com uma matriz de erros (E) (Ferreira et al., 2023; Souza; Poppi, 2012), de acordo com a equação (1):

$$X = TP^T + E \quad (1)$$

As matrizes de scores e pesos indicam as informações acerca das amostras e variáveis, respectivamente. Em se tratando de análises espectroscópicas, ao aplicar a análise exploratória, é possível reduzir um espectro complexo a algumas componentes principais que capturam a maior parte da variação entre as amostras. Isso facilita a visualização e identificação de padrões nos dados, como a distinção entre diferentes compostos químicos ou a detecção de anomalias. Dessa forma, a PCA ajuda a reduzir a complexidade dos dados enquanto retém a maior parte da informação relevante.

Nos estudos conduzidos por Mueller et al. (2013), foi concluída a viabilidade da aplicação da técnica FTIR em conjunto com métodos de análise multivariada, incluindo a PCA. Essa abordagem, de acordo com os autores, mostra-se eficiente para o

desenvolvimento de metodologias destinadas à avaliação de óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel. Gracia e colaboradores (2010) avaliaram o perfil oxidativo de óleos lubrificantes aplicando a técnica PCA e obtiveram 99,99% de variância explicada, com a segunda componente principal sendo responsável por explicar a influência do ferro no processo oxidativo. As aplicações da quimiometria para o reconhecimento de padrões e na calibração multivariada têm se demonstrado favoráveis economicamente para o setor industrial, devido à sua rapidez na identificação e verificação da qualidade de matérias-primas (Seasholtz, 1999). Diante das informações, a integração de ferramentas quimiométricas com técnicas analíticas demonstrou ser benéfica para as áreas da pesquisa e desenvolvimento e monitoramento de processos.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO BIODIESEL

O biodiesel usado neste trabalho foi obtido por meio do processo de transesterificação da mistura de óleo de canola (Coamo[®]) e sebo (Cristal[®]) na proporção em massa de 1:1, utilizando catálise básica (KOH; Sigma-Aldrich, 95%), via rota metílica (CH₃OH; FMaia, PA 99,8%). Adicionou-se 2 g de KOH e 125 mL de metanol a 250 g da mistura de triacilglicerídeos. O sistema foi mantido sob refluxo, a temperatura de 60°C e agitação por 2 horas. As fases foram separadas em funil de separação e posteriormente o biodiesel foi lavado, primeiramente, com solução aquosa de ácido clorídrico 1%, e depois com água, ambos a 80°C, até pH neutro. Em seguida, o biodiesel foi desumidificado em estufa à 110°C. O procedimento foi realizado no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis da Universidade Estadual de Londrina, Brasil.

4.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu[®] GC2010 Plus acoplado a um detector de massas QP2010 Ultra, com coluna de sílica fundida RESTEK-RT2560 (100% biscianopropilpolisiloxano não ligado; 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,20 µm de espessura de filme i.d.); com vazão do gás He, sendo a pressão da linha de 110 kPa, fluxo de He de 17,1 mL min⁻¹; a pressão da coluna de 0,28 kPa com fluxo linear de 11,1 mL min⁻¹. A razão de divisão da amostra (*split*) foi de 1/50, com temperatura do injetor mantida a 240°C. A temperatura inicial da coluna foi de 190°C por 2 min, depois elevada para 200°C a uma taxa de 2,0°C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 2 min, a seguir sendo elevada para 230°C a uma taxa de 2,0°C min⁻¹, mantendo nesta temperatura por mais 2 min. A temperatura de interface do CG para o MS foi mantida em 240°C e o detector em temperatura de 200°C, programado no modo SCAN, com varredura de massas razão m/z de 35 a 500, com início de varredura após 15 min e tempo total de análise de 35 min. Os dados foram coletados por meio do software Bibliotec. A análise cromatográfica foi realizada no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana.

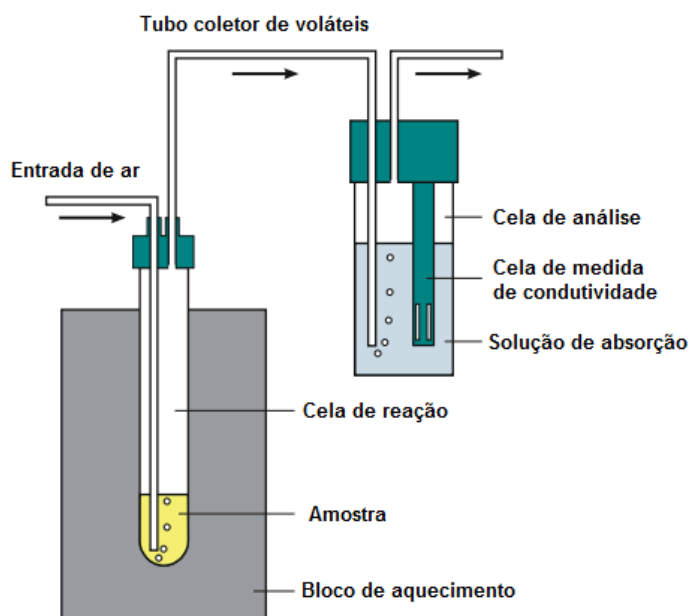
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de biodiesel com porfirina foram preparadas pela adição de 200 μL da suspensão aquosa de protoporfirina IX (PPIX) 1%_(m/m) ($\geq 90\%$ HPLC, Sigma-Aldrich[®]) em 100 ml de biodiesel. A mistura foi submetida ao banho ultrassônico (Ultracleaner[®] USC 1400 - frequência ultrassônica 40 kHz) durante 25 minutos. As amostras individuais, com íons Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , foram preparadas por meio da adição de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97% - Cinética[®]), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% - Vetec[®]), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% - Dinâmica[®]) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97% - Synth[®]), previamente desidratado em estufa, para obter a concentração final de $4,94 \cdot 10^{-4}$ mol do cátion, respectivamente, em 20 mL de biodiesel, sem e com protoporfirina IX. Portanto, foram preparadas dez amostras para o estudo: biodiesel contendo Cr^{3+} (BCr^{3+}), Mn^{2+} (BMn^{2+}), Fe^{2+} (BFe^{2+}), Fe^{3+} (BFe^{3+}), biodiesel com PPIX (BP), PPIX e Cr^{3+} (BPCr^{3+}), PPIX e Mn^{2+} (BPMn^{2+}), PPIX e Fe^{2+} (BPF^{2+}), PPIX e Fe^{3+} (BPF^{3+}) e uma amostra controle consistindo apenas por biodiesel (BC). Finalmente, as amostras foram agitadas e mantidas em repouso por 15 minutos antes do ensaio de estabilidade oxidativa.

4.4 DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO (PI)

Os ensaios foram executados no aparelho Rancimat modelo 873 (Metrohm[®] - Herisau / Switzerland). Os testes foram realizados nas temperaturas de 105, 110, 115 e 120°C para determinação do PI. Para o ensaio da estabilidade oxidativa (Figura 7), três gramas de amostra são adicionadas ao tubo de reação que é submetido ao aquecimento, com injeção de ar a vazão de 10 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ diretamente na amostra. Na cela de análise são adicionados 60 mL de água deionizada e, o eletrodo de análise acoplado à tampa, fica em contato com a água para realizar a medida de condutividade. O tubo de reação é conectado à cela de análise, de forma a permitir a transferência dos produtos voláteis, como aldeídos, cetonas e ácidos, formados durante a reação de oxidação do biodiesel. No início, a condutividade elétrica é aproximadamente 0 μS e, à medida que a reação transcorre, se eleva continuamente devido ao aumento da formação de compostos voláteis.

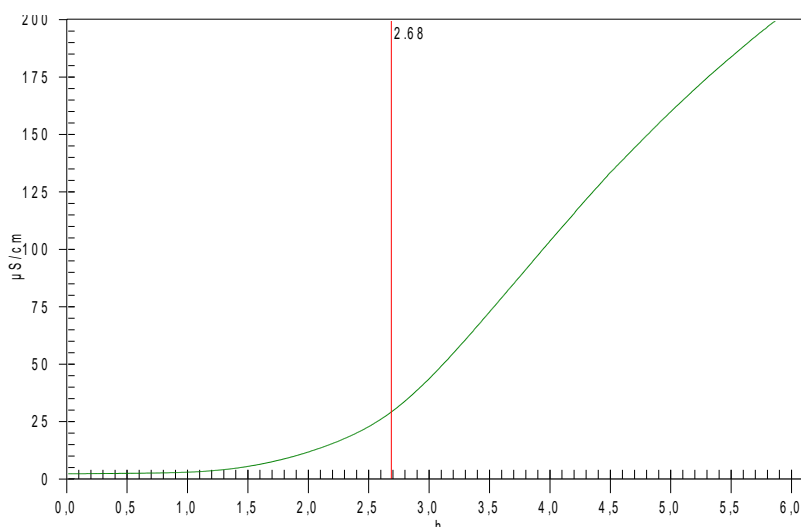
Figura 7 – Esquema do compartimento de análise do equipamento Rancimat®.



Fonte: Manual 743 Rancimat, Metrohm.

O período de indução é obtido quando se observa um súbito aumento na condutividade, e refere-se à intersecção entre as derivadas de cada porção da curva (Figura 8). A condutividade elétrica registrada eleva-se como resultado da absorção dos produtos de degradação formados. Dessa forma, quanto menor o período de indução, mais rapidamente o biocombustível é oxidado (Clemente et al., 2022a; Varghese; Saeed; Rutt, 2021).

Figura 8 – Gráfico de período de indução obtido do Teste de Oxidação Acelerada à 110°C.



Fonte: Próprio autor

4.5 PARÂMETROS CINÉTICOS

A cinética da reação foi investigada submetendo as amostras ao teste acelerado de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 105, 110, 115 e 120°C. Os dados de condutividade elétrica foram obtidos até a condutividade máxima registrada pelo equipamento (200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Considerando uma reação de primeira ordem, as constantes de velocidade (k) foram determinadas plotando-se a condutividade elétrica versus tempo, correspondente à inclinação da curva, conforme descrito na Eq. 2 (Clemente et al., 2023b; Galvan et al., 2013).

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - k(t_f - t_i) \quad (2)$$

Em que Λ representa a condutividade no tempo t (h); Λ_0 representa a condutividade inicial; t_i e t_f , tempos inicial e final, respectivamente.

A energia de ativação, a constante de reação e a temperatura, de cada ensaio, podem ser relacionadas quantitativamente pela expressão de Arrhenius (eq. 3).

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

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

4.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados pela equação de Eyring de acordo com a teoria do complexo ativado (TCA) (Galvan et al., 2013; Ong et al., 2013):

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left[\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \right] - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$); h é a constante de Planck ($6,62608 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$); ΔH^\ddagger , a entalpia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ΔS^\ddagger , a entropia de ativação (Sivakumar et al, 2012; Galvan et al, 2013; Ong et al, 2013).

4.7 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Análises de Espectroscopia de Fluorescência foram realizadas no modo emissão, em equipamento Shimadzu® Modelo RF-5301PC (Xe Lamp), no Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia (LaQuiBio) do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, Brasil. Os espectros foram obtidos no modo emissão, com parâmetros de excitação em 405 nm, e faixa de emissão entre 550 e 780 nm, com velocidade de *scanning* no modo muito rápido e excitação e emissão *slit widths* configurados com 5 nm para ótima resolução espectral. Adicionalmente, o equipamento foi operado no modo de alta sensibilidade para maximizar a detecção do sinal. As amostras individuais contendo Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , com PPIX foram preparadas seguindo as condições descritas na seção Preparação da Amostra, com alíquotas sendo extraídas em diferentes intervalos para aquisição de espectros. Para a realização das análises as amostras foram diluídas em diclorometano (Biotec®) na proporção de 1:2.

4.8 TESTE DE TERMO-OXIDAÇÃO

O teste em estufa foi realizado em quatro tipos de amostras: biodiesel controle (BC), biodiesel com PPIX (BP), biodiesel com Cr^{3+} (BCr^{3+}) e biodiesel com PPIX e Cr^{3+}

(BPCr³⁺). As amostras de biodiesel foram preparadas de acordo com as proporções descritas anteriormente. Todas as amostras foram aquecidas em estufa a 110°C. Alíquotas de cada amostra foram coletadas no início (0 h) e após 7 h do experimento para avaliar os perfis das amostras usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas no dispositivo FTIR Agilent Technologies® modelo 5500t, com o acessório DialPath e janela de amostragem de cristal de seleneto de zinco (ZnSe), no modo de análise de amostra, no Laboratório de Análise e Pesquisa em Combustíveis da Universidade Estadual de Londrina, Brasil. Os espectros foram adquiridos na faixa de 4.000 a 650 cm⁻¹, com resolução de 8,0 cm⁻¹ e 32 scans. No modo de análise, o DialPath foi ajustado para um caminho ótimo de 100 microns. Posteriormente, o acessório foi posicionado com a janela (lente) óptica voltada para baixo em direção à área de amostra. Antes de cada aquisição, foi executada uma nova varredura para subtrair o sinal de *background*. Por fim, os espectros foram processados utilizando o software MicroLab PC, pré-configurado para suprimir a banda analítica do CO₂.

4.10 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO

Inicialmente, foi selecionada a região dos espectros de FTIR entre 1750 e 650 cm⁻¹ e aplicado a Correção de Espalhamento Multiplicativo (MSC), para minimizar as variações causadas por diferenças no espalhamento e na absorção das amostras. Em seguida, os dados foram processados utilizando métodos de análise multivariada, com ênfase na Análise por Componentes Principais. Na PCA, a matriz de dados X é constituída por I amostras e J variáveis dos espectros de FTIR. A decomposição da matriz X ($I \times J$) centrada na média produz a matriz de escores T ($I \times A$), pesos L ($J \times A$) e de resíduos E ($I \times J$). A decomposição pode ser realizada de diferentes formas. Nesse estudo, foi utilizada a decomposição por valores singulares (SVD) devido a sua melhor performance em grandes conjuntos de dados com muitas variáveis.

$$X = \sum_{a=1}^A t_A l_A + E = T_A L_A^T + E \quad (5)$$

Os escores (T) expressam as relações entre as amostras, os pesos (L) a relação entre as variáveis, A é o número de Componentes Principais (PC) para descrever a matriz de dados X , e E a informação não modelada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CAPÍTULO 1 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS SOB INFLUÊNCIA DA PROTOPORFIRINA IX E ÍON Cr³⁺

5.1.1 Composição do Biodiesel

Para ser comercializado, o biodiesel deve manter as suas características essenciais pouco modificadas durante o período de armazenamento, e se adequar aos parâmetros normativos referentes ao controle de qualidade (Tabela 1), visando garantir seu desempenho, proporcionar menores teores de resíduos, preservar a integridade dos motores e segurança durante o transporte (Borsato et al., 2014; Galvan et al., 2014; Spacino et al., 2020b).

Tabela 1 – Caracterização do biodiesel sintetizado (BC) em comparação aos valores especificados para biodiesel comercial, de acordo com EN 14214 (2020).

Parâmetro	Método	Especificação	Unidade	Resultado
Densidade (20°C)	(ASTM D4052)	850 a 900	kg m ⁻³	872,2
Viscosidade cinemática (40°C)	(ASTM D445)	3,0 a 6,0	mm ² .s ⁻¹	4,63
Teor de água	(ASTM D6304)	Max – 200	mg.kg ⁻¹	191,6
Ponto de fulgor	(ASTM D93)	Min 100	°C	193,5
Teor de Éster	(EN14103)	96,5	% massa	97,82
Índice de iodo	(EN14111)	-	g/100g	95,34
Período de indução	(EN14112)	Min 8	hora	2,68
Índice de acidez	(ASTM D664)	Max 0,50	mg _{KOH} g ⁻¹	0,39
Glicerina livre	(ASTM D6584)	Max 0,02	% massa	0,018 ^a
Glicerina total	(ASTM D6584)	Max 0,25	% massa	0,16 ^a
Monoglicérides	(ASTM D6584)	Max 0,70	% massa	0,46
Diglicérides	(ASTM D6584)	Max 0,20	% massa	0,20
Triglicérides	(ASTM D6584)	Max 0,20	% massa	nd

a: determinação seguindo (Galvan et al., 2020); nd: não detectado

O biodiesel utilizado neste trabalho foi produzido por meio da reação de transesterificação da mistura de óleo de canola e sebo. A análise cromatográfica indicou a presença de 97,8%_(m/m) de ésteres (Tabela 2), cuja composição variou de C16:0 a C22:0, estando de acordo com a norma EN 14214, que estabelece mínimo de 96,5%_(m/m).

