



Flavia Alice Praça Nogueira

Avaliação Cinética de Aditivos para Biodiesel

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de
Pós-Graduação em Química da PUC-Rio

Orientadora: Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023



Flavia Alice Praça Nogueira

Avaliação Cinética de Aditivos para Biodiesel

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-RIO

Prof^a. Elisabeth Roditi Lachter

Instituto de Química - UFRJ

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques

Instituto de Química - UERJ

Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Departamento de Engenharia Mecânica - PUC-RIO

Prof. Renan Lira de Farias

Departamento de Química – PUC-RIO

Rio de Janeiro, 19 de dezembro de 2023

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da autora, da orientadora e da universidade

Flavia Alice Praça Nogueira

Graduou-se em Engenharia Química pela UERJ em 1995, tendo obtido seu mestrado em Química pela PUC-Rio em 1998. Atualmente é pesquisadora em propriedade intelectual na divisão de polímeros do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

Ficha catalográfica

Nogueira, Flavia Alice Praça

Avaliação cinética de aditivos para biodiesel / Flavia Alice Praça Nogueira ; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva. – 2023.
179 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2023.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Biodiesel. 3. Aditivos. 4. Oxidação rancídica. 5. Avaliação cinética. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Bem-Aventurados sejam

A Prof. Maria Isabel Pais da Silva, por sua orientação e apoio.

Os técnicos da PUC que muito me auxiliaram, Diogo, Rodrigo, Álvaro, Verônica, mas acima de tudo, a Gisele, que sempre foi tão solícita, e a colega Lorraine.

A equipe de secretária, Marlene e Vinicius.

A Prof. Camilla Djenner e o Prof. Leonardo Carneiro, por sintetizarem alguns aditivos que, de outra forma, eu não teria como obter, bem como a Prof. Tatianna Saint’Pierre, que cedeu o laboratório para que eu fizesse os ensaios de karl Fischer.

Dra. Vania Mori, do INT, por fornecer diesel para ensaios.

O INPI, que me deu condições de estudar, e o meu chefe, Dr. Marco Aguiar, por ter facilitado em tudo que era humanamente possível. Com menção especial as minhas capis queridas: Shali, Letícia, Mariana e Vitor.

O pessoal da Deutsch – FIA: Mathias, Isabel e Andressa. Começamos junto com meu doutorado, seguimos no período que fiquei fora, pausamos para defesa da tese e em janeiro segue. Quem diria que a gente chegaria aqui...

A toda minha família, que faz parte de quem eu sou, e em especial a minha sobrinha Nathy, que viu essa tese, desde seu início até o último ponto final, de trás do meu ombro esquerdo.

Mas acima de tudo: Os loucos, minhas pessoas favoritas. Não só os que militam comigo, a seara é enorme, todo trabalho é honrado. Aos que tomaram meu lugar na frente de batalha quando eu precisei me dedicar a tese, aos que precisaram descansar no meio do caminho, aos que acabaram de descobrir que a loucura vive em seus coraçõezinhos peludos. Tem sido uma honra lutar ao lado de vocês. Bora trabalhar junto porque um mais um é sempre mais que dois, e a e ainda tem muita coisa pra fazer que as pessoas sãs e normais acham que é impossível, e que somente os Samaritanos podem realizar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Nogueira, Flavia Alice Praça; Silva, Maria Isabel Pais da. **Avaliação cinética de aditivos para biodiesel**. Rio de Janeiro, 2023. 179p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O biodiesel, uma opção bastante promissora ao uso do combustível fóssil, apresenta como grande desvantagem o fato de, como todo derivado de ácido graxo, sofrer oxidação rancídica, o que o transforma, ao longo do tempo, em produtos com baixa ou nenhuma capacidade de produzir energia. Para que esta reação seja retardada, diversos compostos têm sido utilizados como antioxidantes, sendo que a maioria dos comercialmente disponíveis são compostos fenólicos com maior ou menor toxidez. Com o objetivo de melhor compreender tanto as diversas opções de antioxidantes como seus efeitos no combustível final, este estudo foi desenvolvido. Foram estudadas 5 famílias de compostos com relação às suas capacidades de retardar a reação de oxidação. A família da curcumina e derivados se focou na molécula de curcumina, que apresenta boa capacidade antioxidante, mas é pouco solúvel em biodiesel, e em duas moléculas dela derivadas, com melhor capacidade de dissolução. A família dos curcuminóides halogenados teve por objetivo o estudo de um grupo de compostos que é apresentado na literatura como antioxidante para biodiesel. A família dos extratos naturais estudou dois extratos liofilizados (de beterraba e de jabuticaba), além da betanina, composto também extraído da beterraba. A família dos óleos essenciais, que já é utilizada como aditivo para biodiesel, para aumentar as propriedades anticongelantes do combustível, foi estudada de forma a se compreender o impacto do óleo essencial no tempo de indução do biodiesel final. Finalmente, foi estudada também a família dos difenóis, onde os compostos 1,2-difenol, 1,3-difenol e 1,4-difenol foram comparados tanto em análise direta de tempo de indução quanto em condições de envelhecimento. Da família das curcuminas, determinou-se que o composto octohidrocurcumina apresenta boa solubilidade, tanto em biodiesel como em diesel, e grande potencial como antioxidante a ser usado em pré-diluição com diesel ou com um antioxidante sinérgico. O mesmo pode ser dito acerca do composto bromado (em posição para) da família dos curcuminóides halogenados, que apresentou resultados promissores de melhoria de ponto de indução, mesmo a baixas concentrações, com boa

solubilidade. Acerca dos compostos naturais, os resultados de tempo de indução do pó liofilizado de suco de jabuticaba apresentaram um aumento de tempo de indução de 25% em relação ao biodiesel puro. Estudos posteriores de extração das antiocioninas da jabuticaba com objetivo de uso como antioxidante poderão trazer resultados satisfatórios. Quanto aos óleos essenciais, o óleo de limão tahiti apresentou bom desempenho pois, além de aumentar o tempo de indução, melhorou o ponto de entupimento e a viscosidade do biodiesel, podendo agir também como antioxidante sinérgico. Finalmente, entre os fenóis, o isômero difenol 1,4 apresentou melhor capacidade de aumento de tempo de indução do biodiesel, enquanto o isômero 1,2 parece estabilizar o tempo de indução ao longo do tempo.

Palavras-Chave

Biodiesel; aditivos; oxidação rancídica; avaliação cinética.

Abstract

Nogueira, Flavia Alice Praça; Silva, Maria Isabel Pais da (Advisor). **kinetic evaluation of biodiesel additives**. Rio de Janeiro, 2023. 179p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Biodiesel, a promising option for fuels, has a relevant disadvantage when compared to diesel fossil: like all fatty acid derivatives, it is susceptible to rancid oxidation. This process transforms biodiesel into products with low or no capacity for producing energy. This reaction may be delayed by several compounds which have been used as antioxidants. The majority of commercially available antioxidants are phenolic compounds, which generally presents a level of toxicity. In order to better understand different antioxidant options and their effects on the final fuel, this study was developed. A group of 5 families of compounds were studied regarding their abilities to delay the oxidation reaction. Curcumin and derivatives family focused on the curcumin molecule, which has good antioxidant capacity, but poor solubility in biodiesel, and two others molecules derived from it, with better dissolution capacity. The objective of the family of halogenated curcuminoids was to study a group of compounds that were presented in literature as antioxidant for biodiesel. The family of natural extracts studied two freeze-dried extracts (from beetroot and jabuticaba), in addition to betanin, a compound also extracted from beetroot. The family of essential oils, which is already used as an additive for biodiesel, as an antifreeze additive, was studied in order to understand the impact of these essential oils on the induction time of the final biodiesel. Finally, a diphenol family was also studied, and the compounds 1,2-diphenol, 1,3-diphenol and 1,4-diphenol were compared both in direct analysis of induction time and in aging conditions. From the study of the curcumin family, it was determined that the compound octahydrocurcumin (OHC) has good solubility, both in biodiesel and diesel, and great potential as an antioxidant to be used in pre-dilution with diesel or with a synergistic antioxidant. The same can be said about the brominated compound (in “para” position) from the halogenated curcuminoid family, which showed promising results in improving the induction period, even at low concentrations, with good solubility in biodiesel. Regarding the natural compounds family, induction time results from the freeze-dried jabuticaba juice powder showed an increase in induction time of 25% compared to pure biodiesel. Further studies

on antiochionins extraction from jabuticaba aiming its use as antioxidants may bring good results. Essential oils essays demonstrated that Tahiti lemon oil, in addition to increasing induction time, improves the clogging point and viscosity of biodiesel, also acting as a synergistic antioxidant. Finally, 1,4 diphenol isomer showed a better ability to increase the induction time of biodiesel, while the 1,2 isomer seems to stabilize the induction time over time.

Keywords

Biodiesel; additives; rancidic oxidation; kinetic evaluation.

Sumário

1. Introdução	21
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo geral.....	23
2.2. Objetivos Específicos.....	23
3. Revisão Bibliográfica	24
3.1. O Biodiesel	24
3.1.1. A história do biodiesel.....	24
3.1.2. A produção de biodiesel	25
3.1.3. Biodiesel de soja.....	28
3.1.4. Principais parâmetros de qualidade do biodiesel.....	28
3.1.4.1. Massa específica ou Densidade.....	30
3.1.4.2. Viscosidade Cinemática	30
3.1.4.3. Ponto de Entupimento.....	31
3.1.4.4. Ponto de Fulgor.....	31
3.1.4.5. Índice de acidez	31
3.1.4.6. Alcalinidade Combinada/teor de sabão.....	32
3.1.4.7. Tempo de Indução ou Período de Indução.	32
3.1.5. O Mecanismo de oxidação do biodiesel.	33
3.1.6. Antioxidantes para biodiesel	34
3.1.7. Antioxidantes	38
3.1.7.1. Curcumina e derivados.	38
3.1.7.1.1. Derivados da molécula de curcumina	38
3.1.7.1.2. Curcuminóides derivados de aldeídos aromáticos.	40
3.1.7.2. Compostos antioxidantes oriundos de frutas e raízes roxas	40
3.1.7.3. Óleos essenciais	43
3.1.7.4. Difenóis	44
4. Metodologia Experimental	46
4.1. Produção do Biodiesel.....	46
4.2. Purificação do biodiesel	46
4.3. Teste das condições de estocagem do biodiesel	47
4.4. Determinação dos parâmetros de qualidade do biodiesel	47
4.4.1. Pureza do biodiesel	47
4.4.2. Densidade.....	48
4.4.3. Ponto de fulgor e ponto de entupimento	48
4.4.4. Índice de Acidez.....	48
4.4.5. Teor de Sabão	49
4.4.6. Viscosidade	49
4.5. Tempo de Indução pelo Método Rancimat.	49
4.5.1. Cálculos termodinâmicos a partir dos dados do Rancimat	52
4.5.2. Concentração crítica e concentração esperada do antioxidante	55
4.5.3. Concentração do aditivo durante a estocagem.....	56
4.6. Antioxidantes	57
4.6.1. Concentração usada de antioxidantes.....	57

4.7. Ressonância Magnética Nuclear	59
4.8. Análise Termogravimétrica	60
4.9. Teste de envelhecimento	60
4.9.1. Análise de Infravermelho	60
4.10. Tratamento dos dados de densidade e viscosidade	61
5. Resultados e Discussão	63
5.1. Síntese, Purificação e Estocagem do Biodiesel produzido	63
5.1.1. Purificação	63
5.1.2. Estocagem	65
5.1.3. Parâmetros de qualidade do biodiesel	65
5.1.3.1. Pureza do biodiesel	65
5.1.3.2. Massa específica	66
5.1.3.3. Ponto de Fulgor e ponto de entupimento	66
5.1.3.4. Índice de Acidez	66
5.1.3.5. Teor de Sabão	66
5.1.3.6. Viscosidade	66
5.1.3.7. Análise dos parâmetros de qualidade	67
5.2. Curcuminas e derivados diretos da molécula de curcumina	67
5.2.1. Resultados de tempo de indução	68
5.2.2. Concentração Crítica e Esperada	71
5.2.3. Resultados dos dados termodinâmicos	72
5.2.4. Resultados da análise de RMN	73
5.3. Curcuminóides halogenados e hidroxilado	76
5.3.1. Resultados de tempo de indução	76
5.3.2. Resultados dos dados termodinâmicos	80
5.4. Extratos naturais	81
5.4.1. Resultados de tempo de indução	82
5.4.2. Concentração Crítica	83
5.4.3. Resultados dos dados termodinâmicos	84
5.5. Óleos essenciais	85
5.5.1. Resultados de tempo de indução	87
5.5.2. Resultado do TGA/DTG e FTIR	90
5.5.3. Concentração crítica e esperada	93
5.5.4. Resultados dos dados termodinâmicos	94
5.6. Série Difenóis	95
5.6.1. Resultados de tempo de indução	95
5.6.2. Concentração crítica e esperada	98
5.6.3. Resultados dos dados termodinâmicos	99
5.6.4. Resultados dos testes de envelhecimento	100
5.6.4.1. Resultados tempo de indução	100
5.6.4.2. Análise de Infravermelho	102
5.6. Comparação entre as séries	105
5.7. Análises físico-químicas das amostras de biodiesel com aditivos sólidos	110
5.7.1. Massa específica (densidade)	111
5.7.2. Viscosidade	113
5.8. Análises físico-químicas para misturas de biodiesel com óleo essencial	114
6. Conclusões	117

6.1. Curcumina e derivados	117
6.2. Curcuminóides halogenados	117
6.3. Extratos naturais	117
6.4. Óleos essenciais.....	118
6.5. Difenóis.....	118
6.6. Dados cinéticos a partir da análise de tempo de indução.....	118
6.7. Trabalhos Futuros.....	119
7. Referências Bibliográficas	120
8. Apêndice	130
8.1. Gráficos e equações de reta dos cálculos de constante de velocidade (k)	130
8.2. Gráficos e equações dos cálculos de Energia de ativação.....	162
8.3. Gráficos e equações para os cálculos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs	168
8.4. RMN.....	174
9. Produção Científica	175

Lista de figuras

Figura 1: Reação esquemática da transesterificação com a formação de metóxido.	25
Figura 2: Reação esquemática da transesterificação sem a formação de metóxido.	26
Figura 3: Reação esquemática da transesterificação com catálise ácida.	27
Figura 4: Mecanismo de formação de hidroperóxidos para metilester (18:1)	34
Figura 5: Estrutura dos principais antioxidantes usados com o biodiesel: A1 e A2 são os isômeros do BHA, B é o BHT, C, o TBHQ e D a estrutura do PG	35
Figura 6: Deslocalização eletrônica estabilizando o radical fenoxi	36
Figura 7: Possível esquema de mecanismo de reação, adaptado da proposição de Shahidi	37
Figura 8: Mecanismo de captura de oxigênio pela molécula de curcumina, proposto por Santos.....	39
Figura 9: A curcumina (A), o OHC (B) e o CM (C)	39
Figura 10: Formula genérica de antioxidante curcuminóide	40
Figura 11: Estrutura básica do cátion flavilium.	41
Figura 12: Estruturas da cianidina-3-glicosídeo e da delfidina-3-glicosídeo, respectivamente	42
Figura 13: Fórmula geral das betalainas	42
Figura 14: Estruturas do limoneno (presente nos óleos essenciais de laranja e limão thaiti e terpineol (presente nos óleos essenciais de limão tahiti e melaleuca) ...	44
Figura 15: Estrutura química do 1,2-dihidroxibenzeno, 1,3-dihidroxibenzeno e 1,4-dihidroxibenzeno.	45
Figura 16: Ligação hidrogênio intramolecular para o isômero 1,2, que favoreceria sua estabilidade, segundo Litiwinenko....	45
Figura 17: Figura esquemática do Rancimat.....	50
Figura 18: Exemplo de um gráfico de acompanhamento de condutividade, em $\mu\text{S}/\text{cm}$ versus tempo, em horas, obtido do programa Rancimat	51
Figura 19: Exemplo de gráfico produzido com os resultados da análise do Rancimat	53
Figura 20: Gráfico de $\ln(k)$ versus $1000/\text{temperatura (K}^{-1})$	54
Figura 21: Exemplo de gráfico de $\ln(k/T)$ versus $1000/\text{temperatura (K}^{-1})$	55

Figura 22: Estruturas dos compostos da série curcuminas: curcu (A), OHC (B), CM (C).....	68
Figura 23: Variação do tempo de indução versus a temperatura para as amostras de curcumina, OHC e CM	70
Figura 24: Espectros superimpostos das amostras de curcumina (em clorofórmio), metil linoleato (em clorofórmio) e metil- linoleato e curcumina (também em clorofórmio), com as áreas demarcadas (referente a tabela 13) Sinal residual do solvente em cerca de 7,28 ppm.	74
Figura 25: Molécula da curcumina com os hidrogênios marcados.....	74
Figura 26: Fórmula geral da família dos curcuminóides	76
Figura 27: Gráfico de variação do tempo de indução versus a temperatura de medição para as espécies curcuminóides halogenados e hidroxilado.....	79
Figura 28: Resultados de tempo de indução para biodiesel aditivado com óleos de limão tahiti, laranja e melaleuca em diferentes concentrações	86
Figura 29: Resultado de saída do Rancimat: gráfico da condutividade medida (em $\mu\text{S/cm}$) por tempo (em segundos).	89
Figura 30: Resultado de saída do Rancimat para biodiesel aditivado com limão: gráfico de condutividade medida (em $\mu\text{S/cm}$) por tempo em segundos.....	90
Figura 31: Gráfico TGA/DTG para a amostra de óleo essencial de limão tahiti.	91
Figura 32: Espectro de varredura IV para o óleo de limão tahiti.....	92
Figura 33: Gráfico de TGA/DTG para a amostra de biodiesel.....	93
Figura 34: Tempo de indução das amostras aditivadas com os difenóis versus a temperatura de medição.....	98
Figura 35: Evolução do tempo de indução (em horas) ao longo do tempo (em semanas).....	102
Figura 36: Razão entre as intensidades das bandas 2854 cm^{-1} e 1741 cm^{-1} (Carbonila) para as amostras de biodiesel aditivadas com os isômeros 1,2-difenol, 1,2-difenol e 1,4-difenol.....	104
Figura 37: Razão entre as intensidades das bandas 2854 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} (dupla ligação)	105
Figura 38: Relação entre tempo de indução do biodiesel puro e a entalpia calculada.....	109
Figura 39: Relação entre tempo de indução do biodiesel puro e a energia de ativação calculada	109
Figura 40: Relação entre tempo de indução do biodiesel puro e a entropia calculada	110

Figura 41: Distribuição de frequência dos valores obtidos para massa
específica. 113

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição média das amostras de biodiesel	28
Tabela 2: Parâmetros de aceitação do Biodiesel pela ANP	29
Tabela 3: Composição das amostras analisadas no RMN	59
Tabela 4: Resultado dos parâmetros de qualidade das amostras de biodiesel usadas para testagem do método de purificação	63
Tabela 5: Teor de água (em mg/kg) em 3 amostras (1, 2 e 3) para testes de estocagem	65
Tabela 6: Resultado dos parâmetros de qualidade do biodiesel produzido	67
Tabela 7: Valores do tempo de indução em diferentes temperaturas, e equação das respectivas linhas de tendência.	68
Tabela 8: Valores do tempo de indução expressos no índice I	69
Tabela 9: Constantes de velocidade calculadas e respectivos R^2	70
Tabela 10: Valores do tempo de indução e respectivos valores de desvio padrão para as amostras de biodiesel puro e aditivado com curcumina, OHC e CM.	71
Tabela 11: Concentrações críticas calculadas para cada temperatura, com concentração inicial de 0,05% p/p	72
Tabela 12: Dados cinéticos para biodiesel puro, biodiesel adicionado a curcumina e a suas variações.	73
Tabela 13: Áreas calculas para hidrogênios de interesse da curcumina, devidamente normalizados com os valores do padrão externo.	75
Tabela 14: Valores da constante de velocidade com os respectivos coeficientes de determinação das retas de origem	77
Tabela 15: Valores de tempo de indução e desvio padrão	77
Tabela 16: Valores dos tempos de indução expressos em I	78
Tabela 17: Dados cinéticos para biodiesel puro, e aditivado com os aditivos curcuminóides:	80
Tabela 18: Valores das constantes de velocidade e respectivos coeficientes de determinação para o biodiesel puro e aditivado com a família dos extratos naturais.	82
Tabela 19: Valores do tempo de indução e respectivos valores de desvio padrão	82
Tabela 20: Valores da tabela 19 expressos em Índice I	82
Tabela 21: Concentração crítica para as amostras aditivadas com beterraba, betanina e jabuticaba	83
Tabela 22: Dados cinéticos para a família dos extratos naturais	85

Tabela 23: Valores de tempo de indução e índice I para amostras de biodiesel aditivadas com óleos essenciais	85
Tabela 24: Valores da constante de velocidade e respectivos coeficientes de determinação para biodiesel aditivado com a família de óleos essenciais.	87
Tabela 25: Valores de tempo de indução e respectivos valores de desvio padrão para biodiesel aditivado com a família de óleos essenciais.	88
Tabela 26: Valores de tempo de indução expressos em Índice I	88
Tabela 27: Concentrações críticas para o biodiesel aditivado com óleo essencial	93
Tabela 28: Dados cinéticos para a família dos óleos essenciais.....	94
Tabela 29: Constantes de velocidade e respectivos coeficientes de determinação para a família dos difenóis	96
Tabela 30: Valores de tempo de indução e respectivos desvios padrão pra a família dos difenóis.....	96
Tabela 31: Valores do tempo de indução expressos em índice I.	97
Tabela 32: Concentração crítica para cada componente da série de difenóis	99
Tabela 33: Dados cinéticos para a série dos difenóis	99
Tabela 34: Valores do tempo de indução para as semanas 0, 2,4, 6, 8 e 11	101
Tabela 35: Comparação do Índice I para as amostras de envelhecimento e estudo cinético.....	101
Tabela 36: Equação de linha de tendência de tempo de indução versus temperatura para as amostras de biodiesel puro	107
Tabela 37: Valores de dados cinéticos e tempo de indução a 110°C para as amostras de biodiesel puro.....	108
Tabela 38: Parâmetros físico-químicos determinados para as amostras de biodiesel puro e aditivadas com compostos sólidos.	111
Tabela 39: Valores de densidade (massa específica), com a função de densidade de probabilidade e score z para todos os valores.....	112
Tabela 40: Valores de viscosidade dinâmica, com a função de densidade de probabilidade e score z para todos os valores.....	114
Tabela 41: Ponto de Fulgor medido comparado ao tempo de indução das amostras	115
Tabela 42: Resultados de densidade e viscosidade para biodiesel puro e aditivos com óleos essenciais	116

Lista de Abreviações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AnO*	Radical livre formado a partir de um antioxidante fenólico genérico
AnOH	Antioxidante fenólico genérico
ANP	Agência Nacional do Petróleo
AOCS	American Chemist's Oil Society
ATR	"Attenuated total reflection" - reflexão total atenuada
Bd	Biodiesel
Bd 1,2	Biodiesel aditivado com 0,25% de 1,2-dihidroxibenzeno
Bd 1,3	Biodiesel aditivado com 0,25% de 1,3-dihidroxibenzeno
Bd 1,4	Biodiesel aditivado com 0,25% de 1,4-dihidroxibenzeno
Bd Betanina	Biodiesel aditivado com 0,5% de betanina
Bd Beterraba	Biodiesel aditivado com 0,5% de pó liofilizado de suco de beterraba
Bd Cl	Biodiesel aditivado com 0,05% do composto da figura 10 com R1 sendo um átomo de cloro
Bd CM	Biodiesel aditivado com 0,05% p/p de CM
Bd F	Biodiesel aditivado com 0,05% do composto da figura 10 com R1 sendo um átomo de fluor
Bd I	Biodiesel aditivado com 0,05% do composto da figura 10 com R1 sendo um átomo de iodo
Bd Jabuticaba	Biodiesel aditivado com 0,5% com pó liofilizado de suco de jabuticaba
Bd Laranja	Biodiesel aditivado com 10% de óleo essencial de laranja doce

Bd Limão	Biodiesel aditivado com 10% de óleo essencial de limão tahiti
Bd Melaleuca	Biodiesel aditivado com 10% de óleo essencial de melaleuca
Bd OH	Biodiesel aditivado com 0,05% do composto da figura 10 com R1 sendo uma hidroxila
Bd OHC	Biodiesel aditivado com 0,05% p/p de OHC
BdBrOrto	Biodiesel aditivado com 0,05% do composto da figura 10 com R2 sendo um átomo de bromo
BdBrPara	Biodiesel aditivado com 0,05% do composto da figura 10 com R1 sendo um átomo de bromo
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Butil-hidroxi-tolueno
BN	Biodiesel de óleo de soja produzido a partir de óleo novo
BNS	BN purificado via seca
BNU	BN purificado via úmida
BV	Biodiesel de óleo de soja produzido a partir do óleo usado
BVS	BV purificado via seca
BVU	BV purificado via úmida
CC 17-15	Método Titulométrico para determinação de alcalinidade de óleos e correlatos
CCr	Concentração Crítica
CM	Dietoxi-dimetoxicurcumina
Curc	Curcumina
Cx	Concentração esperada
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
DTG	Termogravimetria derivada

EN 14214	Metil-ésteres de ácidos graxos (FAME) para motores a diesel: requisitos e métodos de ensaio purificado via úmida
FTIR	"Fourier Transform infrared" - infravermelho por transformada de Fourier
ΔH	Entalpia
ML	Metil linoneato
n.d	não detectado
NBR 1764	Metodologia para determinação de teor total de ésteres por cromatografia gasosa
OHC	Octohidrocurcumina
PG	Propilgalato
RMN-H	Ressonância Magnética Nuclear de próton
ΔS	Entropia
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
TGA	Análise termogravimétrica

Aqueles que são loucos o suficiente para pensar que podem
mudar o mundo são os que, de fato, o fazem
(livre tradução do texto de) Steve Jobs

1. Introdução

Com o advento do uso massivo de combustível fóssil, e a necessidade cada vez maior do uso de energia por uma população em crescimento, torna-se imprescindível o uso de alternativas energéticas e ambientalmente menos prejudiciais (MOURA, 2019). Uma dessas alternativas é o biodiesel.

O biodiesel é uma mistura de monoésteres de ácidos graxos resultante da reação do álcool com triglicerídeos oriundos de óleos vegetais e gorduras animais, sendo, portanto, um combustível renovável e que pode ser produzido a partir do resíduo da indústria alimentícia (HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, NIZAMI, *et al.*, 2022). A utilização do biodiesel como combustível renovável já é uma realidade, e tem se apresentado, cada vez mais, como uma alternativa viável (GASHAW, GETACHEW, *et al.*, 2015), tanto em uso único, como em adição a sua contraparte fóssil, sendo esta última a única forma comercialmente autorizada no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023).

Contudo, como todo derivado de ácido graxo, o biodiesel tende a sofrer oxidação rancídica ao longo do tempo, reação que pode ser catalisada tanto por água, quanto por temperatura ou luminosidade. A oxidação gera produtos que não são capazes de produzir energia, diminuindo a capacidade combustível do biodiesel ao longo do tempo (PULLEN, SAEED, 2012).

Para evitar este processo natural, muitos antioxidantes têm sido utilizados comercialmente. Pela literatura, são derivados fenólicos com maior ou menor grau de toxidez (KARUNANITHI, VARADAPPAN, 2022), tais como o BHT, TBHQ ou o PG.

Assim a busca de alternativas tem por objetivo encontrar substitutos que sejam tão efetivos quanto os antioxidantes usados, mas com um menor grau de toxidez associado.

Ao longo deste trabalho, foi feito um estudo da capacidade antioxidante de diversas famílias de compostos. Compostos naturais sem toxidez conhecida (tais como a curcumina) e seus derivados, compostos oriundos do refugo da indústria alimentícia (tais como óleos essenciais, em especial os extraídos de cascas de frutos que são industrialmente transformados em sucos), e também difenóis de alta

capacidade antioxidante que podem ser utilizados em concentrações bem menores que as concentrações atualmente utilizadas.

Alguns dos compostos já são reconhecidos como antioxidantes para biodiesel, alguns não haviam sido testados como tal, outros ainda, como é o caso dos óleos essenciais, já conhecidos como aditivos com outro objetivo que não de retardar a oxidação.

Os antioxidantes estudados foram divididos em famílias, que tiveram seus componentes comparados entre si.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Fazer uma avaliação cinética da ação de diferentes aditivos no biodiesel, bem como seu impacto na qualidade final deste combustível.

2.2. Objetivos Específicos

-Determinar a estabilidade oxidativa de diferentes aditivos, através do cálculo do tempo de indução, pelo método Rancimat, comparando diferentes grupos de aditivos entre si.

-Utilizar os resultados de saída do Rancimat para obtenção de dados cinéticos e termodinâmicos.

-Desenvolver novos aditivos que não estejam ainda descritos no estado da técnica.

-Determinar a concentração crítica e a concentração esperada para a obtenção de um tempo de indução desejado para os aditivos com atividade antioxidante relevante.

-Compreender, quando possível, o mecanismo de ação antioxidante de alguns aditivos.

-Comparar a atividade antioxidante dos aditivos de uma mesma família entre si.

-Compreender o impacto no tempo de indução de aditivos que já são utilizados para o biodiesel com objetivo de melhoria de qualidade físico-química do combustível.

-Estudar o padrão de envelhecimento, através da variação do tempo de indução, de misturas de biodiesel com aditivos com alta atividade antioxidante.

-Determinar o impacto destes aditivos na qualidade do biodiesel.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. O Biodiesel

3.1.1. A história do biodiesel

A história do biodiesel começa quando Rudolf Diesel desenvolve o ciclo diesel para motores, que se baseia em combustão interna e movimentação de pistões (DIESEL, 1985). O primeiro motor deste tipo entra em operação em 10 de agosto de 1893 e tem o óleo de amendoim como combustível. O objetivo inicial do motor foi, quando de seu desenvolvimento, o uso de combustíveis renováveis, mais especificamente, o óleo extraído direto de vegetais. Com o tempo, a fração mais abundante da primeira fase de refino do petróleo, a que foi dado o nome de diesel, passa a ser muito disponível, e o motor passa por modificações que melhor se adequam ao combustível fóssil (DIESEL, 1985, MENEZES, LIMA GUERHARD FIDALGO, *et al.*, 2010).

Em 1937, George Chavanne, da Universidade de Bruxelas, desenvolve e patenteia o processo de transesterificação de óleo vegetal, que é usado até hoje com poucas modificações (SANI, DAUD, *et al.*, 2012).

Expedito Parente, na década de 1980, então técnico no Proálcool, programa governamental que tentava desenvolver o etanol como substituto da gasolina, se desestimula com este conceito. Segundo Parente, a substituição do diesel seria mais importante que a substituição da gasolina, em função do fato de a gasolina ser usada basicamente em veículos de passeio, enquanto o diesel era o combustível de transportes públicos (CARVALHO TEIXEIRA, SILVA GUSMÃO TAOUIL, 2010).

Em 1983, uma patente de Expedito Parente é concedida, e ele torna-se o primeiro do país a desenvolver biodiesel através de óleos de origem nacional. O Professor Parente torna a expressão “biodiesel” conhecida mundialmente para descrever a mistura de monoésteres que resulta da transesterificação de óleos e graxas (CARVALHO TEIXEIRA, SILVA GUSMÃO TAOUIL, 2010).

3.1.2. A produção de biodiesel

A principal rota de produção do biodiesel é através da transesterificação, que pode ser básica ou ácida (NAYAB, IMRAN, *et al.*, 2022). O óleo vegetal (ou gordura animal) é uma mistura de glicerídeos mono, di e trissubstituídos. A transesterificação básica consiste na produção de alcóxido, a partir da dissolução de uma base, usada como catalisador, em álcool (mais comumente o metanol), reagindo-se essa solução com os glicerídeos, reação cujo esquema pode ser visto na figura 1 (RAMOS, DA SILVA, *et al.*, 2011).

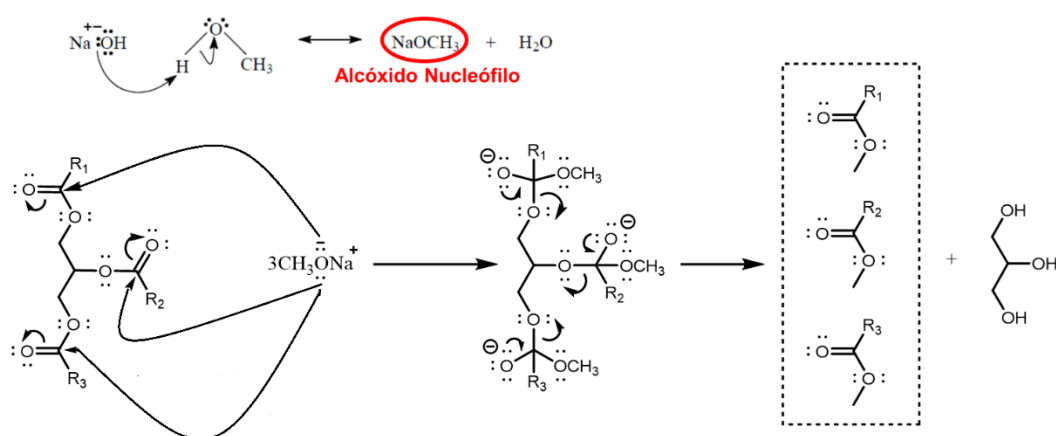


Figura 1: Reação esquemática da transesterificação com a formação de metóxido.

A base, usada antes da transesterificação, deverá ser transformada em metóxido de forma a evitar a formação de sabão, impureza que pode ser relevante na qualidade do biodiesel. Quantidades residuais de base no vaso reacional já são suficientes para criação de sabão, o que confere ao biodiesel uma característica gelatinosa, podendo até solidificar, o que torna inviável sua utilização como combustível (EZE, HARVEY, *et al.*, 2015), como pode ser visto na figura 2 (RAMOS, DA SILVA, *et al.*, 2011).

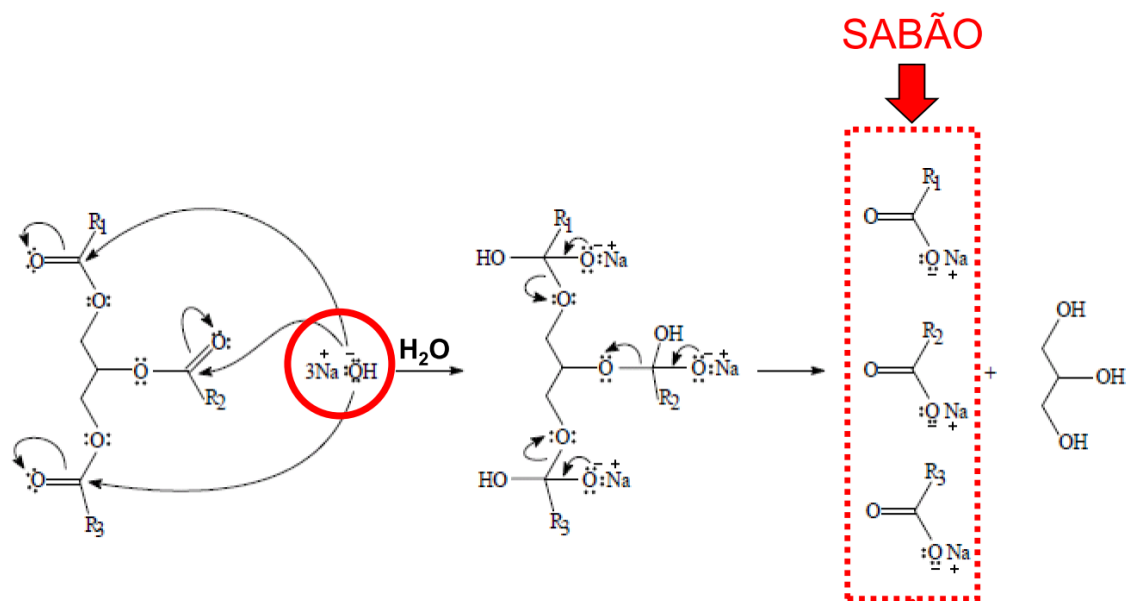


Figura 2: Reação esquemática da transesterificação sem a formação de metóxido.

Por outro lado, a transesterificação ácida é uma reação direta, onde o catalisador é adicionado diretamente aos reagentes, como pode ser visto na figura 3 (RAMOS, DA SILVA, *et al.*, 2011). Quando a transesterificação é catalisada por ácido, a rota diverge. Nesse caso, o ácido reage primeiro com o glicerídeo, e, posteriormente, com o metanol. Esta reação leva a altos rendimentos sem o inconveniente da produção de sabão em reação secundária, contudo, o processo tem desvantagens consideráveis, como corrosão de equipamentos industriais e taxas de conversão mais baixas (MENEGHETTI, MENEGHETTI, *et al.*, 2013).

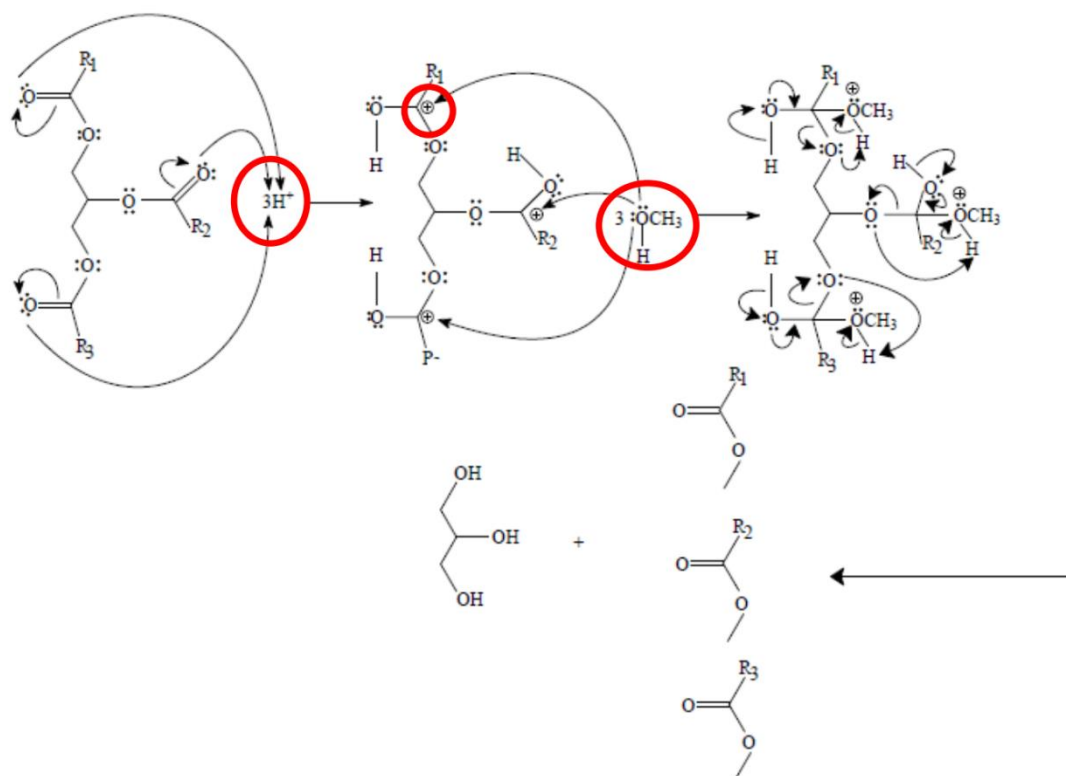


Figura 3: Reação esquemática da transesterificação com catálise ácida.

Assim, o biodiesel nada mais é do que uma mistura de monoésteres oriundos da reação entre os glicerídeos do óleo e o álcool utilizado na transesterificação. Óleos diferentes têm diferentes constituições, e a composição do biodiesel é totalmente dependente da matéria prima. Óleos vegetais têm preponderantemente monoésteres insaturados, enquanto óleos animais (tais como banha de porco ou boi) têm maior quantidade de cadeias saturadas (GIAKOUMIS, 2013), sendo óleo de pequi uma das exceções a esta regra (BATISTA, VIEIRA, 2013). A título de exemplo, tem-se na tabela 1 uma comparação entre dois óleos vegetais, que são o pequi e a soja, e uma banha animal, de boi (BATISTA, VIEIRA, 2013, HAZRAT, RASUL, *et al.*, 2021, SPACINO, BORSATO, *et al.*, 2015).

Tabela 1: Composição média das amostras de biodiesel

Composição	n.C	Pequi (%)	Sebo (%)	Soja (%)
Láurico	C12:0	n. d	0,1	n. d
Mirísitico	C14:0	0,46	2,8	n. d
Palmitoléico	C16:1	1,23	n. d	n. d
Palmitico	C16:0	43,76	23,3	10,2
Linoleico	C18:2	5,51	2,9	53,5
Linolênico	C18:3	0,09	0,9	7,2
Oleico (cis)	C18:1	43,59	42,4	24,7
Esteárico	C18:0	2,54	2,54	3,8
Aracnídico	C20:0	0,2	n.d	0,6
Outros		2,62	8,2	
Saturados		49,96	45,6	14,6
Insaturados		50,04	54,4	85,4

3.1.3. Biodiesel de soja

Foram consumidos 6,3 bilhões de litros de biodiesel no Brasil em 2022, dos quais 4,2 bilhões tiveram a soja como matéria prima, (ESTEVEES, COSTA, *et al.*, 2023). A soja processada gera dois subprodutos principais: o farelo (cerca de 81%) e o óleo (cerca de 19%). O óleo de soja, além do consumo humano, tem parte de sua produção destinada para a produção de biodiesel, que é adquirido através de leilões públicos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), no Brasil. Apenas a título de exemplo, num leilão de biodiesel (edital ANP 005/21) para mistura obrigatória de 10% de biodiesel no diesel comercial, foram arrematados 976.507 m³ de biodiesel, dos quais cerca de 80% se tratam de biodiesel de soja (“Documentos e resultados dos leilões de biodiesel”, 2021).

3.1.4. Principais parâmetros de qualidade do biodiesel

A tabela 2 lista os parâmetros de aceitação do biodiesel para compra no Brasil estabelecidos pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023).

Tabela 2: Parâmetros de aceitação do Biodiesel pela ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	límpido
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 5,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (2)
Teste de filtração por imersão a frio (TFIF), máx.	s	anotar
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	2,5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	2,5
Fósforo, máx.	mg/kg	3
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número de cetano	-	anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), máx.	°C	-6
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,2
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,5
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Contaminação total, máx.	mg/kg	24
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	13

Alguns parâmetros como número de cetanos e teste de filtração a frio (TFIF) ainda não apresentam limites definidos na Resolução atual. As especificações da ANP modificam regularmente, sendo que a última modificação se deu por Resolução publicada em 4 de abril de 2023 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023). Nesta ocasião o teor de biodiesel presente no diesel fóssil passou de 10 para 12% em volume, a estabilidade a oxidação (tempo de indução), que até março de 2023 tinha 12 h como limite mínimo, passou para 13 h, enquanto

a faixa da viscosidade foi reduzida de 3,0 a 6,0 para 3,0 a 5,0 mm²/s. A próxima Resolução sobre o assunto está programada para abril de 2024, quando o teor de biodiesel no diesel deverá passar de 12 para 13%.

Alguns parâmetros são de especial importância para o acompanhamento da qualidade deste combustível. Abaixo, seguem os principais parâmetros técnicos que, independentemente de já terem um valor definido por regulação governamental, são importantes para a compreensão da qualidade do biodiesel e tendem a ser constantemente monitorados.

3.1.4.1. Massa específica ou Densidade

A densidade pode ser descrita como a relação peso/volume de qualquer substância. Intimamente relacionada à média do tamanho das cadeias que compõe o biodiesel, a densidade é normalmente monitorada porque, além de fazer parte grupo de parâmetros obrigatórios da maioria das normas técnicas de aceitação do produto, seu valor é importante porque sistemas de injeção, bombas ou injetores precisam entregar uma quantidade específica para produzir a combustão desejada, e a densidade do produto final é diretamente relacionada a massa injetada (PRATAS, FREITAS, *et al.*, 2011). A densidade é expressada normalmente em g/cm³ ou kg/m³.

3.1.4.2. Viscosidade Cinemática

Este parâmetro também é monitorado pelas normas internacionais. A viscosidade cinemática é a relação direta entre a viscosidade dinâmica e a densidade. Pode ser traduzido como a medida de resistência de um fluxo ao escoamento ou deslocamento. Além de interferir na transferência do combustível entre o sistema de injeção e a câmara de combustão, a viscosidade cinemática muito alta pode impactar negativamente a atomização do combustível (KNOTHE, STEIDLEY, 2007). Especificamente valores acima do aceito pela ANP podem tornar o uso do biodiesel inviável em misturas com diesel, porque os motores de ciclo diesel não são preparados para líquidos muito viscosos (KRISNANGKURA, YIMSUWAN, *et al.*, 2006). Para o biodiesel, o parâmetro é medido a 40°C.

3.1.4.3. Ponto de Entupimento

O ponto de entupimento é a temperatura mais baixa em que o biodiesel ainda passa por um dispositivo de filtragem padronizado conforme vai sendo resfriado. Este parâmetro estima a que temperatura o combustível ainda terá fluxo livre no sistema de combustão. É importante, principalmente, em países frios onde o risco de entupimento é real no período de inverno (DWIVEDI, SHARMA, 2014). No Brasil, o ponto de entupimento máximo aceito varia por região e por época do ano.

3.1.4.4. Ponto de Fulgor

Parâmetro relacionado a segurança no transporte e armazenamento do combustível, o ponto de fulgor determina a que temperatura o biodiesel terá pressão de vapor produzida a ponto de inflamar (KNOTHE, STEIDLEY, 2007). No biodiesel puro, livre de álcool, espera-se um ponto de fulgor acima de 170°C. A ANP, contudo, aceita o uso e comercialização deste combustível com ponto de fulgor acima de 100° C, desde que no certificado de análise haja também a informação do resíduo de etanol. Quando o ponto de fulgor é acima de 130° C, a ANP abre mão da análise de resíduo alcoólico porque considera que, se o ponto de fulgor não foi atingido até 130° C, não há resíduo de álcool no produto e, levar o ensaio até 170° C seria desnecessário, uma vez a análise é demorada e, de um modo geral, feito dentro do contexto industrial.

3.1.4.5. Índice de acidez

Esta medida expressa a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar 1,0 grama de amostra, e é apresentado em mg de KOH por grama de produto (KOH/g). O parâmetro determina a pureza do biodiesel, de vez que resíduos de ácido ou base são, também, resíduos da reação de transesterificação. A medida do índice de acidez, além de indicar o grau de purificação do biodiesel, é um bom parâmetro de estabilidade oxidativa do composto, já que um valor alto indica uma oxidação mais acelerada.

3.1.4.6. Alcalinidade Combinada/teor de sabão

A alcalinidade combinada determina o resíduo de sabão produzido durante a síntese do biodiesel. Este parâmetro é especialmente importante para amostras produzidas através da transesterificação catalisada por base, uma vez que o sabão é uma impureza importante neste caso. A presença de sabão pode resultar na formação de emulsão, o que dificulta a purificação do biodiesel e pode interferir na atomização e distribuição do combustível no sistema de injeção (ENCINAR, GONZÁLEZ, *et al.*, 2005).

3.1.4.7. Tempo de Indução ou Período de Indução.

A estabilidade oxidativa é a capacidade de o combustível não reagir com o oxigênio em temperaturas próximas a sua utilização. Consiste, basicamente, em sua resistência ao processo de oxidação que pode alterar suas propriedades físico-químicas.

Tendencialmente, quanto maior for a temperatura, mais rápida será a oxidação, e, portanto, a degradação do biodiesel. De forma simplificada, este parâmetro determina o tempo em que a amostra não sofre oxidação, mantendo-se as propriedades físico-químicas em longos períodos de estocagem (FOCKE, WESTHUIZEN, *et al.*, 2016). Assim, essa análise é de grande importância, uma vez que, com a composição alterada pela oxidação, as propriedades de acidez, densidade, viscosidade e teor de ésteres também modificam, alterando tanto a quantidade de energia produzida quanto a emissão de gases resultantes da queima do combustível.

O tempo de indução é um dos parâmetros mais importantes para medição da estabilidade oxidativa do biodiesel, porque estima quanto tempo a amostra resistirá a degradação por oxidação, em condições controladas. Quanto maior a insaturação dos monoésteres, mais inclinada à oxidação está a amostra e, conseqüentemente, menor será o tempo de indução (BARRADAS FILHO, BARROS, *et al.*, 2015).

3.1.5. O Mecanismo de oxidação do biodiesel.

O mecanismo de oxidação do biodiesel, conhecido como oxidação rancídica (GRAY, 1978), é relativamente bem conhecido pelo estado da técnica. Inicia-se pelos hidrogênios nas posições alílicas ou bis-alílicas, que são os mais susceptíveis (HAZRAT, RASUL, *et al.*, 2021).

A título de comparação, a relação entre as taxas de oxidação para os ésteres metílicos (ou etílicos) oriundos dos ácidos oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) é 1 para 41 para 98 (FRANKEL, 1984), o que significa que a oxidação do ácido com duas insaturações é 41 vezes mais rápida que o ácido com uma saturação, e o ácido com três insaturações é 98 vezes mais rápida que a contraparte com apenas uma insaturação.

A oxidação pode ocorrer por estresse térmico, fotoiniciação ou, ainda, por autooxidação. O estresse térmico, e o fotoiniciado, ocorrem quando a molécula recebe energia suficiente para ter suas ligações C-C ou ainda C-H quebradas, o que gera uma série de reações complexas, com a produção compostos, tais como peróxidos, hidroperóxidos ou ainda compostos mais voláteis (CHOE, MIN, 2007).

A formação de hidroperóxidos é considerada por muitos a primeira e mais importante reação da cadeia de oxidação (FLITSCH, NEU, *et al.*, 2014), e a figura 4 apresenta a proposta de um mecanismo de formação de hidroperóxidos, segundo Flitsch (FLITSCH, NEU, *et al.*, 2014).

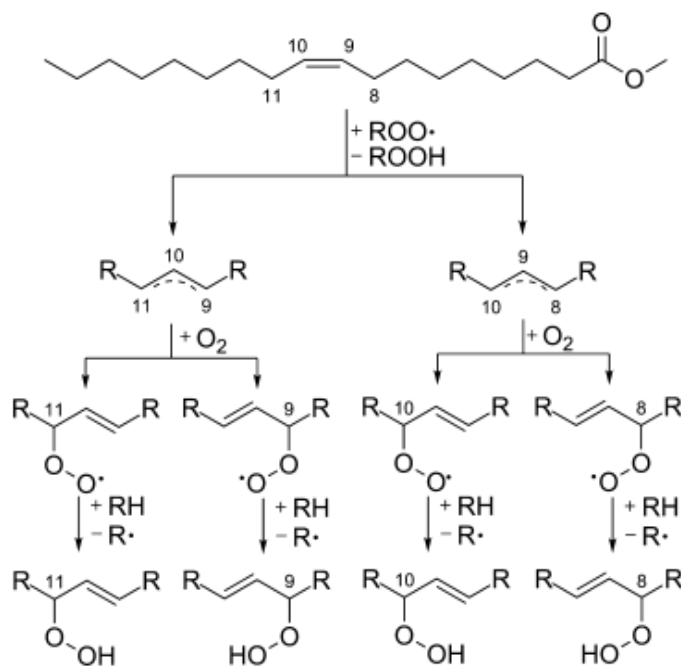


Figura 4: Mecanismo de formação de hidroperóxidos para metilester (18:1)

A autooxidação envolve a retirada de hidrogênios das posições alílicas formando radicais livres. A reação subsequente com o oxigênio da atmosfera forma radicais peróxidos (MOSER, 2016).

Para monoésteres predominantemente saturados, a cadeia reacional tem início pelo hidrogênio α em relação à carbonila (SALUJA, KUMAR, *et al.*, 2016), com ciclo reativo semelhante ao ciclo reativo de insaturados, ainda que bem mais lento. Uma simplificação do processo de oxidação do biodiesel (YEHYE, RAHMAN, *et al.*, 2015) pode ser visto nas equações 1, 2 e 3, abaixo



3.1.6. Antioxidantes para biodiesel

Os antioxidantes, de um modo geral, interferem no processo oxidativo do biodiesel através da captura dos radicais que, de outra forma, seguiriam as etapas de oxidação dos monoésteres.

Tais aditivos podem se dividir em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes ou ainda, os híbridos (RAMALHO, JORGE, 2006).

Aditivos primários, os mais utilizados comercialmente, são compostos que inativam o radical livre que, de outra forma, iria capturar os hidrogênios mais disponíveis dos monoésteres, iniciando ou dando continuidade ao próximo passo de oxidação do combustível.

Destes, os mais utilizados são fenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), ou difenóis, como terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e ainda o trifenol propil galato (PG), cujas fórmulas podem ser vistas na figura 5. O denominador comum de todas essas moléculas é a existência de um hidrogênio fenólico em posição para.

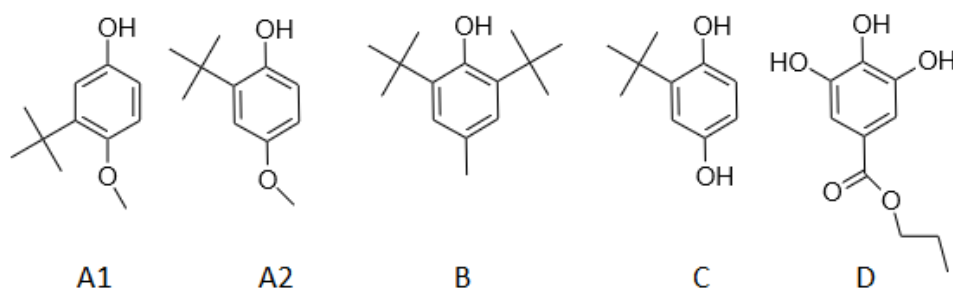


Figura 5: Estrutura dos principais antioxidantes usados com o biodiesel: A1 e A2 são os isômeros do BHA, B é o BHT, C, o TBHQ e D a estrutura do PG

Neste caso, o papel do antioxidante é a transferência de hidrogênio. Uma vez que um radical orgânico é formado (etapa de iniciação), as etapas de captura de oxigênio e troca de hidrogênio ocorrem como reações em cadeia, e são muito mais rápidas que a etapa de iniciação. Para que o composto fenólico seja um bom antioxidante, é necessário que forme um radical livre (AnO^*) relativamente estável que consiga quebrar a reação em cadeia (YEHYE, RAHMAN, *et al.*, 2015).

O radical fenoxi, formado pela reação do fenol com o radical lipídico, pode ser estabilizado pela deslocalização do elétron desapareado em volta do anel aromático, como pode ser visto na figura 6.

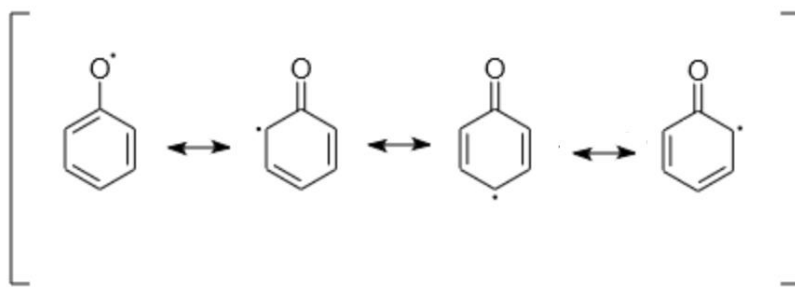


Figura 6: Deslocalização eletrônica estabilizando o radical fenoxi

O esquema simplificado da oxidação do biodiesel, visto nas equações 1, 2 e 3, pode ser expandido pela ação do antioxidante, conforme equação 4.



Especificamente, compostos com grupamentos orto e para, em relação a hidroxila que vai gerar o hidrogênio fenólico, são mais capazes de liberar o hidrogênio do que compostos com grupamentos meta. Isso ocorre em função da estabilização por ressonância (SHAHIDI, JANITHA, *et al.*, 1992, VILELA, 2014).

De acordo com Shahidi (SHAHIDI, JANITHA, *et al.*, 1992), antioxidantes com substituintes para ou orto, do tipo dihidroxibenzeno, podem produzir radicais semiquinóides, que são posteriormente oxidados a quinonas, que por sua vez podem retornar a molécula de hidroquinona (LITWINIENKO, KASPRZYCKA-GUTTMAN, *et al.*, 1999). Na proposta de Shahidi, cujo mecanismo pode ser visto na figura 7, a produção de radicais semiquinóides aumentaria o tempo de ação do aditivo.

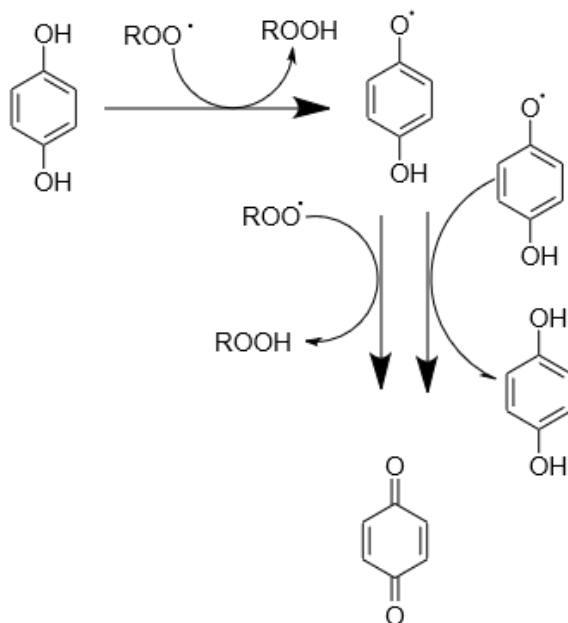


Figura 7: Possível esquema de mecanismo de reação, adaptado da proposição de Shahidi

Contudo, segundo alguns autores, quando em altas concentrações, aditivos deste tipo acabam por se envolver na reação de iniciação, e tendem a agir como pró-oxidantes (CILLARD, CILLARD, *et al.*, 1969).

Aditivos sinergistas são aqueles com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, mas, quando combinados com um antioxidante já conhecido, melhoram a sua funcionalidade (RAWAT, JOSHI, *et al.*, 2015).

Estudo feito por Torres (TORRES DE PINEDO, PEÑALVER, *et al.*, 2007) demonstra que o número de hidroxilas não é fator preponderante para o efeito antioxidante, mas, como era esperado, quanto melhor for a capacidade para estabilizar a carga deslocalizada, maior vai ser a capacidade antioxidante da molécula estudada. Um exemplo claro disso é o BHT, cuja estrutura se encontra na figura 5, que, apesar de ter apenas uma hidroxila, tem substituintes em posição orto e para e, quando o hidrogênio fenólico é capturado, o radical formado tem uma tal estabilidade que permite que o composto tenha alta atividade antioxidante para o biodiesel.

Já os removedores de oxigênio agem, como o nome já diz, reagindo com o oxigênio do meio, tornando-os indisponíveis para a oxidação do biodiesel. Este tipo de antioxidante tende a ter menor efetividade quando comparado aos antioxidantes

fenólicos. Compostos naturais, tais como ácido cítrico e ácido ascórbico, agem como antioxidantes fracos capturando o oxigênio do meio, e também apresentam alto efeito sinérgico com BHT, melhorando o tempo de indução mais do que o uso sozinho do BHT seria capaz (ROVEDA, DE OLIVEIRA, *et al.*, 2022). Este tipo de antioxidante age na equação 2.

De um modo geral, este tipo de oxidante tende a ter cadeias longas com duplas ligações que formam um sistema conjugado na região central da molécula (JIA, WU, *et al.*, 2023), e vão reagir com o oxigênio, impedindo o início da reação em cadeia.

Finalmente, os antioxidantes biológicos incluem enzimas e são mais comumente utilizados em alimentos, devido ao seu alto valor agregado (RAMALHO, JORGE, 2006).

3.1.7. Antioxidantes

3.1.7.1. Curcumina e derivados.

3.1.7.1.1. Derivados da molécula de curcumina

A curcumina é um composto muito estudado para prevenir oxidação rancídica (CASTRO, 2013), não só dentro do contexto de biodiesel, como no contexto de óleos vegetais como um todo. A sua molécula, que pode ser vista na figura 8, tem 2 hidrogênios fenólicos, em sua conformação mais comum, em posição “para” em relação a substituintes do anel. Além disso, a curcumina também é passível de sofrer tautomeria ceto-enólica, também vista na figura 8. Tal conformação pode, segundo alguns autores, resultar num mecanismo de oxidação que inclui a captura do oxigênio do meio (FRANÇA-BERTHON, FALCAO, *et al.*, 2021, SANTOS, Mikaelly Nayara, DE SOUZA, *et al.*, 2019).

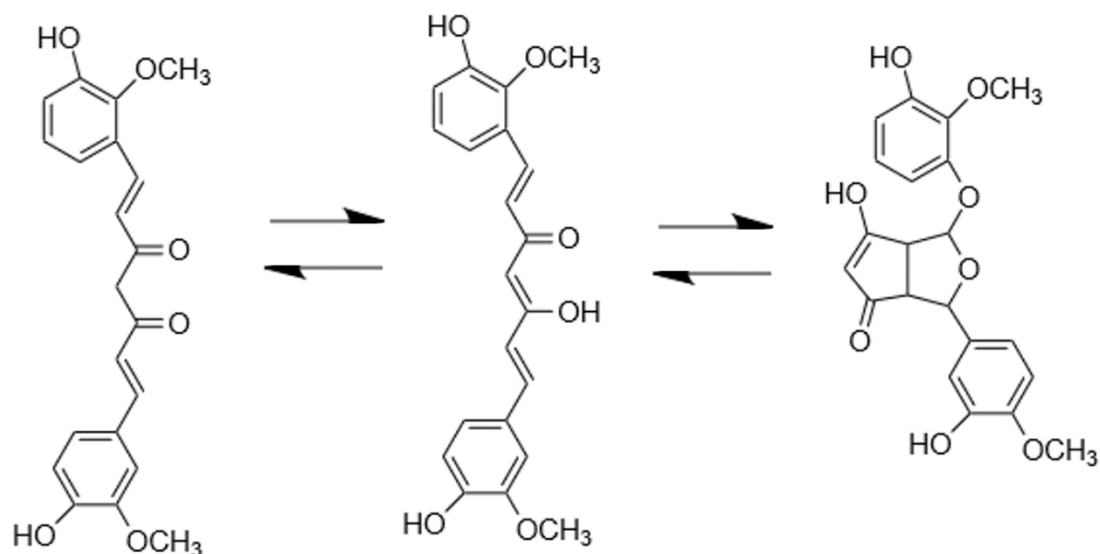


Figura 8: Mecanismo de captura de oxigênio pela molécula de curcumina, proposto por Santos

Assim, este trabalho se propôs a estudar 2 variações da molécula da curcumina: uma onde são retirados os hidrogênios fenólicos (dietoxi-dimetoxicurcumina, doravante chamada de CM) e outra onde o centro tautomérico não existe (Octhidrocurcumina, doravante chamada de OHC), de forma a se comparar o efeito antioxidante de cada uma das três moléculas, cujas estruturas podem ser vistas na figura 9.

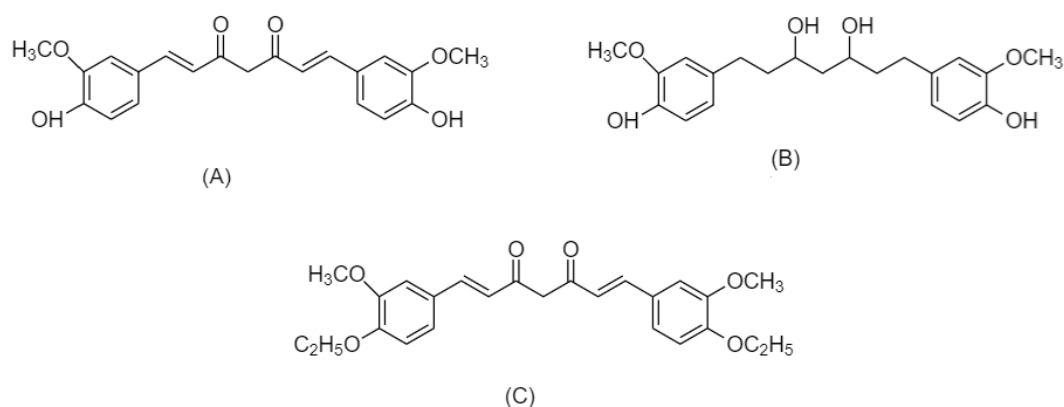


Figura 9: A curcumina (A), o OHC (B) e o CM (C)

Para além destes dois exemplos, outros derivados da curcumina tem sido identificados como passíveis de terem ação antioxidante para o biodiesel (SERQUEIRA *et al.*, 2015).

3.1.7.1.2. Curcuminóides derivados de aldeídos aromáticos.

Em seu trabalho, Gomes (GOMES, PEREIRA, *et al.*, 2018) sugeriu que uma família de compostos, cuja fórmula geral pode ser vista na figura 10, que teria alto poder antioxidante quando usado como aditivo para biodiesel (MARIADHAS, JAYAPRAKASH, *et al.*, 2020).

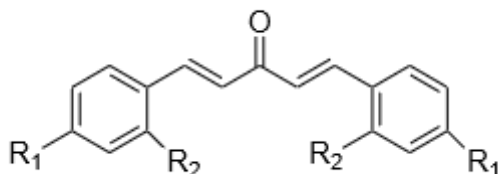


Figura 10: Fórmula genérica de antioxidante curcuminóide

Nesta proposta, R1 pode ser uma gama de substituintes, que incluem halogênios, nitratos, e alquilas, entre outros, enquanto R2 representaria o hidrogênio, ou vice-versa (R2 sendo qualquer substituinte, quando R1 fosse um hidrogênio).

A estrutura em questão não tem, a priori, nenhuma particularidade que a faça bom candidato para antioxidante. Não apresenta hidroxilas em anel aromático (a exceção de quando R1 ou R2 for uma hidroxila), não apresenta estrutura para captação de hidrogênio no meio, não parece ter nenhum tipo de atividade enzimática. Portanto, optou-se pelo estudo deste curcuminóide, nas versões com halogênios e hidroxila, de forma a testar via análise de Rancimat a capacidade de aumento do tempo de indução desta classe de produtos.

Assim, foram testadas estruturas com R1 sendo hidroxila, flúor, cloro, bromo ou iodo e R2 sendo hidrogênio e, para termos de comparação, R2 sendo o bromo e R1 sendo hidrogênio.

3.1.7.2. Compostos antioxidantes oriundos de frutas e raízes roxas

Frutas, vegetais e raízes coloridas costumam ter reconhecidas suas características antioxidantes porque, via de regra, a cor forte é dada, nos vegetais,

por estruturas com elétrons deslocalizados que, com frequência, também agem como antioxidantes (CÖMERT, MOGOL, *et al.*, 2020).

Por exemplo, a jabuticaba é rica em anticioninas que são reconhecidamente antioxidantes (MIRANDA, 2019). Já a beterraba é rica em betalaínas e betaxantinas que são, também, compostos com atividade antioxidante já descrita na literatura (SUGANYADEVI, SARAVANAKUMAR, *et al.*, 2010).

Todas as anticioninas são derivadas da estrutura básica do cátion flavilium (figura 11), estrutura elétron-deficiente e, portanto, muito reativa (FULCRAND, DUEÑAS, *et al.*, 2006).

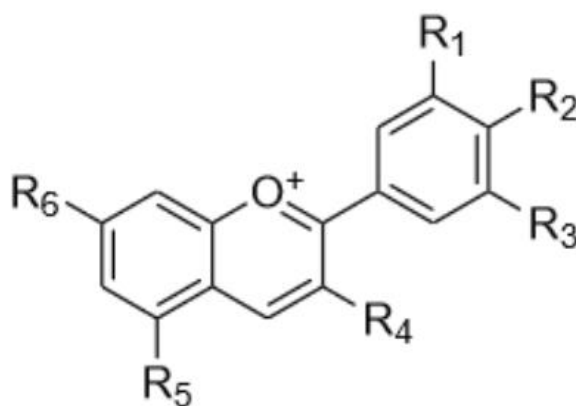


Figura 11: Estrutura básica do cátion flavilium.

No caso específico das anticioninas da jabuticaba, as anticioninas mais comuns são a cianidina-3-glicosídeo e a definidina-3-glicosídeo, cujas estruturas podem ser vistas na figura 12 (CERUTTI, 2021).

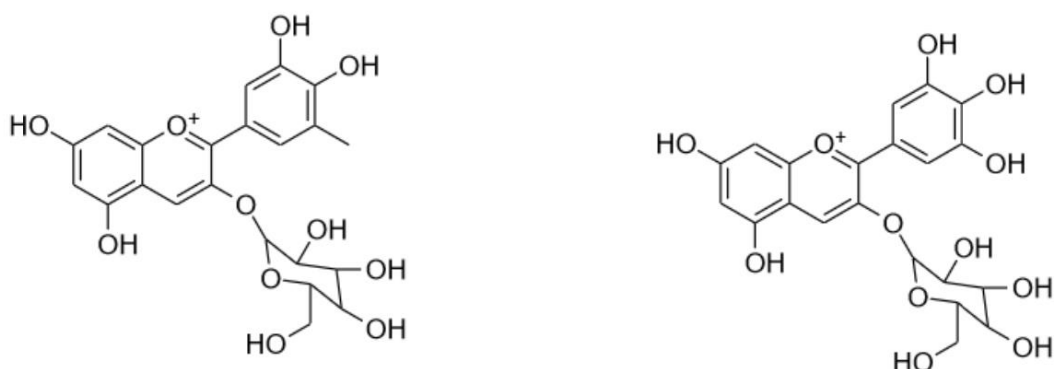


Figura 12: Estruturas da cianidina-3-glicosídeo e da delfidina-3-glicosídeo, respectivamente

Os hidrogênios fenólicos, vistos nos compostos da figura 11, podem ser uma justificativa para o mecanismo de ação antioxidante do extrato de jabuticaba, muito embora toda a molécula apresente deslocalização eletrônica.

Já no caso da beterraba, rica em betalaínas, cuja estrutura pode ser vista na figura 13, mais especificamente a betacianina, não existe um hidrogênio fenólico. Considera-se que a amina cíclica pode conferir ao composto suas propriedades redutoras (TESORIERE, ALLEGRA, *et al.*, 2009).