O teor em ésteres metílicos apresentou 32,1% em compostos saturados e 65,8% em compostos insaturados, em sua maioria, ácido oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Segundo a literatura, o biodiesel de óleo de canola, apresenta uma quantidade significativa de ésteres metílicos insaturados (Altun; Yaşar; Öner, 2010; Wei et al., 2017). Apesar da maioria dos compostos do biodiesel deste estudo serem monoinsaturados, a presença de ésteres de ácidos graxos com alto grau de insaturação o torna suscetível à auto-oxidação, reduzindo sua estabilidade oxidativa. Wei e colaboradores (2017), reportaram elevados teores de ácidos graxos insaturados na fração do óleo de canola, sobretudo ácidos oleico e linoleico, apresentando 66,6% e 23,8% de toda composição, respectivamente, nas mesmas condições experimentais do presente trabalho. Altun *et al* (2010) também obtiveram maior composição em ácidos graxos insaturados para o óleo de canola (C18:1 – 64,3%; C18:2 – 20,2%). Em trabalhos prévios, como os de Altun *et al* (2010) e Dolfini *et al* (2021), a análise da composição de ésteres metílicos de ácido graxo do sebo bovino também proporcionaram maiores porcentagens em espécies insaturadas.

Tabela 2 – Composição em ácido graxo do biodiesel obtido a partir da mistura óleo de canola e sebo.

Ácido graxo	Massa (%)	Ácido graxo	Massa (%)
Ácido palmitoleico (C16:1)	5,1 ± 0,7	Ácido linolênico (C18:3 - trans)	1,0 ± 0,04
Ácido palmítico (C16:0)	17,4 ± 0,9	Ácido linolênico (C18:3)	2,9 ± 0,2
Ácido esteárico (C18:0)	14,7 ± 1,0	Ácido behênico (C22:0)	-
Ácido elaídico (C18:1 - trans)	1,2 ± 0,04	Total FAME Saturado	32,1 ± 1,9
Ácido oleico (C18:1)	44,3 ± 2,9	Total FAME Monoinsaturado	50,6 ± 3,6
Ácido linoleico (C18:2 - trans)	-	Total FAME poliinsaturado	15,2 ± 1,0
Ácido linoleico (C18:2)	11,3 ± 0,8		
Total Quantificado		97,8 ± 3,3	

5.1.2 Estabilidade a Oxidação – Determinação do PI

Traços de íons cromo podem estar presentes em motores diesel devido ao uso de materiais contendo cromo em componentes do motor, como ligas ou revestimentos. Esses íons podem originar-se do desgaste de vários componentes do motor, incluindo a parede do cilindro, pistão, anéis, válvulas e engrenagens. O movimento constante dos componentes pode causar abrasão, resultando na liberação de fragmentos metálicos no óleo do motor (Haseeb et al., 2011). Como é citado por Chendynski *et al* (2019), uma

quantidade mínima desta espécie no biodiesel pode iniciar processos catalíticos e consequentemente afetar a estabilidade oxidativa do biocombustível. Os resultados dos testes de oxidação acelerada para as amostras estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Período de indução (PI) das amostras BC, BCr³⁺, BP e BPCr³⁺ para as temperaturas avaliadas.

SEM PORFIRINA				
PI (h)				
	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C
BC	3,32	2,68	1,86	1,37
BCr³⁺	2,70	2,17	1,69	1,31
COM PORFIRINA				
PI (h)				
	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C
BP	11,48	6,48	3,82	3,60
BPCr³⁺	8,91	5,39	3,90	3,45

BC: Controle; **BCr³⁺:** Biodiesel+Cr³⁺; **BP:** Biodiesel+PPIX; **BPCr³⁺:** Biodiesel+PPIX+Cr³⁺

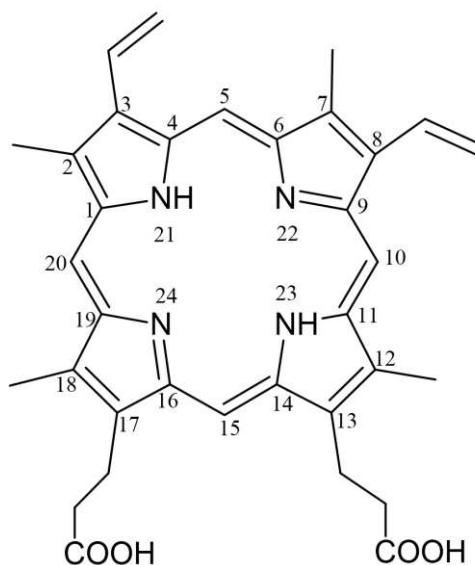
De acordo com a Tabela 3, para todos os ensaios, os PI reduziram com o aumento da temperatura e aumentaram com a adição de porfirina, em relação ao controle (BC). Na avaliação dos PI para as amostras BC e BCr³⁺ à 110 °C, os valores obtidos foram inferiores ao valor mínimo de 8 horas, estipulado pela norma EN 14214 (2020), que regulamenta o parâmetro da estabilidade oxidativa do biodiesel na temperatura em questão. Entre as amostras BC e BCr³⁺, houve uma redução relativamente pequena no PI em todas as temperaturas, com uma diminuição máxima de 19,03% observada a 110 °C, enquanto a 120 °C, o teste de Tukey não mostrou diferença significativa no PI, com p-valor de 0,397. Estas pequenas diferenças instigam a utilização de outros parâmetros, como os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação, para melhor compreender a influência deste metal na estabilidade oxidativa do biodiesel. Esse valor é considerado baixo, quando comparado com trabalhos de Spacino, Angilelli e Cremasco (2022), que obtiveram reduções expressivas para o PI em presença de outros metais de transição.

Joshi *et al* (2009) obtiveram período de indução de 6,8 h para biodiesel proveniente da transesterificação metílica do óleo de canola. Pullen e Saeed (2012) verificaram que o biodiesel apresenta a mesma configuração de compostos lipídicos de partida, e o resultado é a deterioração do biodiesel, principalmente, na avaliação durante

longos períodos de armazenamento. Com isso, os baixos PI obtidos se justificam devido a elevada porcentagem de ácidos graxos das classes linoleico e oleico, responsáveis pela maior parcela na composição em ácidos graxos do óleo de canola e sebo. Essas espécies insaturadas, agregadas ao biodiesel, são sensíveis às reações de oxidação, o que torna o biocombustível suscetível a degradação (Antunes Júnior et al., 2017; Galvan et al., 2014; Issariyakul; Dalai, 2014; Van Gerpen et al., 1997).

Os ensaios contendo PPIX, à 110 °C, também resultaram em PI inferiores a norma de especificação (EN 14212, 2020), ainda que, em comparação às amostras BC, evidenciaram maior PI para todas as temperaturas estudadas, com o ensaio a 105 °C responsável por um aumento de 246%. O aumento no PI para as amostras BP indica que a presença de porfirina desempenhou ação antioxidante, de forma a retardar as etapas de iniciação e propagação das reações em cadeia para formação de radicais livres, conferindo maior estabilidade ao biocombustível. Williams *et al* (1994) estudaram o efeito da protoporfirina em reações de peroxidação lipídica de células de fígado de ratos. Em ausência de luz, os autores obtiveram inibição da peroxidação lipídica, afirmando que a reação é inibida por meio da eliminação dos radicais peróxil pela protoporfirina. Conforme Borsato e colaboradores (2010; 2014) e Clemente *et al* (2022), o mecanismo de oxidação do biodiesel é interrompido mediante a regeneração da molécula de éster pela doação de átomos de hidrogênio aos radicais livres, interrompendo as reações em cadeia. A estrutura da porfirina utilizada apresenta grupos doadores de átomos de hidrogênio (Figura 9) que possibilitam a doação desses radicais às espécies instáveis, contribuindo para retardar a oxidação (Williams et al., 1994). Além disso, ao inativar o mecanismo oxidativo, a estrutura molecular do PPIX permite-lhe estabilizar o elétron desemparelhado por meio de estruturas de ressonância, reduzindo sua influência na propagação das reações de oxidação (Bruce, 2006).

Figura 9 – Estrutura da protoporfirina IX.



Fonte: próprio autor

Quando comparados os resultados dos testes BP e BPCr³⁺, os PI para as amostras em contato com íons cromo, foram inferiores, com valores similares observados à 115 °C. Os testes entre BPCr³⁺ e BCr³⁺ resultaram em PI maiores para os ensaios contendo PPIX, com aumentos de 3,30, 2,48, 2,31 e 2,63 vezes, para cada temperatura, respectivamente. É observado ainda, que todas as amostras em presença de PPIX, mesmo com adição do metal, desempenharam efeito catalítico inibitório na degradação do biodiesel, em comparação BC, que por sua vez proporcionaram aumentos superiores a 100% do valor de cada PI. De forma geral, os ensaios contendo PPIX propiciaram os maiores resultados de PI.

A baixa redução dos PI para os ensaios contendo Cr³⁺, sem PPIX, aponta para uma baixa, mas presente atividade catalítica do metal na degradação do biocombustível, semelhante aos resultados descritos por Spacino *et al* (2020a; 2020b). Os autores obtiveram redução nos PI na avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel sob influência de metais, sobretudo, em presença de Fe²⁺, Fe³⁺ e Cr³⁺, atribuído ao Fe²⁺ o maior decréscimo. Tagliabue *et al* (2005) também reportaram o efeito positivo da ação de metais de transição na aceleração da oxidação do biodiesel proveniente de óleo de colza.

O mecanismo de ação das reações de oxidação catalisadas por metais, prossegue por meio da doação de elétrons da dupla ligação ao metal, além de estar associado ao meio reacional, ao metal e ao tipo de complexo formado (Schaich, 2005). A interação de determinados metais com insaturações ocorre mediante ligação π-alceno-

metal. Nessa interação, o metal pode doar elétrons de um orbital d completo para o orbital vazio π^* da insaturação, enquanto o orbital π completo da dupla ligação atua como orbital σ doador. Dessa forma, a doação π -metal preenche os orbitais antiligantes da insaturação, que por sua vez, enfraquece a dupla ligação do substrato e torna favorável o ataque de outras espécies reativas (Spacino; Angilelli; Cremasco, 2022; Toma, 2016). O resultado da interação entre a insaturação dos ésteres, presentes no biodiesel, com o metal, promove a quebra da ligação do substrato e a propagação das reações em cadeia por meio da formação de radicais livres. No entanto, o que justifica o baixo efeito catalítico desempenhado pelo íon Cr^{3+} no presente trabalho, deve-se ao fato de o cromo ser considerado inerte frente a outros metais de transição. Sua configuração d^3 torna seus elétrons estabilizado e conseqüentemente, seu potencial redox é diminuído, de forma que a transferência eletrônica ocorra lentamente. Ainda, o íon Cr^{3+} possui densidade eletrônica insuficiente, que por sua vez, reduz a tendência em complexar com a ligação dupla e romper a ligação π do alceno, não propiciando aceleração dos processos oxidativos (Spacino, Angilelli e Cremasco, 2022).

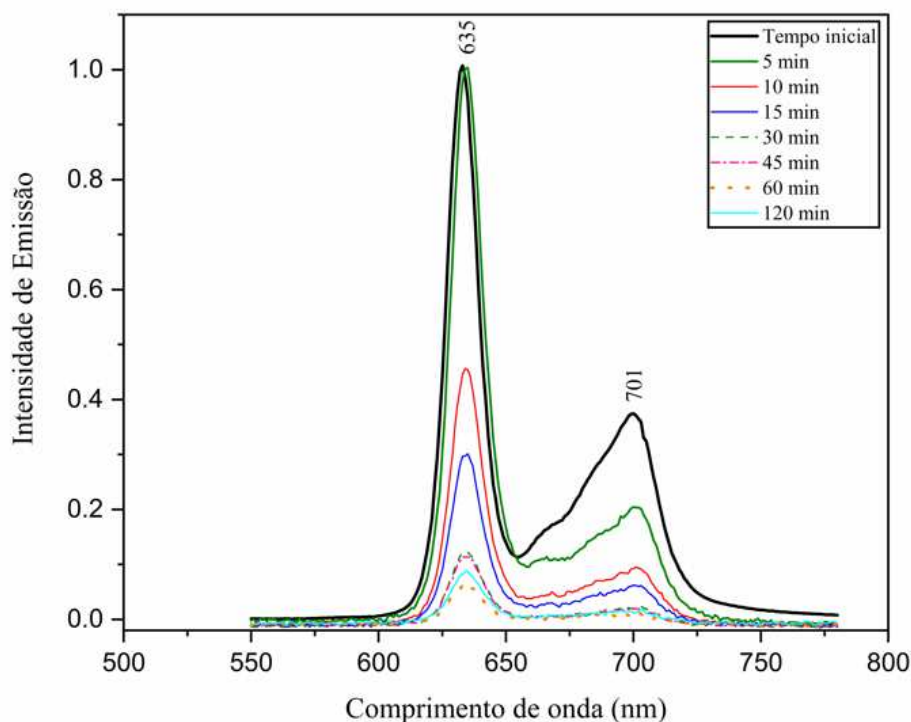
Esses resultados concordam com o que é descrito no trabalho realizado por Spacino *et al* (2020b), no qual foi avaliado o efeito de Cr^{3+} em comparação com outros íons metálicos, entre eles o Fe^{2+} , em presença e ausência de antioxidantes naturais. Entre os resultados, foram obtidos períodos de indução inferiores para a amostra contendo Fe^{2+} em relação ao Cr^{3+} , sob ação de extrato de alecrim. De acordo com os autores, Fe^{2+} é o metal com maior ação catalítica, atuando livremente em presença de extrato, ao passo que íon Cr^{3+} possui menor efeito.

É preciso levar em consideração a possibilidade de complexação do metal, potencialmente contaminante do biodiesel, com o centro porfirínico, o que implicaria na potencialização ou mesmo inativação do seu efeito catalítico. De modo geral, os ensaios contendo protoporfirina IX apresentaram resultados satisfatórios no período de indução, destacando seus efeitos significativos ao promover alterações no mecanismo da reação de oxidação, reforçando assim, sua ação antioxidante. Isso pode ser atribuído tanto à formação de complexos metaloporfirínicos com alta estabilidade, reduzindo a disponibilidade de íons no meio, ou à sua ação antioxidante primária ao inibir a propagação de radicais livres, desacelerando assim os processos de degradação do biodiesel.

5.1.3 Análise de Espectroscopia de Fluorescência

A Figura 10 apresenta os espectros de emissão de fluorescência normalizados para a amostra de biodiesel contendo PPIX e Cr^{3+} (BPCr^{3+}).

Figura 10 – Espectros de emissão de fluorescência para a amostra de biodiesel com protoporfirina IX em função do tempo de contato com o íon Cr^{3+} .



Fonte: próprio autor

Ao analisar os espectros, pode-se observar que a intensidade de fluorescência, emitida pela PPIX diminui em função do tempo de contato com o íon metálico. A interação de porfirinas com metais pode levar à coordenação entre as espécies e proporcionar alterações nas bandas associadas às transições eletrônicas, que resultam em mudanças de intensidade nos picos característicos do composto molecular (Giovannetti, 2012). Com isso, a diminuição da emissão de fluorescência está diretamente relacionada à perda ou alteração do padrão de aromaticidade da PPIX (Tahoun et al., 2021), que neste caso é influenciada pela interação com o íon metálico. Dessa maneira, os dados obtidos sustentam a ocorrência da formação de complexos metaloporfirínicos no biodiesel, que por sua vez é consistente com os resultados dos ensaios de estabilidade oxidativa na presença de cromo(III).

De acordo com a Figura 10, uma banda bem definida de elevada intensidade em 635 nm e uma banda de menor intensidade em 701 nm, respectivamente, podem ser observadas para a PPIX de base livre (tempo inicial). O espectro de emissão de fluorescência apresenta duas bandas de alta intensidade localizadas na faixa de comprimentos de onda entre 650 a 720 nm (Kechiche et al., 2022). Semelhante aos presentes resultados, Kechiche *et al.* (2022) apresentaram espectros de emissão de fluorescência das bandas principais, em aproximadamente 650 nm e 715 nm, respectivamente, para *meso-tetratolylporphyrin* de base livre e seus complexos com cromo(III). Além disso, os autores indicaram reduções no rendimento quântico de fluorescência para complexos metaloporfirínicos de cromo. Demore *et al.* (1999) relataram uma banda bem resolvida em 652 nm e uma banda de fraca intensidade em 700 nm para o composto *5,10,15,20-Tetra(m-hydroxyphenyl)chlorin*, preparado em solução de etanol/água 50:50 v/v.

As propriedades físico-químicas dos complexos de porfirina estão fortemente ligadas às características do íon metálico, ao seu estado de oxidação e aos ligantes associados à estrutura da porfirina (Viecelli et al., 2020; Zhang et al., 2022). Em geral, íons metálicos de transição com estados de oxidação mais elevados e raios menores formam complexos mais estáveis e inertes em comparação com íons metálicos com estados de oxidação mais baixos e raios maiores (Housecroft, 2012). A configuração eletrônica do Cr^{3+} (d^3) e seu pequeno raio iônico configuram-no como o estado mais estável. De acordo com Darwent *et al.* (1982) e conforme mencionado por Kechiche *et al.* (2022), a redução da fluorescência de compostos de porfirina com íons Cr^{3+} pode ser atribuída à natureza paramagnética dos complexos. Isso permite o cruzamento intersistema do estado excitado triplo, causando uma diminuição tanto no rendimento quântico de fluorescência quanto no tempo de vida.

5.1.4 Análise da Espectroscopia de Infravermelho

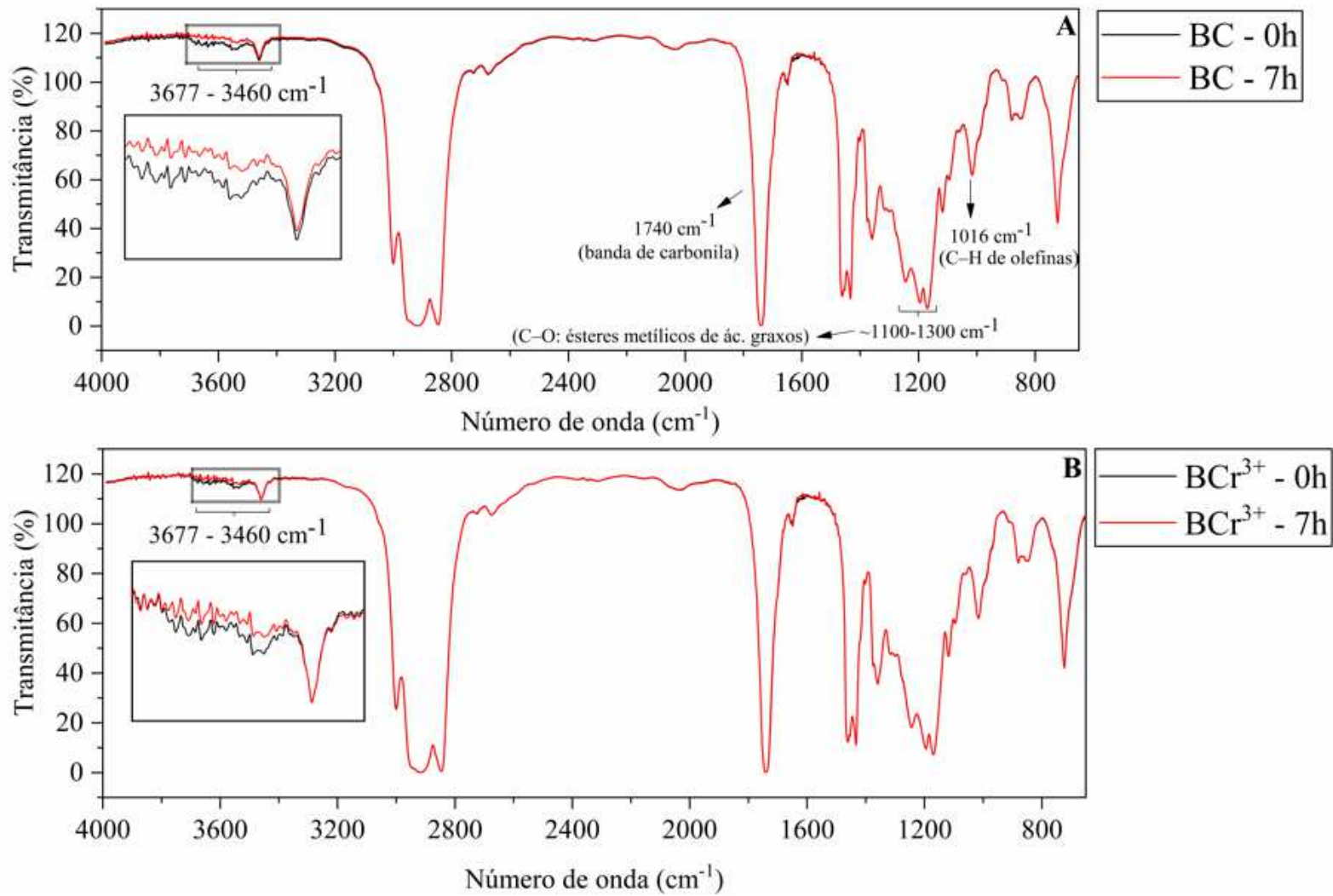
O espectro de FTIR para as amostras de biodiesel após o teste oxidativo é apresentado nas Figura 11 e 12, com as principais bandas de ésteres de ácidos graxos indicadas (Figura 11A). A temperatura utilizada no teste termo-oxidativo neste estudo é baseada na norma EN 14214 (2020), que especifica a realização do teste de estabilidade oxidativa do biodiesel a 110 °C. Os espectros para amostra de biodiesel com PPIX (Figura 12C) apresentaram a maior variação na região de $3460\text{-}3677\text{ cm}^{-1}$, com o passar das 7 horas de experimento. Essa região é característica da deformação axial de bandas

de O–H provenientes de álcool ou ácidos graxos (Furlan et al., 2010) e N–H, presentes em amins secundárias. Como resultado, essa faixa do espectro pode ser utilizada para diferenciação entre as amostras a partir da comparação espectral.

A PPIX apresenta hidrogênios ligados a N e O, que durante a termo-oxidação agem como supressores radicalares. Neste processo, as ligações N–H e O–H são rompidas para que o radical hidrogênio atue como antioxidante primário, o que reflete a eficácia antioxidante da PPIX na reação de oxidação do biodiesel. Como consequência, observa-se a diminuição de intensidade das bandas alocadas nessa região. A capacidade antioxidante da protoporfirina IX foi tema de uma investigação teórica de Martínez, López-Rull e Fargallo (2023). Suas descobertas indicam que o composto pode eliminar radicais livres por meio da transferência de elétrons ou de átomos de hidrogênio (HAT). Esta propriedade influencia diretamente à estabilidade de sua estrutura desprotonada mais estável, que é alcançada pela remoção do átomo de hidrogênio da ligação N–H.

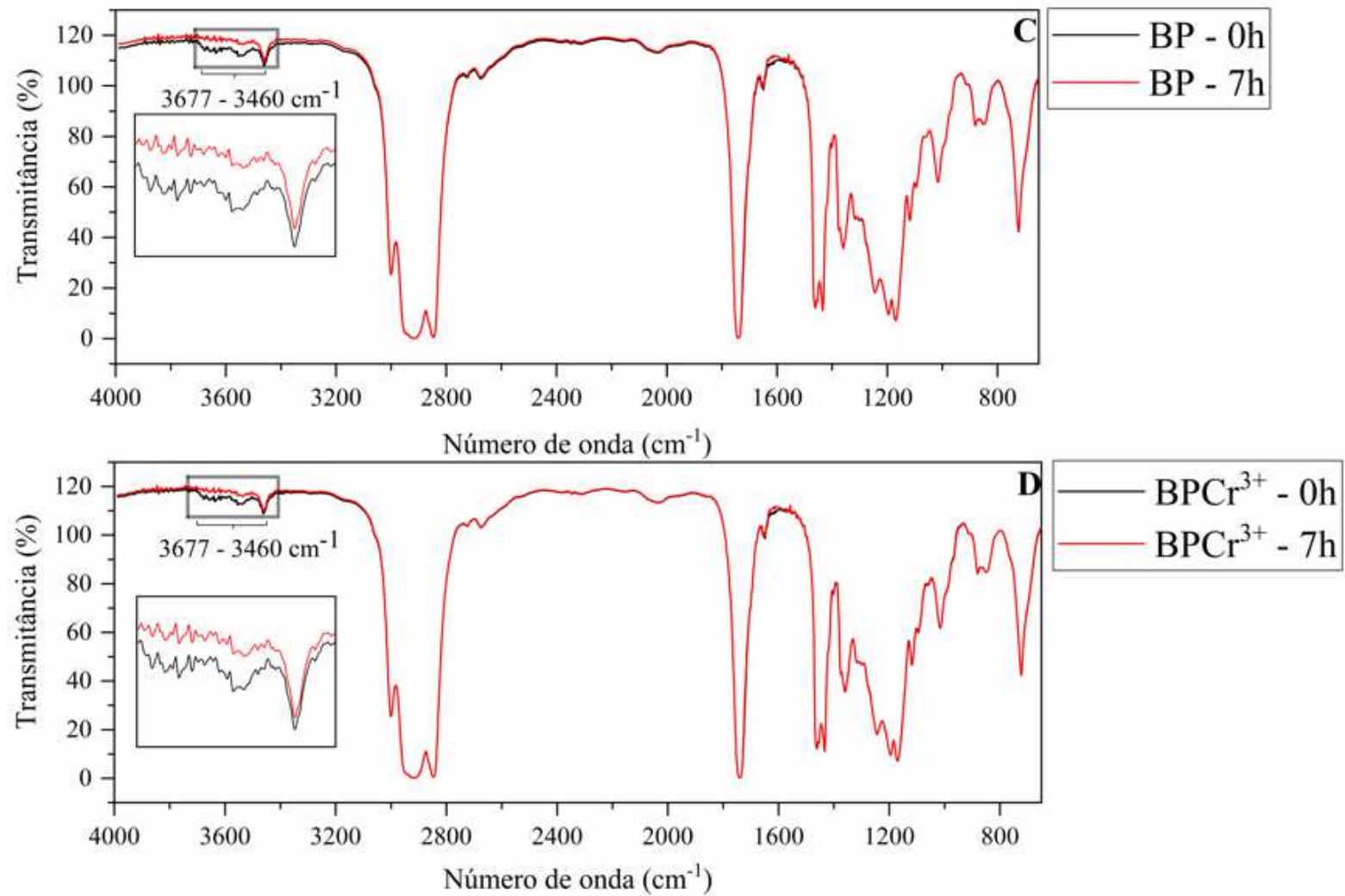
As demais amostras também apresentaram variação na região avaliada, porém com menor pronunciamento do que o ensaio com PPIX, como é o caso do ensaio em contato com o íon Cr^{3+} . A Figura 11B ilustra a menor variação na região selecionada, o que indica o baixo efeito do cromo em desencadear alteração significativa no mecanismo reacional do biodiesel e assim, não proporcionar diferenças apreciáveis no espectro de absorção.

Figura 11 – Espectros de espectroscopia de infravermelho para as amostras BC (A) e BCr^{3+} (B), antes e após 7h de aquecimento em estufa a 110°C .



Fonte: Próprio autor

Figura 12 – Espectros de espectroscopia de infravermelho para as amostras BP (C) e BPCr³⁺ (D), antes e após 7h de aquecimento em estufa a 110°C.



Fonte: Próprio autor

5.1.5 Parâmetros Cinéticos da Reação de Oxidação do Biodiesel

O ajuste do logaritmo natural da condutividade elétrica (μS) *versus* o tempo (h) pode ser aplicado como método indireto para determinação da ordem de reação, assim como a constante de velocidade, uma vez que, o produto da reação de oxidação do biodiesel altera a condutividade registrada pelo método acelerado (Galvan et al., 2014). A Tabela 4 apresenta os valores das constantes de velocidade (k) para o controle, bem como para as amostras de biodiesel contendo Cr^{3+} sem e com porfirina, nas temperaturas avaliadas.

Tabela 4 – Valores de constantes de velocidade (k), obtidos pelo ajuste da equação de primeira ordem (Eq.2), e coeficientes de determinação (R^2) para as amostras BC, BCr^{3+} , BP e BPCr^{3+} para as temperaturas avaliadas.

SEM PORFIRINA				
Amostras	BC		BCr^{3+}	
	k (h^{-1})	R^2	k (h^{-1})	R^2
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
105	0,8720	(0,9699)	1,1115	(0,9928)
110	1,2421	(0,9590)	1,3024	(0,9917)
115	1,5777	(0,9820)	1,5812	(0,9883)
120	2,0196	(0,9867)	1,8707	(0,9722)
COM PORFIRINA				
Amostras	BP		BPCr^{3+}	
	k (h^{-1})	R^2	k (h^{-1})	R^2
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
105	0,2549	(0,9063)	0,3176	(0,9433)
110	0,4949	(0,9355)	0,5345	(0,9675)
115	0,7153	(0,9815)	0,7201	(0,9519)
120	0,9440	(0,9778)	0,9283	(0,9732)

BC: Controle; **BCr^{3+} :** Biodiesel+ Cr^{3+} ; **BP:** Biodiesel+PPIX; **BPCr^{3+} :** Biodiesel+PPIX+ Cr^{3+}

É observado para todos os ensaios o aumento da constante k com a elevação da temperatura, relatando assim, a dependência da constante de reação com a temperatura. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) demonstram um ajuste próximo a linearidade para todas as amostras. Pode ser observado na Figura 13, que

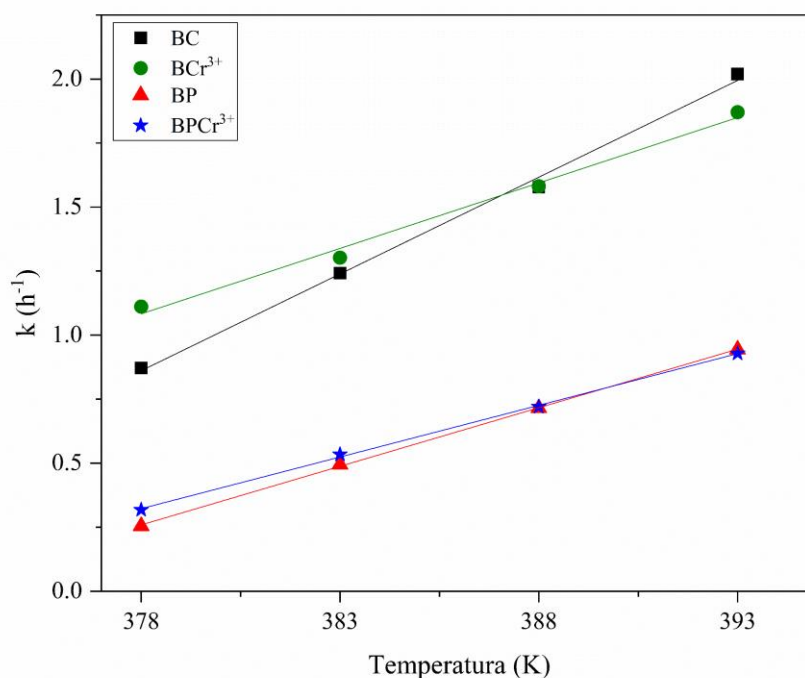
quanto mais pronunciada for a inclinação, maior a dependência de k com a temperatura para o processo oxidativo, que por sua vez atribui à BC a maior termo dependência.

Conforme demonstrado na Tabela 4, a presença do íon cromo(III) levou a uma aceleração das reações de oxidação, como era previsto, de acordo com os menores PI encontrados para o ensaio de biodiesel com adição do metal. Isso é evidenciado pelos maiores valores de k atribuídos às amostras BCr^{3+} , com exceção da temperatura de $120^{\circ}C$. Ainda em análise da Tabela 4, pode-se notar que entre BC e BP, as amostras com adição de PPIX, proporcionaram menores constantes de velocidade para todas as temperaturas. Entre os testes contendo PPIX os valores de k foram superiores para as amostras em presença do íon cromo, exceto para o teste realizado em $120^{\circ}C$, sugerindo que a ação antioxidante de PPIX foi mais pronunciada nos testes conduzidos a temperaturas mais baixas. Valores condizentes com o comportamento observado para os resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que os PI para essas amostras foram inferiores. Considerando os valores experimentais obtidos para os ensaios contendo Cr^{3+} , os valores de k foram menores para $BPCr^{3+}$, resultados também em concordância com os PI obtidos.

Os maiores valores de k , observados para os testes sem PPIX, indicam o aumento da velocidade de reação de oxidação do biodiesel, que por sua vez, acelera as etapas de iniciação e propagação das reações em cadeia para formação de radicais livres, levando a menor estabilidade do biocombustível. Segundo Tan e colaboradores (2001), o valor da constante de reação está diretamente relacionado à estrutura dos ácidos graxos que compõem o biodiesel, demonstrando que, elevados níveis de insaturação implica no aumento de k , enquanto, elevados níveis de saturação ou presença de antioxidantes, resulta na diminuição de k . Com isso, como resultado da parcela referente a composição dos ácidos graxos insaturados, presentes no biodiesel utilizado nesse trabalho, teve-se elevação condizente com os valores de k , ao passo que, a adição de PPIX proporcionou redução dos valores de k , referente a sua ação antioxidante.

Borsato *et al* (2014), ao avaliarem os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel, com a adição dos antioxidantes sintéticos, TBHQ, BHT, BHA e PG, observaram redução no valor da constante de reação, assim como, Clemente e colaboradores (2023b) que também obtiveram constante de velocidade de reação inferiores ao biodiesel controle, pelo estudo da adição de antioxidantes naturais proveniente de casca de jaboticaba.

Figura 13 – Relação de dependência entre as constantes de velocidade de reação (k) as temperaturas de ensaio para as amostras BC, BCr³⁺, BP e BPCr³⁺.



Fonte: Próprio autor

A energia de ativação foi determinada de acordo com a eq. 3, apresentada no item 4.5, e os resultados são apresentados na Tabela 5. Com base nos dados obtidos, é possível discutir a influência da energia de ativação sobre a cinética da reação, explorando como essas variáveis impactam no comportamento do processo estudado.

Tabela 5 – Valores de energia de ativação (E_a) e coeficiente de determinação (R^2) obtidos pela equação de Arrhenius, para as amostras BC, BCr³⁺, BP e BPCr³⁺.