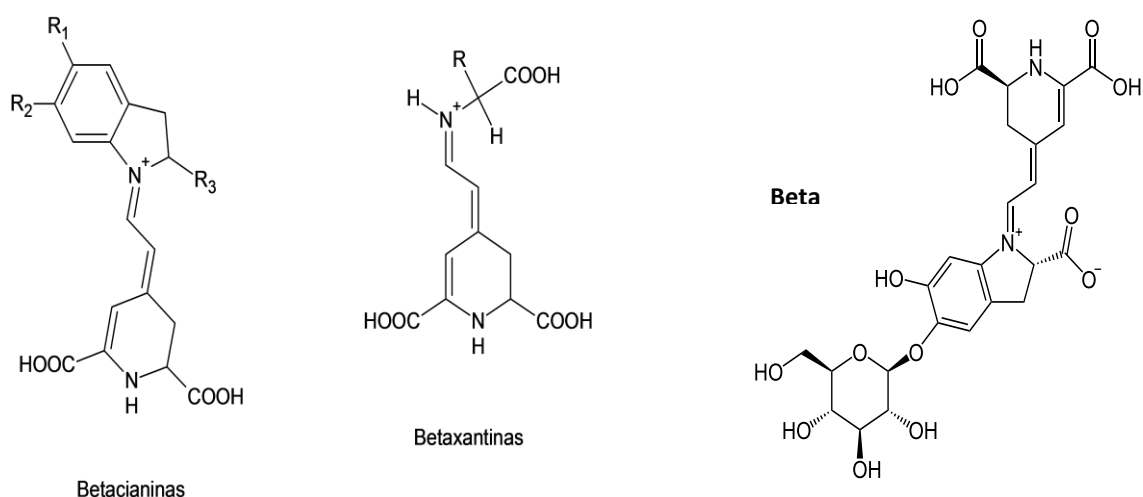


Figura 13: Fórmula geral das betalaínas

Destes, somente a betacianina está comercialmente disponível. E o processo de extração é complexo. Portanto, de forma a compreender o papel que estes compostos podem ter no processo de oxidação do biodiesel, optou-se por estudar a betacianina e os pós liofilizados dos extratos da jabuticaba e da beterraba.

3.1.7.3. Óleos essenciais

São considerados óleos essenciais as misturas líquidas de compostos voláteis obtidos de plantas aromáticas. A possibilidade de uso destes compostos como antioxidantes naturais tem estado em destaque, em alimentos e medicamentos, principalmente, porque os antioxidantes mais comuns (nomeadamente BHA e BHT) tem levantado suspeita quanto a sua toxidez (AMORATI, FOTI, *et al.*, 2013).

Os óleos essenciais adicionados a biodiesel já foram estudados previamente (CHELLACHAMY, RAJADURAI, 2019, TUBINO, MATOS, 2006). Em pequenas concentrações (até 2,0% v/v) podem, ou não, resultar numa pequena melhoria do tempo de indução. Em grandes concentrações (em torno de 10% v/v), tendem a influenciar em parâmetros de qualidade do biodiesel, tais como ponto de entupimento, densidade ou ainda ponto de fulgor (GIRARDI, BARICCATTI, *et al.*, 2021). Testes iniciais realizados no Laboratório de Combustíveis da PUC demonstraram que alguns óleos essenciais (como os de laranja doce e amarga) tendem não só a diminuir o tempo de indução do biodiesel, como a ter um efeito sinérgico negativo com antioxidantes clássicos, como o BHT, diminuindo o tempo de indução da amostra, quando usado em conjunto. Contudo, quando usados em concentrações maiores, tendem a ter benefícios em parâmetros físico-químicos, tais como ponto de entupimento (TUBINO, MATOS, 2006).

Óleos essenciais diferentes resultam em diferentes resultados de parâmetros de combustível quando misturados ao biodiesel. Encontrar um óleo essencial que não interfira ou melhore o tempo de indução, e que possa, além disso, ser utilizado em conjunto com antioxidantes clássicos, já que sozinho não leva o tempo de indução ao patamar aceito pela ANP, é um dos objetivos deste trabalho.

Assim, os óleos essenciais escolhidos para este trabalho foram: o óleo de laranja doce, cujos resultados preliminares demonstraram que é um exemplo de óleo pró-oxidante e que tem efeito sinérgico negativo com o BHT; o óleo de limão tahiti que demonstrou discreta melhora no tempo de indução e o óleo de melaleuca que também mostrou melhorar o tempo de indução do biodiesel. Vale ressaltar que os óleos essenciais produzidos a partir de resíduo industrial, tais como os de frutas cítricas, tendem a ter baixo custo (CHAVAN, SINGH, *et al.*, 2018). Esse é o caso dos óleos de limão tahiti e laranja.

A ação do óleo de laranja é predominantemente creditada ao terpeno (limononeno-R) (GIRARDI, BARICCATTI, *et al.*, 2021), que constitui mais de 90% de sua composição. Já o óleo de limão tahiti, que é composto por cerca de 40% limoneno-S, apresenta outros compostos hidroxilados, tais como o terpineol. O óleo de melaleuca também é rico em terpineol. Na figura 14, tem-se as estruturas dos dois compostos citados.

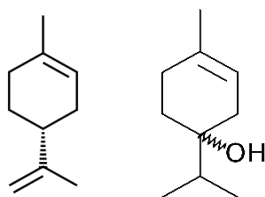


Figura 14: Estruturas do limoneno (presente nos óleos essenciais de laranja e limão thaiti e terpineol (presente nos óleos essenciais de limão tahiti e melaleuca)

3.1.7.4. Difenóis

Estes difenóis já são reconhecidos como antioxidantes no contexto da oxidação rancídica (LITWINIENKO, KASPRZYCKA-GUTTMAN, *et al.*, 1999). Com duas hidroxilas ligadas ao anel aromático, o que diferencia o potencial redutor de cada um é a posição tomada pelas hidroxilas. As estruturas químicas são vistas na figura 15.

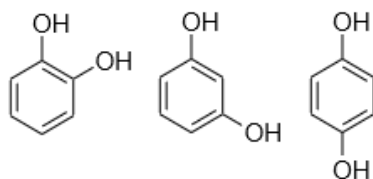


Figura 15: Estrutura química do 1,2-dihidroxibenzeno, 1,3-dihidroxibenzeno e 1,4-dihidroxibenzeno.

Conforme já explicado anteriormente, o radical fenoxi estabiliza facilmente o elétron desapareado pela deslocalização em volta do anel aromático (figura 6). O papel da posição das hidroxilas no anel aromático é de tal importância que a maioria dos antioxidantes comerciais contem substituintes “para” em relação à hidroxila.

A comparação do efeito antioxidante dos três compostos já foi realizada antes (LITWINIENKO, KASPRZYCKA-GUTTMAN, *et al.*, 1999). A conclusão foi que o isômero 1,2 tem atividade antioxidante muito melhor que os outros, e o isômero 1,3 apresenta discreta atividade antioxidante, tendo sido a atividade do isômero 1,4 também considerada discreta, contudo melhor que o isômero 1,3. O estudo foi realizado por DSC, se baseou em dados cinéticos e não calculou o tempo de indução. A justificativa do melhor resultado para o isômero 1,2 dar-se-ia pelo fato de que, neste caso, seria favorecida uma ligação de hidrogênio intramolecular (LITWINIENKO, KASPRZYCKA-GUTTMAN, *et al.*, 1999), como pode ser visto na figura 16.

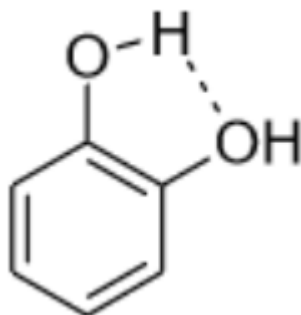


Figura 16: Ligação hidrogênio intramolecular para o isômero 1,2, que favoreceria sua estabilidade, segundo Litiwinenko

4. Metodologia Experimental

4.1. Produção do Biodiesel

O biodiesel foi produzido por transesterificação básica. Foram utilizados, em cada batelada, 900 mL de óleo de soja da marca Soya.

Para cada 100 mL de óleo de soja, 1,5 g de hidróxido de potássio foram dissolvidos a frio em 35 mL de metanol, sob agitação magnética para formação de metóxido (LINS SOUSA, 2008). Foi usado uma proporção molar de 6:1 de metanol em relação ao óleo, de forma a se garantir que todo o catalisador estivesse na forma de metóxido, para impedir a formação de sabão.

Com o óleo em temperatura igual a 50°C, o metóxido produzido foi adicionado ao óleo de soja. O tempo de reação, 25 minutos, foi contado a partir do momento em que o vaso reacional atingiu 45°C. A reação era considerada terminada após o tempo de 25 minutos, ou antes, caso a temperatura começasse a subir, após período de estabilidade.

O produto da reação foi então separado por um funil de decantação, e o biodiesel, fração mais leve, separada da fase mais pesada (constituída de glicerol, metanol, água e resíduo de catalisador) e levada para a etapa de purificação.

4.2. Purificação do biodiesel

A forma usual de purificação de biodiesel é a lavagem com uma solução com pH em torno de 5,5, depois com solução saturada de NaCl e, finalmente, com água destilada até que a água de lavagem apresente pH 7.

Outra forma de purificação a seco foi proposta por Gomes (GOMES, 2015). A purificação a seco tem sido bastante estudada, justamente porque gera pouco efluente no final do processo (FACCINI, ESPINOSA DA CUNHA, *et al.*, 2011). Nesta proposta, o biodiesel era deixado em agitação com um adsorvente (amido de diversas origens) e posteriormente filtrado, tendo sido o amido de milho o que apresentou melhor poder de purificação.

De forma a comparar o resultado das duas formas de purificação, foram sintetizadas duas amostras de biodiesel, uma com óleo de soja novo (denominada amostra BN) e outra com óleo de soja proveniente de fritura em estabelecimento comercial (doravante denominada BV). As duas amostras, BN e BV, foram divididas em duas (a saber: BNS e BNU, amostras BN purificada a seco e a úmido, respectivamente, e amostra BVS e BVU, idem). Cada uma delas foi purificada de uma forma, e testada para os principais parâmetros do biodiesel, a saber: índice de acidez, teor de água, densidade, tempo de indução, ponto de fulgor.

A partir da análise destes resultados, o processo de purificação foi assim definido:

- Separação em funil de decantação do biodiesel produzido
- Agitação durante 3 horas em agitador mecânico de uma mistura de biodiesel com amido de milho (10% massa/volume)
- Filtragem a pressão reduzida da mistura resultante
- Rotoevaporação por 90 minutos a 40 °C.

4.3. Teste das condições de estocagem do biodiesel

Inicialmente, o biodiesel produzido foi estocado na geladeira, em frasco de vidro âmbar com tampa e batoque tipo bolha, onde foi adicionado 10% m/v de peneira molecular do tipo 3A ativada por 3 horas a 300°C.

Uma vez na semana, o frasco era aberto e eram realizadas análises de teor de umidade, de forma a se definir o tempo ideal de estocagem.

4.4. Determinação dos parâmetros de qualidade do biodiesel

4.4.1. Pureza do biodiesel

A pureza do biodiesel foi determinada por cromatografia gasosa, por adaptação do método ABNT NBR 15764, com padrão de metil linoleato.

4.4.2. Densidade

A densidade inicialmente, para a aferição da qualidade do biodiesel produzido, foi determinada em picnômetro de 25 mL realizado em triplicata. Para a avaliação do impacto dos antioxidantes no biodiesel, etapa que foi realizada ao longo do ano de 2023, a densidade foi aferida por densímetro de vidro. A densidade, de acordo com a ANP, é 850-900 kg/m³.

4.4.3. Ponto de fulgor e ponto de entupimento

As amostras de biodiesel, puras e aditivadas, foram analisadas para ponto de fulgor (Tanaka APM- 7 Pensk-Martens vaso fechado automatizado).

O ponto de entupimento foi realizado num equipamento TANAKA AFP 120.

4.4.4. Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação manual, e o valor aceito pela ANP é de 0,5 g KOH/g. Amostras com valores acima de 0,4 g KOH/g eram repurificadas e reanalisadas.

O método utilizado é adaptado da norma europeia EN 14104, e constitui-se da pesagem, em Erlenmeyer, de 5 g de biodiesel, que é então dissolvido em cerca de 125 mL de uma mistura de tolueno:isopropanol 1:1. A amostra é misturada e, se necessário, um leve aquecimento pode ser realizado para total dissolução. Adiciona-se 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína, e a titulação é feita com KOH

$$I.A = \frac{(V_a - V_b) \times C_t \times 56,1}{m_a} \quad (\text{Eq.5})$$

Onde V_a e V_b são os volumes de titulação da amostra e do branco, C_t é o valor da concentração da solução titulante e m_a o valor de massa da amostra pesada. O fator 56,1 refere-se a massa molecular do KOH.

4.4.5. Teor de Sabão

Para a avaliação deste parâmetro, o método utilizado foi a titulação de alcalinidade combinada, baseado no método americano CC 17-95 da AOCS (American Oil Chemists' Society), com modificações de Faccini (FACCINI, 2008).

São pesados cerca de 5 g do biodiesel, que são dissolvidos em 49 mL de acetona e 1 mL de água, com adição de algumas gotas de fenolftaleína. No caso de haver coloração rosa, existe resíduo de KOH, que deverá ser titulado com HCl 0,01M até a viragem do indicador. Adiciona-se então à amostra 1mL de azul de bromofenol e segue-se a titulação com HCl 0,01M até mudança de coloração azul para amarelo. O resultado obtido, em ppm de sabão de sódio por grama de amostra, é dado pela equação abaixo, oriunda do princípio de equivalência entre titulante e titulador

$$\text{Índice de Sabão} = \frac{V_a \times C_t \times 22,99 \times 1000}{m} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde V_a é o volume gasto de titulante, C_t , sua concentração e m , a massa da amostra. O fator 22,99 se refere ao peso molecular do Na, uma vez que o resultado obtido é expresso em ppm de sódio por grama de amostra.

4.4.6. Viscosidade

A viscosidade cinemática a 40°C do biodiesel foi medida em viscosímetro manual, de vidro, sendo a faixa aceita pela ANP de 3,0 a 5,0 mm²/s. Em todos os casos, o biodiesel produzido teve a sua viscosidade cinemática determinada entre 4,0 e 5,0 mm²/s.

As determinações de qualidade do biodiesel eram realizadas somente quando era produzido biodiesel novo.

4.5. Tempo de Indução pelo Método Rancimat.

Uma medida usual de degradação do biodiesel é através do teste denominado Rancimat, que segue a norma europeia EN14214, que utiliza o valor de temperatura definido em 110°C para o processo de envelhecimento acelerado, e

é padrão para a Agência Nacional do Petróleo (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023) . O método consiste na passagem de uma corrente de ar seco no biodiesel, a uma temperatura fixa. O oxigênio do ar, e a água residual que eventualmente esteja no tubo reacional, a esta temperatura, resultarão numa reação de oxidação, cujos produtos são, entre outros, compostos orgânicos voláteis, ácidos carboxílicos de cadeia curta, aldeídos, cetonas (CASTRO, 2013). Estes compostos são continuamente arrastados para um vaso cheio de água, cuja condutividade está sendo constantemente monitorada. A representação esquemática pode ser vista na figura 17. O aumento acentuado desta condutividade caracteriza o que é chamado de tempo de indução (ou período de indução) geralmente dado em horas (FÉLIX-PALOMARES, DONIS-GONZÁLEZ, 2021). O aumento acentuado é caracterizado pela segunda derivada da curva (como pode ser visto na figura 18). A ANP, no momento da realização deste trabalho, considerava o tempo de indução mínimo de 12 h para aquisição de biodiesel por leilão. Ou seja, a amostra deveria aguentar, no mínimo, 12 horas antes de atingir o aumento exponencial de condutividade que determina o final da análise. Hoje, o valor mínimo é 13 h.

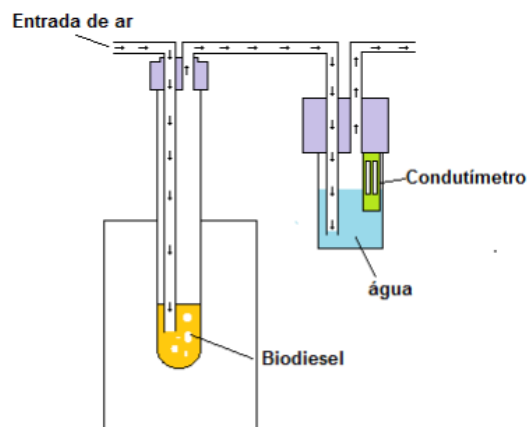


Figura 17: Figura esquemática do Rancimat

A grande vantagem deste método é o monitoramento constante de um parâmetro que pode acompanhar o desenrolar da reação de oxidação.

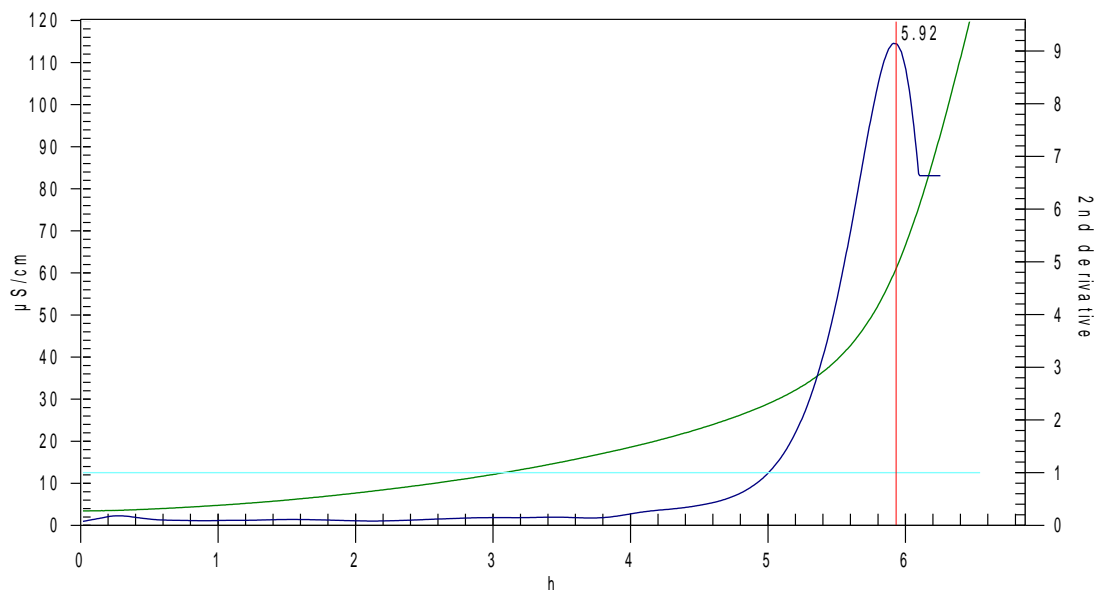


Figura 18: Exemplo de um gráfico de acompanhamento de condutividade, em $\mu\text{S}/\text{cm}$ versus tempo, em horas, obtido do programa Rancimat

As análises de tempo de indução foram realizadas num equipamento Rancimat 873 da Mehtron. As amostras para análise foram medidas em balança com peso de $3,000 \text{ g} \pm 0,001$ (o valor aceito pelo Manual do Rancimat é $3,00 \text{ g} \pm 0,02$) (JAIN, SHARMA, 2010). Todos os experimentos foram programados para terem no máximo 4 amostras diferentes, de forma a serem feitos em duplicata (o equipamento tem 08 posições de análise). A análise era, então, repetida, para a mesma temperatura entre 12 e 24 horas após o seu término.

As análises foram realizadas nas temperaturas 100, 105, 110 (temperatura padrão para o método), 115 e 120°C . Os dados da varredura de condutividade versus tempo foram utilizados para o cálculo das constantes de velocidade da reação de oxidação. Em função deste cálculo, o biodiesel não foi utilizado para esta análise com mais de 8 semanas de produzido.

4.5.1. Cálculos termodinâmicos a partir dos dados do Rancimat

Tome-se uma reação química genérica, por exemplo:



Onde A é o reagente e P é o produto esperado. A taxa de reação será dada por

$$r = k[A] \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde r é a taxa de reação, [A] é a concentração do reagente e k é a constante da velocidade da reação. A concentração de reagente é a variável mais utilizada para o monitoramento do desenrolar da reação, e esta variável vai sendo modificada ao longo do tempo. Quanto mais tempo a reação ocorre, menor será a concentração do reagente.

Qualquer parâmetro que varie de acordo com o desenrolar da reação pode ser considerado para monitoramento da taxa de reação e, consequentemente, para o cálculo da constante de velocidade da reação. Tendo C (condutividade) como parâmetro de monitoramento de reação, e considerando-se a reação como sendo de primeira ordem (RODRIGUES, Jailson Silva, DO VALLE, *et al.*, 2020), a variação com o tempo será dada por:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (\text{Eq. 9})$$

Integrando a equação acima e considerando tempo inicial igual a zero:

$$\ln C_f = -kt + \ln C_i \quad (\text{Eq. 10})$$

A análise no Rancimat gera um gráfico de aumento de condutividade ao longo da reação, de acordo com a figura 18. Com os dados de saída do equipamento, é possível fazer um gráfico de ln (condutividade) versus 1/t, e tem-se o gráfico de acordo com a figura 19.

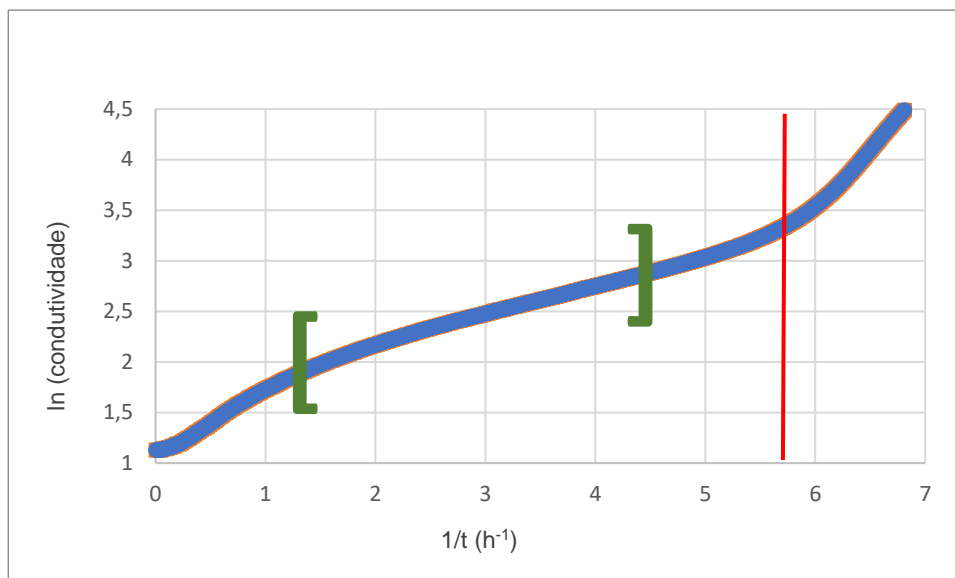


Figura 19: Exemplo de gráfico produzido com os resultados da análise do Rancimat

No caso da figura 19, a linha vermelha equivale ao ponto de inflexão da segunda derivada, em torno de 5,9 h, enquanto os colchetes verdes equivalem ao período onde a reação se portou como uma reação de primeira ordem, com reta tendo o R^2 próximo a 1, (no caso do exemplo dado acima, de 0,997).

A linearização da equação permite considerar seu coeficiente angular como a constante de velocidade de reação, uma vez que a reação é de primeira ordem, para dado intervalo de tempo e dada temperatura específica. No caso do Rancimat, a temperatura definida no método é 110°C. Contudo é possível fazer a análise em diferentes temperaturas, o que, consequentemente, permitirá que a constante de velocidade seja conhecida em diferentes temperaturas (GALVAN, ORIVES, *et al.*, 2013).

Tome-se então a equação de Arrhenius

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde k é a constante de velocidade, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R a constante universal dos gases nobres e T é a temperatura em Kelvin.

Quando a equação de Arrhenius é linearizada, tem-se:

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad (\text{Eq. 12})$$

A partir de um gráfico do $\ln(k)$ versus $1/T$ (em horas) é possível considerar o coeficiente angular como $-E_a/R$, conforme figura 20, de forma que a determinação de constantes de velocidade em diversas temperaturas permite o cálculo da energia de ativação.

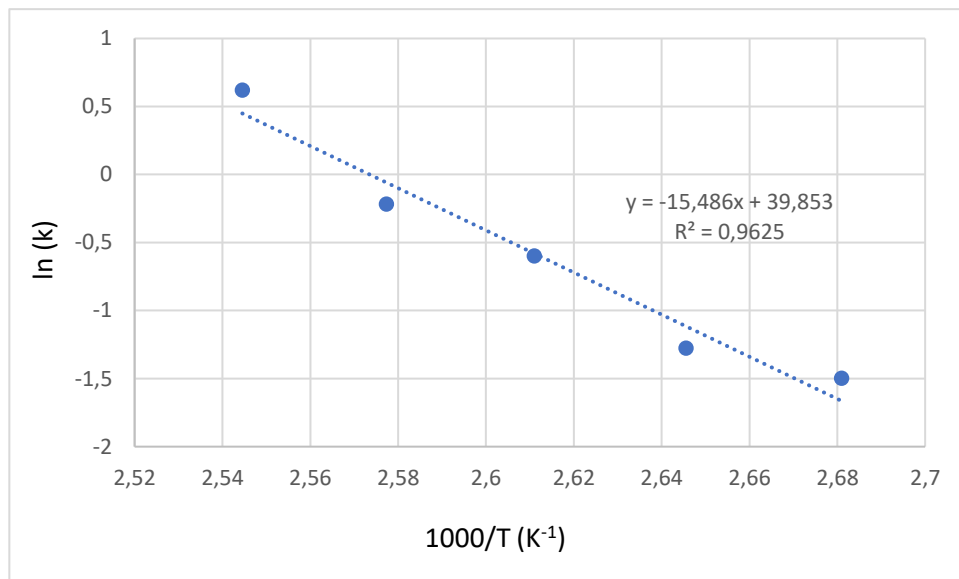


Figura 20: Gráfico de $\ln(k)$ versus $1000/\text{temperatura (K}^{-1}\text{)}$

Assim, a energia de ativação (E_a) da reação pode ser facilmente calculada a partir dos dados de saída do Rancimat.

Ainda, entalpia e entropia podem ser calculadas através da Equação de Eyring:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^0}{R}\right) \cdot (1/T) + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde, ΔH é a entalpia, ΔS a entropia, T é a temperatura, k é a constante de velocidade da reação, enquanto k_b é a constante de Boltzmann ($1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg s}^{-2}\text{K}^{-1}$) e h a constante de Planck ($6,62607015 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$).

O gráfico de $\ln(k/T)$ versus temperatura ($1000/T$), conforme a figura 21, resulta numa reta cujo coeficiente angular pode ser usado para calcular a entalpia (-

$\Delta H^\circ/R$), enquanto o coeficiente linear pode ser usado para calcular a entropia ($(\ln(kb/h) + \Delta S^\circ/R)$).

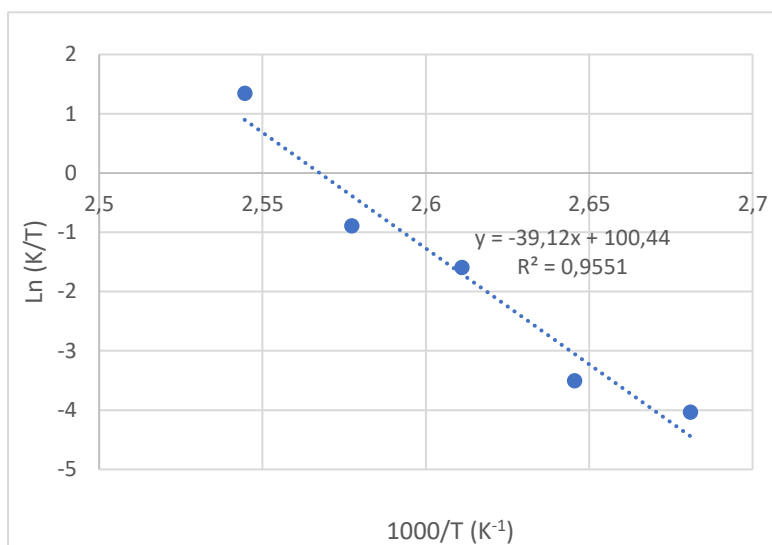


Figura 21: Exemplo de gráfico de $\ln(k/T)$ versus $1000/\text{temperatura (K}^{-1}\text{)}$.

De posse dos valores de entalpia e entropia, é possível calcular a energia livre de Gibbs para cada uma das temperaturas utilizadas nas análises, a partir da equação fundamental da termodinâmica:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq 14})$$

Desta forma, as análises realizadas pelo Rancimat, não apenas retornam um valor de tempo de indução como também podem ser utilizadas para o cálculo de diversos parâmetros cinéticos e termodinâmicos, permitindo uma melhor compreensão da reação monitorada: a reação de oxidação do biodiesel.

4.5.2. Concentração crítica e concentração esperada do antioxidante

A adição de um antioxidante no sistema impacta a reação e, consequentemente, a sua concentração também pode ser utilizada como parâmetro de monitoramento (XIN, IMAHARA, *et al.*, 2009). O aumento do tempo de indução em função da adição de um antioxidante é tendencialmente não linear e pode, em alguns casos, assumir tendência exponencial (CHEN, LUO, 2011). O consumo do antioxidante depende de sua concentração inicial. Todas as reações estudadas neste

trabalho se portaram como reações de primeira ordem. Assim, pode-se considerar o consumo deste reagente como sendo:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (\text{Eq.15})$$

Fazendo a integração da equação acima:

$$\int_{C_i}^{C_f} \frac{1}{C} = - \int_{T_{I_0}}^{T_I} k dt \quad (\text{Eq. 16})$$

Neste caso, considera-se a diferença entre o tempo de indução da reação ocorrida com antioxidante (TI) e sem antioxidante (TI₀) como os limites de tempo (MACHADO, TELES, *et al.*, 2013, ZHOU, XIONG, *et al.*, 2017). Para os limites de concentração, considera-se concentração final (C_f) a concentração utilizada (denominada de C₀), e concentração inicial (C_i), como C_{cr}, a concentração mínima em que a existência do reagente no meio não é mais capaz de retardar a reação. Tem-se, então:

$$\ln C_0 - \ln C_{cr} = k(TI - TI_0) \quad (\text{Eq. 17})$$

Através desta equação, é possível calcular a concentração a partir da qual o antioxidante não é mais efetivo.

Além disso, de posse do valor da concentração crítica, do valor da constante de velocidade do sistema, e do tempo de indução da amostra pura (que é também o tempo de indução atingido para a concentração crítica do aditivo), é possível calcular qual seria a concentração do aditivo para o tempo de indução desejado.

$$\ln C_x - \ln C_{cr} = k(TI - TI_0) \quad (\text{Eq. 18})$$

No caso, se o valor desejado TI é o valor estipulado pela ANP (12 horas, na época da realização deste trabalho), a variável C_x corresponde a concentração necessária para atingir o tempo de indução desejado, que é calculada facilmente a partir dos outros valores conhecidos.

4.5.3. Concentração do aditivo durante a estocagem

É possível, ainda inferir a variação da concentração no tempo de estocagem na temperatura ambiente (CHEN, LUO, 2011) ou, ainda, na temperatura de um teste

de envelhecimento acelerado. A equação de Arrhenius, uma vez que a energia de ativação já está calculada, pode ser usada para determinação da constante na temperatura alvo:

$$\ln(k) = + \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Eq. 19})$$

De posse do valor da constante de velocidade (k) na temperatura definida, a variação de concentração é dada por:

$$C = C_o e^{-kt_s} \quad (\text{Eq. 20})$$

Neste caso, C_o é a concentração inicial do antioxidante, e C a concentração real calculada para o tempo t_s (tempo de estocagem).

4.6. Antioxidantes

A curcumina, a betanina, o 1,2-dihidroxibenzeno, 1,3-dihidroxibenzeno e 1,4-dihidroxibenzeno foram adquiridos da marca sigma-aldrich e utilizados como adquiridos.

Os óleos essenciais foram adquiridos da destilaria Bauru, e utilizados conforme adquiridos.

Os derivados diretos da curcumina, OHC e CM (FENG, LIU, 2009), bem como todos os curcuminóides da série halogenados e hidroxilado (GOMES, PEREIRA, *et al.*, 2018) foram sintetizados e recebidos do Laboratório de Química Orgânica (LABSINT) da PUC.

Os pós liofilizados do extrato de beterraba e de jabuticaba foram comprados no comercio local da marca CSS Alimentos.

4.6.1. Concentração usada de antioxidantes

Para estudo da atividade dos antioxidantes, os compostos foram divididos em séries e assim tratados:

Séries 1 e 2: Curcumina e derivados diretos da molécula de curcumina (série 1), bem como os curcuminóides halogenados e hidroxilado oriundos de aldeídos

(série 2). Inicialmente, o uso de 0,5% da curcumina no biodiesel não dissolveu completamente. Assim, para todos estes produtos, a concentração escolhida foi 0,05% p/p. Nesta proporção, a curcumina não dissolvia, mas era consumida totalmente ao longo da análise no Rancimat. Concentrações acima desta frequentemente levavam a reação a produzir espuma, perdendo amostra para o vaso de leitura de condutividade, o que invalidava os dados para cálculos cinéticos.

Série 3: óleos essenciais. Devido a fraca atividade antioxidante e alta capacidade de dissolução, foi definido uma concentração 10% v/v do óleo essencial no biodiesel, até para testar efeitos em parâmetros físicos, como ponto de entupimento, viscosidade e densidade. Não existe limite legal para adição de aditivo no biodiesel.

Série 4: extratos naturais. Foi definido 0,5% p/p, mesmo não havendo dissolução total. As condições de reação eram amenas e não havia perda de material para o vaso de leitura de condutividade para nenhum dos antioxidantes.

Série 5: Para os difenóis, que são excelentes antioxidantes, a concentração foi de 0,25% porque, em algumas amostras, a concentração de 0,5% (concentração usada comercialmente) chegava a apresentar mais de 100 horas de tempo de indução, ou mais, em temperaturas abaixo de 110°C.

De posse dos dados brutos gerados pelo equipamento, os cálculos cinéticos e termodinâmicos foram realizados de acordo com o item 4.5.1.

O cálculo das concentrações críticas, de acordo com o item 4.5.2 foi realizado somente para compostos cujos valores de aumento do tempo de indução tenham sido destacados em suas respectivas séries. Não foi realizado para os aditivos da série curcuminóides halogenados (com exceção do composto “Bromo para”) porque grande parte destes eram pró-oxidantes. Também não foi realizado para óleos essenciais porque a concentração inicial usada era alta, o que resultaria em valores de concentração crítica muito altos. A partir da mesma equação, tomando-se a concentração inicial (C_0) como variável desconhecida, C_{cr} conforme calculado, foi possível determinar a concentração teórica (C_x) para atingir ao tempo de indução desejado. Neste caso, foi utilizado o tempo de 12 horas porque este era o valor aceito pela ANP à época do início dos estudos.

4.7. Ressonância Magnética Nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear de próton (RMN) foram realizadas num equipamento Bruker Avance III HD/Magnet System 400 Ascend 9.4 T, tendo clorofórmio deuterado como solvente (sinal residual de 7,28 ppm), usando o método quantitativo (Q-RMN).

A análise de RMN, dentro do escopo desta tese, foi utilizada apenas para o aditivo curcumina. Uma vez que a amostra de biodiesel é uma amostra complexa, foi utilizado o metil linoleato (LM) como modelo, já que corresponde a 54%, em média, da composição do biodiesel de soja. O LM é um monoéster insaturado, da mesma forma que cerca de 80% dos monoésteres que compõe o biodiesel de soja.

Foi utilizado um padrão externo, o ácido acetilsalicílico, de forma a se comparar as áreas dos outros picos e fazer uma estimativa de suas intensidades (HUANG, SU, *et al.*, 2014a).