Amostras	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^2
BC	68,21	(0,9925)
BCr ³⁺	43,36	(0,9982)
BP	106,37	(0,9635)
BPCr ³⁺	87,01	(0,9733)

BC: Controle; **BCr³⁺:** Biodiesel+Cr³⁺; **BP:** Biodiesel+PPIX; **BPCr³⁺:** Biodiesel+PPIX+Cr³⁺

A E_a é a energia mínima necessária para iniciar uma reação. Com isso, a E_a pode ser utilizada como parâmetro avaliativo da estabilidade química do biodiesel (Clemente et al., 2023b; Tiong et al., 2020). Todos os ensaios resultaram em E_a condizentes com os dados de PI obtidos. A presença de antioxidantes proporciona aumento da energia de ativação para reação de oxidação do biodiesel e contribui para diminuição de k . Como esperado, esse comportamento pode ser observado para o ensaio com adição da PPIX, assim como, para $BPCr^{3+}$. Gregório e colaboradores (2018) observaram elevação da E_a utilizando compostos com ação antioxidantes provenientes de diferentes extratos naturais. Clemente et al (2023a) também reportaram valores satisfatórios de E_a para as reações de oxidação do biodiesel, em contato com antioxidantes de fonte de folha de gabioba, mesmo sob efeito de íons metálicos.

O elevado grau de insaturação na composição química do biodiesel resulta em menores E_a para a reação de oxidação (Angilelli et al., 2017), de forma que os valores de energia de ativação observados, podem ser justificados em razão de que o biodiesel utilizado é proveniente de uma mistura com alto teor de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados, os quais possuem maior susceptibilidade às reações de oxidação.

A influência da temperatura nas reações é determinada pela E_a , de forma que, reações com altas E_a caracterizam-se com maior dependência da temperatura e, uma pequena alteração na temperatura é suficiente para modificar k , enquanto, reações conduzidas por baixas E_a são moderadamente independentes da temperatura (Levenspiel, 1999; Tan et al., 2001). Segundo Levenspiel (1999), reações com E_a na faixa de 40 a 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ são consideradas baixa e alta energia de ativação, respectivamente. Além disso, o alto grau de insaturação na composição química do biodiesel resulta em menor E_a para a reação de oxidação (Angilelli et al., 2017). Portanto, as amostras de biodiesel utilizadas neste estudo, principalmente aquelas contendo íons metálicos, apresentam processos oxidativos que tendem a ocorrer à temperatura ambiente, indicando baixa estabilidade química em condições normais de armazenamento do biocombustível.

5.1.6 Parâmetros Termodinâmicos da Reação de Oxidação do Biodiesel

A determinação da entalpia e entropia de ativação foi realizada por meio da teoria do complexo ativado (eq. 4), aplicando a regressão de $\ln k/T$ versus $1/T$, que descreve uma reta com inclinação correspondente a $(\Delta H^\ddagger/R)$ e intercepto $[(\ln k_B/h + \Delta S^\ddagger/R)]$. Os detalhes são expressos na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores da entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) de ativação obtidos pela equação de Eyring, para as amostras BC, BCr³⁺, BP e BPCr³⁺.

Amostras	ΔH^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
BC	65,01	-143,90
BCr ³⁺	40,16	-207,93
BP	103,16	-52,61
BPCr ³⁺	83,81	-102,23

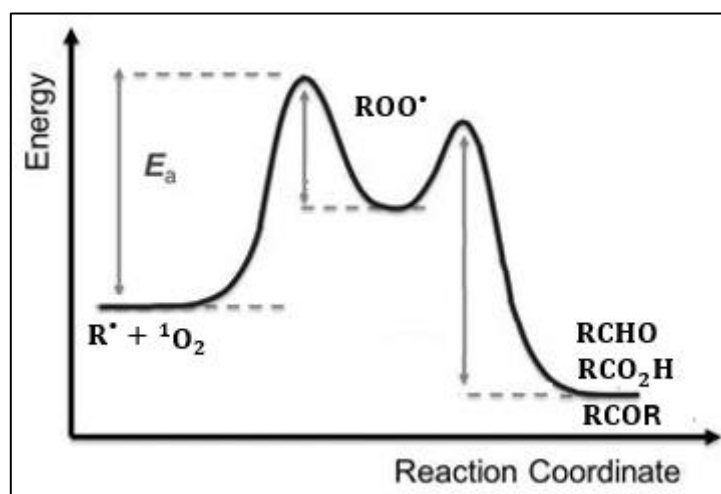
BC: Controle; **BCr³⁺:** Biodiesel+Cr³⁺; **BP:** Biodiesel+PPIX; **BPCr³⁺:** Biodiesel+PPIX+Cr³⁺

Os parâmetros ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger dizem respeito à formação do complexo ativado para a reação de oxidação do biodiesel, sob condições específicas. Com relação a entalpia de ativação, quanto mais positivo for seu valor, maior a energia necessária para iniciar as reações de oxidação, conferindo ao biodiesel maior estabilidade (Angilelli et al., 2017; Spacino, Angilelli e Cremasco, 2022; Ong et al., 2013). Como pode ser observado, assim como esperado e, em concordância com os resultados prévios obtidos, o maior valor de ΔH^\ddagger está relacionado ao biodiesel com adição de PPIX. O valor significativo de ΔH^\ddagger para BP, em contraste com os demais testes, indica um aumento no requerimento de energia para a formação de espécies no estado de transição a partir dos reagentes. Isto resulta em maior estabilidade à oxidação do biodiesel, neste caso influenciada pela PPIX. Ao avaliar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos conjuntamente, observa-se que a presença de Cr³⁺ levou a menores valores de E_a e ΔH^\ddagger em comparação ao BC, inferindo que o Cr³⁺ atua como catalisador para o processo oxidativo em questão.

Em avaliação de ΔS^\ddagger , resultados negativos indicam mecanismo de associação, que por sua vez, expressam a combinação dos reagentes para formação do estado de transição durante a reação. Segundo a teoria do complexo ativado, uma reação química ocorre por meio da formação de uma espécie energizada de estrutura intermediária entre reagentes e produtos denominada complexo ativado (Ong et al., 2013). No estado de transição, há mais espécies reagentes combinadas, de forma que quantidade de espécies livres no sistema é reduzida. Assim, os radicais livres formados na etapa de iniciação dos processos oxidativos, ao reagir com oxigênio singlete proporciona a formação de mais espécies reativas, como peróxidos e hidroperóxidos. Estas espécies são capazes de propagar a reação formando ácidos e aldeídos, responsáveis por proporcionar modificações nas propriedades físico-químicas do biodiesel (Figura 14).

Como consequência, quanto mais negativo for o valor de ΔS^\ddagger , mais suscetível se torna a reação. BCr^{3+} apresentou ΔS^\ddagger mais negativo, indicando que quando submetido ao teste de oxidação, este proporciona maior aceleração nos processos oxidativos, diante a formação de mais espécies no estado ativado, mesmo que seus PI não diferenciem significativamente dos de BC. Em contraste, BP, em concordância com os resultados de PI e parâmetros cinéticos, resultou em valores de ΔS^\ddagger menos negativo.

Figura 14 – Diagrama simplificado para a formação do complexo ativado para propagação das reações de oxidação do biodiesel.



Fonte: Adaptado de (PTÁČEK; OPRAVIL; ŠOUKAL, 2018)

5.1.7 Análise Multivariada

A PCA é uma técnica eficiente que permite reduzir a dimensionalidade dos dados em componentes principais (PCs), enquanto mantem a maior parte da informação original (Ferreira et al., 2023; Souza; Poppi, 2012). As PCs são formadas pela combinação linear entre as variáveis (número de onda), de forma a explicar a variância total entre as amostras. Graficamente, as PCs são traçadas ortogonal e sucessivamente entre si, uma vez que a PC2 descreve a variância não captada pela PC1, (Ferreira, 2015), indicando que uma parcela significativa da variabilidade das amostras pode ser capturada por um número relativamente pequeno de componentes principais. A PCA foi útil neste caso para explorar a estrutura dos dados e identificar padrões em resposta às variações de temperatura, que não foram possíveis de serem observadas ao se analisar visualmente os espectros de infravermelho, dado que a somatória da

variância explicada para as três primeiras PCs foi superior a 90% em todas as temperaturas.

O método de pré-processamento Correção de Espalhamento Multiplicativo (MSC) foi aplicado para correção de espalhamento dos sinais registrados, com os dados ajustados para a faixa entre 1750 a 650 cm^{-1} . A região selecionada apresenta mudanças significativas na distribuição das bandas de transmitância (Souza; Poppi, 2012), de forma que esta pode ser utilizada para identificação do comportamento das amostras a partir da comparação espectral quimiométrica.

Pode-se observar nas Figuras 15 e 16, que as 4 amostras no tempo 0h se apresentam como um agrupamento isolado em todas as temperaturas, indicando que esse tempo inicial não é suficiente para desencadear as reações oxidativas. Para a temperatura de 105°C, as três primeiras componentes principais explicaram 67,48%, 19,15%, e 8,45% da variação total, respectivamente. Pelo gráfico de escore 3D para essa temperatura (Figura 15A), nota-se um agrupamento mais abrangente, contemplando as amostras nos tempos de 0,5, 2, 4, 5, 6 e 7h, no entanto, pode-se observar 3 casos não pertencentes a este agrupamento que se referem aos tempos de 0,5h e 2h para amostra controle (BC) e 6h para biodiesel com PPIX (BP). Estes dois tempos específicos para BC, indicam que os processos oxidativos que ocorrem no biodiesel são mais acentuados nas primeiras horas de exposição térmica, levando a estabilização da composição da amostra a partir do tempo de 4h. Para a amostra contendo PPIX no tempo de 6h, que está distribuída de forma independente do agrupamento, pode ser relacionada a atividade antioxidante do composto, que mantém a amostra pouco alterada até esse tempo de exposição.

A presença das amostras em diferentes tempos de exposição, no mesmo agrupamento, sugere que esses tempos são similares entre si e se diferem dos demais casos. Isso pode indicar que os processos ou reações são relativamente sensíveis ao tempo de exposição dentro do intervalo estudado. Nessa temperatura, a presença dos interferentes (Cr^{3+} , PPIX ou $\text{PPIX}+\text{Cr}^{3+}$), nos tempos de 4, 5, 6 e 7h não está sendo determinante para diferenciá-los e agrupá-los por tipo de amostra. Por outro lado, este grupo se diferencia das amostras com menores tempos de exposição.

Figura 15 – Gráfico de escores 3D contendo as 3 primeiras componentes principais para as temperaturas de 105°C (A) e 110°C (B).

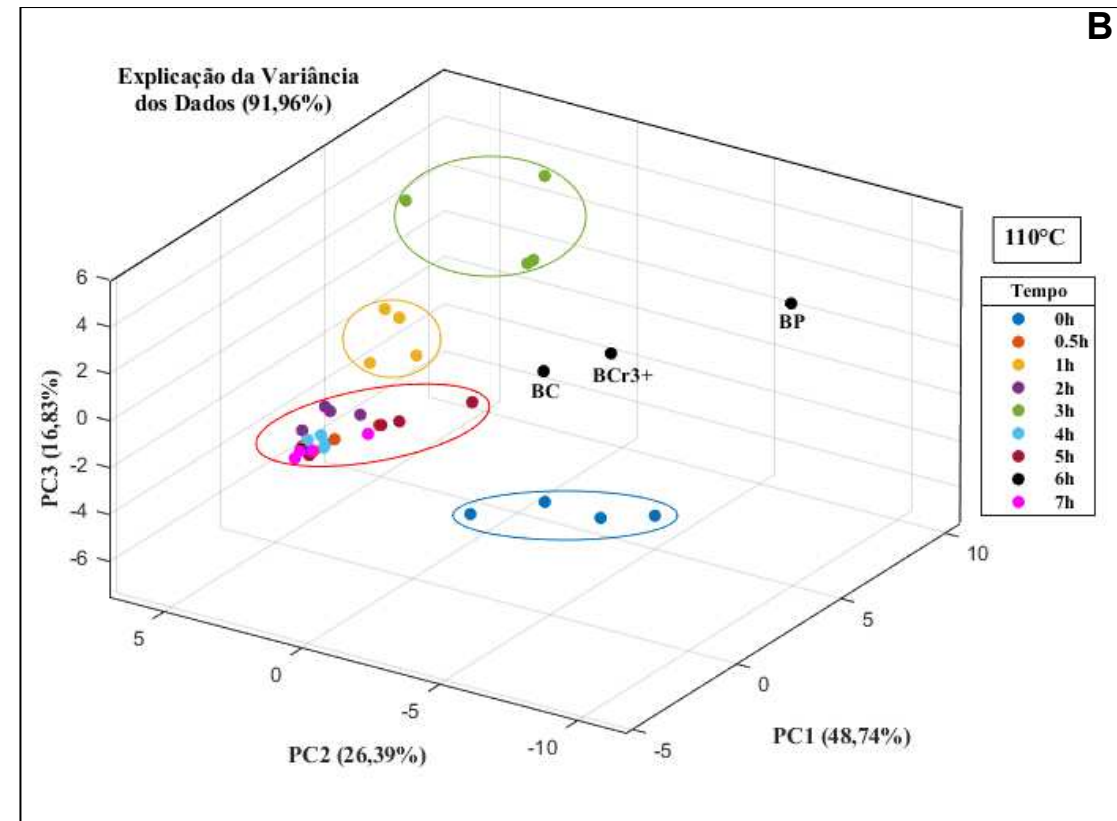
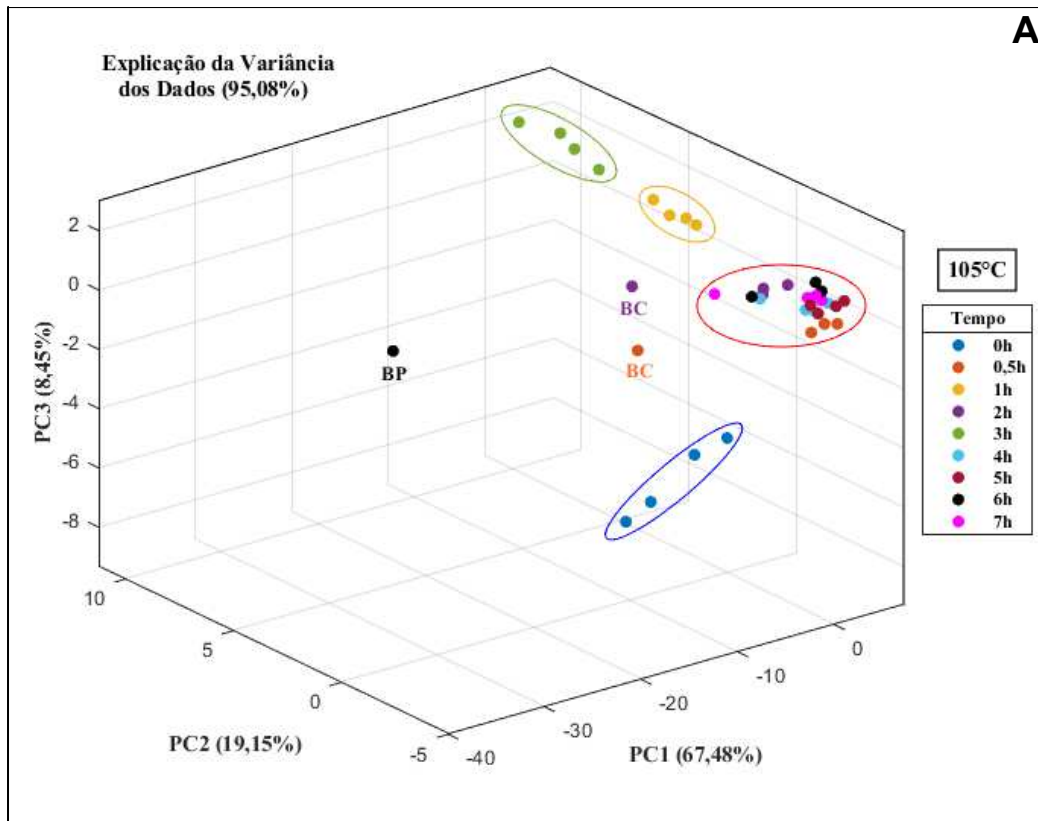
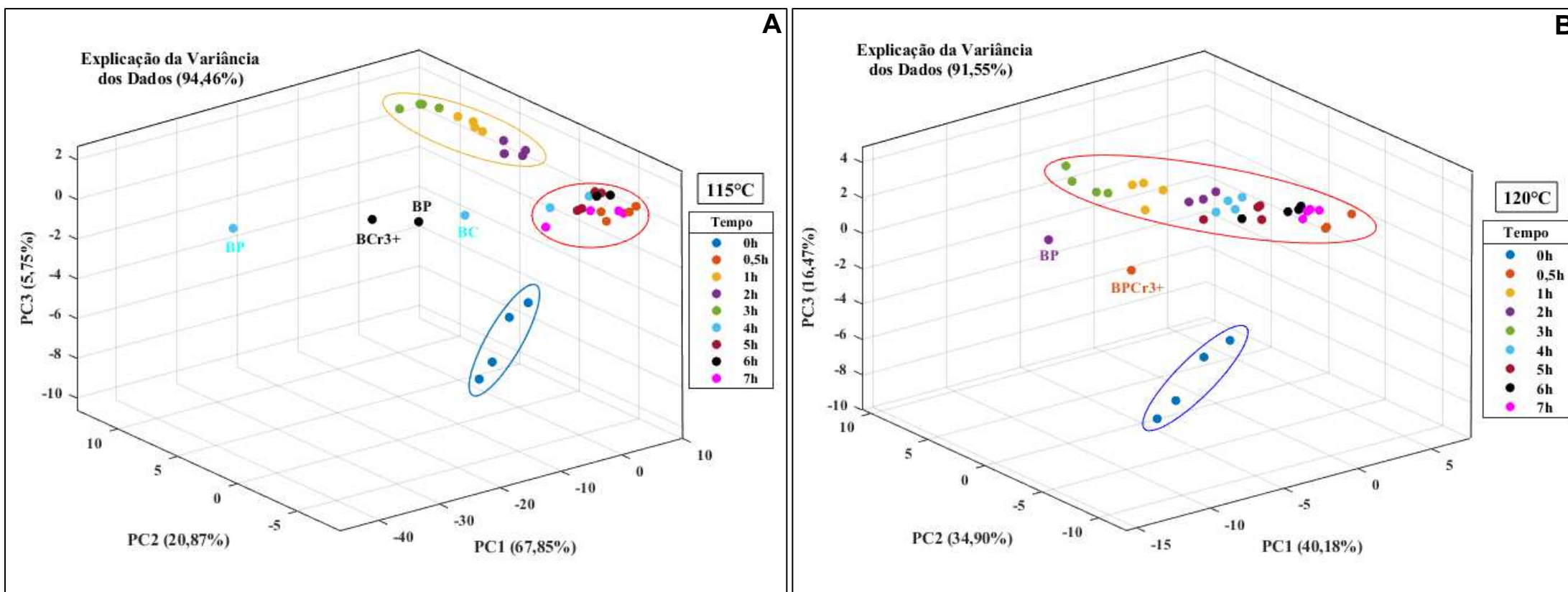


Figura 16 – Gráfico de escores 3D contendo as 3 primeiras componentes principais para as temperaturas de 115°C (A) e 120°C (B).

O maior agrupamento, contendo as amostras nos tempos 0,5, 2, 4, 5 e 7h, também é observado para a temperatura de 110°C, com exceção do tempo de 6h de experimento, das amostras BC, BCr³⁺ e BP, que aparecem desagrupadas. Neste tempo, a baixa similaridade evidencia a influência dos contaminantes nas reações de oxidação do biodiesel. Ainda, na temperatura de 110°C, é onde se observa a maior dispersão entre as amostras, indicando as maiores diferenças de processos de oxidação dentro da faixa de tempo avaliada.

Para a temperatura de 115°C (Figura 16A), no tempo de 4h, verifica-se um espalhamento das amostras, indicando um ponto crítico para diferenciar os processos oxidativos na presença de Cr³⁺. Neste tempo, BCr³⁺ e BPCr³⁺ se apresentam em um estado de oxidação mais avançado, e por isso, se agrupam juntamente com as amostras de tempos mais elevados. O tempo de 4h de experimento também evidencia a ação antioxidante da porfirina, que distancia a amostra BP das demais. No tempo de 6h, observa-se que BPCr³⁺ e BC, estão agrupadas com amostras de outros tempos, enquanto BP e BCr³⁺ não, indicando que o tempo de 6h é relevante para identificação da influência dos interferentes isoladamente nos processos. Na temperatura de 115°C, nota-se ainda um agrupamento de amostras referentes aos tempos de 1, 2 e 3h.

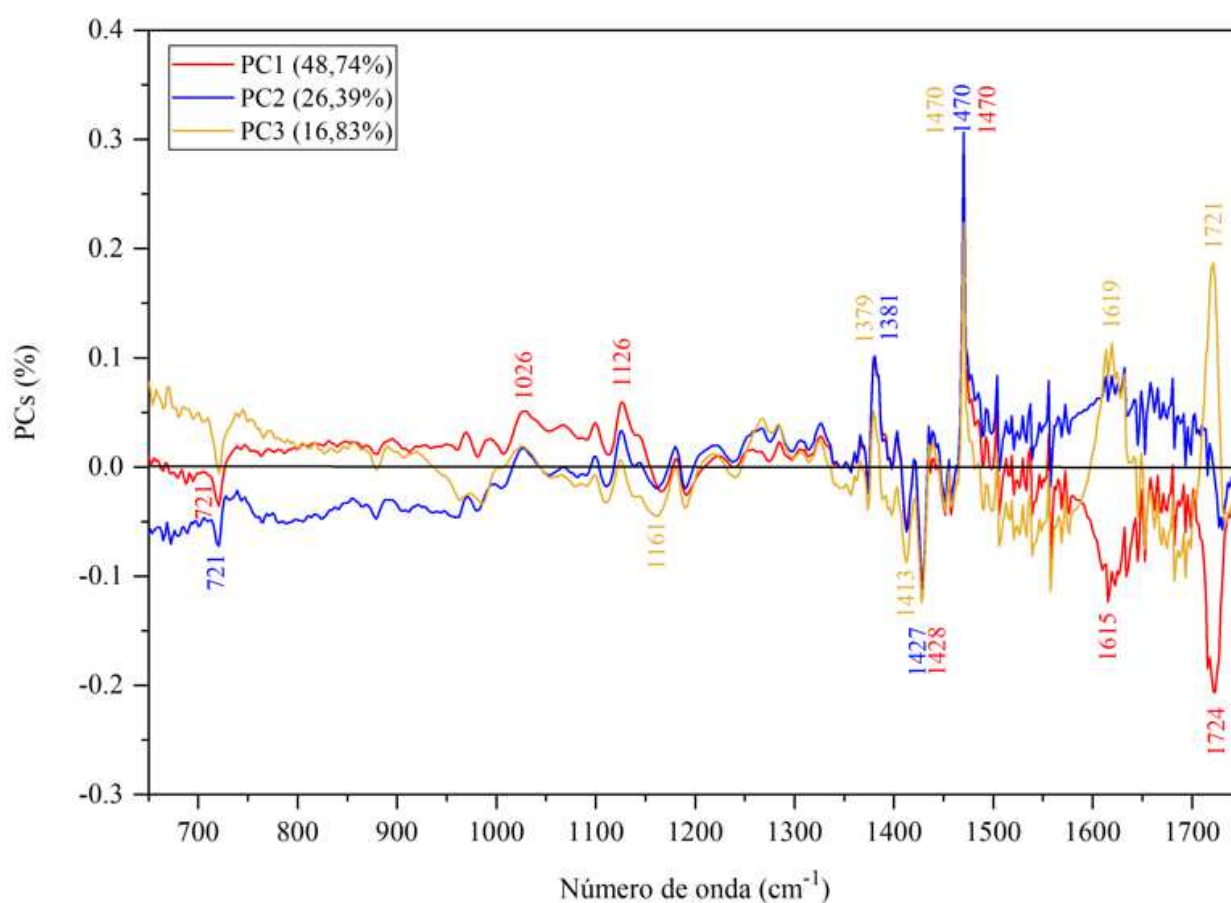
O gráfico de escore 3D à 120°C apresenta um agrupamento geral contemplando todas as amostras, com exceção de dois pontos, um referente a amostra de 0,5h (BPCr³⁺) e outro para a amostra de 2h (BP) de experimento. A formação deste agrupamento e conseqüentemente a explicação dos dados, é exclusivamente o fator da temperatura, uma vez que este agrupamento contempla os 4 tipos de amostras, quer seja biodiesel com interferente ou não. Para BPCr³⁺ no tempo de 0,5h, a presença combinada das espécies leva a um comportamento diferente do observado para as demais amostras, indicando que, neste caso, a ação antioxidante da PPIX é requerida na fase inicial da exposição térmica. A partir desse momento, sua atividade diminui, uma vez que sua disponibilidade no meio se torna reduzida.

Por outro lado, a amostra BP referente ao tempo de 2h, também caracterizada fora do agrupamento, apresenta comportamento semelhante ao observado para a mesma amostra após 6h de experimento nas temperaturas de 105 e 110°C, e após 4h à 115°C. Este caso específico pode fornecer informações sobre o ponto crítico do processo oxidativo, no qual as maiores alterações são resultado da formação de intermediários radiculares. Portanto, cada um desses tempos indica o momento em que a porfirina apresenta maior influência no comportamento da amostra frente a termo-oxidação. No caso de BP, a ação do radical hidrogênio, proveniente das ligações N–H e O–H da

porfirina, para atuação como antioxidante primário, é requerida em tempos de experimento mais curtos, à medida que a temperatura aumenta.

O gráfico de loadings (Figura 17) ilustra as principais variáveis espectrais que influenciaram a formação dos agrupamentos observados para as amostras. Tais bandas refletem a composição química do biodiesel, que por sua vez auxiliam na avaliação do comportamento observado no gráfico 3D.

Figura 17 – Gráfico de pesos das 3 primeiras componentes principais para a temperatura de 110°C.



Fonte: Próprio autor

O gráfico de pesos para as 3 primeiras componentes principais, na temperatura de 110°C, apresenta as variáveis 1026, 1126, 1379, 1381, 1470, 1619 e 1721 cm⁻¹, localizadas na porção positiva do gráfico, e 721, 1161, 1413, 1427, 1428, 1615 e 1724 cm⁻¹, na porção negativa. Os gráficos de pesos para as outras temperaturas foram similares ao obtido para 110°C, sendo assim, as análises feitas para esta figura podem se estender para as demais condições térmicas. Esse fato indica que tais bandas são as mais relevantes para discriminação das amostras, independentemente da temperatura

de ensaio. Em outras palavras, a presença dessas bandas em diferentes temperaturas sugere que essas características espectrais são representativas e confiáveis, corroborando a validade dos agrupamentos observados nos gráficos de escore e a consistência dos resultados obtidos com a PCA.

A banda em 721 cm^{-1} , captada pelas três PCs, corresponde a deformação angular fora do plano da ligação C–H para grupos olefinicos cis (Silverstein; Webster; Kiemle, 2010; Yang; Irudayaraj, 2000). Esses grupos fazem parte dos ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados do biodiesel, como o oleato e linoleato de metila (Oyerinde; Bello, 2016). A banda de alceno cis é importante porque, à medida que o aquecimento e conseqüentemente, os processos oxidativos ocorrem, essa se altera para uma banda característica de alceno trans ($1000\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) ou sendo quebradas pela auto-oxidação. Portanto, essa banda é indicativa da degradação em andamento e atua como marcador de oxidação. De acordo com o gráfico de pesos, os números de onda que se destacam nas regiões de $1615\text{ e }1724\text{ cm}^{-1}$, para PC1, e em $1619\text{ e }1721\text{ cm}^{-1}$ para PC3, são aquelas mais importantes para categorizar as amostras no gráfico de escore 3D. Essa região é característica da deformação axial –C=C– de alcenos ($1680\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) e C=O de aldeídos ($1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$), respectivamente (Oyerinde; Bello, 2016; Silverstein; Webster; Kiemle, 2010; Yang; Irudayaraj, 2000). Ambas as regiões correspondem as ligações que estão mais favoráveis a degradação ou formação de produtos durante os processos oxidativos.

As bandas localizadas em $1026, 1126\text{ cm}^{-1}$, estão principalmente associadas as vibrações de ésteres metílicos de ácidos graxos C–C(=O)–O e O–C–C , que são componentes essenciais do biodiesel. As PCs do gráfico de peso também captaram as bandas relacionadas as deformações referentes a grupos metila e metileno ($1379, 1381, 1413, \text{ e }1428\text{ cm}^{-1}$) e C–H de aldeído. Em termos químicos, a banda correspondente a deformação C–H de aldeído, indica a formação dos produtos característicos da auto-oxidação lipídica, portanto, pode justificar a importância dessa banda para discriminação das amostras por tempo. O conjunto dessas bandas representa os grupos característicos dos compostos presentes no biodiesel durante a oxidação. A consistência dessas bandas captadas pelas componentes principais, sugere que a presença e a intensidade dessas vibrações são fatores determinantes para caracterização do biodiesel. Portanto, a combinação de técnicas espectroscópicas com ferramentas quimiométricas possibilita a classificação e a avaliação de biodieiseis, permitindo a detecção de padrões que ajudam a identificar possíveis adulterações ou contaminações nas amostras.

5.2 CAPÍTULO 2 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS SOB INFLUÊNCIA DA PROTOPORFIRINA IX E ÍON Mn^{2+} , Fe^{2+} E Fe^{3+}

5.2.1 Estabilidade a Oxidação – Determinação do Período de Indução

A Tabela 7 apresenta os valores dos períodos de indução para o controle e biodiesel com protoporfirina IX, bem como para as amostras de biodiesel contendo Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} sem e com protoporfirina IX, nas temperaturas avaliadas.

Tabela 7 – Período de indução para amostras BC, BMn^{2+} , BFe^{2+} , BFe^{3+} , BP, $BPMn^{2+}$, $BPFe^{2+}$ e $BPFe^{3+}$ para as temperaturas avaliadas.

Sem Porfirina				
	PI (h)			
	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C
BC	3,32	2,68	1,86	1,37
BMn^{2+}	0,87	0,59	0,39	0,49
BFe^{2+}	0,47	0,17	0,16	0,17
BFe^{3+}	0,13	0,18	0,15	0,10
Com Porfirina				
	PI (h)			
	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C
BP	11,48	6,48	3,82	3,60
$BPMn^{2+}$	7,95	4,35	3,25	2,96
$BPFe^{2+}$	2,07	1,84	0,75	0,42
$BPFe^{3+}$	2,21	1,58	0,13	0,11

BC: Controle; **BMn^{2+} :** Biodiesel+ Mn^{2+} ; **BFe^{2+} :** Biodiesel+ Fe^{2+} ; **BFe^{3+} :** Biodiesel+ Fe^{3+} ; **BP:** Biodiesel+PPIX; **$BPMn^{2+}$:** Biodiesel+PPIX+ Mn^{2+} ; **$BPFe^{2+}$:** Biodiesel+PPIX+ Fe^{2+} ; **$BPFe^{3+}$:** Biodiesel+PPIX+ Fe^{3+}

De acordo com a Tabela 7, para os ensaios sem PPIX, os PI apresentaram tendência de redução com o aumento da temperatura. Pela avaliação dos PI na temperatura de regulamentação do parâmetro da estabilidade oxidativa do biodiesel (110°C), a presença dos metais proporcionou reduções expressivas em relação ao controle, com resultados abaixo do valor estipulado pela norma EN 14214 (2020). Embora a amostra BC tenha resultado em PI de apenas 2,68 h, esse valor ainda é superior ao das amostras com metais, sendo respectivamente, 4,54, 15,76 e 14,89 vezes maior que os de BMn^{2+} , BFe^{2+} e BFe^{3+} .

Dentre os metais estudados, as maiores diminuições foram associadas ao íon Fe^{3+} (amostra BFe^{3+}), com redução de 96,08%, observada na temperatura de 105°C. Nas amostras com íon Fe^{2+} , não se observa variação considerável no PI a partir da temperatura de 110°C. Esse fato sugere que o mecanismo de ação desse metal no processo oxidativo do biocombustível é pouco dependente da temperatura. No entanto, a essa mesma temperatura, constata-se a maior diminuição do período de indução, com decaimento de 93,66%. A amostra com íon Mn^{2+} evidenciou o menor efeito redutivo do PI, em comparação aos demais metais. Apesar disso, a presença desse íon proporcionou diminuição de 79,03% do PI, na temperatura de 115°C. Dessa forma, as reduções expressivas dos períodos de indução para os ensaios contendo Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , reflete sua elevada influência catalítica para degradação do biocombustível. Resultados semelhantes foram obtidos por Spacino, Angilelli e Cremasco (2022) ao avaliar a estabilidade à oxidação do biodiesel na presença de metais, especialmente Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . Segundo as autoras, a menor redução do PI foi atribuída ao íon Mn^{2+} , demonstrando menor ação catalítica na oxidação do biodiesel.

Como no estudo do íon Cr^{3+} , ainda que o efeito de sua atividade catalítica seja baixo e pouco notável no PI, é possível uma melhor percepção de seu efeito a partir da avaliação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos. No caso dos íons Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , as reduções no período de indução são mais perceptíveis, sugerindo que mesmo em quantidades mínimas, a presença desses metais é capaz de causar reduções drásticas nos parâmetros de avaliação da estabilidade oxidativa, evidenciando o potencial catalítico destas espécies metálicas.