Foram produzidas, com clorofórmio deuterado, as soluções estoque A (50 μmol de metil linoleato e 1 mL de solvente), a solução B (50 μmol de curcumina e 4 mL de solvente) e a solução C (150 μmol de ácido acetil salicílico e 1 mL de solvente). As massas dos solutos foram escolhidas de forma a ficarem entre 0,01 e 0,03 gramas, para diminuir o erro de pesagem (HUANG, SU, *et al.*, 2014b). A escolha do volume do solvente deveu-se a dificuldade de dissolução da curcumina. Foram então preparadas 5 amostras, de acordo com a tabela 3. As amostras preparadas tinham 15 μmol de padrão externo (amostras 2 a 4) e 5 μmol do metil linoleato (amostras 3 e 5), e 5 μmol de curcumina (amostras 4 e 5).

Tabela 3: Composição das amostras analisadas no RMN

Amostra	1	2	3	4	5
Sol. A	0	0	100 μL	0	100 μL
Sol B	0	0	0	100 μL	100 μL
Sol C	0	100 μL	100 μL	100 μL	100 μL
Clorofórmio D	600 μL	500 μL	400 μL	400 μL	400 μL
Razão Molar (ML:Curc)	00:00	00:00	01:00	00:01	01:01

4.8. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA/DTG), foi realizada no equipamento DTG-60 da Shimadzu, usando nitrogênio como gás com vazão de 100mL/min, na faixa de temperatura ambiente até 600° C com rampa de 10° C por minuto.

Foi realizada para as amostras de biodiesel puro e de óleo de limão tahiti, com o objetivo de identificar uma possível decomposição identificada na análise de estabilidade oxidativa.

4.9. Teste de envelhecimento

Os testes de envelhecimento só foram realizados com a série difenol com biodiesel de soja. Estes compostos deram os melhores resultados, e, portanto, foi possível enxergar variações efetivas ao longo do tempo.

O procedimento de envelhecimento foi realizado baseado no método ASTM D4625, com algumas modificações. As amostras foram estocadas a 43° C, em vidro âmbar de borossilicato, dentro de estufa com circulação forçada de ar. Os frascos foram armazenados sem batoque e sem tampa para permitir a circulação de ar. As amostras foram analisadas no início e nas semanas 2, 4, 6, 8 e 11, e foram testadas para tempo de indução (método Rancimat, 110°C) e infravermelho.

4.9.1. Análise de Infravermelho

A análise de infravermelho por transformada de Fourier por reflexão total atenuada (ATR-FTIR, doravante chamado FTIR) foi realizada no equipamento Alpha II (Bruker), pelo método de 32 varreduras, com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹, para as amostras de biodiesel e biodiesel aditivado com cada um dos difenóis utilizados, e teve como objetivo avaliar o comportamento da dupla ligação e da carbonila no processo de oxidação. Este método também foi utilizado para avaliar o teor de água do óleo de limão tahiti.

4.10. Tratamento dos dados de densidade e viscosidade

Para a série da curcumina e derivados: foram analisadas todas as amostras aditivadas, com uso de ultrassom e aquecimento para aumentar a solubilidade e, quando necessário, foi realizada a filtração.

Para a série dos curcuminóides halogenados: todos os compostos foram analisados, com eventual uso de ultrassom para melhorar a dissolução.

Para a série dos extratos naturais: Apenas a betanina foi utilizada nos testes físico-químicos, porque os outros compostos não apresentaram dissolução completa.

Para as séries dos óleos essenciais e dos difenóis: Todos os compostos foram analisados.

Os resultados foram apresentados em dois grupos: o primeiro, se refere a amostras de biodiesel aditivado com as séries curcuminóides, curcuminóides halogenados, extratos naturais e difenóis. O segundo grupo se refere a amostras de biodiesel com série óleos essenciais.

Os resultados de densidade e viscosidade cinemática do primeiro grupo foram realizados em 2 dias diferentes, com a mesma amostra de biodiesel, e os resultados foram tratados em conjunto, verificando-se a distribuição modal e aplicando-se o teste de Grubbs (GRUBBS, 1969) para identificar possíveis pontos fora do conjunto de dados (anômalos). Para tanto, foi calculado o z score (equação abaixo), dividindo-se a diferença entre a média geral dos valores e o ponto a ser estudado.

$$z\ score = \frac{|Valor\ suspeito - Média|}{Desvio\ Padrão} \quad (Eq. 21)$$

A função da densidade de probabilidade (frequência) foi calculada para cada ponto (equação abaixo, onde x é o valor a ser testado, μ é a média de todos valores do grupo e σ o desvio padrão) (MILLER, MILLER, 2010).

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (Eq. 22)$$

Finalmente, de posse dos valores de frequência para cada ponto, foi determinado que os valores do grupo de pontos (tanto para viscosidade como para a densidade) apresentavam uma distribuição normal.

O teste de Grubbs consiste no cálculo do z score padrão para os valores extremos. Este valor é comparado ao valor encontrado na tabela de valores críticos de Grubbs. As amostras avaliadas foram: Bd puro, Bd OHC e Bd CM (série curcuminas), Bd BrPara, Bd BrOrto, BdOH, BdF, BdCl e BdI (série halogenados), Bd Betanina (série liofilizados), Bd12, Bd13 e Bd14 (série difenóis), perfazendo um total de 13 amostras.

5. Resultados e Discussão

5.1. Síntese, Purificação e Estocagem do Biodiesel produzido

5.1.1. Purificação

Os resultados das 4 amostras testadas para definição da melhor prática de purificação (BNS, BNU, BVS e BVU) são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Resultado dos parâmetros de qualidade das amostras de biodiesel usadas para testagem do método de purificação

Parâmetro	BNU	BNS	BVU	BVS	ANP
Índice de acidez	0,18	n.d.*	0,16	n.d.*	0,5 g KOH/g
Teor de água	n.d.	n.d.*	120	n.d.*	200 mg/kg
Densidade	894	896,2	894,6	882	850-900 kg/m ³
Período de Indução	4,54	4,44	4,86	4,81	> 6 horas
Ponto de Fulgor	121	69	> 130	74	> 100 °C

**n.d.: a análise foi realizada, mas não foi detectada a impureza*

O parâmetro índice de acidez, dado por KOH/g determina o resíduo de catalisador (neste caso, KOH) no produto purificado, além de ser um bom indicador de resíduos de ácidos graxos e óleos não reagidos (ROVERE, RODRIGUES, *et al.*, 2020). Embora todas as amostras tenham dado abaixo da especificação da ANP, a purificação a seco se mostrou mais efetiva na retirada de resíduo detectados por este parâmetro.

Todas as amostras foram acondicionadas com peneira molecular 3A, ativada durante 3 horas a 300 °C, em frasco âmbar, e na geladeira. Apenas uma delas apresentou algum resíduo de umidade, o que pode ser explicado pela manipulação da amostra durante as análises. A densidade encontrada para todas as amostras foi dentro da faixa especificada pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023).

Com relação ao ponto de fulgor, que varia com o resíduo de álcool contido na amostra, quanto maior for este resíduo, menor será o ponto de fulgor. Para a ANP, o biodiesel deve ter ponto de fulgor acima de 100°C. O valor esperado para um biodiesel purificado é acima de 170 °C, mas a ANP já considera amostras com

ponto de fulgor acima de 130 °C isentas de álcool, neste caso, não é necessário quantificar essa impureza. O resultado obtido mostra que a purificação a seco não foi capaz de retirar o metanol das amostras. Contudo, uma das amostras purificadas a úmido (BNU) também ainda continha algum indício de metanol, já que apresentou ponto de fulgor abaixo de 130 °C. As amostras purificadas a seco foram então levadas ao rotoevaporador, numa temperatura de 43 °C, durante 90 minutos, de forma a retirar o metanol residual, e o ponto de fulgor foi reavaliado. Nos dois casos (BNS e BVS), o novo ponto de fulgor após a evaporação foi acima de 130 °C. A amostra BNU, que apresentou indício de álcool, não foi levada ao evaporador porque o seu ponto de fulgor estava dentro da especificação da ANP, e, portanto, a amostra foi considerada adequada para uso.

Com relação ao período de indução, apesar de a ANP considerar o biodiesel apto para uso apenas com valores acima de 13 h (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023) a partir do ano de 2023, este tempo só é alcançado utilizando-se um aditivo antioxidante. Para amostras de biodiesel puras oriundas de óleo de soja, espera-se um valor do período de indução em torno de 5 horas, segundo os ensaios realizados no Laboratório de Combustíveis da PUC-Rio. Assim, pelos valores obtidos, entende-se que a origem do óleo foi fator mais determinante para a variação do tempo de indução do que o modo de purificação.

Com isso, entende-se que a purificação a seco gera um biodiesel com especificações bem semelhantes ao biodiesel purificado a úmido, com exceção do teor de metanol, que o amido usado como adsorvente não foi capaz de retirar.

Contudo, a purificação a seco seguida de uma etapa de evaporação a pressão reduzida foi suficiente para sanar esta deficiência. Mesmo adicionando-se uma etapa à purificação seca, esta ainda é mais simples, rápida e com menos produção de efluente do que a purificação tradicional, mesmo considerando-se a filtração do óleo obtido como uma etapa complexa e com alguma perda de biodiesel.

Desta forma, o processo de purificação escolhido foi a adsorção com amido de milho, seguida de filtração e tratamento em rotoevaporador para retirada de resíduo de metanol.

5.1.2. Estocagem

Foram produzidas três amostras com material de partida diferente, para testar o teor de água ao longo do tempo. Elas eram analisadas uma vez por semana, de forma a se definir o tempo ideal de estocagem. As análises foram realizadas até a décima segunda semana, e os resultados estão expressos na tabela 5.

Tabela 5: Teor de água (em mg/kg) em 3 amostras (1, 2 e 3) para testes de estocagem

	Semanas											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Amostra 1	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<60	<60	<60	<90	<90	<120
Amostra 2	<30	<30	<30	<30	<30	<60	<60	<90	<90	<90	<90	<120
Amostra 3	<30	<30	<30	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<90	<120	<120

Da tabela 5 nota-se que, durante as 12 semanas testadas, as amostras mantiveram teor de água abaixo do preconizado pela ANP. Mesmo assim, as análises de tempo de indução foram realizadas sempre até a quarta semana (com uma exceção, a série dos óleos essenciais). As amostras com mais de 4 semanas foram utilizadas para testagem e desenvolvimento de metodologia experimental.

5.1.3. Parâmetros de qualidade do biodiesel

Os parâmetros de qualidade do biodiesel só eram analisados quando da produção de uma nova batelada. Os resultados abaixo descritos referem-se a análise de qualidade o biodiesel puro produzido utilizado neste trabalho.

5.1.3.1. Pureza do biodiesel

Todas as amostras utilizadas para este trabalho apresentaram em geral pureza acima de 90%. A pureza aceita na ANP para aquisição em leilões é acima disso (96%), contudo, entende-se que a pureza obtida é suficiente para o trabalho proposto, desde que as comparações sejam feitas com o mesmo lote de biodiesel. O objetivo não é produzir um biodiesel puro para comercializar.

5.1.3.2. Massa específica

A massa específica, de acordo com a ANP, deve estar na faixa de 850-900 kg/m³. Em todos os casos, sem exceção, o resultado deste parâmetro para as amostras produzidas foi encontrado na faixa 865-890 kg/m³.

5.1.3.3. Ponto de Fulgor e ponto de entupimento

O ponto de fulgor foi, para todas as amostras, acima de 130° C, e o ponto de entupimento do biodiesel produzido foi de -3°C.

5.1.3.4. Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação manual. Como o valor máximo aceito pela ANP é de 0,5 g KOH/g, amostras com valores acima de 0,4 g KOH/g eram repurificadas e reanalisadas.

5.1.3.5. Teor de Sabão

O teor de sabão, cujo parâmetro equivalente na ANP é chamado de teor de glicerol livre, tem especificação máxima 0,02% (200 ppm). Todas as amostras apresentaram resultados abaixo disso, na maioria dos casos o teor de sabão resultava em indetectável.

5.1.3.6. Viscosidade

A viscosidade cinemática a 40°C do biodiesel foi medida em viscosímetro manual, sendo a faixa aceita pela ANP de 3,0 a 5,0 mm²/s. Em todos os casos, o biodiesel produzido teve a sua viscosidade cinemática determinada entre 4,0 e 5,0 mm²/s.

5.1.3.7. Análise dos parâmetros de qualidade

As determinações de qualidade do biodiesel mencionadas acima eram realizadas somente quando era produzido biodiesel novo.

Na tabela 6 encontram-se os parâmetros de qualidade utilizados para avaliar a qualidade o biodiesel produzido

Tabela 6: Resultado dos parâmetros de qualidade do biodiesel produzido

Parâmetro	média dos valores obtidos	Faixa ANP	Unidade
Teor de ésteres	acima de 90%	96,5	%
Densidade	865-890	850-900	kg/m ³
Ponto de Fulgor	acima de 130°C	100	°C
Ponto de Entupimento	-3°C	*	°C
Índice de Acidez	abaixo de 0,4	0,5	mgKOH/gr
Glicerol livre	abaixo de 100	200	ppm
Visc. Cin. a 40°C	4,0 a 5,0	3 a 5	mm ² /s

*O ponto de entupimento mínimo depende do mês e da região do Brasil, de acordo com a Resolução mais atualizada da ANP até esta data, os valores encontram-se na faixa entre zero (Região Sul, em julho) a 19° C (Região Norte, durante todo o ano).

5.2. Curcuminas e derivados diretos da molécula de curcumina

Apesar de curcumina já ser bastante conhecida na literatura como antioxidante (DE SOUSA, DE MOURA, *et al.*, 2014, SANTOS, Gustavo A., VILA, *et al.*, 2016), inclusive para óleos, gorduras e metilésteres (SANTOS, Mikaelly Nayara, DE SOUZA, *et al.*, 2019), não foram encontrados na literatura dados cinéticos ou termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel envolvendo a curcumina. Todas as moléculas desta família utilizadas neste trabalho podem ser vistas na figura 22. As duas moléculas derivadas da curcumina, cada uma contendo um sítio ativo da curcumina, podem ajudar a elucidar o mecanismo e nunca foram, até onde se tem conhecimento, testadas para o biodiesel.

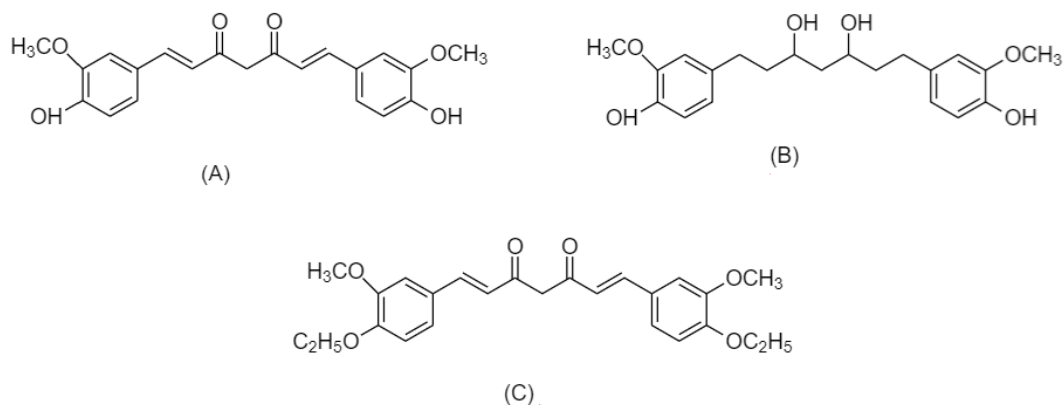


Figura 22: Estruturas dos compostos da série curcuminas: curcumina (A), OHC (B), CM (C)

5.2.1. Resultados de tempo de indução

Na tabela 7 estão expressos os tempos de indução encontrados para o biodiesel puro, e aditivado com curcumina, CM e OHC, e a respectiva equação de linha de tendência, que é um polinômio de segundo grau, comportamento já bem estabelecido no estado da técnica (XIN, IMAHARA, *et al.*, 2009). Em todos os casos, o coeficiente de determinação, R^2 , atingiu valores muito próximos a 1, o que indica que as variações deste parâmetro em função da temperatura na faixa estudada estão dentro do que é esperado, uma vez que a variação de tempo de indução versus temperatura tende a resultar num polinômio de segundo grau (DEVITASARI, FATHURRAHMAN, *et al.*, 2022).

Tabela 7: Valores do tempo de indução em diferentes temperaturas, e equação das respectivas linhas de tendência.

	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C	Equação de linha de tendência e coeficiente de determinação
Bd puro	8,94	6,17	4,68	3,05	1,27	$y = 0,0053x^2 - 1,5258x + 108,78$ $R^2 = 0,9933$
Bd curc	11,14	7,8	5,61	3,93	1,33	$y = 0,0057x^2 - 1,7207x + 126,15$ $R^2 = 0,9922$
Bd CM	8,95	6,33	4,77	3,2	1,3	$y = 0,0041x^2 - 1,2675x + 94,689$ $R^2 = 0,9941$
Bd OHC	9,4	6,68	4,98	3,31	1,27	$y = 0,004x^2 - 1,2663x + 96,17$ $R^2 = 0,9949$

O índice I, calculado dividindo-se o tempo de indução obtido da amostra aditivada pelo tempo de indução do biodiesel puro, mostra mais claramente o percentual de aumento destes parâmetros causado pelo aditivo utilizado. Os índices I calculados para os valores da tabela 7 encontram-se na tabela 8.

Tabela 8: Valores do tempo de indução expressos no índice I

	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd puro	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Bd curc	1,25	1,26	1,20	1,29	1,05
Bd CM	1,01	1,03	1,02	1,05	1,03
Bd OHC	1,06	1,08	1,06	1,09	1,00

De forma geral, poder ser visto na tabela 8 que todos os três aditivos resultaram em alguma melhora no tempo de indução, ainda que pequena, em relação ao biodiesel puro.

Mesmo em concentrações muito baixas, 0,05%, a curcumina consegue elevar em até 25% o valor do tempo de indução. Nenhuma das duas outras moléculas apresentou resultado próximo a isso. Contudo, observa-se que o segundo melhor resultado é para a molécula OHC, que tem hidrogênios fenólicos em posição para, indicando que o mecanismo de proteção exercido pela curcumina tende a ser majoritariamente equivalente aos antioxidantes fenólicos tradicionais (BHT, BHA, TBHQ e PG).

Ainda, a molécula CM apresenta um valor muito baixo, porém consistente na melhoria do tempo de indução, mesmo em concentração tão pequena. Isso indica que existe, nesta molécula, algum grau de proteção à reação de oxidação. Como a molécula não tem hidrogênios fenólicos, pode-se inferir que o centro cetona-enólico existente na estrutura desta molécula consome o oxigênio presente no meio (LAU, GAN, *et al.*, 2022), retardando, ainda que levemente, a velocidade de reação de oxidação do biodiesel.

A figura 23 mostra a variação do tempo de indução para as espécies estudadas para cada temperatura avaliada.

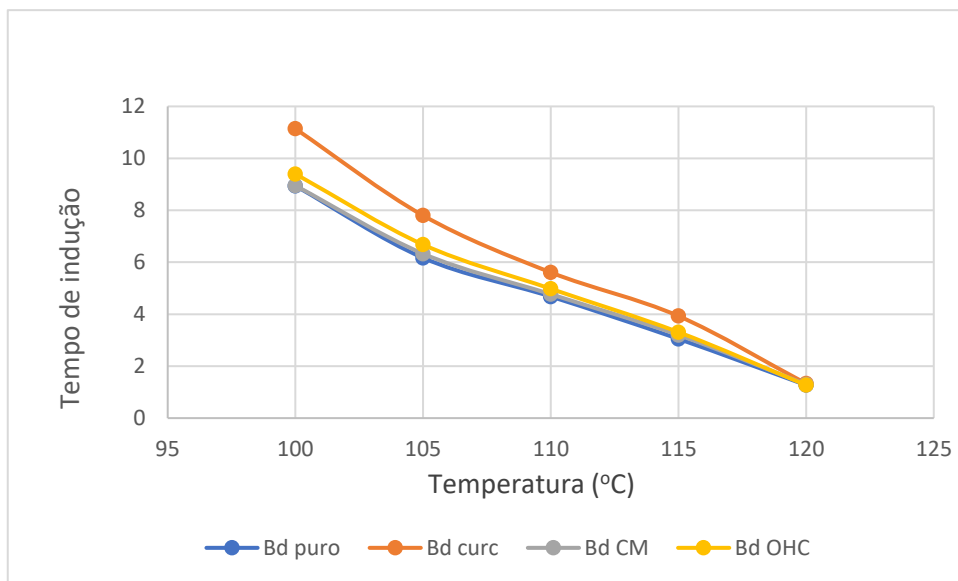


Figura 23: Variação do tempo de indução versus a temperatura para as amostras de curcumina, OHC e CM

Na maior temperatura medida, contudo, observa-se que todos os tempos de indução ficaram próximos entre si, demonstrando que a efetividade tanto da curcumina quanto da OHC tende a ser nula em temperaturas muito altas. A efetividade do aditivo CM ser levemente melhor do que o aditivo OHC pode, também ser explicado porque, em temperaturas maiores, maior oxigênio está dissolvido no meio, o que poderia tornar o papel do sítio tautomérico (captura de oxigênio) mais proeminente.

Na tabela 9 podem ser vistos os valores das constantes de velocidade calculadas, e os respectivos R^2 das retas que deram origem a tais valores. Todas as retas foram obtidas com coeficiente de determinação muito próximas de 1, e podem ser consultadas na seção 8 (apêndice), item 8.1. Este comportamento se repetiu para todos os cálculos de constante de velocidade de reação, de todas as famílias estudadas neste trabalho.

Tabela 9: Constantes de velocidade calculadas e respectivos R^2 .

Amostra	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C	
	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²
Bd Puro	0,224	0,9993	0,279	0,9966	0,549	0,9998	0,805	0,9973	1,86	0,9998
Bd cur	0,187	0,9997	0,266	0,9991	0,505	0,9998	0,707	0,9997	1,618	0,9989
Bd OHC	0,222	0,9999	0,273	0,9985	0,539	0,9991	0,778	0,9988	1,719	0,9984
Bd CM	0,216	0,9998	0,269	0,9985	0,547	0,9987	0,763	0,9993	1,733	0,9991

Na tabela 10 encontram-se os tempos de indução e os respectivos valores de desvio padrão encontrados para estas amostras. Em todos os casos, desvio padrão encontrado foi igual ou menor que 0,1.

Tabela 10: Valores do tempo de indução e respectivos valores de desvio padrão para as amostras de biodiesel puro e aditivado com curcumina, OHC e CM.

Amostra	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C	
	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad
Bd Puro	8,94	0,05	6,17	0,07	4,68	0,07	3,05	0,07	1,27	0,07
Bd cur	11,14	0,11	7,80	0,11	5,61	0,10	3,93	0,11	1,33	0,07
Bd OHC	9,40	0,04	6,68	0,05	4,98	0,09	3,31	0,07	1,27	0,08
Bd CM	8,95	0,10	6,33	0,07	4,77	0,07	3,20	0,07	1,30	0,08

5.2.2. Concentração Crítica e Esperada

Com relação às concentrações críticas (a concentração mínima, abaixo da qual o aditivo não tem ação nenhuma sobre a reação de oxidação), vistas na tabela 11, a tendência reportada por algumas referências (aumento com o aumento da temperatura) (MACHADO, TELES, *et al.*, 2013) não é seguida por esta série, como foi no caso das outras séries discutidas a seguir. Seria esperado que, como o aumento da temperatura medida diminui o tempo de indução do biodiesel puro, também deveria haver um pequeno aumento na concentração mínima de aditivo para que a sua ação fosse percebida. Também é importante notar que, dados os resultados de tempo de indução obtidos, o mecanismo de ação da curcumina como antioxidante pode não ser um mecanismo de simples redução por transferência de próton, mas um mecanismo híbrido, e, portanto, isso pode impactar na concentração crítica esperada. Outro ponto importante a se notar é que a concentração usada para os aditivos CM e OHC foram muito próximas a concentrações críticas nas temperaturas mais altas, tendo, para o caso do OHC, atingindo este limite na temperatura de 120°C. Nesta temperatura, os valores de tempo de indução do biodiesel puro e do biodiesel adicionado a OHC foram 1,27 horas, o que corrobora o cálculo. Especificamente a concentração crítica calculada para a temperatura de 115° C, consideravelmente abaixo das outras temperaturas, pode ser compreendida

em função da baixa solubilidade do aditivo, somado a pouca quantidade utilizada, levando ao aumento do erro.

Tabela 11: Concentrações críticas calculadas para cada temperatura, com concentração inicial de 0,05% p/p

Amostra	Concentração Crítica (C_{cr}) em				
	percentagem				
	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd Curc	0,033	0,032	0,032	0,027	0,045
Bd CM	0,026	0,048	0,048	0,045	0,047
Bd OHC	0,007	0,044	0,045	0,041	0,050

Foi calculado, neste caso, também, o valor teórico necessário de cada aditivo para que, nas condições da análise, se pudesse obter um tempo de indução de 12 horas. Para tanto, a mesma equação foi utilizada, contudo a variável desconhecida (item 4.5.2) foi a concentração inicial (C_x), enquanto o tempo de indução utilizado foi 12 horas (que era o tempo de indução mínimo aceito pela ANP quando da realização deste trabalho). Os valores para curcumina, OHC e CM foram, respectivamente, 1,26%, 0,62% e 2,54% em peso para 110°C (temperatura padrão para o teste segundo a ANP). Para o caso de curcumina e CM, estes teores de aditivos são insolúveis. No caso de OHC, a solubilidade foi maior, mas não foi total, de forma que o teste, dentro das condições em que este trabalho foi realizado, ficou inviabilizado.

5.2.3. Resultados dos dados termodinâmicos

Na tabela 12 são apresentados os valores calculados da entalpia, entropia, energia de ativação e energia livre de Gibbs, para as amostras de biodiesel aditivado e a amostra de biodiesel puro (controle), nas 5 temperaturas estudadas. As retas que deram origem a estes valores podem ser encontradas na seção apêndice, itens 8.2 e 8.3.

Tabela 12: Dados cinéticos para biodiesel puro, biodiesel adicionado a curcumina e a suas variações.

		T (°C)	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
		Energia de Gibbs (Kj/mol)					
Bd puro	ΔH (kJ/mol)	125,57					
	ΔS (kJ/mol)	20,21	-7412,23	-7513,27	-7614,31	-7715,36	-7816,4
	E_a (kJ/mol)	125,01					
Bd curc	ΔH (kJ/mol)	125,8					
	ΔS (kJ/mol)	20,20	-7410,01	-7511,03	-7612,04	-7713,06	-7814,08
	E_a (kJ/mol)	128,98					
BD CM	ΔH (kJ/mol)	121,83					
	ΔS (kJ/mol)	20,06	-7361,71	-7462,03	-7562,34	-7662,66	-7762,98
	E_a (kJ/mol)	126,77					
Bd OHC	ΔH (kJ/mol)	123,58					
	ΔS (kJ/mol)	20,13	-7384,36	-7485	-7585,65	-7686,29	-7786,93
	E_a (kJ/mol)	128,75					

Um estudo semelhante já foi conduzido para misturas de biodiesel de diferentes fontes (GALVAN, ORIVES, *et al.*, 2013), biodiesel aditivado com extratos alcoólicos de produtos naturais (SPACINO, BORSATO, *et al.*, 2015), e mesmo para diferentes tipos de óleos vegetais (FARHOOSH, NIAZMAND, *et al.*, 2008). Valores de E_a , ΔH , ΔS e energia livre de Gibbs foram consistentes com estes resultados. Todos os valores estão muito próximos porque a adição do antioxidante não modificou radicalmente os parâmetros das reações.

Os valores de entropia foram todos positivos, assim como os valores da entalpia. A energia livre de Gibbs foi negativa em todos os casos, o que indica uma reação endotérmica e espontânea.

5.2.4. Resultados da análise de RMN

A figura 24 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear para as três amostras (curcumina, metil linoleato e curcumina-metil linoleato). A mesma figura, em melhor resolução, pode ser vista no apêndice, item 8.4.

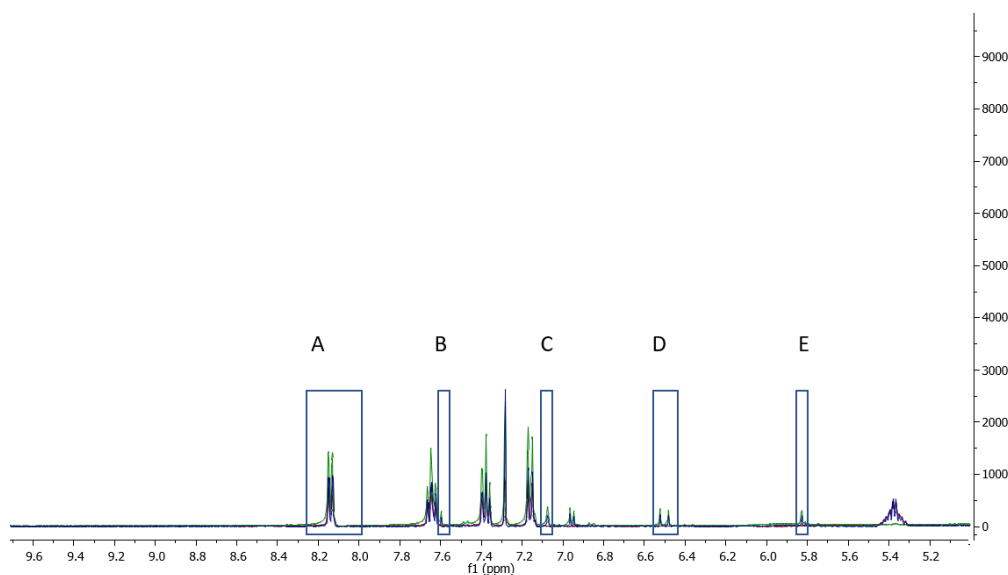


Figura 24: Espectros superimpostos das amostras de curcumina (em clorofórmio-d), metil linoleato (em clorofórmio-d) e metil-linoleato e curcumina (também em clorofórmio-d), com as áreas demarcadas (referentes a tabela 13) Sinal residual do solvente em cerca de 7,28 ppm.

A figura 25 mostra a molécula da curcumina com os hidrogênios marcados

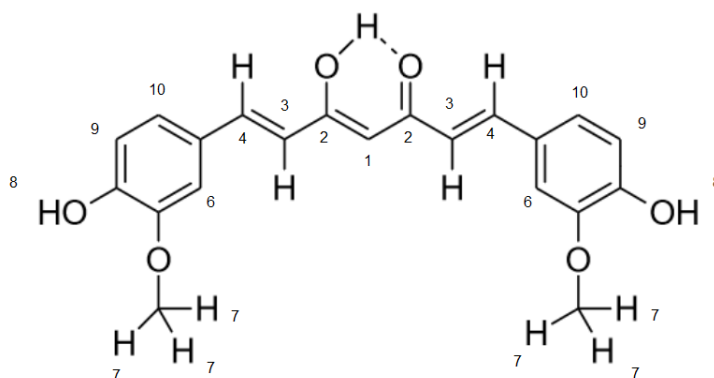


Figura 25: Molécula da curcumina com os hidrogênios marcados

De acordo com Payton (PAYTON, SANDUSKY, *et al.*, 2007), a curcumina em solução existe predominantemente na forma da figura 25. Os resultados do tempo de indução, demonstram que a molécula CM leva a uma melhoria do tempo de indução muito pequena, porem consistente ao longo das temperaturas estudadas.

Na tabela 13, tem-se os valores de área calculados para as amostras 4 (curcumina) e 5 (curcumina + ML), devidamente normalizados usando como referência o pico duplete do padrão externo (pico 8,11 e 8,17 ppm)

Tabela 13: Áreas calculas para hidrogênios de interesse da curcumina, devidamente normalizados com os valores do padrão externo.

Amostra	Constituinte	Pico	Refere-se a	Area	Area do padrão externo*	Razão área da pico/área do padrão externo	Razão amostra 5/amostra 4
Amostra 4	Curcumina	5,8 ppm	H1	2,56	25,99	0,0985	0,96
Amostra 5	Curc-ML			2,45	26,01	0,09419	
Amostra 4	Curcumina	6,47 ppm	H3	4,37	26,01	0,16801	0,96
Amostra 5	Curc-ML			4,21	26,01	0,16186	
Amostra 4	Curcumina	7,6 ppm	H4	31,24	25,77	1,21226	0,98
Amostra 5	Curc-ML			30,95	26,01	1,18993	
Amostra 4	Curcumina	7,07 ppm	H10 (arom)	3,93	26,01	0,1511	1
Amostra 5	Curc-ML			3,83	25,26	0,15162	

*A área do padrão externo é a área do pico usada como referência do padrão externo, adicionado a cada uma das amostras

Tendencialmente, quanto mais central é o hidrogênio, e, portanto, mais envolvido no mecanismo de captura de oxigênio, maior é a mudança entre as áreas correspondentes nas amostras 4 (curcumina pura) e 5 (curcumina pura com ML - metil linoleato). A amostra de biodiesel e de ML são altamente higroscópicas, de forma que a solução contendo tais compostos tende ter mais água e oxigênio dissolvido. Portanto, a curcumina aí presente tenderia a absorver mais oxigênio do que quando em solução sem a presença destes compostos.

As diferenças são muito pequenas, contudo, quando analisadas em conjunto com os resultados de tempo de indução, são importantes, porque o hidrogênio do anel aromático, usado neste caso como comparação, não apresenta nenhuma modificação em sua área. As diferenças pequenas podem indicar que o mecanismo de captura de oxigênio seja discreto. Isso é corroborado pelo pequeno aumento no tempo de indução visto para a molécula CM.

Assim, a curcumina apresentaria um mecanismo híbrido de proteção à reação de oxidação, a molécula funcionaria tanto como doadora de hidrogênios fenólicos como captadora do oxigênio, à luz dos resultados obtidos. Um novo

estudo de RMN de próton, com melhor solubilidade, poderá ser feito de forma a se dirimir quaisquer dúvidas.

5.3. Curcuminóides halogenados e hidroxilado

Essa classe de curcuminóides foi baseada no trabalho de Gomes (GOMES, PEREIRA, *et al.*, 2018), que determinou a capacidade antioxidante através de calorimetria diferenciada de varredura (DSC). Este ensaio pode ser considerado um bom substituto para o Rancimat, pelo menos para a oxidação rancídica de óleos vegetais, cujo tempo de indução esperado é bem baixo (ALMOSELHY, 2021). Os autores justificam a capacidade antioxidante desta classe de compostos a partir dos dados de decomposição do biodiesel. A fórmula geral dos compostos desta família pode ser vista na figura 26.

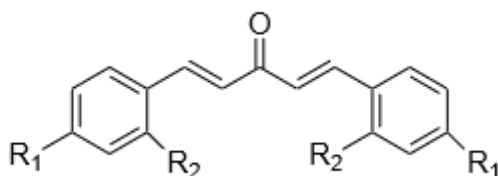


Figura 26: Fórmula geral da família dos curcuminóides

Contudo nenhum destes compostos, com exceção do hidroxilado, apresenta motivo para inferência de que teriam atividade redutora frente ao sistema contendo biodiesel. Por isso decidiu-se testar toda a série de curcuminóides com halogênios nas posições “para” do anel, e mais a hidroxila. Em função do resultado fora do esperado do curcuminóide com o bromo na posição para, foram realizados testes também com o bromo na posição orto.

5.3.1. Resultados de tempo de indução

Abaixo, na tabela 14, tem-se os valores obtidos da constante de velocidade e respectivos coeficientes de determinação, calculadas para cada temperatura. As retas que deram origem a estes valores podem ser encontradas no apêndice, item 8.1.

Tabela 14: Valores da constante de velocidade com os respectivos coeficientes de determinação das retas de origem

Amostra	100oC		105oC		110oC		115oC		120oC	
	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2
Bd Puro I	0,349	0,9934	0,436	0,9993	0,563	0,9991	0,787	0,9980	1,019	0,9993
Bd Br para	0,309	0,9894	0,402	0,9989	0,522	0,9963	0,730	0,9967	1,030	0,9968
Bd Br orto	0,389	0,9987	0,456	0,9976	0,624	0,9988	0,829	0,9989	1,074	0,9978
Bd OH	0,415	0,9990	0,458	0,9978	0,651	0,9993	0,964	0,9999	1,091	0,9942
Bd Bd Puro II	0,344	0,9935	0,411	0,9985	0,536	0,996	0,878	0,9998	1,112	0,9982
Bd F	0,371	0,9904	0,436	0,9976	0,552	0,9988	0,774	0,9995	1,124	0,9989
Bd Cl	0,415	0,9936	0,555	0,9995	0,603	0,9983	0,834	0,9976	1,191	0,998
Bd I	1,074	0,9864	1,629	0,9939	1,739	0,9974	1,797	0,9981	1,854	0,9852

Podem ser vistos os valores de 2 amostras para a espécie biodiesel puro. O aparelho (Rancimat) tem 8 estações de análises, e cada análise foi realizada em duplicata, e, posteriormente, repetida a série na mesma temperatura. Assim, o biodiesel puro referente ao primeiro grupo (biodiesel aditivado com compostos de fluor, cloro, iodo) apresenta um valor ligeiramente maior que o segundo grupo (biodiesel aditivado com compostos bromo na posição para ou bromo na posição orto e hidroxila).

Os valores de tempo de indução com os respectivos valores de desvio padrão calculados para esta família podem ser vistos na tabela 15. Algumas amostras com o aditivo de iodo não tiveram os valores de desvio padrão calculado porque não foi possível calcular por haver menos de 4 valores obtidos.

Tabela 15: Valores de tempo de indução e desvio padrão

	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C	
	T.I	Desv. Pad	T.I	Desv. Pad	T.I	Desv. Pad	T.I	Desv. Pad	T.I	Desv. Pad
Bd Puro I	8,77	0,07	5,49	0,07	3,84	0,06	2,65	0,08	1,95	0,05
Bd Br para	11,26	0,08	6,45	0,04	4,22	0,06	2,88	0,06	2,08	0,05
Bd Br orto	8,63	0,08	5,38	0,09	3,75	0,08	2,68	0,07	1,92	0,08
Bd OH	8,29	0,09	5,36	0,04	3,63	0,06	2,62	0,10	1,92	0,06
Bd Puro II	8,84	0,05	5,56	0,06	3,90	0,08	2,70	0,08	1,99	0,08
Bd F	8,68	0,11	5,49	0,05	3,84	0,05	2,72	0,06	1,98	0,07
Bd Cl	8,41	0,04	5,29	0,10	3,79	0,05	2,67	0,07	1,96	0,10
Bd I	3,28	0,10	1,85	*	1,38	0,10	1,07	0,07	0,30	*

*Valores de desvio padrão não puderam ser calculados por não haver dados suficientes

Os valores de índice I (tempo de indução do biodiesel aditivado dividido pelo tempo de indução do biodiesel puro) são mostrados na tabela 16, onde foi incluído, também, o valor da curcumina para comparação.

Tabela 16: Valores dos tempos de indução expressos em I

	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd Puro	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Bd curc	1,25	1,26	1,20	1,29	1,05
Bd F	0,98	0,99	0,98	1,01	0,99
Bd Cl	0,95	0,95	0,97	0,99	0,98
Bd Br para	1,28	1,17	1,10	1,09	1,07
Bd Br orto	0,98	0,98	0,98	1,00	0,98
Bd I	0,37	0,33	0,35	0,40	0,15
Bd OH	0,95	0,98	0,95	0,99	0,98

O que pode ser visto é que, com exceção do aditivo com bromo na posição para (“bromo para”), todos os compostos tendem a agir como pró-oxidantes.

Da mesma forma, a hidroxila na posição “para” não parece contribuir para o retardamento da reação de oxidação, pelo contrário, o composto hidroxilado apresenta-se consistentemente como um leve pró-oxidante para biodiesel.

A série de compostos substituídos com F, Cl, I segue uma tendência onde, quanto maior é o halogênio, mais pró-oxidante é o composto. O efeito polarizante poderia explicar tal comportamento. Os valores da primeira energia de ionização são, respectivamente, 1,681, 1,251, 1,140, 1,008 kJ/mol para F, Cl, Br, I. Assim, o iodo, que é uma espécie maior, tem seus elétrons mais fracamente retidos. O efeito desta alta polarizabilidade do iodo faz com que a ligação entre este elemento e o carbono, apesar de ter pequena diferença de eletronegatividade, comporte-se como sendo polar, o que facilitaria a retirada de hidrogênios alílicos ou olefínicos do metilester.

Na figura 27 pode ser visto o gráfico de variação do tempo de indução versus temperatura de medição. Nota-se que o biodiesel com aditivo de iodo tem um comportamento diferente dos outros, provavelmente em função do tamanho da espécie, já discutido. Com exceção deste composto, todos os outros tendem a ter tempo de indução semelhante conforme aumenta a temperatura.

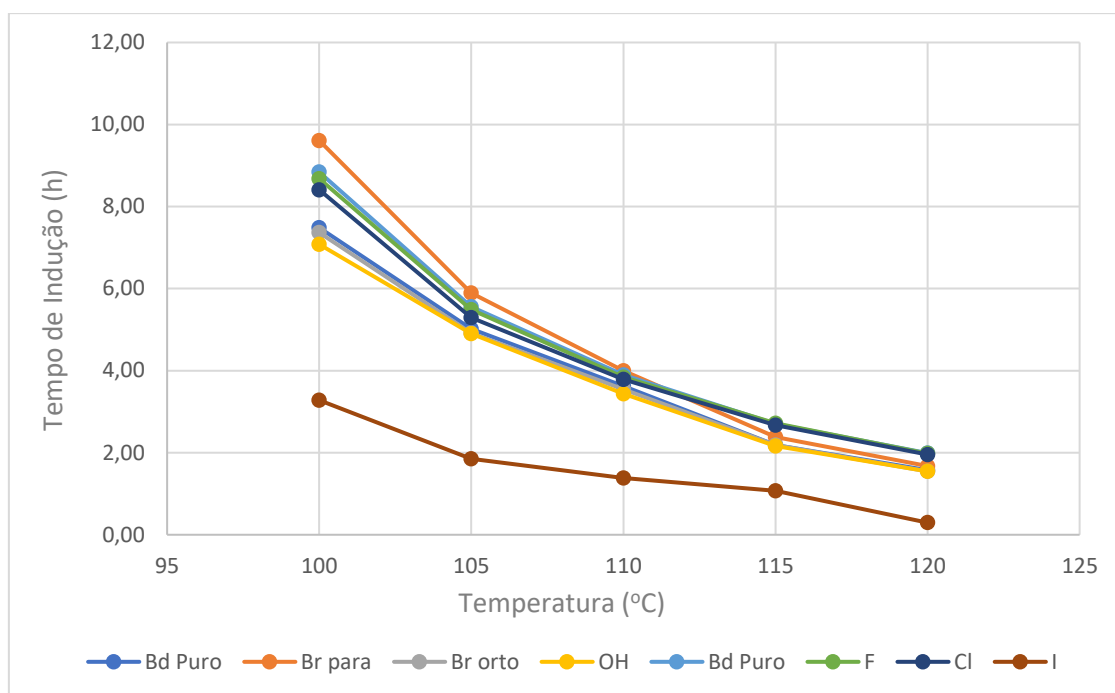


Figura 27: Gráfico de variação do tempo de indução versus a temperatura de medição para as espécies curcuminóides halogenados e hidroxilado.

Isso, contudo, não justificaria o comportamento diferente do composto “bromo para”, que se apresenta um antioxidante bom mesmo em concentração tão baixa. A resposta pode residir, em parte, na ligação de halogênio (POLITZER, LANE, *et al.*, 2007).

As ligações de halogênio são interações não covalentes e direcionais entre um átomo de halogênio (usualmente cloro, bromo ou iodo), e um par de elétrons, em que a distância entre os átomos acaba sendo menor que a soma dos respectivos raios de van der Waals. Pode ser comparada com a ligação hidrogênio. A força dessa interação aumenta com o peso atômico do átomo. O flúor não faz este tipo de ligação, dado sua alta eletronegatividade e a tendência a hibridização sp . O halogênio, neste caso, se ligaria a uma base de Lewis. E sua importância é reconhecida em sistemas biológicos (POLITZER, MURRAY, 2013).

No caso do iodo, por ser muito grande, acaba por interferir negativamente nas ligações duplas, dando início à reação em cadeia de oxidação. O bromo, contudo, teria um tamanho tal que, produzindo uma interação eletrostática entre sua região positiva e a ligação dupla dos metilésteres, acabaria por impedir a reação em cadeia. O mesmo não ocorreria com o aditivo em posição orto, porque neste caso,

os elétrons do bromo ficariam ligeiramente menos disponíveis, a região positiva do bromo, que é a região envolvida na ligação de hidrogênio (POLITZER, MURRAY, 2013), teria menor força.

5.3.2. Resultados dos dados termodinâmicos

Na tabela 17 são apresentados os valores calculados da entalpia, entropia, energia de ativação e energia livre de Gibbs, para as amostras de biodiesel aditivado e a amostra de biodiesel puro (controle). As retas que deram origem à estes valores podem ser encontradas na seção apêndice, itens 8.2 e 8.3.

Tabela 17: Dados cinéticos para biodiesel puro, e aditivado com os aditivos curcuminóides:

		T (°C)	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
		Energia Livre de Gibbs (em kJ/mol)					
Bd puro	ΔH (kJ/mol)	63,42					
	ΔS (kJ/mol)	17,87	-6600,98	-6690,31	-6779,65	-6868,98	-6958,32
	E_a (kJ/mol)	66,6					
Bd Br Para	ΔH (kJ/mol)	69,92					
	ΔS (kJ/mol)	18,1	-6682,87	-6773,39	-6863,91	-6954,43	-7044,95
	E_a (kJ/mol)	75,66					
Bd Br Orto	ΔH (kJ/mol)	60,83					
	ΔS (kJ/mol)	17,77	-6567,38	-6656,23	-6745,08	-6833,93	-6922,78
	E_a (kJ/mol)	64,02					
Bd OH	ΔH (kJ/mol)	62					
	ΔS (kJ/mol)	17,83	-6588,22	-6677,36	-6766,51	-6855,65	-6944,8
	E_a (kJ/mol)	61,13					
Bd Puro II	ΔH (kJ/mol)	64,68					
	ΔS (kJ/mol)	18,21	-6727,65	-6818,7	-6909,75	-7000,8	-7091,85
	E_a (kJ/mol)	73,1					
Bd F	ΔH (kJ/mol)	64,82					
	ΔS (kJ/mol)	17,92	-6618,22	-6707,8	-6797,39	-6886,97	-6976,56
	E_a (kJ/mol)	67,87					
Bd Cl	ΔH (kJ/mol)	57,94					
	ΔS (kJ/mol)	17,68	-6535,58	-6623,96	-6712,35	-6800,73	-6889,12
	E_a (kJ/mol)	65,18					
Bd I	ΔH (kJ/mol)	26,1					
	ΔS (kJ/mol)	16,58	-6157,13	-6240,01	-6322,9	-6405,78	-6488,67
	E_a (kJ/mol)	10,42					

Neste caso, foram usadas duas amostras de biodiesel puro, para cada grupo de amostras testadas no Rancimat. Os resultados de ambas, contudo, são bastante semelhantes.

Um ponto interessante a se notar nos resultados é que os valores obtidos para as amostras de biodiesel puro foram diferentes das amostras para biodiesel puro para os ensaios com o lote anterior. O biodiesel do lote anterior tinha tempo de indução de cerca de 4,8 a 110°C, enquanto no caso presente, o tempo de indução a mesma temperatura é abaixo de 4 para ambas as amostras. Ainda assim, nota-se que os valores estão bem consistentes entre si, com a energia de ativação sendo menor para o biodiesel mais antigo e, portanto, mais propenso a oxidação. A baixa concentração de aditivo e a pouca variação de tempo de indução torna as reações pouco diferentes entre si, o que pode impactar na precisão do método. Isso, contudo, não é válido para o caso do composto iodado, cujos valores da energia de ativação e da entalpia se mostraram muito baixos, o que é consistente com o tempo de indução também muito baixo encontrado para esta espécie, que apresentou alta atividade pró-oxidante.

Os valores de entropia e entalpia foram todos positivos, enquanto os valores da energia livre de Gibbs foram negativos, o que indica uma reação endotérmica e espontânea.

5.4. Extratos naturais

Esta série contou com três compostos: a betanina, adquirida comercialmente e extraída da beterraba, o extrato liofilizado de beterraba, que tem, de acordo com a literatura, dois compostos antioxidantes principais (a betanina e as betaxantinas (BILYK, 1979)), e o extrato liofilizado de jabuticaba (composto de antiocioninas com alto poder antioxidante) (SANTOS, Diego T., VEGGI, *et al.*, 2010). A relação custo-benefício da extração do composto ativo da jabuticaba (RODRIGUES, Sueli, FERNANDES, *et al.*, 2015) não compensaria, devido à dificuldade da extração do composto ativo, que exigiria um desenvolvimento metodológico completo de forma a se obter o composto sólido.

5.4.1. Resultados de tempo de indução

Abaixo, na tabela 18, tem-se os valores obtidos da constante de velocidade e respectivos coeficientes de determinação, calculadas para cada temperatura. As retas que deram origem a estes valores podem ser encontradas no apêndice, item 8.1.

Tabela 18: Valores das constantes de velocidade e respectivos coeficientes de determinação para o biodiesel puro e aditivado com a família dos extratos naturais.

Amostra	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C	
	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²
Bd Puro	0,277	0,9970	0,453	0,9996	0,643	0,9988	1,135	0,9984	1,200	0,9998
Bd Beterraba	0,261	0,9921	0,453	0,9995	0,628	0,9980	0,944	0,9994	1,338	0,9996
Bd Betanina	0,261	0,9986	0,449	0,9967	0,624	0,9991	0,937	0,9976	1,184	0,9990
Bd Jabuticaba	0,259	0,9992	0,449	0,9994	0,617	0,9984	0,924	0,9988	1,191	0,9994

Os tempos de indução medidos com os respectivos valores de desvio padrão podem ser vistos na tabela 19.

Tabela 19: Valores do tempo de indução e respectivos valores de desvio padrão

Amostra	100oC		105oC		110oC		115oC		120oC	
	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad
Bd Puro	9,05	0,07	6,32	0,06	4,08	0,06	2,77	0,06	1,91	0,05
Bd Beterraba	9,61	0,05	6,30	0,05	4,40	0,07	2,90	0,08	1,84	0,07
Bd Betanina	9,60	0,04	6,34	0,04	4,54	0,05	3,14	0,05	2,15	0,06
Bd Jabuticaba	10,10	0,05	6,76	0,06	5,10	0,05	3,20	0,04	2,11	0,05

Os mesmos valores da tabela 19 são encontrados na tabela 20, expressos em índice I.

Tabela 20: Valores da tabela 19 expressos em Índice I

	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd Puro	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Bd Beterraba	1,06	1,00	1,08	1,05	0,96
Bd Betanina	1,06	1,00	1,11	1,13	1,13
Bd Jabuticaba	1,12	1,07	1,25	1,16	1,10

Pode-se notar que os valores obtidos pela amostra com extrato de beterraba, que contém betanina e betaxantinas, apresenta valor muito semelhante ao valor da amostra com betanina somente. A betanina responde por 75% do pigmento da beterraba. O extrato liofilizado da beterraba contém betanina, betaxantinas e polifenóis (CECLU, OANA-VIORELA, 2020). Isso leva a crer que o poder antioxidante do extrato da beterraba não está na betanina, mas nas betaxantinas ou, ainda na pequena quantidade de polifenóis.

Ao final da análise do Rancimat, os tubos de ensaio apresentaram, ainda, material insolúvel, principalmente para as amostras liofilizadas. Isso se deve aos compostos não solúveis presentes no material liofilizado, como fibras, por exemplo. Não houve espumação durante a análise.

5.4.2. Concentração Crítica

Os valores de concentração crítica calculados para a betanina, para as temperaturas de 100 a 120°C, são apresentados na tabela 21. Especificamente para a temperatura de 105°C, quando o valor da concentração crítica (0,49% para o caso da betanina) foi muito próximo da concentração efetivamente usada (0,50%), a melhora no tempo de indução foi desprezível (0,02h). Já no caso da beterraba, cujo valor da concentração crítica foi igual ao valor utilizado, não houve melhora nenhum do tempo de indução

Tabela 21: Concentração crítica para as amostras aditivadas com beterraba, betanina e jabuticaba

Amostra	Concentração Crítica (C_{cr}) em %				
	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd beterraba	0,43	0,50	0,43	0,44	0,55
Bd betanina	0,43	0,49	0,46	0,35	0,35
Bd jabuticaba	0,38	0,41	0,35	0,34	0,52

Neste caso, com resultados de concentração crítica muito altos e com constante de velocidade de reação de oxidação também altos, a aplicação da equação para obtenção dos valores de concentração esperada para atingir 12 horas

resultaram em valores que não são aplicáveis, a saber: 452, 1000 e 237% para beterraba, betanina e jabuticaba, respectivamente. Para compostos que não tem efetivo efeito antioxidante, o cálculo não é factível.

Estudos tem demonstrado que, de modo geral e fora do contexto do uso em biodiesel, a betanina tem alto poder antioxidante (GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO, SZYMUSIAK, *et al.*, 2006), tendo tanto maior atividade antioxidante quanto maior o pH do meio. A betanina, neste caso, agiria de forma semelhante aos antioxidantes fenólicos, perdendo um próton para o meio e inativando os agentes oxidantes antes de o metilester reagir. Contudo os valores de concentração crítica para a betanina não aumentam com o aumento da temperatura, o que poderia indicar que o mecanismo de ação, no caso estudado, não seria simplesmente a transferência de prótons.

Para valores de pH acima de 4, a betanina teria maior atividade do que a anticionina. A massa efetiva de anticionina na amostra liofilizada (que é uma mistura dos compostos do extrato de jabuticaba) utilizada foi bem menor do que a amostra de betanina utilizada (que é um reagente comercial com concentração acima de 98%), ainda assim, o acréscimo no tempo de indução do biodiesel aditivado com jabuticaba foi maior que o aditivado com betanina, indicando que, no caso estudado, as anticioninas têm maior poder de proteção do metilester.

5.4.3. Resultados dos dados termodinâmicos

Os dados cinéticos, apresentados na tabela 22, são condizentes com o que foi apresentado até o momento. Aqui, também, como a adição do antioxidante não mudou drasticamente os resultados do tempo de indução, entende-se que o mecanismo da reação também não foi radicalmente modificado, o que justifica os valores próximos.

Tabela 22: Dados cinéticos para a família dos extratos naturais

		T(°C)	100oC	105oC	110oC	115oC	120oC
		Energia Livre de Gibbs (Kj/mol)					
Bd puro	ΔH (kJ/mol)	90,99					
	ΔS (kJ/mol)	18,92	-6967,66	-7062,28	-7156,90	-7251,52	-7346,14
	E_a (kJ/mol)	91,78					
Bd Beterraba	ΔH (kJ/mol)	94,56					
	ΔS (kJ/mol)	19,05	-7011,57	-7106,83	-7202,08	-7297,34	-7392,59
	E_a (kJ/mol)	92,06					
Bd Betanina	ΔH (kJ/mol)	88,60					
	ΔS (kJ/mol)	18,82	-6932,27	-7026,38	-7120,49	-7214,61	-7308,72
	E_a (kJ/mol)	94,18					
Bd Jabuticaba	ΔH (kJ/mol)	88,87					
	ΔS (kJ/mol)	18,83	-6935,6	-7029,76	-7123,92	-7218,09	-7312,25
	E_a (kJ/mol)	97,74					

Os valores de entropia e entalpia foram todos positivos, enquanto os valores da energia livre de Gibbs foram negativos, o que indica uma reação endotérmica e não espontânea, como todos os estudados até agora.

5.5. Óleos essenciais

Muitos óleos essenciais foram considerados para serem inseridos neste trabalho. A tabela 23 apresenta alguns valores de óleos testados.

Tabela 23: Valores de tempo de indução e índice I para amostras de biodiesel aditivadas com óleos essenciais

Amostra	Tempo de indução (h)	I
Puro	4,01	1,00
Lavanda	3,88	0,97
Laranja doce	2,39	0,60
Laranja amarga	3,20	0,80
Tangerina	4,48	1,11
Limão Tahiti	4,69	1,17
Melaleuca	5,57	1,40
Capim Limão	2,59	0,65

Foi então realizado um teste com os melhores óleos encontrados, o limão tahiti e o óleo de melaleuca, e o óleo de laranja doce, o de pior resultado, para verificar a variação de efetividade ao longo das concentrações. Para este teste, que fez parte dos primeiros ensaios para escolha dos aditivos a serem estudados, a concentração alvo ainda era de 0,5% (concentração usada comercialmente). Os resultados podem ser vistos na figura 28.

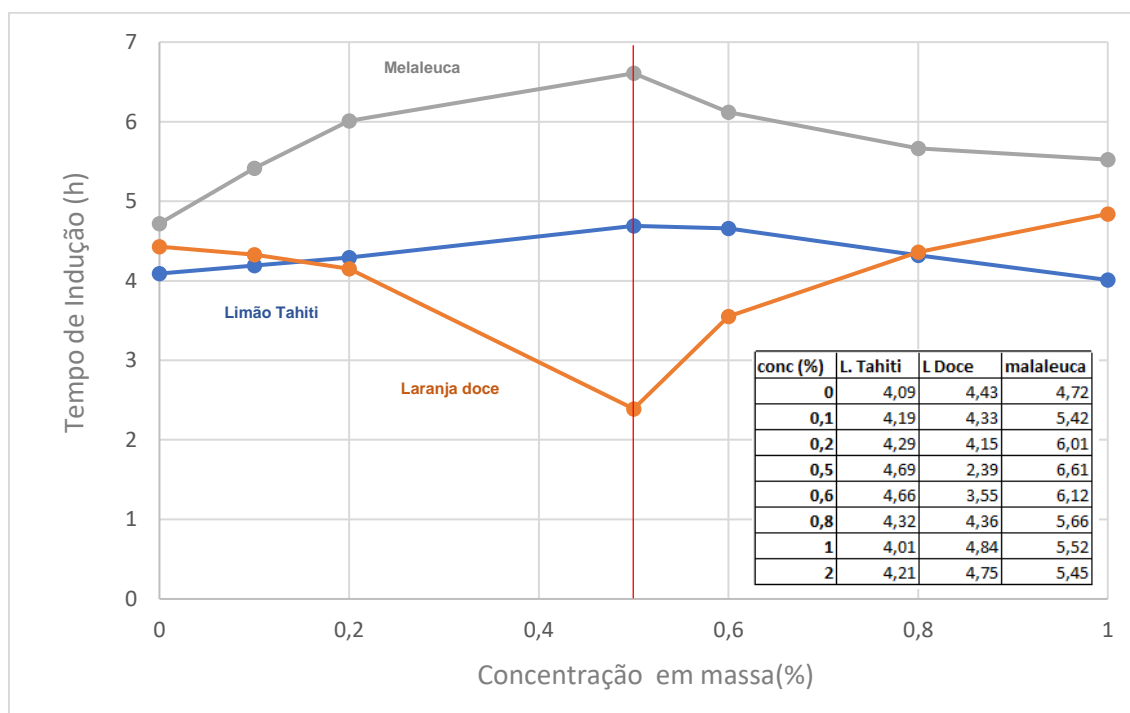


Figura 28: Resultados de tempo de indução para biodiesel aditivado com óleos de limão tahiti, laranja e melaleuca em diferentes concentrações

Pode ser visto que, nos três casos, apresenta-se um ponto de inflexão nos valores na concentração 0,5%, sendo que para os óleos de limão e melaleuca, essa inflexão é positiva, e para o caso de laranja doce, a inflexão é negativa. Os três aditivos apresentam relativa estabilidade após a concentração 0,8%.

Em que pese os bons resultados dos dois melhores óleos comparados aos outros, o incremento no ponto de indução foi bastante discreto, quando comparado ao incremento de aditivos tradicionais (o BHT chega a melhorar o ponto de indução em 200%, segundo testes no Laboratório de Combustíveis da PUC-Rio). O óleo de laranja, e composições terpênicas semelhantes, já havia sido testado como aditivo para melhoria de características físico-químicas (TUBINO, MATOS, 2006). Os terpenos já são conhecidos por modificarem algumas características do biodiesel

(CHO, KIM, *et al.*, 2018, RENNINGER NEIL STEPHEN, 2008), contudo o percentual de uso no biodiesel deste tipo de composto é na ordem de 10%.

O óleo de laranja, em concentrações usadas nas outras famílias deste trabalho, é tendencialmente pró-oxidante. Assim, a escolha para este trabalho recaiu sobre estudar o óleo de laranja doce para melhor compreender o efeito deste aditivo no tempo de indução em concentrações onde seu uso já está estabelecido, bem como estudar os óleos de melaleuca e limão de forma a comparar seus efeitos com os efeitos do óleo de laranja. Tanto o óleo de laranja quanto o óleo de limão tahiti são produzidos a partir do resíduo da indústria do suco, já o óleo de melaleuca tem alto valor comercial.

5.5.1. Resultados de tempo de indução

Abaixo, na tabela 24, tem-se os valores obtidos da constante de velocidade e respectivos coeficientes de determinação, calculadas para cada temperatura. As retas que deram origem a estes valores podem ser encontradas no apêndice, item 8.1. Pode ser notado que o valor equivalente ao ponto de indução para o biodiesel aditivado com limão tahiti não pôde ser obtido na temperatura de 120°C.

Tabela 24: Valores da constante de velocidade e respectivos coeficientes de determinação para biodiesel aditivado com a família de óleos essenciais.

Amostra	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C	
	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²	K (h ⁻¹)	R ²
Bd Puro	0,541	0,9920	0,592	0,9985	0,787	0,9972	0,901	0,9999	1,319	0,9997
Bd Laranja	0,454	0,9979	0,532	0,9989	0,797	0,9993	0,849	0,9998	1,314	0,9991
Bd Limao	0,361	0,9940	0,394	0,9995	0,515	0,9995	0,602	0,9989		
Bd Melaleuca	0,360	0,9981	0,373	0,9994	0,510	0,9987	0,595	0,9984	0,872	0,9985

Os valores de tempo de indução e desvio padrão para as mesmas amostras podem ser vistas na tabela 25.

Tabela 25: Valores de tempo de indução e respectivos valores de desvio padrão para biodiesel aditivado com a família de óleos essenciais.

Amostra	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C	
	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad
Bd Puro	5,19	0,05	3,60	0,06	2,58	0,06	1,98	0,09	1,50	0,07
Bd Laranja	5,66	0,09	3,76	0,08	2,44	0,09	1,90	0,09	1,52	0,09
Bd Limão	6,51	0,05	4,48	0,06	3,37	0,04	2,41	*		
Bd Melaleuca	6,68	0,09	4,95	0,04	3,78	0,09	2,79	0,07	1,98	0,08

**Não foi possível calcular o desvio padrão*

Os valores da tabela 25 expressos em índice I encontram-se na tabela 26. O óleo de laranja tem, em algumas temperaturas, um efeito pró-oxidante, enquanto os óleos de melaleuca e limão tem um efeito antioxidante discreto. Esse comportamento está de acordo com o que foi visto nos testes iniciais a concentrações menores.

Tabela 26: Valores de tempo de indução expressos em Índice I

	Índice I				
	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd Puro	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Bd Laranja	1,09	1,04	0,94	0,96	1,01
Bd Limão	1,25	1,24	1,31	1,22	
Bd Melaleuca	1,29	1,38	1,47	1,41	1,32

Como pode ser visto, não foi possível calcular o tempo de indução do biodiesel dopado com óleo de limão na temperatura de 120° C.

De um modo geral, as análises do Rancimat eram feitas em duplicata (em duas estações diferentes, durante a mesma análise) e, posteriormente, o mesmo grupo de amostras era submetido ao mesmo ensaio na mesma temperatura. Especificamente, no caso do óleo de limão, dos 4 ensaios de tempo de indução, nenhuma chegou até o final para a temperatura de 120°C. Já para a temperatura 115°C, apenas dois ensaios foram finalizados. Para as outras temperaturas, houve 3 respostas por temperatura. Isso ocorreu porque, no caso do óleo de limão, foi observado um comportamento atípico: a análise era terminada pelo equipamento antes de chegar ao tempo de indução correto.

Essa finalização de análise antecipada pode ser explicada pelo comportamento da amostra do biodiesel aditivado com óleo de limão. Na figura 29 pode ser visto um gráfico típico de resultados de saída do Rancimat. No caso específico, trata-se de biodiesel puro a 110°C, onde o tempo de indução encontrado foi de 2,58 horas (9.288 segundos). O próprio equipamento apresenta a segunda derivada e, no seu ponto de inflexão, é identificado então o valor do tempo de indução (reta laranja do gráfico). O comportamento inicial esperado para o biodiesel no início do ensaio é uma variação de condutividade muito pequena, porque no início do processo de oxidação típico do biodiesel a produção de compostos voláteis ainda é muito pequena, impactando muito pouco a condutividade



Figura 29: Resultado de saída do Rancimat: gráfico da condutividade medida (em $\mu\text{S/cm}$) por tempo (em segundos).

A análise é, contudo, processada a uma temperatura de 110°C. E, nesta temperatura, aparentemente, há alguma decomposição ou liberação de compostos do próprio óleo de limão, como pode ser visto na figura 30.

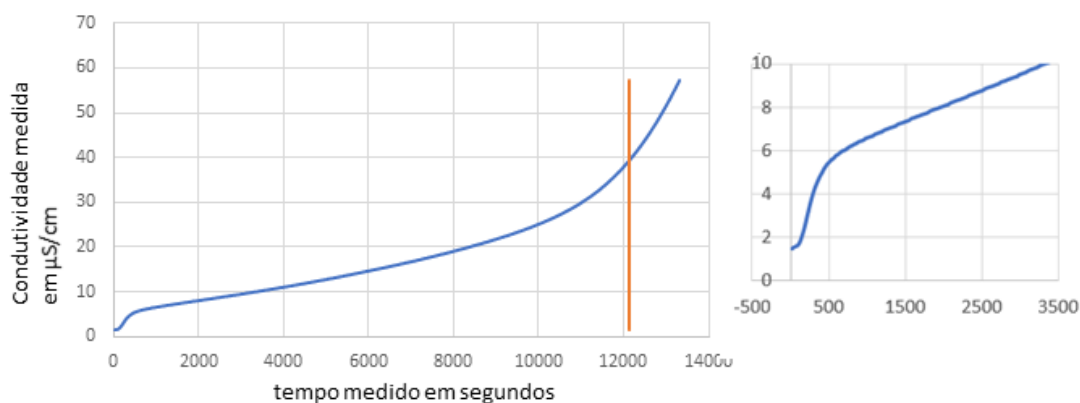


Figura 30: Resultado de saída do Rancimat para biodiesel aditivado com limão: gráfico de condutividade medida (em $\mu\text{S}/\text{cm}$) por tempo em segundos.

O comportamento inicial de ambas as análises é totalmente diferente. Enquanto o biodiesel puro (e demais amostras aditivadas) têm um aumento de condutividade muito pequeno na primeira hora de análise (cerca de 3600 segundos), a mostra com limão apresenta uma inflexão considerável, demonstrando algum tipo perda de composto. Por essa razão, não foi possível finalizar a análise do biodiesel de limão em temperaturas mais altas, ocasião em que a condutividade aumenta mais, e o equipamento entende o salto no gráfico como fim da análise.

Contudo, valores como tempo de indução nas temperaturas mais baixas, densidade, viscosidade e ponto de entupimento demonstraram que o óleo essencial de limão é um aditivo adequado para o biodiesel, não havendo nada que levasse a crer que esta característica pudesse impactar negativamente o funcionamento de um motor.

5.5.2. Resultado do TGA/DTG e FTIR

A termogravimetria foi utilizada para aprofundar o estudo do comportamento inicial da curva do Rancimat, para o caso do biodiesel aditivado com limão tahiti. A figura 31 mostra o gráfico TGA/DTG para o óleo essencial de limão tahiti.

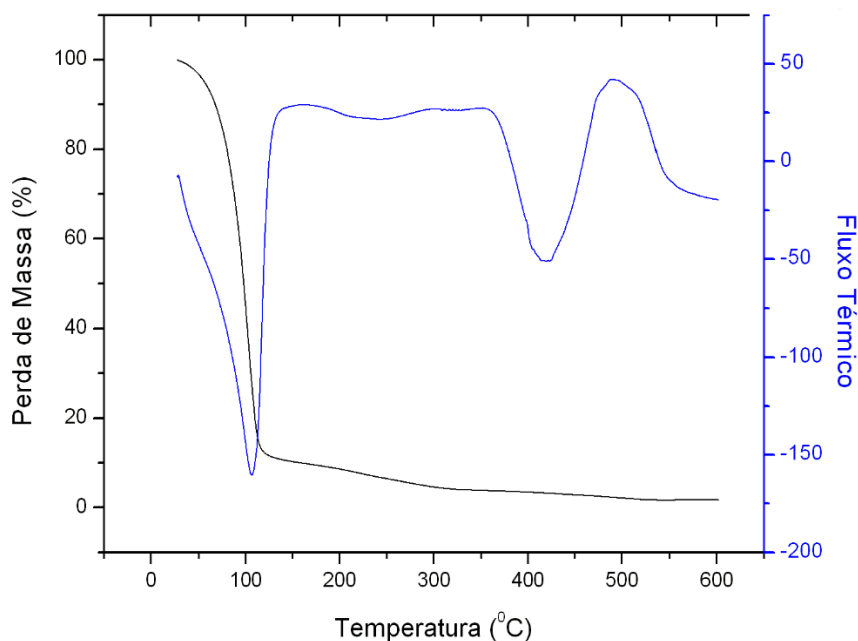


Figura 31: Gráfico TGA/DTG para a amostra de óleo essencial de limão tahiti.

Cerca de 90% da perda de massa ocorre a pouco mais de 100°C. Essa perda de massa pode corresponder ao aumento repentino de condutividade no início da análise de tempo de indução. No caso do biodiesel puro (figura 33) a perda de massa mais relevante ocorre acima de 200°C. Não existe, neste caso, o pico de aumento de condutividade na análise do Rancimat. Uma possibilidade para essa perda específica perto dos 100° C seria a perda de água do composto. Para testar esta hipótese, foi realizada uma análise de FTIR de modo a tentar identificar água na amostra.

O espectro é apresentado na figura 32. Pode-se notar a ausência das bandas largas em cerca de 3500 cm^{-1} e cerca de 700 cm^{-1} , que são características de água, o que não corroborou a hipótese de ser água a perda identificada na análise de TGA/DTG. Ainda que haja água na amostra, não está em quantidade suficiente para justificar a perda mostrada no TGA/DTG.