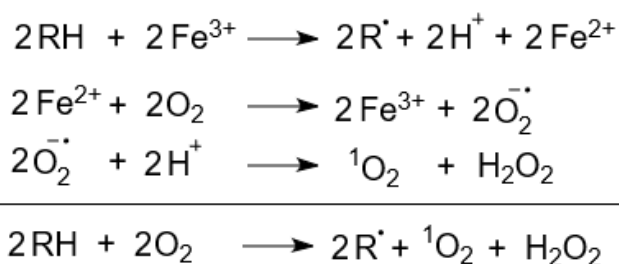
De acordo com Aurand, Boone e Giddings (1977), a reação de oxidação das moléculas de ésteres presentes no biodiesel, catalisada pela ação do oxigênio é termodinamicamente desfavorável, uma vez que as espécies insaturadas existem em estados singlete, enquanto O_2 está em seu estado triplete ($^3\text{O}_2$), sendo necessária uma conversão no spin do elétron da molécula de oxigênio. De forma a ultrapassar esse impedimento energético, espécies cataliticamente ativas, como íons metálicos podem alterar o spin do oxigênio molecular ou iniciar o processo oxidativo de moléculas dos ácidos graxos insaturados pela remoção de elétron (Spacino; Angilelli; Cremasco, 2022).

O notável contraste no comportamento da reação de oxidação quando exposta a diferentes íons metálicos decorre da fase inicial. Segundo Schaich (2005), a interação entre o éster insaturado do biodiesel e um íon metálico possivelmente se inicia pela transferência direta de um elétron da ligação dupla para o íon metálico, reduzindo-o, ou ainda, da doação de um elétron de um orbital d completo para o orbital vazio π^* da

insaturação. Portanto, deve-se observar que espécies com elevada densidade eletrônica possua maior capacidade de retrodoação para os ligantes. Neste cenário, o que explica o impacto catalítico inferior observado com o íon Mn^{2+} , em contraste com os outros metais analisados, deve-se ao fato que a espécie Mn^{2+} apresenta baixa densidade eletrônica, resultando em uma inclinação reduzida para estabilização dos complexos formados com as insaturações por retrodoação e, portanto, um impacto mínimo no enfraquecimento da ligação dupla. Com isso, as insaturações se tornam pouco favorável ao ataque por radicais livres (Spacino; Angilelli; Cremasco, 2022; Schaich, 2005).

Em ambientes oleosos, incluindo o biodiesel, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} têm a capacidade de formar complexos com a mistura reacional. Esses complexos facilitam a rápida transferência de elétrons para o oxigênio, levando à formação de radicais superóxido $(\text{O}_2)^{\cdot-}$. Esses radicais, por sua vez, servem como fonte de oxigênio singlete, que reagem com as insaturações dos ácidos graxos, gerando radicais responsáveis pela propagação de reações em cadeia.

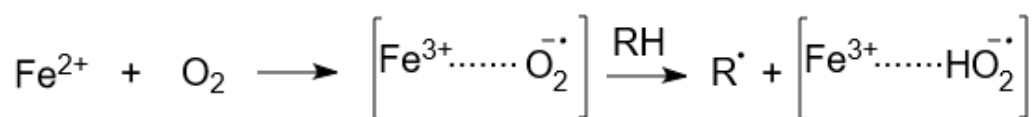
Figura 18 – Reação de oxidação na presença de íons Fe^{3+} .



Fonte: Spacino; Angilelli; Cremasco (2022)

O íon Fe^{3+} foi responsável pelas maiores reduções nos períodos de indução. A oxidação do biodiesel em contato com o íon Fe^{3+} pode estar relacionada a um mecanismo de iniciação direta, devido a um estado de maior valência (Figura 18). Em comparação, o íon Fe^{2+} apresenta configuração eletrônica d^6 , com contribuição energética significativa devido a presença do par de elétrons emparelhado. A passagem para um estado de maior oxidação (+3) proporciona redução do efeito de repulsão eletrônica de forma a tornar a oxidação favorável conforme o íon atinge configuração eletrônica mais estável. Por outro lado, para íons em seu estado menos oxidado, como é o caso do Fe^{2+} , sua influência no processo oxidativo se dá a partir da formação de complexos ativados com oxigênio (Figura 19). No entanto, como espécies reduzidas reagem rapidamente com oxigênio, o mecanismo de reação somente é ativo quando a dupla ligação, estabiliza o metal reduzido (Schaich, 2005).

Figura 19 – Representação do mecanismo de ação do Fe^{2+} .



Fonte: Spacino; Angilelli; Cremasco (2022)

Analisando os ensaios com protoporfirina IX, todas as amostras mostraram redução no PI com o aumento da temperatura. Em comparação a amostra contendo apenas biodiesel e protoporfirina IX (BP), as amostras com adição de metais (BPMn^{2+} , $\text{BPF}e^{2+}$ e $\text{BPF}e^{3+}$), apresentaram menores PI em todas as temperaturas avaliadas. Por outro lado, esses ensaios apresentaram maiores valores de PI em comparação os testes sem PPIX (BMn^{2+} , $\text{BF}e^{2+}$ e $\text{BF}e^{3+}$), exceto para $\text{BPF}e^{3+}$ na temperatura de 115°C . Ainda em comparação aos testes sem e com PPIX, ao avaliar a temperatura de 105°C , $\text{BPF}e^{3+}$ indicou acréscimo de 17 vezes no PI em relação a $\text{BF}e^{3+}$, indicando a necessidade de mais informações para compreender e justificar os valores observados. Entre os demais ensaios, BPMn^{2+} proporcionou maiores aumentos nos períodos de indução frente à amostra BMn^{2+} a 115 e 120°C , com aumentos de 8,33 e 6,04 vezes respectivamente. Para a amostra $\text{BPF}e^{2+}$, foi observada a maior elevação do parâmetro na temperatura de 110°C .

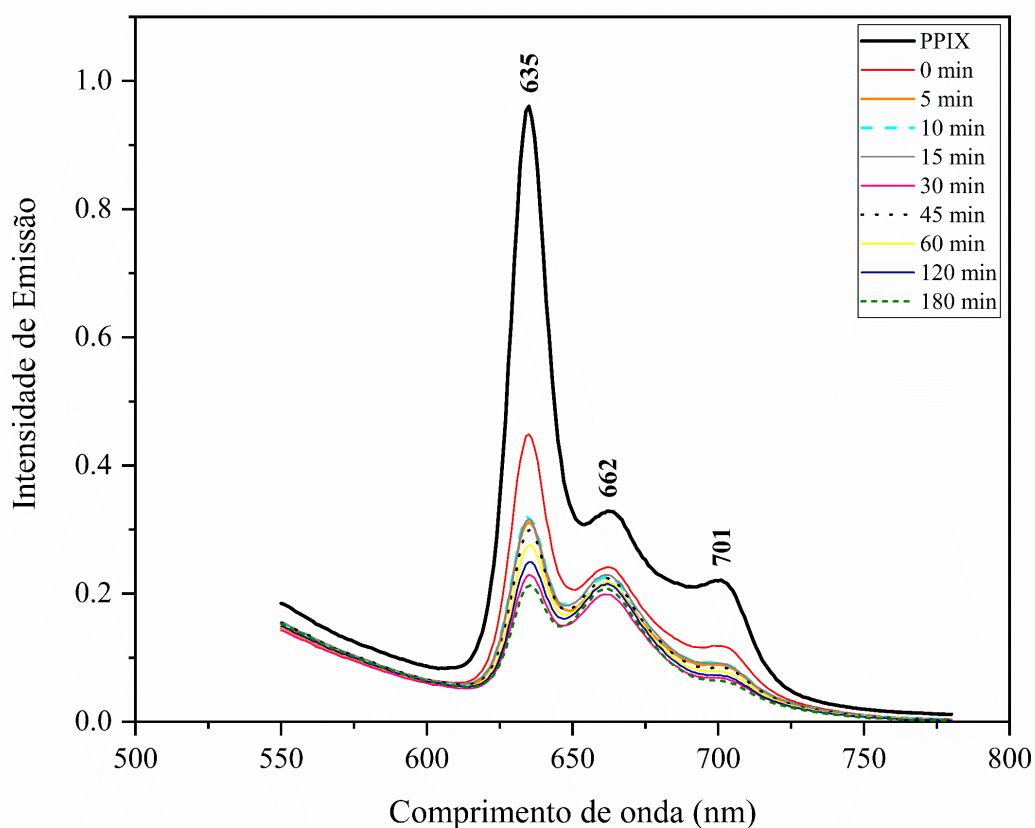
Em consequência à viabilidade de incorporar substituintes nas posições do macrociclo, as porfirinas se destacam como substâncias eletroativas com potencial antioxidante (Kolyada et al., 2021). Rocheva e colaboradores (2018b) obtiveram resultados convincentes na eliminação de radicais livres utilizando compostos porfirínicos (*tetra(mesoaryl)porphyrin*) contendo fenol, com o grupo funcional OH^- em posições *para* em relação ao macrociclo, bem como para compostos análogos com grupos metóxi (Rocheva et al., 2018b). Milaeva et al. (2008) estudaram a atividade de porfirinas substituídas (*2,6-di-tert-butylphenol*) de base livre e complexos com íons metálicos, com destaque para Mn(III) e Fe(III) , no processo de peroxidação lipídica em de células de fígado de ratos. Segundo os autores, porfirinas de base livre e seus complexos com Mn(III) evidenciaram efeito inibidor, enquanto porfirinas de Fe(III) desempenharam efeito altamente pró-oxidativo (Milaeva et al., 2008). Dessa forma, os resultados decorrentes do presente trabalho reforçam a ação antioxidante desempenhada pela porfirina, em retardar as etapas de iniciação e propagação das reações em cadeia para formação de radicais livres, conferindo maior estabilidade ao

biocombustível, devido a presença de grupos doadores de hidrogênio localizados na estrutura do anel porfirínico.

5.2.2 Análise Fluorimétrica

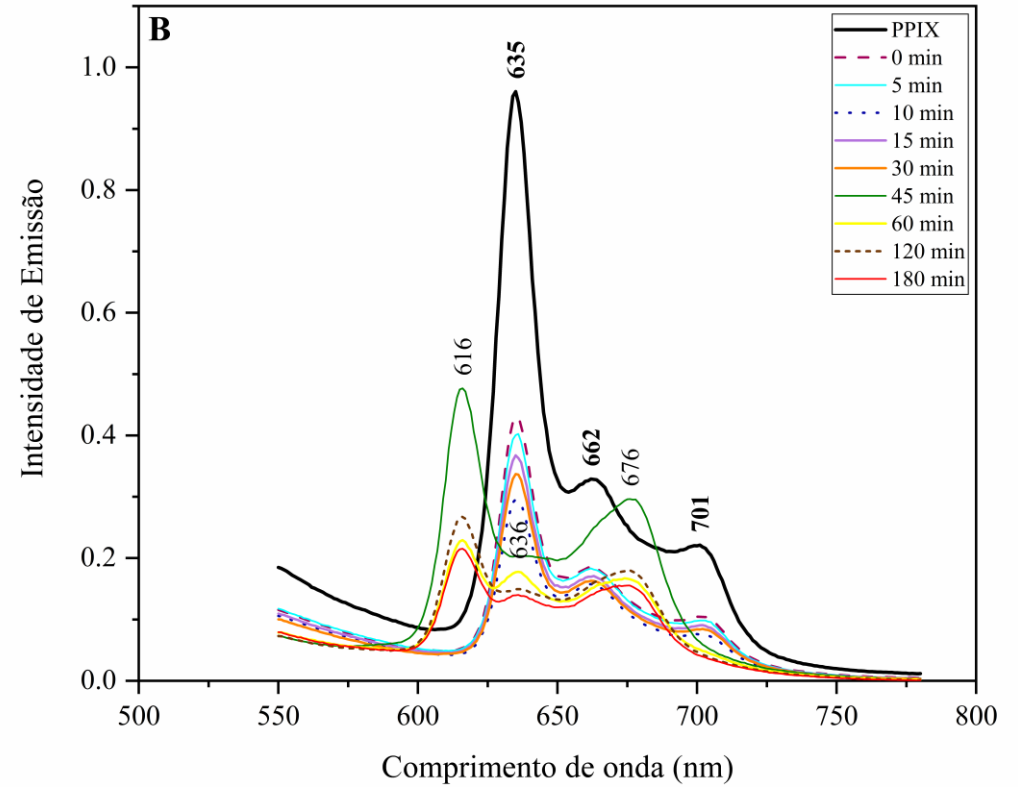
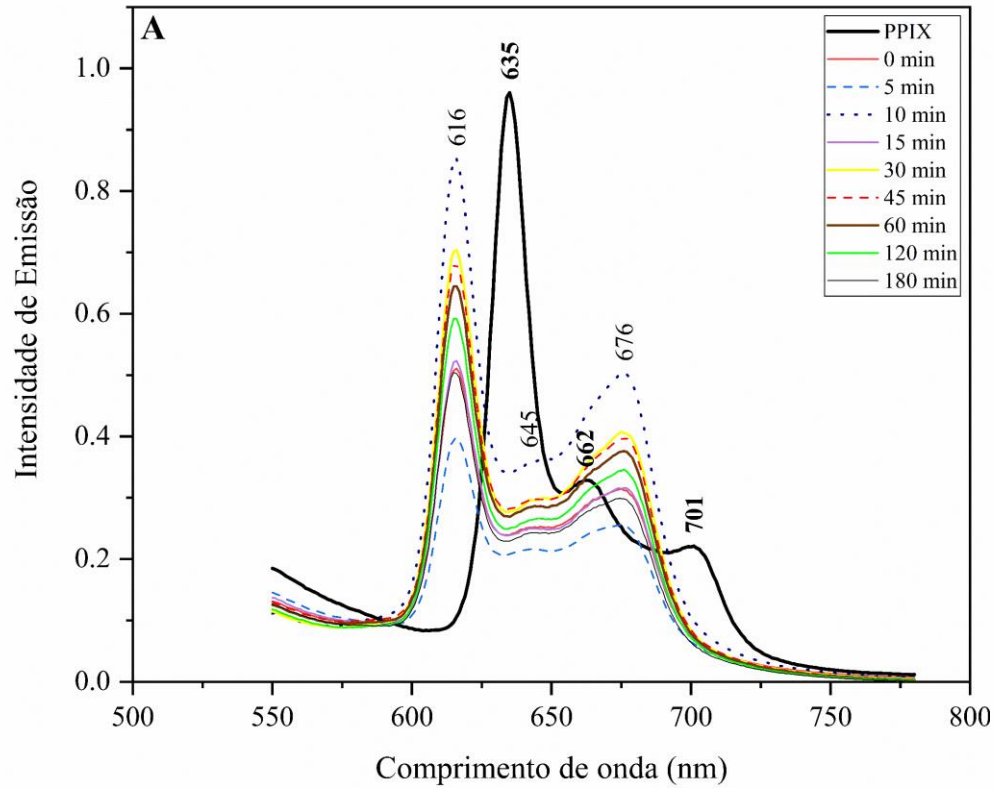
As Figuras 20 e 21 apresentam os espectros de emissão de fluorescência normalizados, para as amostras de biodiesel contendo PPIX e os íons Mn^{2+} ($BPMn^{2+}$), Fe^{3+} ($BPF_{Fe^{3+}}$) e Fe^{2+} ($BPF_{Fe^{2+}}$), obtidos na faixa de comprimento entre 550 e 780 nm e excitação a 405 nm.

Figura 20 – Espectros de emissão de fluorescência para a amostra de biodiesel com protoporfirina IX em função do tempo de contato com o íon Mn^{2+} .



Fonte: Próprio autor

Figura 21 – Espectros de emissão de fluorescência para a amostra de biodiesel com protoporfirina IX em função do tempo de contato com o íon Fe^{3+} (A) e Fe^{2+} (B).



Fonte: Próprio autor

Conforme mencionado anteriormente, as metaloporfirinas podem ser do tipo regular, em que o íon metálico é inserido no centro do anel, ou da classificação *sitting-atop* (SAT), com o centro metálico localizado fora do plano ligante, conforme o tamanho do raio iônico. De acordo com as figuras 18 e 19, uma banda bem definida com elevada intensidade em 635 nm e, duas bandas de menor intensidade em 672 e 701 nm respectivamente, podem ser observadas para PPIX de base livre. Além disso, observa-se que a emissão das bandas para o complexo com Mn^{2+} , torna-se menos intensas com o aumento do tempo de contato entre as espécies. Para as bandas de fluorescência para os complexos de Fe^{3+} e Fe^{2+} , nota-se alteração no padrão de fluorescência, ou seja, deslocamento das bandas para outros comprimentos de onda, observadas em 616, 645 e 676 nm, para Fe^{3+} e 616, 636, 676 nm para Fe^{2+} respectivamente, bem como variação na intensidade, mas não para todos os tempos.