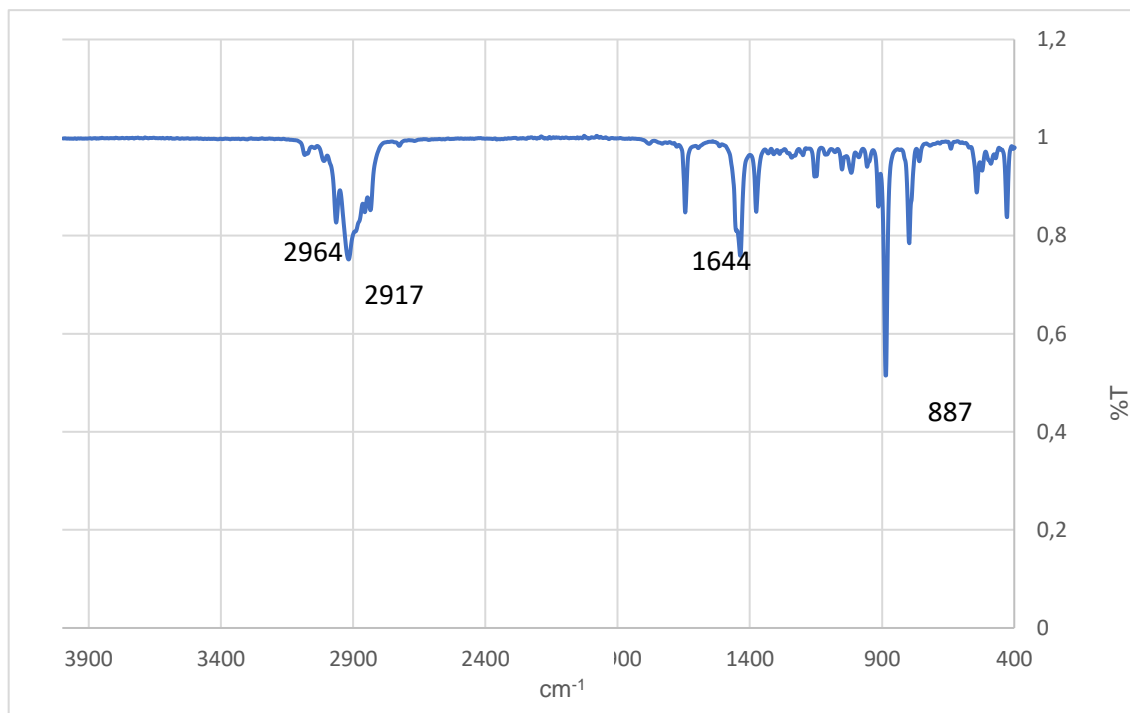


Figura 32: Espectro de varredura IV para o óleo de limão tahiti

É importante ressaltar que o óleo essencial de limão tahiti é uma mistura de compostos, na maioria terpênicos (LOTA, DE ROCCA SERRA, *et al.*, 2002), e, portanto, não é possível definir quais os compostos que se perdem na temperatura da análise. Sua composição inclui citral, e a secagem de folhas com alto teor de citral devem ser realizadas a, no máximo, 80° C, porque temperaturas maiores podem levar a decomposição desta molécula (BARBOSA, 2005). Essa decomposição pode ser o fator que levou o equipamento a reconhecer, por diferença de condutividade entre medidas, o final da análise, terminando-a antes do final do processo. Após a perda inicial, ou após o aumento repentino da condutividade, nos primeiros 500 segundos (menos de 9 minutos) a rampa de aumento de condutividade segue semelhante à do biodiesel puro (e a das outras amostras estudadas), o que é um indicativo que o processo de oxidação se dá de forma equivalente.

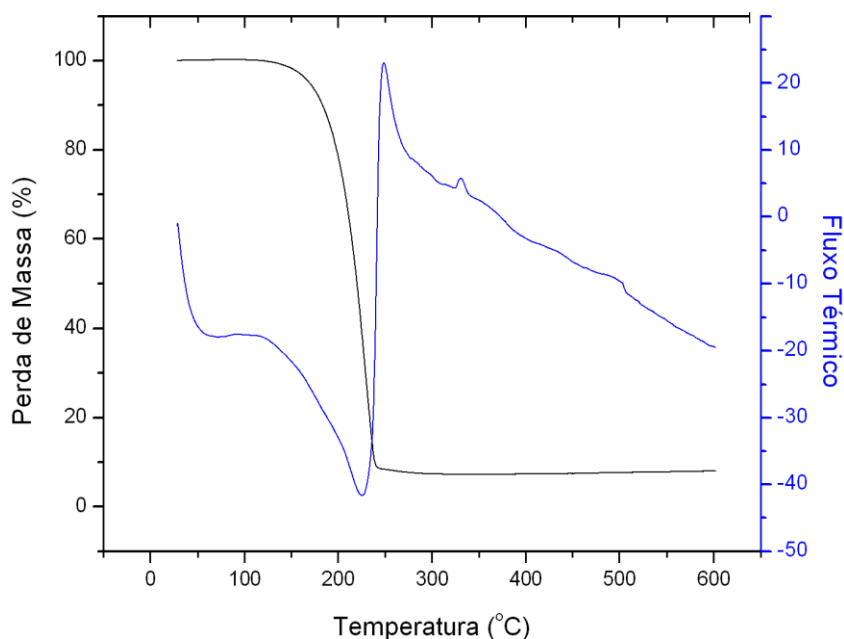


Figura 33: Gráfico de TGA/DTG para a amostra de biodiesel

5.5.3. Concentração crítica e esperada

As concentrações críticas, vistas na tabela 27 para a família de óleos essenciais apresentaram um dado interessante. O óleo de laranja se comportou como pró-oxidante em algumas temperaturas e como leve antioxidante em outras, o que leva a crer que, no caso específico deste aditivo, concentração crítica calculada é puramente teórica.

Tabela 27: Concentrações críticas para o biodiesel aditivado com óleo essencial

Amostra	Concentração Crítica (C _{cr}) em				
	percentagem				
	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd Laranja	8,08	9,18	11,18	10,70	9,74
Bd Limão	6,21	7,07	6,66	7,72	
Bd Melaleuca	5,85	6,04	5,42	6,18	6,58

As concentrações esperadas para um tempo de indução de 12 horas, para este caso, são valores inviáveis dado a alta concentração inicial dos óleos (a aplicação direta da equação resultou em valores acima de 100%).

5.5.4. Resultados dos dados termodinâmicos

Na tabela 28 são encontrados os valores dos dados cinéticos calculados para os sistemas. As retas que deram origem à estes valores podem ser encontradas na seção apêndice, itens 8.2 e 8.3.

Tabela 28: Dados cinéticos para a família dos óleos essenciais

		T(°C)	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
		Energia de Gibbs (J/mol)					
Bd puro	ΔH (kJ/mol)	50,37					
	ΔS (kJ/mol)	17,4	-6439,83	-6526,83	-6613,83	-6700,83	-6787,83
	E_a (kJ/mol)	53,56					
Bd Laranja	ΔH (kJ/mol)	59,96					
	ΔS (kJ/mol)	17,76	-6564,52	-6653,32	-6742,12	-6830,92	-6919,72
	E_a (kJ/mol)	43,24					
Bd Limão	ΔH (kJ/mol)	40,08					
	ΔS (kJ/mol)	16,96	-6286	-6370,8	-6455,6	-6540,4	-6625,2
	E_a (kJ/mol)	54,26					
Bd Melaleuca	ΔH (kJ/mol)	51,07					
	ΔS (kJ/mol)	17,38	-6431,67	-6518,57	-6605,47	-6692,37	-6779,27
	E_a (kJ/mol)	63,15					

A amostra de biodiesel usada para esta série de antioxidantes teve tempo de indução inicial de 2,58 horas, e foi uma das amostras cujos resultados para dados termodinâmicos não apresentaram a tendência esperada, de acordo com as séries anteriores.

A energia de ativação foi bem menor que o esperado porque a reação de oxidação em cadeia já estava, na altura da análise, ocorrendo (os resultados apresentados não foram com biodiesel com apenas 4 semanas de produzido, então algum grau de oxidação já deveria estar ocorrendo).

Um ponto interessante a se notar é que, o valor da energia de ativação da mistura biodiesel/óleo de laranja comparado à energia de ativação do biodiesel puro indica um comportamento pró-oxidante. Em todos os casos, antes deste, o aditivo era adicionado em concentrações menores que 1%, interferindo muito pouco na dinâmica da reação. Neste caso, o óleo essencial foi adicionado numa proporção de 10% p/p, e portanto, o meio era massivamente diferente.

Com relação à energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, foram, respectivamente, negativo, positivo e positivo, e, de acordo com as outras séries, também indicam um processo endotérmico e espontâneo.

5.6. Série Difenóis

Ao contrário das outras, esta série já está bem documentada na literatura como antioxidante para biodiesel (SHAHIDI, JANITHA, *et al.*, 1992). Foram estudados o 1,2 dihidroxibenzeno (catecol), 1,3 dihidroxibenzeno (resorcinol) e 1,4 dihidroxibenzeno (hidroquinona). Embora alguns dados termodinâmicos já tenham sido reportados no estudo anterior, nenhum estudo, até o que se sabe, foi realizado com base nos dados extraídos da análise do Rancimat. Todos os compostos têm dois hidrogênios fenólicos e esperava-se conseguir identificar, nos dados cinéticos e termodinâmicos, as diferenças que as posições das hidroxilas no anel teriam no impacto de cada um destes compostos na velocidade de reação de oxidação do biodiesel.

5.6.1. Resultados de tempo de indução

Na tabela 29 são encontrados os valores de constante de velocidade k para as diferentes temperaturas, e os respectivos coeficientes de reta. As amostras denominadas Bd-1,x (com x igual 2, 3 ou 4) referem-se às amostras de biodiesel aditivadas com 0,25% de 1,2-dihidroxibenzeno, 1,3-dihidroxibenzeno ou 1,4-dihidroxibenzeno.

Tabela 29: Constantes de velocidade e respectivos coeficientes de determinação para a família dos difenóis

Amostra	100oC		105oC		110oC		115oC		120oC	
	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2	K (h-1)	R2
Bd Puro	0,238	0,9943	0,406	0,9924	0,481	0,9999	0,734	0,9957	1,020	0,9953
Bd 1,2	0,130	0,9987	0,225	0,9977	0,264	0,9993	0,532	0,9964	0,538	0,9980
Bd 1,3	0,206	0,9926	0,373	0,9943	0,392	0,9996	0,584	0,9995	0,597	0,9990
Bd 1,4	0,025	0,9798	0,035	0,9818	0,054	0,9932	0,081	0,9979	0,090	0,9836

A tabela 30 apresenta os tempos de indução e respectivos valores de desvio padrão calculados.

Tabela 30: Valores de tempo de indução e respectivos desvios padrão pra a família dos difenóis

Amostra	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C	
	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad	T.I.	Desv. Pad
Bd Puro	10,94	0,07	7,97	0,06	5,78	0,07	3,80	0,08	2,46	0,07
Bd 1,2	26,62	0,71	16,46	0,80	12,11	0,26	7,46	0,16	5,87	0,21
Bd 1,3	14,20	0,20	9,02	0,09	6,84	0,08	4,42	0,11	3,08	0,07
Bd 1,4	63,13	3,10	44,95	2,91	32,42	2,65	22,40	2,14	15,47	2,52

Uma característica do lote de biodiesel usado para estas amostras foi o tempo de indução maior do que o esperado. A matéria prima para síntese deste biodiesel foi adquirida em 2023, ao contrário da matéria prima para estudo das outras séries, o que pode explicar essa diferença. Com relação à constante de velocidade, todas elas seguem o comportamento esperado, resultando em valores tanto maiores quando menor é o tempo de indução, indicando que reações mais rápidas resultam em tempo de indução menor. Na tabela 31, podem ser vistos os resultados de tempo de indução expressos no índice I, de forma a melhor visualizar o aumento percentual que cada aditivo gerou no tempo de indução do biodiesel.

Tabela 31: Valores do tempo de indução expressos em índice I.

	Índice I				
	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd Puro	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Bd 1,2	2,43	2,07	2,10	1,96	2,39
Bd 1,3	1,30	1,13	1,18	1,16	1,25
Bd 1,4	5,77	5,64	5,61	5,89	6,29

Ao contrário do estudo anterior (LITWINIENKO, KASPRZYCKA-GUTTMAN, *et al.*, 1999), que considerou o isômero 1,2 com melhores propriedades antioxidantes, o estudo realizado com base nos resultados do Rancimat mostra que o melhor resultado é para o isômero 1,4, em todas as temperaturas. De acordo com o estudo citado, o melhor resultado do isômero 1,2 se deveria ao fato de este composto conseguir estabilizar a carga elétrica através de uma ligação hidrogênio intramolecular, segundo o autor. Contudo, o manejo da amostra com o isômero 1,4, apesar de apresentar resultados bem melhores que o 1,2, se mostrou bastante difícil. A concentração de 0,5% p/p, usual para antioxidantes, teve que ser diminuída para 0,25% em função da produção de espuma e perda de massa durante a análise. De um modo geral, de cada 4 resultados gerados para as mesmas condições, 1 ou 2 eram descartados por serem muito desviantes ou por haver transferência visível de massa. A hidroquinona (isômero 1,4) tem um valor agregado muito menor do que o BHT, aditivo comercialmente usado em larga escala (HAZRAT, RASUL, *et al.*, 2021, SAVADA, SILVA, *et al.*, 2022). Ainda, ambos os compostos são largamente utilizados para consumo humano ou animal e ambos os compostos têm sido ligados a efeitos tóxicos de curto e longo prazo (BRANEN, 1975, ENGUITA, LEITÃO, 2013, FERREIRA, DIAS MACEDO, *et al.*, 2007).

Contudo, testes feitos no Laboratório de Combustível da PUC-Rio demonstram que o BHT usado em concentração 0,5% consegue aumentar em duas vezes o tempo de indução do biodiesel puro, enquanto que o isômero 1,4, usado na metade desta concentração, aumenta o tempo de indução do biodiesel puro em mais de 5 vezes.

Da figura 34, pode ser claramente notado que, embora o padrão desta série siga o comportamento das demais séries, onde com o aumento da temperatura, os

valores de tempo de indução tendem a se aproximar, o valor de tempo de indução do isômero 1,4 é levemente desviante da série, mantendo-se acima de 10 horas mesmo na maior temperatura medida.

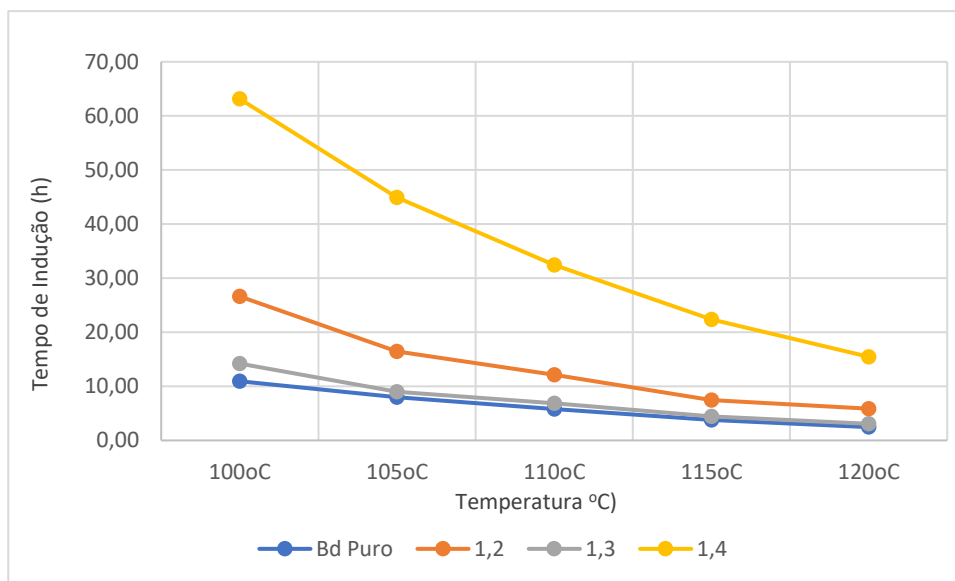


Figura 34: Tempo de indução das amostras aditivadas com os difenóis versus a temperatura de medição

Um dos motivos que pode explicar o fato de o poder antioxidante do isômero 1,4 exceder o do isômero orto reside na proposição de Shahidi (ver figura 7), que defende a tese de que a hidroquinona, e derivados “para” em geral, entra numa reação em cadeia, inicialmente produzindo o radical semiquinóide, que é então oxidado a quinona, formando novamente a hidroquinona e, assim, tornando visível o efeito da presença do antioxidante por mais tempo (SHAHIDI, JANITHA, *et al.*, 1992).

5.6.2. Concentração crítica e esperada

Como pode ser visto na tabela 32, os valores de concentração crítica (a concentração abaixo da qual a presença do antioxidante não é efetiva para impedir a oxidação do biodiesel) são muito baixos, principalmente em temperaturas mais baixas. Assim, concentrações mínimas já são efetivas para a proteção do biodiesel.

A concentração crítica segue o esperado (MACHADO, TELES, *et al.*, 2013), aumentando com a temperatura da reação, como pode ser visto na tabela 32. Contudo, um ponto importante a se notar é o fato de que o isômero 1,4 é ativo como

antioxidante, a 100° C, mesmo em concentrações percentuais na terceira casa decimal. A concentração crítica deste isômero tende a abaixar muito mais do que os outros isômeros com o abaixamento da temperatura. Isso pode significar que nas temperaturas onde ocorre a estocagem do combustível a concentração mínima efetiva do isômero 1,4 venha a ser muito menor que a das outras espécies.

Tabela 32: Concentração crítica para cada componente da série de difenóis

Amostra	Concentração Crítica (C _{cr}) em				
	percentagem				
	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Bd 1,2	0,033	0,037	0,085	0,036	0,040
Bd 1,3	0,128	0,169	0,165	0,165	0,173
Bd 1,4	0,001	0,015	0,020	0,020	0,211

5.6.3. Resultados dos dados termodinâmicos

Na tabela 33, são encontrados os valores dos dados cinéticos calculados para as amostras de biodiesel puro e de biodiesel aditivado com os difenóis. As retas que deram origem à estes valores podem ser encontradas na seção apêndice, itens 8.2 e 8.3.

Tabela 33: Dados cinéticos para a série dos difenóis

		T(°C)	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
		Energia de Gibbs (J/mol)					
Bd puro	ΔH (kJ/mol)	82,2					
	ΔS (kJ/mol)	18,56	-6840,81	-6933,61	-7026,41	-7119,22	-7212,02
	E_a (kJ/mol)	85,38					
Bd 1,2	ΔH (kJ/mol)	86,96					
	ΔS (kJ/mol)	18,66	-6874,57	-6967,89	-7061,21	-7154,52	-7247,84
	E_a (kJ/mol)	103,51					
Bd 1,3	ΔH (kJ/mol)	59,99					
	ΔS (kJ/mol)	17,69	-6539,33	-6627,79	-6716,25	-6804,72	-6893,18
	E_a (kJ/mol)	90,46					
Bd 1,4	ΔH (kJ/mol)	80,2					
	ΔS (kJ/mol)	18,21	-6711,1	-6802,14	-6893,18	-6984,21	-7075,25
	E_a (kJ/mol)	109,91					

A energia de ativação segue o que seria o esperado (a saber: tanto menor a energia de ativação quando mais fácil a oxidação (maior tempo de indução).

No trabalho de Litwinenko (LITWINIENKO, KASPRZYCKA-GUTTMAN, *et al.*, 1999), o isômero 1,2 foi considerado o com maior poder oxidante, seguido pelo isômero 1,4 e, finalmente, pelo isômero 1,3, que mostrou apenas moderada capacidade antioxidante.

Vale ressaltar as inúmeras diferenças dos dois trabalhos. Enquanto o presente trabalho foi realizado com biodiesel sintetizado a partir do óleo de soja, ou seja, uma mistura de metilésteres, com concentração de 0,25% em peso do antioxidante e iniciada por presença de ar e temperatura elevada, o trabalho de Litwinienko foi realizado com concentração de 0,5% molar e ácido linoleico (e não biodiesel) e iniciada por meio de um agente oxidante. Além disso, no presente trabalho, o poder antioxidante foi definido pelo tempo de indução, enquanto no trabalho comparativo, foram usados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados

5.6.4. Resultados dos testes de envelhecimento

O teste de envelhecimento foi realizado apenas para o caso da série difenóis, porque esta foi a única série que apresentou resultados robustos de aumento de tempo de indução.

5.6.4.1. Resultados tempo de indução

O teste de envelhecimento foi realizado com amostras de biodiesel puro e aditivado com os 3 compostos estudados (“Bd-1,2”, “Bd-1,3”, “Bd-1,4”), na concentração de 0,25% p/p. Cada amostra foi acondicionada em frasco de borossilicato âmbar, aberto, em estufa com circulação forçada de ar e a 43°C. Nos dias das análises, as amostras eram retiradas, acondicionadas em local escuro até estabilização da temperatura, e submetidas aos ensaios Rancimat e FTIR. Foram realizadas amostras nas semanas 0 (inicial), 2, 4, 6, 8 e 11. A análise terminou na

décima primeira semana porque duas das quatro amostras atingiram o limite do estresse oxidativo, tendo um tempo de indução muito próximo a zero

Na tabela 34, tem-se os valores de tempo de indução, medidos nas semanas de envelhecimento

Tabela 34: Valores do tempo de indução para as semanas 0, 2, 4, 6, 8 e 11

Semana	0	2	4	6	8	11
Bd Puro	4,22	3,72	2,8	2,27	1,71	0,09
Bd 1,2	8,65	12,99	12,1	11,59	11,26	11,05
Bd 1,3	4,77	4,33	2,95	2,73	2,28	0,06
Bd 1,4	22,79	25,45	26,14	21,65	18,69	17,09

A tabela 35 apresenta os resultado dos valores de tempo de indução expressos em índice I para as análises iniciais e o índice I para o estudo realizado para cálculo de dados cinéticos (que podem ser vistos na tabela 30), na temperatura de 110° C, que foi a temperatura em que foram realizadas as análises do estudo de envelhecimento.

Tabela 35: Comparação do Índice I para as amostras de envelhecimento e estudo cinético

Amostra	Envelhecimento (4,22 horas)	Estudo Cinético (5,78 horas)
Bd Puro	1	1
Bd 1,2	2,1	2,05
Bd 1,3	1,18	1,13
Bd 1,4	5,61	5,4

O tempo de indução do biodiesel puro medido ao longo das semanas teve o comportamento esperado. O tempo de indução medido do biodiesel aditivado com o isômero “1,3” teve comportamento semelhante ao do biodiesel puro, o que pode ser melhor observado na figura 35, gráfico de evolução deste parâmetro. Já os isômeros “orto” e “para” tiveram um comportamento diverso.

As primeiras semanas de envelhecimento apresentaram valores de T.I. levemente crescentes. Este comportamento está de acordo com a literatura (KARAVALAKIS, HILARI, *et al.*, 2011, TANG, GUZMAN, *et al.*, 2010), e pode

estar relacionado com a proposta de Shahidi (SHAHIDI, JANITHA, *et al.*, 1992), da recuperação do aditivo ao longo do tempo. Outro ponto que também deve ser levado em consideração é que a reação de quebra do metiléster começa, tendencialmente, pelos hidrogênios alílicos, próximos a dupla ligação, seguindo para os hidrogênios olefínicos (ligados ao carbono sp^2) para, então, quebrar a molécula em moléculas menores (GRAY, 1978, HAZRAT, RASUL, *et al.*, 2021). Assim, a rampa crescente para os valores de T.I. poderia, também, identificar o tempo em que estes hidrogênios são totalmente consumidos pela oxidação, após o que, o mecanismo da reação passa a ser diverso.

Finalmente, apesar de o isômero “1,4” apresentar, inicialmente, valores maiores de tempo de indução, o isômero “1,2” parece apresentar um potencial antioxidante ao longo do envelhecimento mais duradouro que o isômero “1,4”, cuja tendência, a partir da semana 4, é de queda constante, enquanto o isômero “1,2” parece manter o tempo de indução nos mesmos patamares ao longo das semanas estudadas.

O isômero meta (1,3) não apresenta este comportamento, tendo um decréscimo de tempo de indução constante a partir da segunda semana.

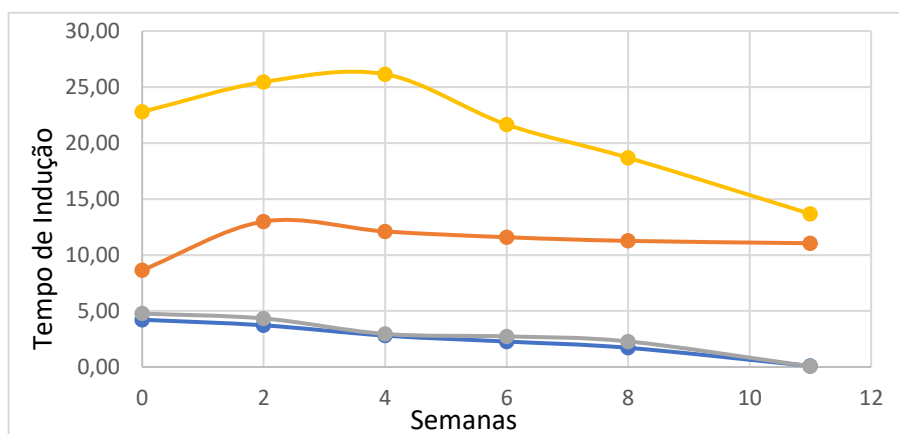


Figura 35: Evolução do tempo de indução (em horas) ao longo do tempo (em semanas)

5.6.4.2. Análise de Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas no mesmo dia da análise do tempo de indução, para a amostra de biodiesel puro e para as amostras de biodiesel aditivado com, respectivamente, os isômeros orto, meta e para. Atenção especial foi dada às bandas 2923 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 1741 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} , respectivamente

atribuídas ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico dos grupos metilênicos de final de cadeia, à vibração de alongamento da carbonila do éster e, finalmente, à vibração de alongamento das duplas ligações. Os números de onda relativos ao estiramento dos grupos metila de final de cadeia não modificam significativamente durante o processo de oxidação. A carbonila, por outro lado, é diretamente impactada pela água presente no meio, enquanto a dupla ligação e os hidrogênios alílicos são os primeiros pontos de ataque no processo de oxidação. De forma a melhor entender a evolução do envelhecimento, pode-se apresentar os resultados na forma de razão entre uma banda atribuída a um elemento importante durante a reação e a intensidade de uma banda de controle, mais estável durante o processo (VALENTE, DOS SANTOS VIEIRA, *et al.*, 2016). A banda de controle usada foi a de estiramento simétrico do grupo metilênico de fina de cadeia, que é a mais pronunciada, e da qual não se espera grande variação de intensidade. As bandas de estudo são relativas ao estiramento da carbonila e ao estiramento da dupla ligação (respectivamente I_{1741}/I_{2854} e I_{1654}/I_{2854}).

Na figura 36 pode ser vista a evolução da razão entre as intensidades da banda de estiramento metilênico e da carbonila. A carbonila é muito suscetível ao ataque da água, porque hidrolisa com facilidade. O biodiesel, além de ser naturalmente higroscópico (FREGOLENTE, FREGOLENTE, *et al.*, 2012), foi estocado destampado durante o período de envelhecimento. Contudo os espectros de infravermelho não apresentaram a banda larga em cerca de 3500 cm^{-1} , indicando que a maior parte água presente no meio pode ter sido consumida no processo de hidrólise. Até a semana 4, a tendência de todas as amostras é diminuir a intensidade da carbonila, o que é modificado a partir da quarta semana, quando tendencialmente, a banda da carbonila começa a ficar mais pronunciada. Isso pode ser explicado porque, durante o processo de oxidação, cetonas e aldeídos menores aparecem no meio como subproduto da reação (PULLEN, SAEED, 2012). Alguns estudos chegaram a identificar mais de 25 aldeídos diferentes como produtos da oxidação do biodiesel de soja (OWENS, 2005).

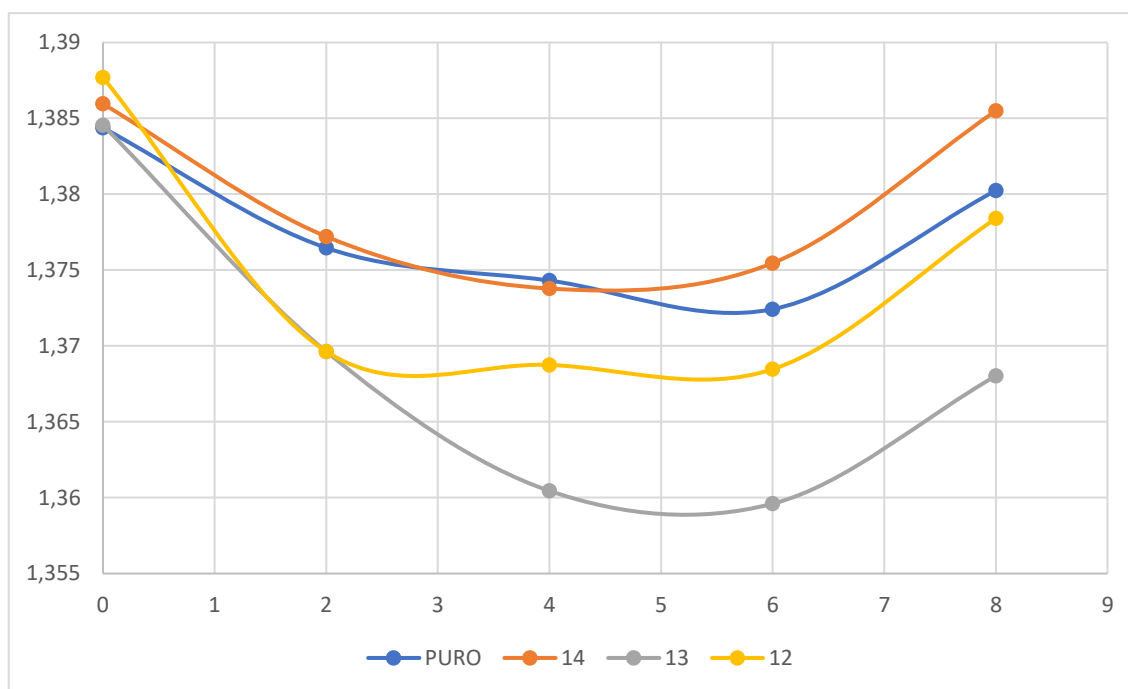


Figura 36: Razão entre as intensidades das bandas 2854 cm⁻¹ e 1741cm⁻¹ (Carbonila) para as amostras de biodiesel aditivadas com os isômeros 1,2-difenol, 1,3-difenol e 1,4-difenol.

A diminuição da banda é mais intensa na presença do isômero meta (1,3), que é o aditivo menos efetivo, seguido pelo isômero orto (1,2), enquanto o isômero para (1,4), considerado o aditivo mais efetivo, parece ter menos efeito sobre a hidrólise. Isso pode indicar que, quanto menos efetivo é o aditivo, menos protegida fica a dupla ligação e os hidrogênios alílicos para o ataque da água e, conseqüentemente, o consumo da água se dá pela hidrólise da carbonila. Todas as amostras parecem ter a banda da carbonila mais pronunciada a partir da sexta semana, indicando que o processo de oxidação, a partir daí, já resulta na produção de muitos subprodutos carbonilados.

No caso da razão referente à banda relativa a dupla ligação, que pode ser visto na figura 37, um detalhe interessante pode ser observado. Ao longo do tempo, a tendência é a banda relativa a dupla ligação ir diminuindo com o avanço da oxidação (VALENTE, DOS SANTOS VIEIRA, *et al.*, 2016), até a semana 4. A tendência de aumento, a partir daí, pode ser oriunda da presença de cada vez mais subprodutos insaturados (PULLEN, SAEED, 2012). Contudo, pode ser visto que, no caso da presença do isômero “para” (1,4) como aditivo, a formação de subprodutos insaturados parecer ser consideravelmente menor do que nos outros dois casos, o que poderia indicar que este isômero age melhor no retardamento da

reação de oxidação, conclusão que pode ser corroborada com os resultados de tempo de indução até a semana 4, visto na figura 35.

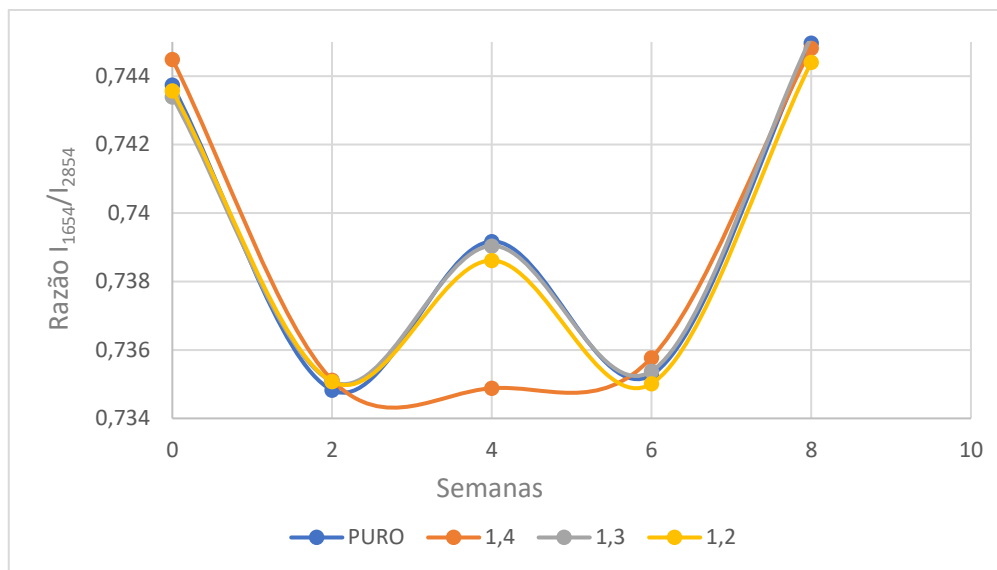


Figura 37: Razão entre as intensidades das bandas 2854 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} (dupla ligação)

Ressalte-se que espécies poliméricas se formam a partir de monômeros produzidos no processo de degradação (MONYEM, VAN GERPEN, 2001, PULLEN, SAEED, 2012), o que justificaria o aumento de intensidade da banda relacionada a dupla ligação.

5.6. Comparação entre as séries

Um fator interessante a ser analisado é o estudo dos resultados das amostras de biodiesel utilizadas como controle para cada um dos grupos de antioxidantes. De modo geral, quando o biodiesel é produzido, no Laboratório de Combustíveis e sob as condições utilizadas, o biodiesel fresco tende a apresentar tempos de indução pouco menores que 5 horas.

As amostras foram utilizadas, preferencialmente, durante o primeiro mês de produção e, eventualmente, durante o segundo mês de produção. Após este tempo, as amostras eram descartadas ou utilizadas para outros fins que não o cálculo de dados cinéticos ou termodinâmicos.

Assim, todas as amostras de biodiesel de soja foram trabalhadas no intervalo de 3,8 a 4,9 horas, com exceção de duas delas:

- A amostra utilizada para a série difenóis apresentou tempo de indução de 5,7 horas a temperatura de 110° C. Como o objetivo era um estudo comparativo entre amostras da mesma família, compreendeu-se que não haveria problemas em utilizá-lo.