Horváth *et al.* (2006), avaliando a absorção e emissão de complexos de porfirina substituída com espécies metálicas de alumínio e mercúrio, obtiveram resultados similares para a fluorescência, com redução de intensidade para as bandas associadas aos complexos formados, bem como o deslocamento dos sinais característicos. Os espectros de emissão de fluorescência para PPIX em contato com Fe^{2+} mostram uma redução de intensidade até o intervalo de tempo de 45 minutos de contato entre as espécies, quando tem-se deslocamento das bandas, em relação ao ensaio com Fe^{3+} , que aponta redução e desvio das bandas principais para menores comprimentos de onda desde o tempo inicial. Huszánk e Horváth (2005) constataram que complexos metaloporfirínicos de Fe(II) apresentam configuração *sitting-atop* (SAT), em função de seu raio iônico de 92 pm, que o configura favorável para se localizar fora do plano do anel. Esse comportamento, de acordo com os autores, torna o complexo cineticamente ativo, sugerindo que os íons Fe^{3+} efetivamente substituem os íons Fe^{2+} , uma vez que essa espécie iônica está presente na solução salina ferrosa, mesmo em quantidades vestigiais. Este fenômeno fortalece, portanto, o comportamento observado no espectro entre Fe^{2+} e PPIX, o que também é consistente com os resultados de período de indução na presença de ferro(II), cujo mecanismo de ação transcorre por uma etapa de oxidação à ferro(III).

5.2.3 Parâmetro Cinético da Reação de Oxidação do Biodiesel

A energia de ativação (E_a) foi determinada pela expressão de Arrhenius (eq. 3), utilizando a constante de reação e as temperaturas correspondentes para cada ensaio e os resultados são dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de energia de ativação (E_a) e coeficiente de determinação (R^2) obtidos pela equação de Arrhenius, para as amostras BC, BMn^{2+} , BFe^{2+} , BFe^{3+} , BP, BPMn^{2+} , BPFe^{2+} e BPFe^{3+} .

Energia de Ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e R^2					
Sem Porfirina			Com Porfirina		
BC	68,21	(0,9925)	BP	106,37	(0,9635)
BMn^{2+}	42,00	(0,9765)	BPMn^{2+}	74,20	(0,9205)
BFe^{2+}	27,59	(0,9396)	BPFe^{2+}	22,06	(0,9900)
BFe^{3+}	20,78	(0,9834)	BPFe^{3+}	42,81	(0,9628)

BC: Controle; **BMn^{2+} :** Biodiesel+ Mn^{2+} ; **BFe^{2+} :** Biodiesel+ Fe^{2+} ; **BFe^{3+} :** Biodiesel+ Fe^{3+} ; **BP:** Biodiesel+PPIX; **BPMn^{2+} :** Biodiesel+PPIX+ Mn^{2+} ; **BPFe^{2+} :** Biodiesel+PPIX+ Fe^{2+} ; **BPFe^{3+} :** Biodiesel+PPIX+ Fe^{3+}

Como esperado, foi obtida maior energia de ativação para o ensaio de biodiesel em presença de PPIX ($106,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), em acordo com seus maiores períodos de indução. A presença de compostos com ação antioxidante favorece o aumento da energia de ativação para reação de oxidação do biodiesel (Clemente et al., 2023a; Galvan et al., 2014). Sendo assim, esse comportamento condiz com a atividade antioxidante desempenhada pelo composto.

Em relação às amostras sem PPIX, observou-se que aquelas contendo metais apresentaram menores E_a , com destaque para BFe^{3+} , que registrou a maior diminuição. Os ensaios com metais e PPIX evidenciaram energia de ativação inferiores a BP. No entanto, ao comparar os testes sem e com protoporfirina IX, aqueles com PPIX proporcionaram resultados suficientemente maiores, exceto para BPFe^{2+} que resultou em uma energia de $22,06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ligeiramente menor que BFe^{2+} (1,25 vezes). Como descrito nos trabalhos de Huszánk e Horváth (2005), complexos metaloporfirínicos do tipo SAT, formados por íons Fe^{2+} , são mais cineticamente ativos do que aqueles estruturados por íons Fe^{3+} (Huszánk; Horváth, 2005). O comportamento evidenciado, a partir dos dados cinéticos, reforça o efeito da interação entre as espécies Fe^{2+} e PPIX na formação de complexos instáveis em meio oleoso, com propriedades catalíticas e maior

possibilidade de alterar os mecanismos de reação de oxidação do biodiesel, por meio da aceleração do processo.

Como afirma Levenspiel (1999), a energia de ativação determina a influência da temperatura na reação. Reações associadas a baixas E_a são relativamente independentes da temperatura. Dessa forma, as amostras de biodiesel utilizadas neste estudo, especialmente aquelas contendo íons metálicos, demonstram processos oxidativos suscetíveis a ocorrer em temperatura ambiente, o que indica baixa estabilidade química sob as condições de armazenamento do biocombustível.

5.2.4 Parâmetros Termodinâmicos da Reação de Oxidação do Biodiesel

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados pela equação de Eyring, de acordo com a teoria do complexo ativado (eq. 4), e os dados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores da entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) de ativação obtidos pela equação de Eyring, para as amostras BC, BMn²⁺, BFe²⁺, BFe³⁺, BP, BPMn²⁺, BPF²⁺ e BPF³⁺.

Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹) e R ²					
Sem Porfirina			Com Porfirina		
	ΔH^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		ΔH^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
BC	65,01	-143,90	BP	103,16	-52,61
BMn ²⁺	38,80	-182,84	BPMn ²⁺	71,00	-133,74
BFe ²⁺	24,38	-248,63	BPF ²⁺	18,85	-264,23
BFe ³⁺	17,58	-266,01	BPF ³⁺	39,60	-209,88

BC: Controle; **BMn²⁺:** Biodiesel+Mn²⁺; **BFe²⁺:** Biodiesel+Fe²⁺; **BFe³⁺:** Biodiesel+Fe³⁺; **BP:** Biodiesel+PPIX; **BPMn²⁺:** Biodiesel+PPIX+Mn²⁺; **BPF²⁺:** Biodiesel+PPIX+Fe²⁺; **BPF³⁺:** Biodiesel+PPIX+Fe³⁺

Os parâmetros termodinâmicos, ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , são referentes à formação do complexo ativado para a reação de oxidação do biodiesel. Como pode ser observado, assim como esperado, o maior ΔH^\ddagger (103,16 kJ.mol⁻¹) é atribuído a BP. Quanto mais positiva a entalpia de ativação, maior a energia requerida para iniciar o processo de oxidação, e assim conferindo ao biodiesel maior estabilidade, devido ao caráter endotérmico do processo (Spacino; Angilelli; Cremasco, 2022; Ong et al., 2013). As entalpias de ativação entre amostras livres de porfirina foram menores para amostras de biodiesel em mistura com as espécies iônicas, consistente com o período de indução e

energia de ativação. Ainda entre os ensaios em presença dos íons, aqueles com adição de PPIX conferiram maior ΔH^\ddagger , com exceção de $BPF_{Fe^{2+}}$.

Os valores de entropia de ativação foram negativos para todas as amostras. Os valores negativos estão relacionados ao mecanismo de associação entre as espécies reagentes para formação do complexo ativado durante o caminho de reação, e com isso, reduzir a quantidade de espécies livres no meio racional (Angilelli et al., 2017; Ong et al., 2013). Como resultado, quanto mais negativo for o valor de ΔS^\ddagger , mais espécies mais se associam para formação do estado ativado e assim, mais favorável à oxidação as amostras se tornam. As amostras de BMn^{2+} , BFe^{2+} e BFe^{3+} , resultaram em ΔS^\ddagger mais negativos, em comparação a BC. Isso demonstra que sob aquecimento, em presença de oxigênio, o biodiesel com íons metálicos, promove a formação de mais espécies no estado ativado, e finalmente, conduzindo a aceleração das reações de oxidação. Por outro lado, BP apresentou a maior entropia de ativação, em concordância com os demais resultados, novamente reforçando seu efeito antioxidante.

Para os testes de biodiesel contendo os cátions, as amostras com PPIX resultaram em entropia de ativação maiores para $BPMn^{2+}$ e $BPF_{Fe^{3+}}$, em comparação para as amostras contendo os mesmos metais na ausência de PPIX. Como discutido anteriormente, esse comportamento pode ser atribuído à formação de complexos metaloporfirínicos de menor reatividade para tais metais. Em contrapartida, a entropia de ativação para $BPF_{Fe^{2+}}$ resultou em um valor mais negativo, em relação a BFe^{2+} . A análise termodinâmica dos dados, indica que a espécie metálica Fe^{2+} em presença de porfirina, resulta na formação de complexo com maior possibilidade de alterar os mecanismos de reação de oxidação do biodiesel, em comparação aos demais complexos de Mn^{2+} e Fe^{3+} com PPIX, levando a aceleração do processo. Como relata Horváth *et al.* (2006), complexos de configuração com íons localizados fora do plano do anel (sitting-atop), apresentam estruturas e propriedades que desviam das metaloporfirinas regulares, e como destacam em seu trabalho, ao avaliarem o efeito do tamanho de íons metálicos nas propriedades de complexos de *5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin anion*), reforçam que complexos formados com a espécie Fe^{2+} tendem a ser cineticamente mais reativos que com Fe^{3+} .

6 CONCLUSÃO

A partir dos diferentes estudos de estabilidade à oxidação conduzidos na presença de metais e protoporfirina IX, foi possível observar diferentes graus de influência dos metais nas reações de oxidação, bem como avaliar a relação de interação da protoporfirina com cada um deles. No caso do Cr^{3+} , observou-se que a presença deste íon resultou em atividade catalítica baixa, mas perceptível, em comparação ao biodiesel puro, conforme evidenciado pelos valores de PI. Dessa forma, a exposição prolongada à espécie metálica nas diversas etapas da cadeia produtiva do biodiesel, incluindo transporte e armazenamento, é suficiente para proporcionar alterações substanciais na qualidade e no desempenho do biocombustível, conforme evidenciado pelos parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Por outro lado, a presença de PPIX no biodiesel, tem o potencial de limitar a atividade catalítica de íons metálicos e modificar o mecanismo de reação para propagação da oxidação.

A aplicação da PCA mostrou-se uma ferramenta importante para a análise e interpretação dos dados espectroscópicos de infravermelho do biodiesel, permitindo a redução da complexidade dos dados e a identificação de padrões relevantes relacionados à oxidação e ao comportamento das amostras sob diferentes condições térmicas. Por meio da identificação dos agrupamentos e das bandas espectrais predominantes, foi possível observar como a presença de interferentes como Cr^{3+} e PPIX afeta o processo de oxidação ao longo do tempo e sob variações de temperatura. Essa abordagem quimiométrica auxilia na compreensão dos processos de oxidação e na avaliação da qualidade do biodiesel, destacando a relevância da integração entre espectroscopia e técnicas analíticas para monitoramento e controle de qualidade.

Pode-se concluir que a presença de íons metálicos e protoporfirina IX tem um impacto relevante na estabilidade oxidativa do biodiesel, com variações notáveis dependendo do tipo de metal e da temperatura. Dentre os metais estudados, o Fe^{3+} em particular, mostrou uma forte capacidade catalítica na redução do período de indução, evidenciando uma aceleração do processo oxidativo do biodiesel.

A espectroscopia de fluorescência permitiu monitorar a influência dos íons Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} na protoporfirina IX. As diferenças observadas entre os espectros obtidos para os íons avaliados podem ser relacionados com os diferentes estados de oxidação e tamanhos dos raios, que resultam na formação de complexos com diferentes níveis de estabilidade. A análise termodinâmica dos processos de oxidação reforça que o íon Fe^{2+} tem seu efeito catalítico potencializado quando complexado com protoporfirina

IX, evidenciado pela aceleração das reações de oxidação nas condições do presente trabalho, em comparação aos demais complexos de Cr^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

Este estudo demonstrou o potencial da protoporfirina IX para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel. As descobertas contribuem para uma compreensão mais profunda dos papéis dos compostos porfirínicos e seus complexos na oxidação do biodiesel, fornecendo um caminho para futuras explorações. A incorporação desses compostos nas formulações de biodiesel como aditivo antioxidante tem potencial para melhorar a qualidade do combustível e prolongar sua vida útil. Contudo é importante salientar e levar em consideração as possíveis interações entre estes compostos e contaminantes metálicos que podem estar presentes no biodiesel ainda que em baixas concentrações.

7 REFERÊNCIAS

ABU-MELHA, S. Efficient synthesis of meso-substituted porphyrins and molecular docking as potential new antioxidant and cytotoxicity agents. **Archiv der Pharmazie**, v. 352, n. 2, p. 1800221, 2019.

AHANCHI, M. et al. Pistachio (*Pistachia vera*) wastes valorization: Enhancement of biodiesel oxidation stability using hull extracts of different varieties. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 852–859, 2018.

ALTUN S; YAŞAR F; ÖNER C. The fuel properties of methyl esters produced from canola oil-animal tallow blends by basecatalyzed transesterification. **International Journal of Engineering Research and Development**, v. 2, n. 2, 2010.

ANGILELLI, K. G. et al. The Effect of Catalysis on the Parameters of the Oxidation Reaction of Biodiesel. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 20, p. 5453–5457, 2017.

ANP AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E B. **RESOLUÇÃO ANP Nº 920, DE 4 DE ABRIL DE 2023**. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-920-de-4-de-abril-de-2023-475197674>>. Acesso em: 22 jan. 2024.

ANTUNES JÚNIOR, A. U. et al. Armazenamento, estabilidade oxidativa e caracterização do biodiesel metílico de soja. **Scientia Plena**, v. 13, n. 3, 2017.

ARAÚJO, F. D. DA S.; MOURA, C. V. R. DE; CHAVES, M. H. Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1671–1676, 2010.

ARAÚJO, S. V. et al. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1152–1155, 2011.

ASTM D93, Standard test methods for flash point by Pensky-Martens closed cup tester. **ASTM International**, 2001.

ASTM D445, Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). **ASTM International**, 2007.

ASTM D664, Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. **ASTM International**, 2011.

ASTM D4052, Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter. **ASTM International**, 2002.

ASTM D6304, Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. **ASTM International**, 2004.

ASTM D6584, Standard test method for determination of total Monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, and free and total glycerin in B-100 Biodiesel methyl esters by gas chromatography. **ASTM International**, 2017.

AURAND, L. W.; BOONE, N. H.; GIDDINGS, G. G. Superoxide and Singlet Oxygen in Milk Lipid Peroxidation. **Journal of Dairy Science**, v. 60, n. 3, p. 363–369, 1977.

BACKVALL, J.-E. **Modern Oxidation Methods**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2010.

BANNISTER, C. D. et al. Oxidative Stability of Biodiesel Fuel. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering**, v. 225, n. 1, p. 99–114, 2011.

BAÑOS, R. et al. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1753–1766, 2011.

BIESAGA, M.; PYRZYŃSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Porphyrins in analytical chemistry. A review. **Talanta**, v. 51, n. 2, p. 209–224, 2000.

BORSATO, D. et al. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726–1731, 2010.

BORSATO, D. et al. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biodiesel Oxidation with Synthetic Antioxidants: Simplex Centroid Mixture Design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 1984–1992, 2014.

BP Statistical Review of World Energy. Disponível em: <<https://www.energyinst.org/statistical-review>>. Acesso em: 30 mai. 2024.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, v. 2. 4^a ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

CHEN, Y. et al. Metalloporphyrin polymers with intercalated ionic liquids for synergistic CO₂ fixation via cyclic carbonate production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1074–1082, 2018.

CHENDYNSKI, L. et al. Influence of Copper and Metallic Alloys on the Oxidation Reaction of Commercial Biodiesel in Mixture with Natural Antioxidant. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 90–96, 2019.

CHUAH, Lai Fatt et al. A review of biodiesel production from renewable resources: chemical reactions. **Chemical Engineering Transactions**, v. 88, p. 943-948, 2021.

CINI, J. R. DE M. et al. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos: aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 79–84, 2013.

CLEMENTE, M. A. J. et al. Addition of natural extracts with antioxidant properties in biodiesel: analysis by neural networks of the multilayer perceptron type. **Química Nova**, v. 45, n. 8, p. 935–940, 2022.

CLEMENTE, M. A. J. et al. Addition of jaboticaba peel extract with antioxidant properties in biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 243, p. 107678, 2023a.

CLEMENTE, M. A. J. et al. Study of the addition of Gabiroba leaves extract in the biodiesel oxidation reaction in the presence of metal ions. **Biofuels**, v. 14, n. 9, p. 951–956, 21 out. 2023b.

COMIN, M. et al. Alternatives binary and ternary blends and its effects on stability of soybean biodiesel contaminated with metals. **Fuel**, v. 191, p. 275–282, 2017.

CORDEIRO, A. M. T. M. et al. Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 827–832, 2013.

COSTA, A. S. V. DA S. V. DA; PEREIRA, C. A. F. Análise técnico-social da produção de biodiesel no Brasil e no desenvolvimento agrícola do norte de Minas Gerais. **DRd - Desenvolvimento Regional em debate**, v. 10, p. 789–809, 2020.

DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773–778, 2011.

DA SILVA, K. R. N.; CORAZZA, M. Z.; RAPOSO, J. L. Renewable Energy Sources: A Sustainable Strategy for Biodiesel Productions. Increased biodiesel efficiency: alternatives for production, stabilization, characterization and use of coproduct. **Green Energy and Technology**. p. 1–31, 2018.

DARWENT, J. R. et al. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 44, n. 1, p. 83–126, 1982.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, 2008.