-A amostra utilizada para os óleos essenciais apresentou ponto de indução de 2,6 horas a temperatura de 110°C. Em função da dificuldade de obtenção de resultados para a amostra aditivada com óleo de limão, e as sucessivas repetições necessárias, o tempo de análise ficou mais longo e o biodiesel neste caso foi utilizado durante o segundo mês de produção. Novamente, os resultados apresentados tiveram boa repetitividade, e isso não foi considerado um problema para a análise dos resultados.

Em comum, essas duas famílias (série difenol e série óleos essenciais) foram realizadas a partir de fevereiro de 2023, enquanto as outras amostras foram todas realizadas até setembro de 2022. O biodiesel é produzido a partir de óleo de soja comercial que, por sua vez, é produzido a partir de uma semente (soja) cuja produção está sujeita a variações. O óleo de soja é um produto derivado diretamente de um composto biológico sujeito a safra (PEREYRA-IRUJO, IZQUIERDO, *et al.*, 2009, WOYANN, MEIRA, *et al.*, 2019) . A composição final de um extrato biológico está diretamente ligada à natureza da planta de origem, o que resulta em grande variação do perfil de ácidos graxos constituintes da amostra. Este fato pode explicar a diferença de comportamento para estas duas séries de compostos.

Os resultados de tempo de indução para as diversas temperaturas seguem uma tendência de polinômio de segundo grau, o que já está bem estabelecido no estado da técnica (XIN, IMAHARA, *et al.*, 2009), e que pode ser visto na tabela 36, que apresenta também o coeficiente de determinação (R^2), cujos valores foram todos muito próximos a 1.

Tabela 36: Equação de linha de tendência de tempo de indução versus temperatura para as amostras de biodiesel puro

Biodiesel usado na série	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C	Equação de Linha de tendência
						Coefficiente de determinação
Curcuminas	8,9	6,17	4,68	3,05	1,27	$y = 0,1314x^2 - 2,6346x + 11,28$ $R^2 = 0,9933$
Halogenados1	8,77	5,49	3,84	2,65	1,95	$y = 0,4014x^2 - 4,0566x + 12,294$ $R^2 = 0,9949$
Halogenados2	8,84	5,56	3,9	2,7	1,99	$y = 0,4001x^2 - 4,056x + 12,366$ $R^2 = 0,995$
Liofilizados	9,05	6,32	4,08	2,77	1,91	$y = 0,3336x^2 - 3,7844x + 12,51$ $R^2 = 0,9996$
Óleos essenciais	5,19	3,6	2,58	1,98	1,5	$y = 0,1886x^2 - 2,0914x + 6,99$ $R^2 = 0,9976$
Difenóis	10,94	7,97	5,78	3,8	2,46	$y = 0,2479x^2 - 3,6001x + 14,264$ $R^2 = 0,9996$

Tais valores para R^2 indicam resultados robustos e condizentes com o esperado, mesmo para o caso de polinômios de segundo grau.

Um fator a ser pontuado são os resultados para os grupos de halogênios 1 e halogênios 2. O equipamento Rancimat pode fazer 8 ensaios por vez. De forma a se fazer todos os ensaios em duplicada, as amostras a serem testadas para esta série foram divididas em duas, e, em cada uma delas, foi colocado uma amostra de biodiesel puro de controle (o mesmo biodiesel do mesmo lote). Os resultados da série de amostras feita depois mostram um pequeno decréscimo nos valores, e isso é esperado porque o biodiesel tende a degradar, mesmo estocado na geladeira, com peneira molecular e em vidro âmbar. Contudo, os resultados para os ensaios das duas séries foram bem próximos.

Outro ponto significativo foi a relação entre o tempo de indução e alguns parâmetros termodinâmicos. Na tabela 37, podem ser vistos os valores de entalpia, entropia e energia de ativação para as amostras de biodiesel puro.

Tabela 37: Valores de dados cinéticos e tempo de indução a 110°C para as amostras de biodiesel puro

Biodiesel referente a	T.I a 110°C	Entalpia	Entropia	Energia de Ativação
Liofilizados	4,08	90,99	18,92	91,78
Curcumina	4,68	125,57	20,21	128,99
Halogenados 1	3,84	63,42	17,87	79,8
Halogenados 2	3,9	64,68	18,21	81,63
Óleos essenciais	2,58	50,38	17,4	53,55
Difenóis	5,78	82,2	18,56	85,38

Existe uma correlação entre os dados cinéticos e o tempo de indução para o intervalo considerado neste trabalho (de 4,7 a 3,8 horas). Foi possível obter, para as amostras nesta faixa, uma correlação entre o tempo de indução e os dados cinéticos calculados (entalpia, entropia e energia de ativação), que seguem o comportamento de uma reta, com coeficiente de atividade muito próximo de 1, como pode ser visto na figura 38, 39 e 40. O mesmo, contudo, não ocorre para resultados de tempo de indução além da faixa considerada. Os resultados para as amostras usadas com difenóis e com os óleos essenciais estão fora do comportamento observado para outras séries. Isso contudo não significa que estes dados não sejam válidos. Eles apenas estão dentro de outra faixa de tempo de indução.

A entalpia positiva (figura 38) indica que a reação de oxidação é endotérmica, o que é o comportamento esperado para todas as espécies. Contudo, quanto maior o valor, maior o calor absorvido durante a reação. O aumento da entalpia ser proporcional ao aumento do tempo de indução pode ser justificado porque, quanto maior o valor de tempo de indução, maior o número de duplas ligações na mistura de metil ésteres passíveis de serem oxidados, então, maior o consumo de energia.

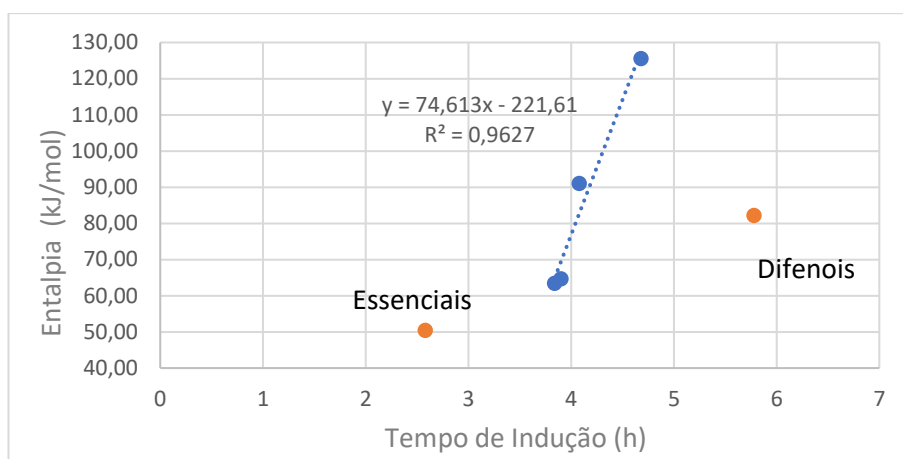


Figura 38: Relação entre tempo de indução do biodiesel puro e a entalpia calculada

E a mesma justificativa pode ser dada para o aumento da energia de ativação, cujo gráfico pode ser visto na figura 39.

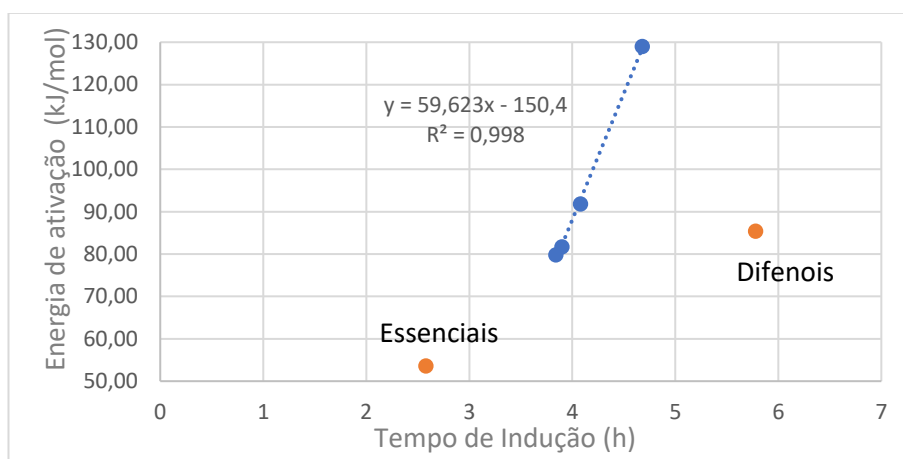


Figura 39: Relação entre tempo de indução do biodiesel puro e a energia de ativação calculada

Com relação ao valor da entropia (figura 40), este tende a ser maior quanto maior for o tempo de indução da amostra, justamente porque se trata da amostra com maior quantidade de duplas ligações a serem quebradas.

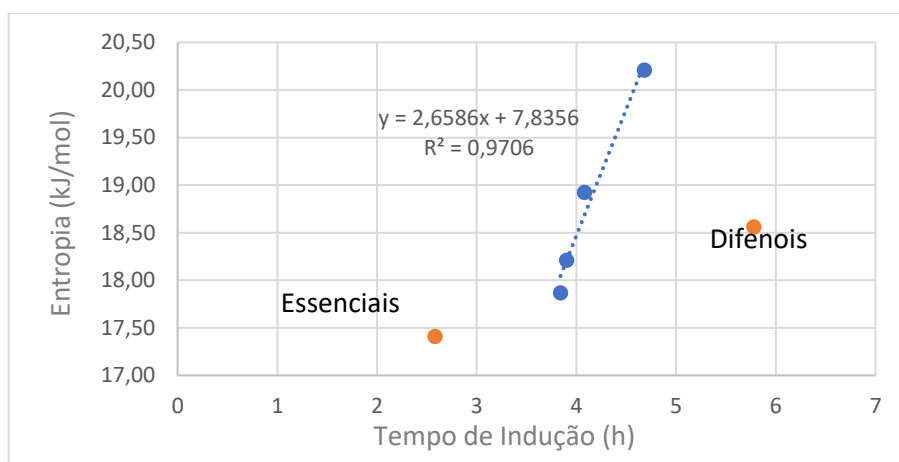


Figura 40: Relação entre tempo de indução do biodiesel puro e a entropia calculada

5.7. Análises físico-químicas das amostras de biodiesel com aditivos sólidos

As amostras avaliadas foram: Bd puro, Bd-OHC e Bd-CM (série curcuminas), Bd-BrPara, Bd-BrOrto, Bd-OH, Bd-F, Bd-Cl e Bd-I (série halogenados), Bd-Betanina (série liofilizados), Bd-12, Bd-13 e Bd-14 (série difenóis), e os resultados são mostrados na tabela 37.

O ponto de fulgor esperado do biodiesel é em torno de 170°C, mas a ANP dispensa a análise de teor de álcool para amostras com ponto de fulgor acima de 130°C, razão pela qual o ponto de fulgor foi apresentado de acordo com o sugerido pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023). Todos os resultados estão apresentados na tabela 38.

Tabela 38: Parâmetros físico-químicos determinados para as amostras de biodiesel puro e aditivadas com compostos sólidos.

Amostra	Densidade (g/cm ³) a 20° C	Viscosidade (a 40°C mm ² /s)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Entupimento (°C)
Bd Puro	0,877	4,74	acima de 130	-3
Bd OHC	0,866	4,08	acima de 130	-3
Bd CM	0,890	4,82	acima de 130	-3
Bd Para	0,868	4,46	acima de 130	-3
Bd Orto	0,888	4,17	acima de 130	-3
Bd OH	0,885	4,55	acima de 130	-3
Bd F	0,891	4,26	acima de 130	-3
Bd Cl	0,886	4,31	acima de 130	-3
Bd I	0,894	4,41	acima de 130	-3
Bd Betan	0,882	4,46	acima de 130	-3
Bd 12	0,892	3,86	acima de 130	-3
Bd 13	0,875	4,19	acima de 130	-3
Bd 13	0,876	4,72	acima de 130	-3

Os valores de ponto de fulgor e entupimento foram repetitivos, o que já era esperado. Já nos valores de densidade e viscosidade houve variação e, portanto, serão discutidos a seguir.

5.7.1. Massa específica (densidade)

As análises de densidade foram realizadas a 40°C, no momento da determinação da viscosidade a 40°C. Os valores expressos foram transformados para 20°C, que é a temperatura padrão para expressão de densidade segundo a ANP. Na tabela 39, as séries estão em células divididas por cores, e os valores em verde e vermelho são, respectivamente, os menores e maiores valores da série de dados, para os quais foi feito o teste de Grubbs de valores extremos para determinação de valores extremos discrepantes.

Tabela 39: Valores de densidade (massa específica), com a função de densidade de probabilidade e score z para todos os valores.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Dens. de Prob (frequência)	Score z	Grubbs
Bd Puro	0,877	40,38	-0,66736	
Bd OHC	0,866	8,26	-1,88907	VERDADEIRO*
Bd CM	0,89	28,62	0,944857	
Bd Para	0,868	11,99	-1,68672	VERDADEIRO*
Bd Orto	0,888	35,87	0,706491	
Bd OH	0,885	45,76	0,303598	
Bd F	0,891	27,47	0,982554	
Bd Cl	0,886	42,73	0,450139	
Bd I	0,894	16,4	1,372579	VERDADEIRO*
Bd Betanina	0,882	49,13	-0,07098	
Bd 12	0,892	22,46	1,149809	VERDADEIRO*
Bd 13	0,875	35,4	-0,84492	
Bd 13	0,876	38,11	-0,75098	

* Os valores maiores (em vermelho) e menores (em verde) tiveram o teste de Grubbs realizado

Pode ser notado que a diferença entre o maior e o menor valor é considerável, contudo nenhum valor foi considerado discrepante. A média dos valores obtidos foi de 0,882, com desvio padrão de 0,008. Já a mediana foi de 0,885. Uma distribuição é considerada normal quando a mediana e a média são iguais. No caso presente, a diferença entre média e mediana é bem menor que o desvio padrão. Além disso, a curva função de densidade de distribuição (figura 41), apesar de ter poucos pontos, parece seguir distribuição normal.

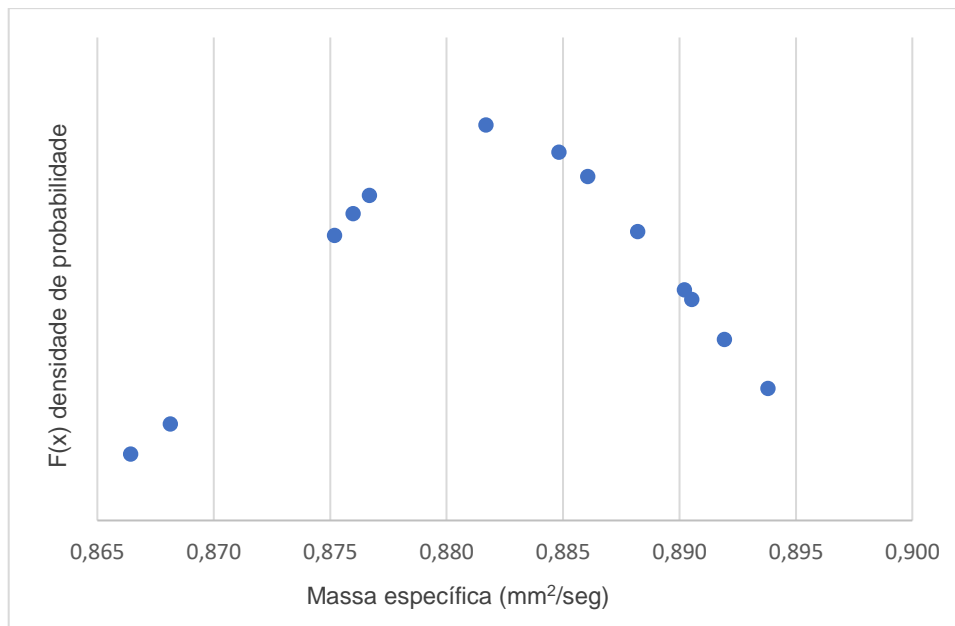


Figura 41: Distribuição de frequência dos valores obtidos para massa específica.

Isso indica que os valores de massa específica calculados apresentam variação normal, e, portanto, não há diferença estatística entre os dados, indicando que este parâmetro não foi afetado pela adição de antioxidante no biodiesel, o que já era esperado, uma vez que o teor de antioxidante é muito pequeno (valores iguais ou menores que 0,5% p/p).

5.7.2. Viscosidade

O parâmetro de viscosidade é essencial para o biodiesel porque interfere diretamente na transferência do combustível para a câmara de combustão, e além disso viscosidades altas inviabilizam uma atomização adequada. A faixa aceita pela ANP é bastante larga, e um impacto negativo só é efetivamente verificado em valores acima ou abaixo do que é aceito.

Essa é uma medição tomada de forma manual. A medida é feita tomando-se o tempo de escoamento em viscosímetro de vidro, e o valor é calculado a partir da densidade, também medida a 40° C. Tudo isso interfere no valor final, aumentando sua incerteza. Os resultados para viscosidade cinemática são encontrados na tabela 40.

Tabela 40: Valores de viscosidade dinâmica, com a função de densidade de probabilidade e score z para todos os valores.

Amostra	Viscosidade (mm ² /seg)	Dens. de Prob. (frequência)	Score z	Grubbs
Bd Puro	4,7372	0,88	1,0508	
Bd OHC	4,0808	0,52	-1,474	VERDADEIRO*
Bd CM	4,8185	0,61	1,3635	VERDADEIRO*
Bd Para	4,4587	1,53	-0,0205	
Bd Orto	4,1709	0,81	-1,1277	VERDADEIRO*
Bd OH	4,5513	1,45	0,3355	
Bd F	4,261	1,13	-0,781	
Bd Cl	4,3087	1,28	-0,5975	
Bd I	4,4066	1,5	-0,221	
Bd Betanina	4,4553	1,53	-0,0338	
Bd 12	4,8636	0,47	1,5368	VERDADEIRO*
Bd 13	4,1936	0,89	-1,0403	
Bd 14	4,7264	0,92	1,0091	

* Os valores maiores (em vermelho) e menores (em verde) tiveram o teste de Grubbs realizado

A média para os valores de viscosidade foi de 4,464, com desvio padrão de 0,260, e mediana igual a 4,455. Também aqui, a diferença entre média e mediana foi menor que o desvio padrão. Os resultados também seguiram distribuição normal.

Desta forma, pode-se dizer que tanto a viscosidade quanto a densidade não são impactadas nas amostras aditivadas listadas na tabela 36.

5.8. Análises físico-químicas para misturas de biodiesel com óleo essencial

O resultado de ponto de fulgor das amostras de biodiesel puro e adicionadas a 10% v/v com cada um dos óleos essenciais estudados não modificou, estando todos os valores de acordo com o preconizado pela ANP. O valor do ponto de fulgor é importante para o transporte do combustível, uma vez quanto menor o ponto de fulgor, mais sujeito a acidentes com fogo está o material.

As misturas de biodiesel com óleos essenciais foram tratadas de forma diversa das amostras de biodiesel, isso porque óleos essenciais tendem a ter variadas concentrações de terpenos, e terpenos em geral, mais especificamente limoneno, tendem modificar as características físico-químicas do biodiesel (GIRARDI,

BARICCATTI, *et al.*, 2021). Contudo, também é comum que a adição de terpenos impacte negativamente o tempo de indução do biodiesel. Testes realizados neste laboratório indicaram que alguns óleos essenciais, tais como capim limão, lavanda e até laranja doce, quando adicionados ao biodiesel, mesmo em pequenas concentrações, podem diminuir em até 35% o valor de tempo de indução do biodiesel. Assim, o desenvolvimento de um aditivo que inclua um composto natural terpênico, capaz de agregar ao combustível propriedades anticongelantes sem, contudo, impactar negativamente o tempo de indução, pode contribuir muito com o conhecimento da área.

Na tabela 41, são apresentados os valores de ponto de entupimento e tempo de indução para as amostras testadas

Tabela 41: Ponto de Fulgor medido comparado ao tempo de indução das amostras

Amostra	Biodiesel Puro	bd +limão	bd + lar. doce	bd + melaleuca
Ponto de Entupimento	-3°C	-7°C	-5°C	-4°C
T. I. a 110°C	2,58 horas	3,37 horas	2,44 horas	3,78 horas

Nota-se que, apesar de óleo de melaleuca apresentar valores melhores de melhoria de tempo de indução, o óleo de limão apresenta uma propriedade anticongelante mais efetiva, além de também impactar positivamente o tempo de indução. Testes preliminares demonstram amostras aditivadas com cada um dos óleos essenciais estudados mais BHT, que é um antioxidante comercial, apresentam efeito sinérgico positivo para o limão, negativo para a laranja e desprezível para o óleo de melaleuca, demonstrando que o óleo de limão pode ser utilizado em conjunto com o BHT.

Com relação a densidade e viscosidade, os resultados são apresentados na tabela 42, e o que pode ser visto é que não houve variação considerável da medida de densidade para estes resultados. O biodiesel original utilizado para estas análises foi de batelada diferente do utilizado para as análises com os aditivos sólidos. A densidade do óleo influencia preço final do combustível porque, quanto maior a

densidade, menor é o volume medido, e o biodiesel é costumeiramente vendido por volume.

Tabela 42: Resultados de densidade e viscosidade para biodiesel puro e aditivos com óleos essenciais

Amostra	Biodiesel Puro	bd +limão	bd + lar. doce	bd + melaleuca
Densidade (g/cm ³)	0,867	0,866	0,864	0,89
Viscosidade (mm ² /s)	5,0	4,3	4,3	4,2

Com relação a viscosidade, nota-se que houve uma diminuição considerável (acima de 15%) com a adição dos óleos na amostra. A faixa aceita na ANP é de 3,0 a 5,0 mm²/s, os resultados encontrados neste trabalho tenderam a se concentrar na faixa acima de 4,0 mm²/s. Este trabalho concentrou-se no biodiesel de soja, que contém mais de 50% de cadeias insaturadas em sua composição. Contudo, a viscosidade tende a aumentar com o aumento do grau de saturação, por exemplo, amostras de biodiesel de origem animal tendem a ter viscosidade maior. Ácidos graxos livres tendem a ter viscosidade maior que os ésteres metílicos ou etílicos correspondentes. Como o processo de oxidação tende a produzir ácidos graxos livres, a viscosidade aumenta com o tempo (KNOTHE, 2005, KNOTHE, STEIDLEY, 2007). O aumento da viscosidade impacta diretamente na atomização do combustível, principalmente para misturas com diesel, já que os motores ciclo diesel não estão preparados para líquidos muito viscosos. Desta forma, o uso de óleos essenciais, apesar de não ser viável como aditivo único, dado o incremento discreto no tempo de indução, pode ser utilizado para melhor dissolução de aditivos com maior poder oxidante

6. Conclusões

6.1. Curcumina e derivados

A curcumina tem sido muito estudada como potencial antioxidante para biodiesel. Contudo, em que pese seu excelente poder redutor, este composto não é viável para uso, principalmente no Brasil. Em primeiro lugar, a concentração ideal para atingir a especificação da ANP é acima de 1% em peso, o que, por si só, já tem grandes dificuldades de dissolução na mistura de metil-ésteres. Mas, acima de tudo, quando em contato com o diesel, a curcumina forma uma borra que torna seu uso inviável, em função do entupimento do motor. A molécula CM não parece ter um resultado favorável para este uso. A molécula OHC, contudo, apresenta boas perspectivas de estudos futuros. A concentração ideal para que se atinja o tempo de indução especificado pela ANP é menor que 1% e sua solubilidade é bem melhor.

Além disso, dos resultados obtidos, entende-se que, quimicamente, a curcumina funciona bem como antioxidante por ter um mecanismo híbrido de proteção, sendo capaz de capturar o oxigênio do meio e de funcionar como um antioxidante fenólico.

6.2. Curcuminóides halogenados

A série, apesar de ter sido retirada de um trabalho científico que a considera como antioxidante para biodiesel, não apresentou resultados promissores. Houve, contudo, um composto considerado promissor, denominado “Bromo para”.

6.3. Extratos naturais

Desta série, o extrato liofilizado de jabuticaba apresentou resultados promissores. O uso do extrato liofilizado é totalmente inviável, uma vez que em sua composição existe material totalmente insolúvel em biodiesel.

6.4. Óleos essenciais

Neste caso, os resultados para tempo de indução não foram promissores, mas o uso deste tipo de composto para buscar atividade sinérgica com outros aditivos comerciais pode ser realizado e é um caminho bastante que pode levar a bons resultados. A adição destes óleos ao biodiesel diminui a viscosidade e apresenta boas propriedades anticongelantes. A escolha certa do óleo, contudo, é imprescindível, uma vez que nem todo óleo impacta positivamente o tempo de indução do combustível. Especificamente o óleo de limão tahiti diminui a viscosidade do óleo, melhorou o tempo de indução, apresentou efeito sinérgico com BHT e tem as melhores propriedades anticongelantes.

6.5. Difenóis

Os difenóis já eram conhecidos como aditivos para biodiesel, e a relação entre a posição do grupo substituinte (no caso, as hidroxilas) e o poder antioxidante, também é bem estabelecido no estado da técnica. Contudo, o cálculo de dados cinéticos através dos dados oriundos do Rancimat, até o que se sabe, nunca haviam sido realizados. Além disso, foi possível acompanhar a variação da hidrólise da carbonila do metil éster e do teor de ligações duplas no meio, corroborando os resultados do Rancimat. Um ponto interessante é que os antioxidantes comerciais têm, em sua maioria, substituintes em posição para, porque seria a posição que apresenta melhor resultado para o que é proposto. Contudo, parece que, pelo menos no caso específico dos difenóis, apesar de o isômero para apresentar melhor resultado de tempo de indução inicial, o isômero orto pareceu apresentar uma tendência de estabilidade ao longo do envelhecimento.

6.6. Dados cinéticos a partir da análise de tempo de indução

O equipamento Rancimat é largamente utilizado na indústria, não só para biodiesel, mas também para óleos comestíveis ou farmacêuticos. Seus resultados medem a estabilidade à oxidação rancídica (tempo de indução), sendo um teste relativamente simples, confiável e que não utiliza compostos químicos perigosos ou condições de risco.

Com este trabalho, foi possível realizar um estudo acadêmico, com produção de dados originais, com grande utilização dos resultados do Rancimat, além de permitir cálculos válidos no controle de processos de uma usina de biodiesel (como por exemplo a concentração média de aditivo necessário para determinada batelada de biodiesel), demonstrando assim a utilidade do equipamento não só para controle de qualidade, como para controle de processos e também para desenvolvimento científico.

6.7. Trabalhos Futuros

Novo estudo de RMN-H para as moléculas de CM e OHC poderá ser realizado de modo que seja possível a elucidação do papel do centro cetona-enólico no retardamento da oxidação do biodiesel. Novos solventes podem ser testados de forma que se encontre uma condição de ensaio que apresente resultados mais efetivos.

Além disso, estudos de sinergia entre OHC e o óleo de limão tahiti podem ser realizados, em conjunto com um estudo de prévia dissolução do antioxidante no diesel, de forma a resolver os problemas de solubilidade deste tipo de antioxidante. O mesmo pode ser feito com o curcuminóide bromado (“bromo para”), que pode ser testado em concentrações maiores. Com relação aos extratos naturais, o desenvolvimento de um protocolo de extração das antiocininas da jabuticaba poderá resultar num antioxidante natural bastante efetivo para o biodiesel, uma vez que não foi encontrado na literatura uma metodologia de extração que resultasse no composto com pureza elevada.

Com relação à família dos difenóis um estudo sinérgico entre os isômeros 1,2 e 1,4 poderia resultar num sistema antioxidante que levasse a aumento da estabilidade oxidativa ao longo do tempo.

Também é importante a determinação de outros parâmetros físico-químicos, tais como corrosividade ao cobre e teste de filtração por imersão a frio, de forma a identificar qual o impacto destes antioxidantes nestes parâmetros.

7. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Resolução 920/2023**. Brasil, Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao>>. Acesso em: 10 ago. 2023, 4 abr. 2023.

ALMOSELHY, R. I. M. "Comparative study of vegetable oils oxidative stability using dsc and rancimat methods", **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 299–312, 1 jan. 2021. DOI: 10.21608/EJCHEM.2021.51238.3051.

AMORATI, R., FOTI, M. C., VALGIMIGLI, L. "Antioxidant activity of essential oils", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 46, p. 10835–10847, 20 nov. 2013. DOI: 10.1021/jf403496k.

BARBOSA, F. da F. **Avaliação do tempo de residência no campo e da temperatura do ar de secagem sobre o teor e sobre a composição química do óleo essencial de erva-cidreira-brasileira (Lippia alba (Mill.) N. E. Brown)**. 2005. 1–76 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005. Disponível em: <<https://www.locus.ufv.br/handle/123456789/9819>>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BARRADAS FILHO, A. O., BARROS, A. K. D., LABIDI, S., et al. "Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability", **Fuel**, v. 145, p. 127–135, 1 abr. 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.12.016.

BATISTA, A. F. C., VIEIRA, A. T. "Caracterização físico-química do biodiesel de pequi (Caryocar brasiliensis)", **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 7, n. 1, p. 23–26, 2013.

BILYK, A. "EXTRACTIVE FRACTIONATION OF BETALAINES", **Journal of Food Science**, v. 44, p. 1249–1251, 1979.

BRANEN, A. L. "Toxicology and Biochemistry of Butylated Hydroxyanisole and Butylated Hydroxytoluene I.2", **Journal of American Oil Chemist' society**, v. 52, p. 59–63, 1975.

CARVALHO TEIXEIRA, M., SILVA GUSMÃO TAOUIL, D. "Biodiesel: uma energia alternativa e verde Biodiesel: uma energia alternativa e verde Biodiesel: an alternative and green energy", **Vértices**, v. 12, n. 3, p. 17–40, 2010.

CASTRO, A. G. de. **Estudo da influência da curcumina na estabilidade oxidativa de biodieseis e óleos vegetais**. 2013. 133 f. Dissertação de Mestrado – Unicamp, Campinas, 2013.

CECLU, L., OANA-VIORELA, N. "Red Beetroot: Composition and Health Effects - A Review", **Journal of Nutritional Medicine and Diet Care**, v. 5, n. 2, 18 jun. 2020. DOI: 10.23937/2572-3278.1510043.

CERUTTI, D. L. **Extração das Anticioninas presentes na jaboticaba (myrciaria jaboticaba) para o controle de plantas daninhas**. 2021. 1–39 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2021.

CHAVAN, P., SINGH, A. K., KAUR, G. "Recent progress in the utilization of industrial waste and by-products of citrus fruits: A review", **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 8, 1 dez. 2018. DOI: 10.1111/jfpe.12895.

CHELLACHAMY, A., RAJADURAI, S. J. "Evaluation of Essential Oils as Antioxidant for Biodiesel", **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 13, n. 3, p. 380–388, 13 mar. 2019. DOI: 10.1166/jbmb.2019.1858.

CHEN, Y. H., LUO, Y. M. "Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants", **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 7, p. 1387–1393, jul. 2011. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.03.003.

CHO, S. M., KIM, J. H., KIM, S. H., *et al.* "A comparative study on the fuel properties of biodiesel from woody essential oil depending on terpene composition", **Fuel**, v. 218, p. 375–384, 15 abr. 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.021.

CHOE, E., MIN, D. B. "Chemistry of deep-fat frying oils", **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. 11, 2007. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x.

CILLARD, J., CILLARD, P., CORMIER, M. "Effect of experimental factors on the prooxidant behavior of alfa-tocoferol", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 8, p. 282, ago. 1969.

CÖMERT, E. D., MOGOL, B. A., GÖKMEN, V. "Relationship between color and antioxidant capacity of fruits and vegetables", **Current Research in Food Science**, v. 2, n. 1, p. 1–10, 1 jun. 2020. DOI: 10.1016/J.CRFS.2019.11.001>. Acesso em: 4 ago. 2023.

DE SOUSA, L. S., DE MOURA, C. V. R., DE OLIVEIRA, J. E., *et al.* "Use of natural antioxidants in soybean biodiesel", **Fuel**, v. 134, p. 420–428, 15 out. 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.06.007.

DEVITASARI, R. D., FATHURRAHMAN, N. A., KATILI, M., *et al.* "Determination of Oxidation Stability of Palm-Oil Biodiesel and Biodiesel-Diesel Blends by Rancimat and RSSOT Methods". 1034, 2022. **Anais [...]** [S.l.], Institute of Physics, 2022. DOI: 10.1088/1755-1315/1034/1/012040.

DIESEL, R. **METHOD OF AND APPARATUS FOR CONVERTING HEAT INTO WORK**. USA, USPTO. 16 jul. 1985

Documentos e resultados dos leilões de biodiesel. 21 out. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/distribuicao-e-revenda/leiloes-biodiesel/documentos-resultados-leiloes-biodiesel>>. Acesso em: 15 set. 2023.

DWIVEDI, G., SHARMA, M. P. "Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 650–656, 1 mar. 2014. DOI: 10.1016/J.RSER.2013.12.035>. Acesso em: 28 jul. 2023.

ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., RODRÍGUEZ-REINARES, A. "Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5491–5499, 20 jul. 2005. DOI: 10.1021/ie040214f.

ENGUITA, F. J., LEITÃO, A. L. **Hydroquinone: Environmental pollution, toxicity, and microbial answers.** **BioMed Research International**. [S.l: s.n.]. 2013

ESTEVES, H. B. B., COSTA, A. de O., HENRIQUES, R. M., *et al.* "Análise Conjunta de Biocombustíveis - Ano 2022". ago. 2023, p. 1–85. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br><http://www.epe.gov.br>>.

EZE, V. C., HARVEY, A. P., PHAN, A. N. "Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions", **Fuel**, v. 140, p. 724–730, 15 jan. 2015. DOI: 10.1016/J.FUEL.2014.10.001>. Acesso em: 29 jul. 2023.

FACCINI, C. S. **USO DE ADSORVENTES NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA.** 2008. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FACCINI, C. S., ESPINOSA DA CUNHA, M., SILVANA, M., *et al.* "Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents", **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 22, n. 3, p. 558–563, 2011.

FARHOOSH, R., NIAZMAND, R., REZAEI, M., *et al.* "Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions", **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 6, p. 587–592, jun. 2008. DOI: 10.1002/ejlt.200800004.

FÉLIX-PALOMARES, L., DONIS-GONZÁLEZ, I. R. "Optimization and validation of rancimat operational parameters to determinewalnut oil oxidative stability", **Processes**, v. 9, n. 4, 1 abr. 2021. DOI: 10.3390/pr9040651.

FENG, J. Y., LIU, Z. Q. "Phenolic and enolic hydroxyl groups in curcumin: Which plays the major role in scavenging radicals?", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 22, p. 11041–11046, 25 nov. 2009. DOI: 10.1021/jf902244g.

FERREIRA, A., DIAS MACEDO, S. M., LIGEIRO-OLIVEIRA, A. P., *et al.* "Exposição a hidroquinona e ao fenol sobre a resposta inflamatória pulmonar

induzida por bactéria", **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 43, n. 3, p. 455–463, 2007.

FLITSCH, S., NEU, P. M., SCHOBER, S., *et al.* "Quantitation of aging products formed in biodiesel during the Rancimat accelerated oxidation test", **Energy and Fuels**, v. 28, n. 9, p. 5849–5856, 18 set. 2014. DOI: 10.1021/ef501118r.

FOCKE, W. W., WESTHUIZEN, I. Van Der, OOSTHUYSEN, X. "Biodiesel oxidative stability from Rancimat data", **Thermochimica Acta**, v. 633, p. 116–121, 10 jun. 2016. DOI: 10.1016/j.tca.2016.03.023.

FRANÇA-BERTHON, P. E. R., FALCAO, L. D., THENON, M., *et al.* **COMPOSIÇÕES DE CURCUMINOIDE**. Brasil, INPI. 27 abr. 2021

FRANKEL, E. N. "Lipid oxidation: Mechanisms, products and biological significance", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 12, p. 1908–1917, 1984. DOI: 10.1007/BF02540830.