DEMORE, D. et al. Enhancement of 5,10,15,20-Tetra(*m* -Hydroxyphenyl)Chlorin Fluorescence Emission by Inclusion in Natural and Modified Cyclodextrins. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n. 5, p. 523–527, 1999.

DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química nova**, v. 35, p. 223–229, 2012.

DOLFINI, N. et al. Production of ethyl esters from mixtures of bovine tallow and frying oil by acid catalysis. **Brazilian Applied Science Review**, v. 5, n. 1, p. 558–567, 2021.

DOLPHIN, D. **The Porphyrins**, v. 3: Physical Chemistry, Part A. 1ª ed. Academic Press, INC, 1978.

DOS SANTOS, R. M.; D. S. R. M.; C. M. F. Energia e sustentabilidade: panorama da matriz energética brasileira. **Scientia: Revista Científica Multidisciplinar**, v. 6, p. 13–33, 2021.

DROZDZ, M. et al. Modification of the high-temperature performance of thin chromium coatings deposited on valve steels. **Materials at High Temperatures**, v. 37, n. 2, p. 145-154, 2020.

ELGHARBAWY, A. S. et al. A review on biodiesel feedstocks and production technologies. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 66, n. 1, p. 5098-5109, 2021.

EN 14103. Fat and oil derivatives, fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. **European Committee for Standardization**, 2003.

EN 14111. Fat and oil derivatives, fatty acid methyl esters (FAME). Determination of iodine value. **European Committee for Standardization**, 2003.

EN 14112. Fat and oil derivatives, fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (Accelerated Oxidation Test). **European Committee for Standardization**: Berlin, 2020.

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

EN 15751. Automotive fuels, Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method. **European Committee for Standardization**, 2014.

FANG, H. L.; MCCORMICK, R. L. Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. **SAE Technical Paper**. Anais, 2006.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. DE. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106–111, 2009.

FERELLA, F. et al. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 36–42, 2010.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. São Paulo: Editora da UNICAMP, 2015.

FERREIRA, D. D. S. et al. Principal component analysis (pca) para a avaliação de dados químicos e geração de heat maps: um tutorial. **Química Nova**, v. 46, p. 747-754, 2023.

FUKUZUMI, S.; KOJIMA, T. Photofunctional nanomaterials composed of multiporphyrins and carbon-based π -electron acceptors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 1427–1439, 2008.

FURLAN, P. Y. et al. Investigating the Oxidation of Biodiesel from used vegetable oil by FTIR spectroscopy: used vegetable oil biodiesel oxidation study by FTIR. **Spectroscopy Letters**, v. 43, n. 7–8, p. 580–585, 2010.

GALVAN, D. et al. Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from an optimized mixture of vegetable oil and animal fat. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 11, p. 6866–6871, 2013.

GALVAN, D. et al. Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 244–248, 2014.

GALVAN, D.; BONA, E. Aplicativo gamma-gui: uma interface gráfica amigável para planejamento de experimentos no matlab. **Química Nova**, v. 47, n. 5, p. e-20240005, 2024.

GIOVANNETTI, R. The use of spectrophotometry UV-Vis for the study of porphyrins. **Macro To Nano Spectroscopy**. 2012.

GOMES S. M. C. et al. Methylic and ethylic biodiesel production from crambe oil (*Crambe abyssinica*): New aspects for yield and oxidative stability. **Renewable Energy**, v. 163, p. 368–374, 2021.

GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 6, p. 138–163, 1961.

GRACIA, N. et al. Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils. **Catalysis Today**, v. 155, n. 3-4, p. 255-260, 2010.

GREGÓRIO, A. P. H. et al. Kinetic and thermodynamic parameters in biodiesel oxidation reaction in the presence of coffee leaves and sage extracts. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 28, p. 60–64, 2018.

HASEEB, A. S. M. A. et al. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 922–931, 2011.

HELFER, G. A. et al. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. **Food Science and Technology**, v. 26, p. 779-786, 2006.

HORVÁTH, O. et al. Photophysics and photochemistry of kinetically labile, water-soluble porphyrin complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 13–14, p. 1792–1803, 2006.

HOUSECROFT, C. E. **Inorganic Chemistry**. 4^a ed. Pearson Education Limited, 2012.

HU, E. et al. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renewable Energy**, v. 37, p. 371–378, 2012.

HUSZÁNK, R.; HORVÁTH, O. A heme-like, water-soluble iron(II) porphyrin: thermal and photoinduced properties, evidence for sitting-atop structure. **Chemical Communications**, n. 2, p. 224–226, 2005.

ISLAM, A.; RAVINDRA, P. Biodiesel production with green technologies. **Springer International Publishing**, 2017.

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

JACOB, K. Chapter 18 Porphyrins. **Journal of Chromatography Library**, v. 51, part B, p.B335–362, 1992.

JOSHI, H. et al. Biodiesel from canola oil using a 1 : 1 molar mixture of methanol and ethanol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 5, p. 464–473, 2009.

KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B.; KLEIN, A. **Bioinorganic Chemistry--Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide**. 2^a ed. John Wiley & Sons, 2013.

KARAVALAKIS, G. et al. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**, v. 36, n. 1, p. 369–374, 2011.

KECHICHE, A. et al. Synthesis, characterization and catalytic studies of chromium(III) porphyrin complex with axial cyanate ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 1250, n. part 1, p. 131801, 2022.

KIRTAY, E. Recent advances in production of hydrogen from biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 4, p. 1778–1789, 2011.

KNOTHE, G. Biodiesel: Current Trends and Properties. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 11–12, p. 714–720, 2010.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press: Illinois, 2010.

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

KOIFMAN, O. I.; AGEEVA, T. A. Metalloporphyrins in macromolecular chemistry. **Russian Chemical Bulletin**, v. 64, n. 9, p. 2001–2011, 2015.

KOLYADA, M. N. et al. Porphyrins with phenolic fragments at the periphery of the macrocycle as perspective antioxidants, cytoprotectors and heavy metal scavengers. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 57, n. 9, p. 875–888, 2021.

KOMARIAH, L. N. et al. Technical assessment of biodiesel storage tank; a corrosion case study. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, v. 35, n. 3, p. 232-237, 2023.

KOWALSKI, B. R.; SEASHOLTZ, M. B. Recent developments in multivariate calibration. **Journal of Chemometrics**, v. 5, n. 3, p. 129–145, 1991.

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

LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics**. 3a ed. Pearson Education Inc, 1987.

LATTER, M. J.; LANGFORD, S. J. Porphyrinic molecular devices: towards nanoscaled processes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 4, p. 1878–1887, 2010.

LAU, C. H. et al. Insights into the effectiveness of synthetic and natural additives in improving biodiesel oxidation stability. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 52, p. 102296, 2022.

LEE, J. S. et al. Macrocycles and supramolecules as antioxidants: excellent scaffolds for development of potential therapeutic agents. **Antioxidants 2020, Vol. 9, Page 859**, v. 9, n. 9, p. 859, 2020.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3^a. ed. John Wiley & Sons, 1999.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. DA. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LONGANESI, L. et al. Oxidative stability of biodiesel: recent insights. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, n. 1, p. 265–289, 2022.

MANTOVANI, A. C. G. et al. Influence of antioxidants in biodiesel degradation: Electronic paramagnetic resonance tracking of free radicals. **Fuel**, v. 287, p. 119531, 2021.

MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ-RULL, I.; FARGALLO, J. A. To prevent oxidative stress, what about protoporphyrin ix, biliverdin, and bilirubin? **Antioxidants**, v. 12, n. 9, p. 1662, 2023.

MATHEW, G. M. et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 148751, 2021.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, some applications and biodiesel production. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.

MESSIAS, G. B. et al. Physical–chemical investigation of the oxidation reaction of biodiesel during storage in contact with carbon steel and 1020 steel in the presence of natural rosemary extract. **Biofuels**, v. 13, n. 1, p. 49–54, 2019.

MEUNIER, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 6, p. 1411–1456, 1992.

MILAEVA, E. R. et al. Synthesis and antioxidative activity of metalloporphyrins bearing 2,6-di-tert-butylphenol pendants. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, n. 5–6, p. 1348–1358, 2008.

MUELLER, D. et al. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and multivariate analysis for identification of different vegetable oils used in biodiesel production. **Sensors**, v. 13, n. 4, p. 4258–4271, 2013.

NBR 17505-1: Storage of flammable and combustible liquids - Part 1: General provisions. **Brazilian Standard**, 2013.

NEGM, N. A. et al. Transformation of Jatropha oil to biofuel using transition metal salts as heterogeneous catalysts. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 16–21, 2018.

ONG, L. K. et al. 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. et al. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 398–404, 2014.

OYERINDE, A. Y.; BELLO, E. I. Use of fourier transformation infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of functional groups in peanut oil biodiesel and its blends. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 13, n. 3, p. 1-14, 2016.

POPOV, I. et al. Influence of tetrakis(4'-decaoxyphenyl)porphyrin addition on electrochemical reduction of oxygen on pt electrode in dimethylformamide. **Macroheterocycles**, v. 5, n. 2, p. 131–135, 2012.

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F. **Introducing the Effective Mass of Activated Complex and the Discussion on the Wave Function of this Instanton**. BoD–Books on Demand, 2018.

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

RAMOS, P. L. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RANGABASHIAM, D. et al. Performance, emission, and combustion analysis on diesel engine fueled with blends of neem biodiesel/diesel/ additives. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, p. 1–11, 2020.

RATHORE, A. S.; BHUSHAN, N.; HADPE, S. Chemometrics applications in biotech processes: a review. **Biotechnology progress**, v. 27, n. 2, p. 307-315, 2011.

ROCHEVA, T. K. et al. The antioxidant properties of asymmetrically substituted tetra(meso-aryl)porphyrins with one phenolic substituent: the contribution of phenol and porphyrin fragments to antioxidant activity. **Macroheterocycles**, v. 11, n. 1, p. 95–102, 2018a.

ROCHEVA, T. K. et al. Synthesis and Estimation of Radical Scavenging Activity of Tetra(meso-aryl)porphyrins Containing 2,6-Dimethoxyphenol Unit. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 88, n. 8, p. 1635–1640, 2018b.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Food Carotenoids: chemistry, biology and technology**. John Wiley & Sons, 2015.

ROMAGNOLI, É. S. et al. Influence of the extracts of senna leaves, blackberries and hibiscus flowers in the oxidation reaction of commercial biodiesel. **Biofuels**, p. 1–7, 2018.

ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. FTIR spectroscopy analysis for monitoring biodiesel production by heterogeneous catalyst. **Vibrational Spectroscopy**, v. 105, p. 102990, 2019.

RUSCHEL, C. F. C. et al. Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends. **Química Nova**, v. 37, p. 810-815, 2014.

SANTOS DA SILVA, V. et al. New highly brominated Mn-porphyrin: a good catalyst for activation of inert C–H bonds. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 106589–106598, 2015.

SANTOS-SÁNCHEZ, N. et al. Antioxidant compounds and their antioxidant mechanism. **Antioxidants**, v. 10, p. 1–29, 2019.

SAVI, E. L. et al. Evaluation of thermo-oxidative stability of biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 7, p. 7132–7137, 2017.

SCHAICH, K. M. Lipid oxidation: theoretical aspects. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. John Wiley & Sons, v. 1, p. 273–303, 2005.

SEASHOLTZ, M. B. Making money with chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 45, n. 1-2, p. 55-63, 1999.

SMITH, R. A. The Colours of Life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 4, p. 420, 1998.

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

SPACINO, K. R. et al. Evaluation of the relative protection factor of rosemary extract in biodiesel in the presence of transition metal ions. **Química Nova**, v. 43, n. 9, p. 1210–1215, 2020a.

SPACINO, K. et al. The effect of Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺ e Cr³⁺ ions in the oxidative stability and kinetics of biodiesel oxidation reaction with and without the addition of rosemary extract. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 4, p. 1028–1037, 2020b.

SPACINO, K. R.; ANGILELLI, K. B.; CREMASCO, H. S. Catalytic effect modelling of different transition metal ions in the commercial biodiesel oxidation reaction. In: **Mathematical modeling of biofuel synthesis and storage**. 1^a ed. Londrina: EDUEL, 2022.

SUI, M.; LI, F. Effect of TEPA on oxidation stability and metal ion content of biodiesel. **Renewable Energy**, v. 143, p. 352–358, 2019.

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

TAGLIABUE, A.; GASPAROLI, L.; DELLA BELLA, P. B. Influence of metal contamination on biodiesel thermo-oxidation stability. **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v. 82, n. 2, p. 93–96, 2005.

TAHOUN, M. et al. Chemistry of porphyrins in fossil plants and animals. **RSC Advances**, v. 11, n. 13, p. 7552–7563, 2021.

TAN, C. P. et al. Application of arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 11, p. 1133–1138, 2001.

TESAKOVA, M. V.; PARFENYUK, V. I. The electrochemical evaluation of the antioxidant activity of substituted tetraphenylporphyrins. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 53, n. 11, p. 1281–1285, 2017.

TESAKOVA, M. V.; SEMEIKIN, A. S.; PARFENYUK, V. I. Synthesis, electrochemical properties and antioxidant activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins. **Macroheterocycles**, v. 10, n. 1, p. 43–50, 2017.

TIONG, Y. W. et al. Kinetic and thermodynamic studies of oil palm mesocarp fiber cellulose conversion to levulinic acid and upgrading to ethyl levulinate via indium trichloride-ionic liquids. **Renewable Energy**, v. 146, p. 932–943, 2020.

TOMA, H. E. **Química de Coordenação, Organometálica e Catálise**. 2^a ed. São Paulo: Blucher, 2016.

TORSNER, E. Solving corrosion problems in biofuels industry. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 42-48, 2010.

TRAYLOR, T. G.; MIKSZTAL, A. R. Alkene epoxidations catalyzed by iron(III), manganese(III), and chromium(III) porphyrins. Effects of metal and porphyrin substituents on selectivity and regiochemistry of epoxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 19, p. 7443–7448, 1989.

TUAN HOANG, A. et al. Understanding behaviors of compression ignition engine running on metal nanoparticle additives-included fuels: A control comparison between biodiesel and diesel fuel. **Fuel**, v. 326, p. 124981, 2022.

TYURIN, V. YU. et al. Comparative study of redox characteristics and antioxidant activity of porphyrins with 2,6-dialkylphenol groups. **Doklady Chemistry**, v. 450, n. 2, p. 152–155, 2013.

UTTAMLAL, M.; SHEILA HOLMES-SMITH, A. The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins. **Chemical Physics Letters**, v. 454, n. 4–6, p. 223–228, 2008.

VAN GERPEN, J. H. et al. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. **SAE Technical Paper**. Anais. 1997.

VARGHESE, G.; SAEED, K.; RUTT, K. J. Determination of the oxidative stability of biodiesel fuels by near-infrared spectroscopy. **Fuel**, v. 290, p. 120015, 2021.

VELLAIYAN, S. Combustion, performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with soybean biodiesel and its water blends. **Energy**, v. 201, p. 117633, 2020.

VEZA, I.; SAID, M. F. M.; LATIFF, Z. A. Progress of acetone-butanol-ethanol (ABE) as biofuel in gasoline and diesel engine: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106179, 2019.

VIECELLI, V. et al. Synthesis, Characterization, Spectroelectrochemical, Photophysical and HSA-Binding Properties of Novel and Versatile meso-Tetra(4-pyridylvinylphenyl)porphyrins Coordinated to Ruthenium(II)-Polypyridyl Derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 11, p. 2282–2298, 2020.

WAYNICK, J. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products: technical literature review: Task 1 Results. **National Renewable Energy Laboratory**: Alpharetta, 2005.

WEI, L. et al. Chemical modification of nanocellulose with canola oil fatty acid methyl ester. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 108–116, 2017.

WIJESEKERA, T. P.; DOLPHIN, D. Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry. **ChemInform**, v. 26, n. 34, 1995.

WILLIAMS, M. et al. The pro- and antioxidant properties of protoporphyrin IX. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism**, v. 1211, n. 3, p. 310–316, 1994.

WITT, E. DE P. et al. Potential application of supercritical extract of pomegranate peel as bio-antioxidant for biodiesel. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 41, n. 2, 2021.

XIANG, C. et al. A quick method for producing biodiesel from soy sauce residue under supercritical carbon dioxide. **Renewable Energy**, v. 134, p. 739–744, 2019.

YANG, H.; IRUDAYARAJ, J. Characterization of semisolid fats and edible oils by Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 3, p. 291-295, 2000.

YAŞAR, A. et al. Emission and vibration analysis of diesel engine fuelled diesel fuel containing metallic based nanoparticles. **Fuel**, v. 239, p. 1224–1230, 2019.

ZANAROTTO, R. et al. Avaliação da eficiência da clorofila e da luz natural no processo de degradação fotoquímica do corante tóxico congo red. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, p. 18–25, 2007.

ZHANG, Y. et al. Porphyrin-based heterogeneous photocatalysts for solar energy conversion. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, n. 1, p. 33–60, 2022.

ZHU, Y. et al. Efficient and selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by metal porphyrin supported by alkaline lignin: Solvent optimization and catalyst loading. **Molecular Catalysis**, v. 514, p. 111765, 2021.