FREGOLENTE, P. B. L., FREGOLENTE, L. V., WOLF MACIEL, M. R. "Water content in biodiesel, diesel, and biodiesel-diesel blends", **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 6, p. 1817–1821, 14 jun. 2012. DOI: 10.1021/je300279c.

FULCRAND, H., DUEÑAS, M., SALAS, E., *et al.* **Phenolic Reactions during Winemaking and Aging-289 Polyphenol and Flavonoid Reactions Phenolic Reactions during Winemaking and Aging**. *Am. J. Enol. Vitic.* [S.l.: s.n.], 2006.

GALVAN, D., ORIVES, J. R., COPPO, R. L., *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 and Fuels**, v. 27, n. 11, p. 6866–6871, 2013. DOI: 10.1021/ef401927x.

GASHAW, A., GETACHEW, T., TESHITA, A., *et al.* **A review on biodiesel production as alternative fuel Soil animal diversity in agroecosystems View project A Review on Biodiesel Production as Alternative Fuel. JOURNAL OF FOREST PRODUCTS & INDUSTRIES**. [S.l.], ONLINE, 2015. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/302961082>>.

GIAKOUMIS, E. G. "A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation", **Renewable Energy**, v. 50, n. 1, p. 858–878, 2013. DOI: 10.1016/j.renene.2012.07.040.

GIRARDI, J. C., BARICCATTI, R. A., DE SOUZA, S. N. M., *et al.* "Natural compounds as antifreeze additives to improve babassu biodiesel", **Fuel**, v. 289, 1 abr. 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119746.

GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO, A., SZYMUSIAK, H., MALINOWSKA, P. "Betanin, the main pigment of red beet: Molecular origin of its exceptionally high

free radical-scavenging activity", **Food Additives and Contaminants**, v. 23, n. 11, p. 1079–1087, nov. 2006. DOI: 10.1080/02652030600986032.

GOMES, C. B., PEREIRA, C. M. P. DE, PACHECO, B. S., *et al.* **APLICAÇÃO DE CURCUMINA COMO ESTABILIZANTE DE BIODIESEL**. Brasil, INPI. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/062103868/publication/B R102016024810A2?q=pn%3DBR102016024810A2>>. Acesso em: 29 dez. 2023. 8 maio 2018

GOMES, M. G. **Purificação de Biodiesel Utilizando Adsorventes Naturais**. 2015. 103 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Uberlândia, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/12378>>. Acesso em: 28 dez. 2023.

GRAY, J. I. "Measurement of Lipid Oxidation" A Review", **Journal of American Chemists' Society**, v. 55, p. 539–546, 1978.

GRUBBS, F. E. "American Society for Quality Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples", **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 1–21, fev. 1969.

HAZRAT, M. A., RASUL, M. G., KHAN, M. M. K., *et al.* **Techniques to improve the stability of biodiesel: a review**. **Environmental Chemistry Letters**. [S.l.], Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. 1 jun. 2021

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H., NIZAMI, A. S., KALOGIROU, S. A., *et al.* "Environmental life cycle assessment of biodiesel production from waste cooking oil: A systematic review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 161, 1 jun. 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112411.

HUANG, Y., SU, B. N., YE, Q., *et al.* "Improving the efficiency of quantitative ¹H NMR: An innovative external standard-internal reference approach", **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 88, p. 1–6, 25 jan. 2014b. DOI: 10.1016/j.jpba.2013.07.043.

HUANG, Y., SU, B. N., YE, Q., *et al.* **Improving the efficiency of quantitative ¹H NMR: An innovative external standard-internal reference approach**. 25 jan. 2014a. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. DOI: 10.1016/j.jpba.2013.07.043.

JAIN, S., SHARMA, M. P. "Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937–1947, 2010. DOI: 10.1016/j.rser.2010.04.011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.04.011>>.

JIA, W., WU, X., KANG, X. "Integrated the embedding delivery system and targeted oxygen scavenger enhances free radical scavenging capacity", **Food Chemistry: X**, v. 17, 30 mar. 2023. DOI: 10.1016/j.fochx.2022.100558.

- KARAVALAKIS, G., HILARI, D., GIVALOU, L., *et al.* "Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants", **Energy**, v. 36, n. 1, p. 369–374, 2011. DOI: 10.1016/j.energy.2010.10.029.
- KARUNANITHI, G., VARADAPPAN, A. M. S. "Exploring the effectiveness of novel Coffea Arabica leaf pigment as a natural antioxidant additive for date seed biodiesel", **Fuel**, v. 324, 15 set. 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124561.
- KNOTHE, G. "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters", **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, 2005. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.11.002.
- KNOTHE, G., STEIDLEY, K. R. "Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures", **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2560–2567, 1 nov. 2007. DOI: 10.1016/J.FUEL.2007.02.006>. Acesso em: 28 jul. 2023.
- KRISNANGKURA, K., YIMSUWAN, T., PAIRINTRA, R. "An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures", **Fuel**, v. 85, n. 1, p. 107–113, jan. 2006. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.05.010.
- LAU, C. H., GAN, S., LAU, H. L. N., *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, 1 ago. 2022. DOI: 10.1016/J.SETA.2022.102296>. Acesso em: 12 set. 2023.
- LINS SOUSA, L. DE. **Otimização Da Produção De Biodiesel Através Da Reação De Transesterificação Do Óleo De Mamona Utilizando Um Catalisador Básico Homogêneo**. 2008. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- LITWINIENKO, G., KASPRZYCKA-GUTTMAN, T., JAMANEK, D. "DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols", **Thermochimica Acta**, v. 331, n. 1, p. 79–86, 1 jun. 1999. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00058-1>. Acesso em: 21 jun. 2023.
- LOTA, M. L., DE ROCCA SERRA, D., TOMI, F., *et al.* "Volatile components of peel and leaf oils of lemon and lime species", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 796–805, 13 fev. 2002. DOI: 10.1021/jf010924l.
- MACHADO, Y. L., TELES, U. M., DANTAS NETO, A. A., *et al.* "Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method", **Fuel**, v. 112, p. 172–177, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.080.
- MARIADHAS, A., JAYAPRAKASH, V., JAYARAMAN, J., *et al.* "Performance and emission characteristics of tetra hydro curcumin blends with rubberseed oil biodiesel in single cylinder diesel engine". 2311, 7 dez. 2020. **Anais [...]** [S.l.], American Institute of Physics Inc., 7 dez. 2020. DOI: 10.1063/5.0034269.

MENEGHETTI, S. M. P. ; MENEGHETTI, M. R. ; BRITO, Y. C. "A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production", **Rev. Virtual Quim**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>.

MENEZES, C. G. P. M., LIMA GUERHARD FIDALGO, J. L., SILVA, T. D. "Produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura: sustentabilidade e maior demanda energética", **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 279–283, 2010. Disponível em: <<http://www.proteinasdesoja.com.br/Proc%20Biod.jpg>>.

MILLER, J. N., MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry Sixth edition**. 6th01. ed. Harlow, Prentice Hall, 2010. Disponível em: <www.pearsoned.co.uk/Miller>.

MIRANDA, B. M. **Extração de bioativos da casca de jabuticaba: pectina e antocianinas**. 2019. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Goiás, 2019.

MONYEM, A., VAN GERPEN, J. H. "The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions", **Biomass and Bioenergy**, v. 20, p. 317–325, 2001.

MOSER, B. R. "Fuel property enhancement of biodiesel fuels from common and alternative feedstocks via complementary blending", **Renewable Energy**, v. 85, p. 819–825, 2016. DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.040. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.040>>.

MOURA, M. "Até 2030, fontes de energia limpa devem substituir as fósseis", **Época Negócios - Globo**, p. 1–28, 12 jul. 2019. Disponível em: <<https://epocanegocios.globo.com/Tecnologia/noticia/2019/07/ate-2030-fontes-de-energia-limpa-devem-substituir-fosseis.html>>.

NAYAB, R., IMRAN, M., RAMZAN, M., *et al.* "Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review", **Fuel**, v. 328, 15 nov. 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125254.

OWENS, E. C. **Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products**. [S.l.: s.n.], 2005.

PAYTON, F., SANDUSKY, P., ALWORTH, W. L. "NMR study of the solution structure of curcumin", **Journal of Natural Products**, v. 70, n. 2, p. 143–146, fev. 2007. DOI: 10.1021/np060263s.

PEREYRA-IRUJO, G. A., IZQUIERDO, N. G., COVI, M., *et al.* "Variability in sunflower oil quality for biodiesel production: A simulation study", **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 459–468, mar. 2009. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.07.007.

POLITZER, P., LANE, P., CONCHA, M. C., *et al.* **An overview of halogen bonding.** *Journal of Molecular Modeling*. [S.l: s.n.]. fev. 2007

POLITZER, P., MURRAY, J. S. **Halogen bonding: An interim discussion.** *ChemPhysChem*. [S.l: s.n.], 4 fev. 2013

PRATAS, M. J., FREITAS, S. V.D., OLIVEIRA, M. B., *et al.* "Biodiesel density: Experimental measurements and prediction models", **Energy and Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2333–2340, 19 maio 2011. DOI: 10.1021/ef2002124.

PULLEN, J., SAEED, K. **An overview of biodiesel oxidation stability.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l: s.n.], out. 2012

RAMALHO, V. R., JORGE, N. "Antioxidantes utilizados em óleos, gordura e alimentos gordurosos", **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 755–760, 2006.

RAMOS, L. P., DA SILVA, F. R., MANGRICH, A. S., *et al.* "Biodiesel production technologies", **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011. DOI: 10.5935/1984-6835.20110043.

RAWAT, D. S., JOSHI, G., LAMBA, B. Y., *et al.* "The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropa and Karanja biodiesels", **Energy**, v. 84, p. 643–655, 1 maio 2015. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2015.03.024>. Acesso em: 24 maio 2023.

RENNINGER NEIL STEPHEN. **Jet fuel compositions and methods of making and using same.** United States, USPTO, nov. 2008

RODRIGUES, J. S., DO VALLE, C. P., UCHOA, A. F. J., *et al.* "Comparative study of synthetic and natural antioxidants on the oxidative stability of biodiesel from Tilapia oil", **Renewable Energy**, v. 156, p. 1100–1106, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2020.04.153.

RODRIGUES, S., FERNANDES, F. A. N., DE BRITO, E. S., *et al.* "Ultrasound extraction of phenolics and anthocyanins from jaboticaba peel", **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 400–407, jul. 2015. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.02.059. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669015001545>>.

ROVEDA, A. C., DE OLIVEIRA, I. P., CAIRES, A. R. L., *et al.* "Improving butylhydroxytoluene activity with alternative secondary antioxidants: High synergistic effect in stabilizing biodiesel/diesel fuel blends in the presence of pro-oxidative metal", **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114558, 1 abr. 2022. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2022.114558>. Acesso em: 25 maio 2023.

ROVERE, B. O., RODRIGUES, J. H., TELEKEN, J. G. "Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel", **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 24678–24686, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n5-064.

- SALUJA, R. K., KUMAR, V., SHAM, R. "Stability of biodiesel – A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866–881, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001>>.
- SANI, Y. M., DAUD, W. M. A. W., ABDUL, A. R., "Biodiesel Feedstock and Production Technologies: Successes, Challenges and Prospects". In: FANG, Z. (Org.), **Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications**, Rijeka, Croatia, InTech, 2012. p. 77–102. DOI: 10.5772/52790.
- SANTOS, D. T., VEGGI, P. C., MEIRELES, M. A. A. **Extraction of antioxidant compounds from Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation. Journal of Food Engineering**. [S.l.: s.n.], 2010
- SANTOS, G. A., VILA, M. M. D. C., CHAUD, M. V., *et al.* "Antimicrobial and antioxidant screening of curcumin and pyrocatechol in the prevention of biodiesel degradation: oxidative stability", **Biofuels**, v. 7, n. 6, p. 581–592, 1 nov. 2016. DOI: 10.1080/17597269.2016.1168023.
- SANTOS, M. N., DE SOUZA, E. F., MOREIRA RAMOS, T. C. P., *et al.* "Effect of curcumin natural antioxidant on oxidative stability of commercial biodiesels from different raw materials", **Orbital**, v. 11, n. 4 Special Issue, p. 239–245, 2019. DOI: 10.17807/orbital.v11i4.1225.
- SAVADA, F. Y., SILVA, H. C., MANTOVANI, A. C. G., *et al.* "Predictive model for determining the mass of bha and bht to be added in commercial biodiesel", **Química Nova**, v. 45, n. 4, p. 365–373, 2022. DOI: 10.21577/0100-4042.20170827.
- SERQUEIRA, Dalyelli S. *et al.* Tetrahydrocurcuminoids as potential antioxidants for biodiesels. **Fuel**, v. 160, p. 490–494, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115007954?via%3Dihub>>. Acesso em: 25 maio 2023.
- SHAHIDI, F., JANITHA, P. K., WANASUNDARA, P. D. "Phenolic Antioxidants", **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, n. 1, p. 67–103, 1 jan. 1992. DOI: 10.1080/10408399209527581.
- SPACINO, K. R., BORSATO, D., BUOSI, G. M., *et al.* "Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants", **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 366–370, 2015. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.006>>.
- SUGANYADEVI, P., SARAVANAKUMAR, M., ARAVINTHAN, K. M., *et al.* "betacyanin", **Journal of Pharmacy Research**, v. 3, n. 11, p. 2693–2696, 2010.
- TANG, H., GUZMAN, R. C. D., NG, K. Y. S., *et al.* "Effect of antioxidants on the storage stability of soybean-oil-based biodiesel", **Energy and Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2028–2033, 18 mar. 2010. DOI: 10.1021/ef9012032.

TESORIERE, L., ALLEGRA, M., GENTILE, C., *et al.* "Betacyanins as phenol antioxidants. Chemistry and mechanistic aspects of the lipoperoxyl radical-scavenging activity in solution and liposomes", **Free Radical Research**, v. 43, n. 8, p. 706–717, 2009. DOI: 10.1080/10715760903037681.

TORRES DE PINEDO, A., PEÑALVER, P., MORALES, J. C. "Synthesis and evaluation of new phenolic-based antioxidants: Structure-activity relationship", **Food Chemistry**, v. 103, n. 1, p. 55–61, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.07.026.

TUBINO, M., MATOS, R. A. **Composições aditiva, composições combustível e seus usos na redução da temperatura do ponto de entupimento a frio em motores de combustão interna**. Brasil, INPI. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/049320971/publication/B RPI1105378A2?q=pn%3DBRPI1105378A2>>, 21 dez. 2006

VALENTE, V. S. B., DOS SANTOS VIEIRA, A., TEIXEIRA, R. M., *et al.* "Physicochemical Characterization of Commercial Biodiesel/Diesel Blends and Evaluation of Unconventional Spectroscopic Vibrational Techniques in the Monitoring of Their Oxidation and Hydrolysis during Storage", **Energy and Fuels**, v. 30, n. 10, p. 8399–8409, 20 out. 2016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01614.

VILELA, R. F. **Avaliação de aminas aromáticas como antioxidantes para biodiesel**. 2014. 10–12 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

WOYANN, L. G., MEIRA, D., ZDZIARSKI, A. D., *et al.* "Multiple-trait selection of soybean for biodiesel production in Brazil", **Industrial Crops and Products**, v. 140, 15 nov. 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111721.

XIN, J., IMAHARA, H., SAKA, S. "Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant", **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282–286, 2009.

YEHYE, W. A., RAHMAN, N. A., ARIFFIN, A., *et al.* **Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review**. **European Journal of Medicinal Chemistry**. [S.l.], Elsevier Masson SAS, 7 jul. 2015

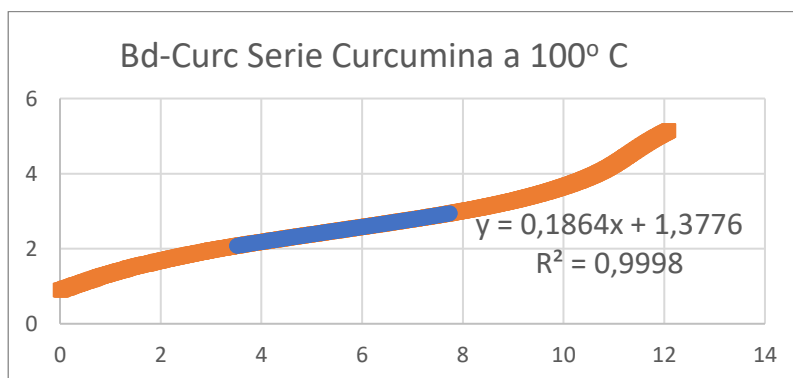
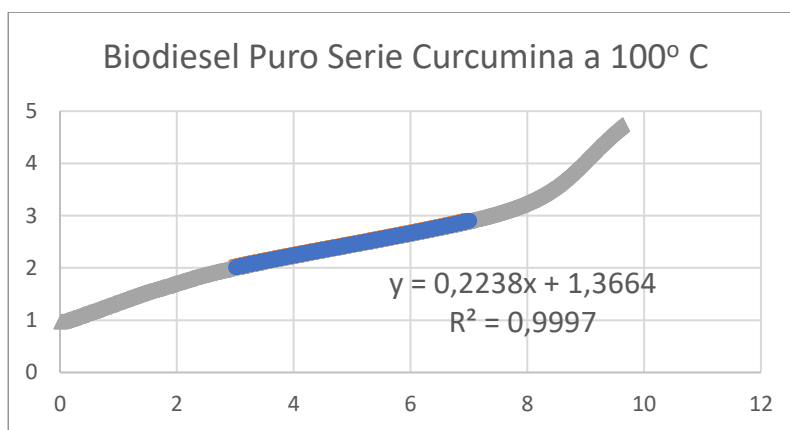
ZHOU, J., XIONG, Y., GONG, Y., *et al.* "Analysis of the oxidative degradation of biodiesel blends using FTIR, UV–Vis, TGA and TD-DES methods", **Fuel**, v. 202, p. 23–28, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.04.032.

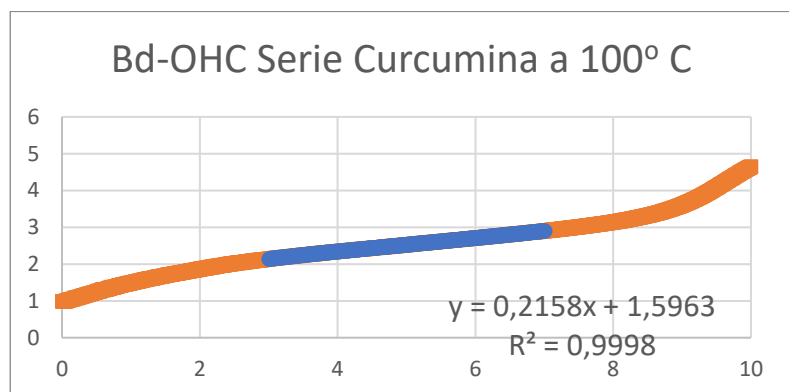
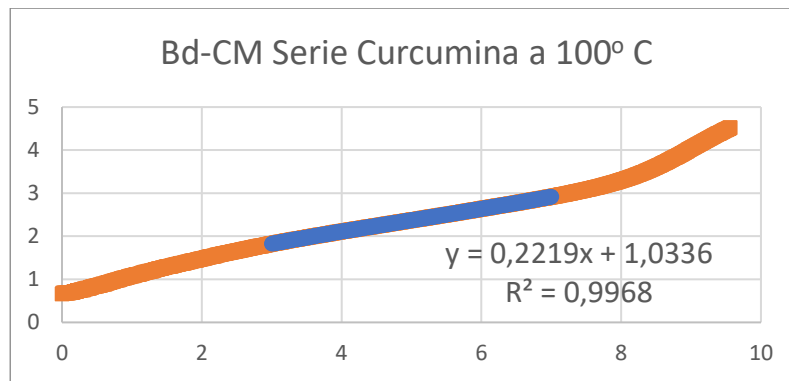
8. Apêndice

8.1. Gráficos e equações de reta dos cálculos de constante de velocidade (k)

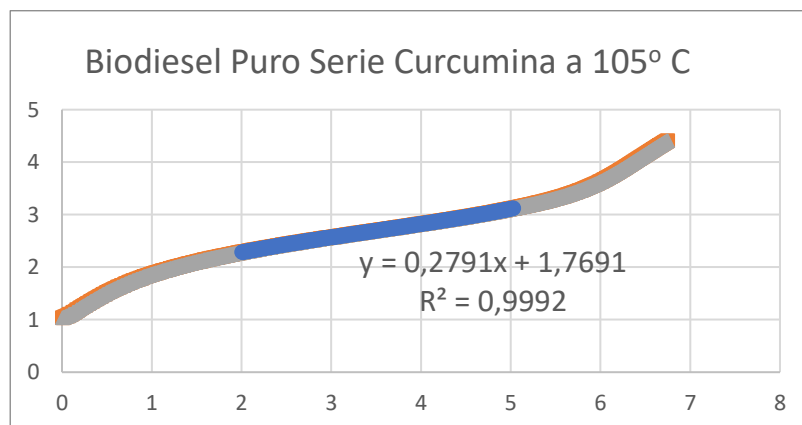
Nos gráficos a seguir, se encontram todas as equações de retas utilizadas para o cálculo da constante de velocidade (k) para os sistemas de biodiesel puro e biodiesel aditivado.

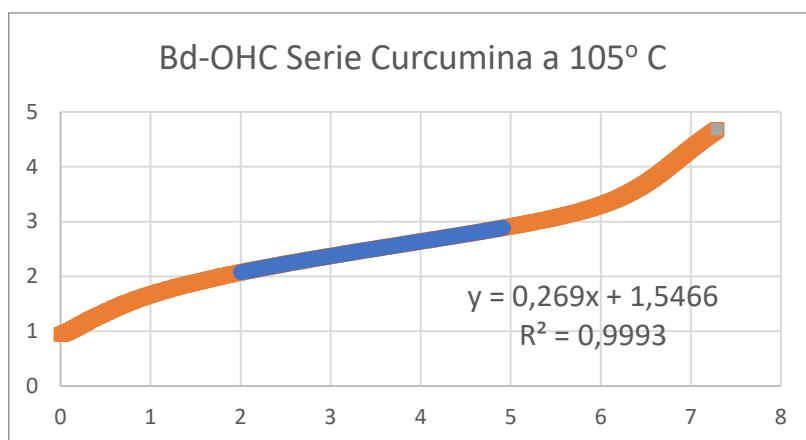
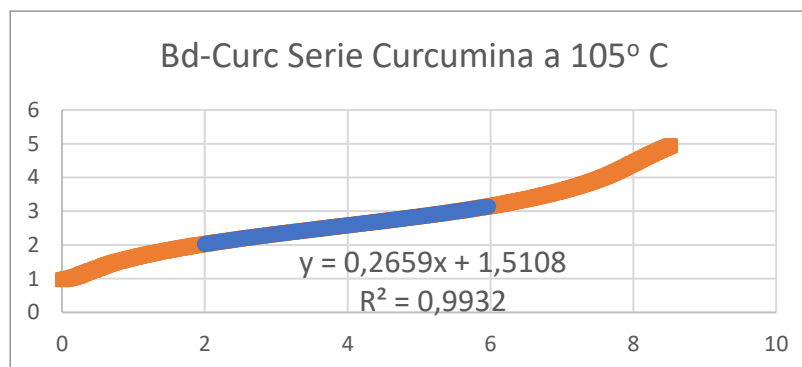
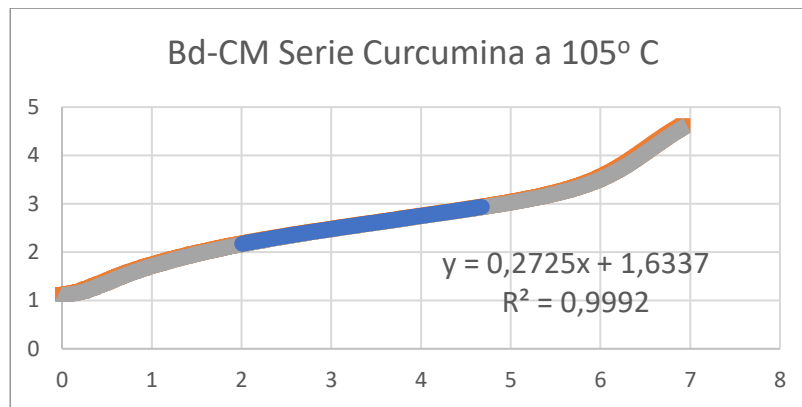
Série Curcumina e Derivados 100° C



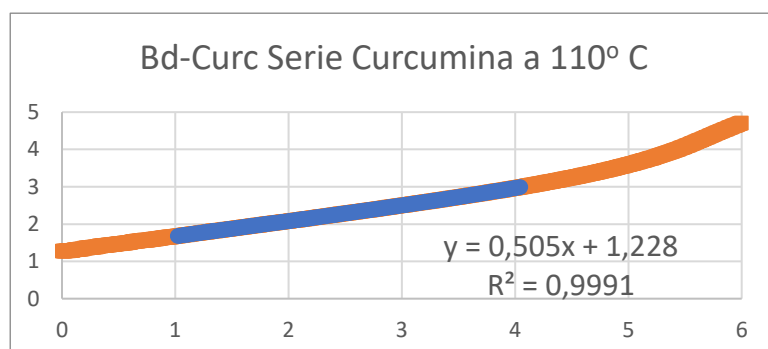
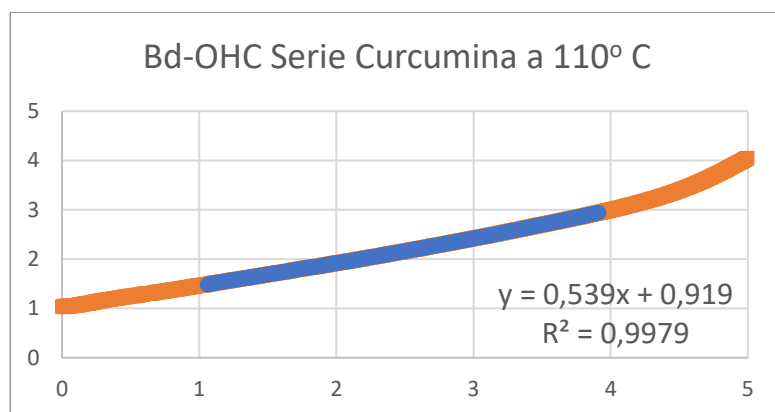
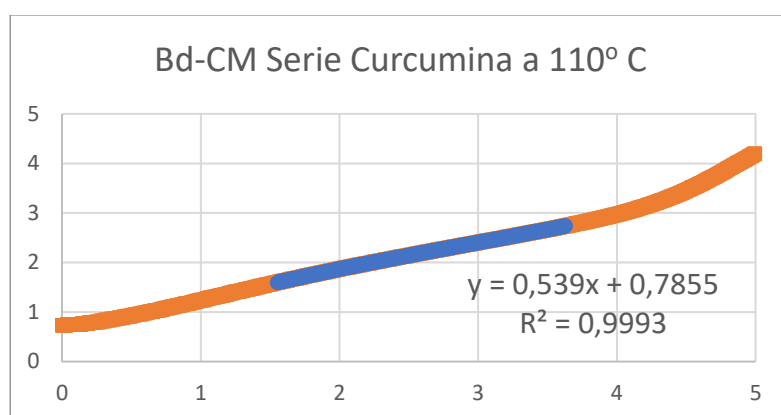
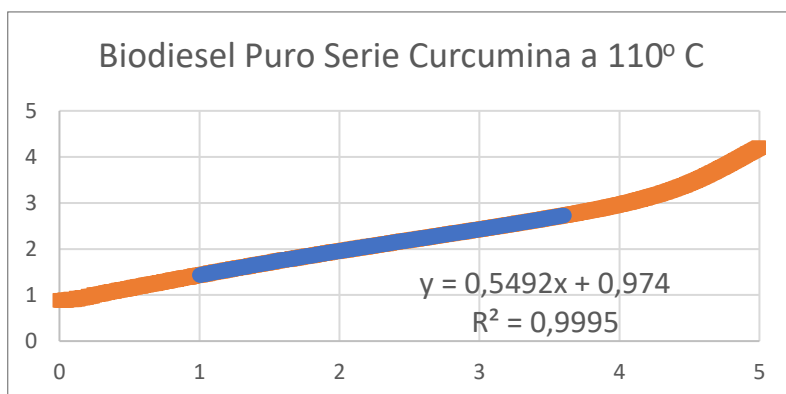


Série Curcumina e Derivados 105° C

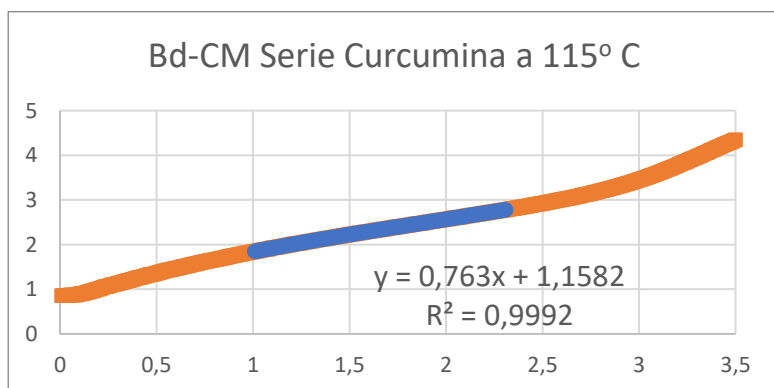
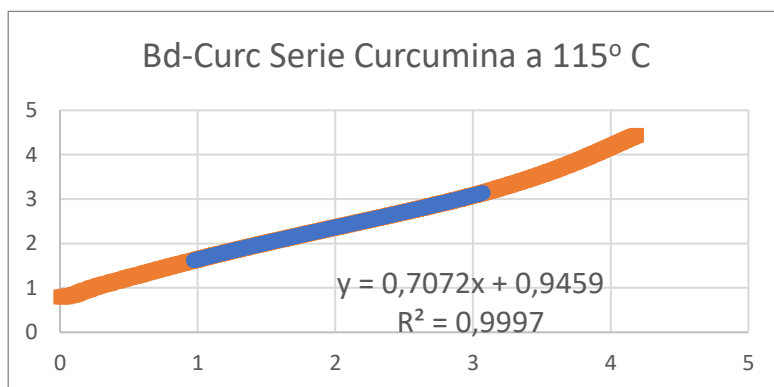
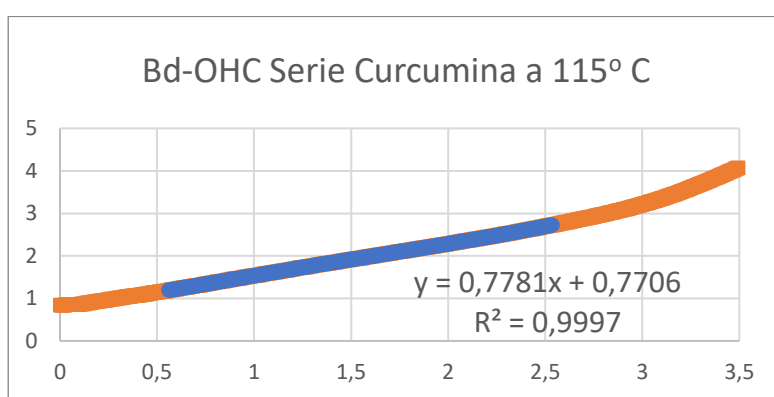
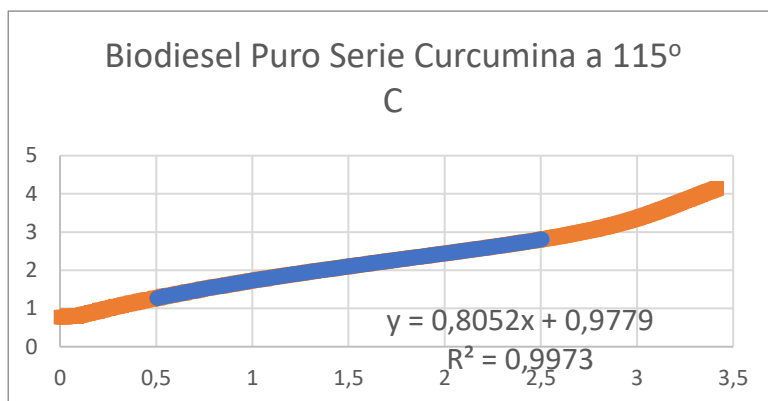




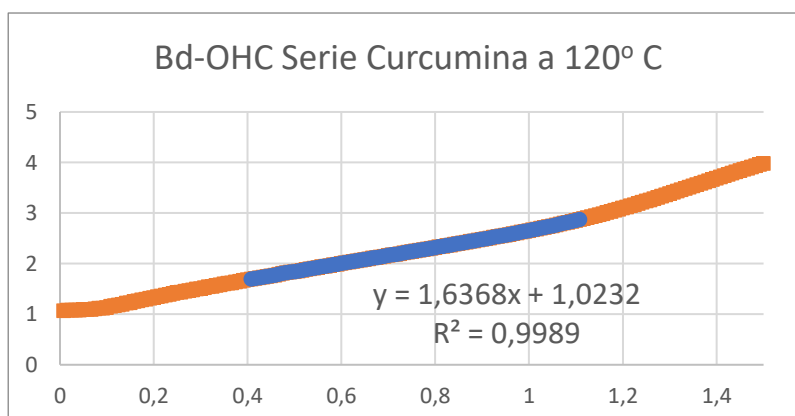
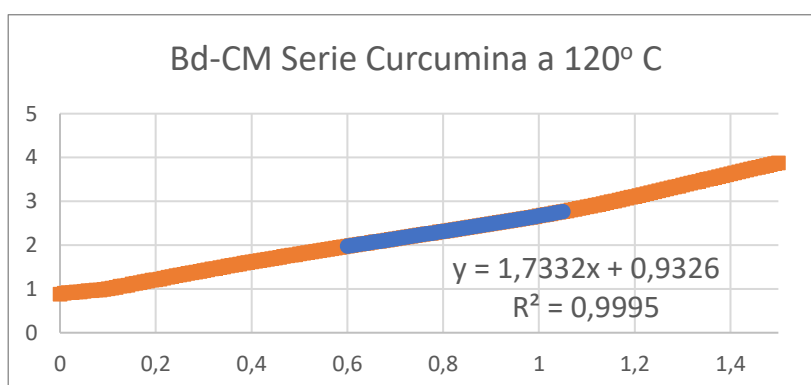
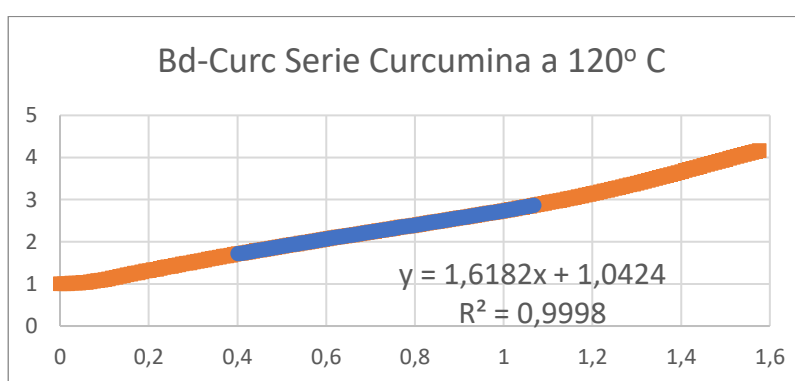
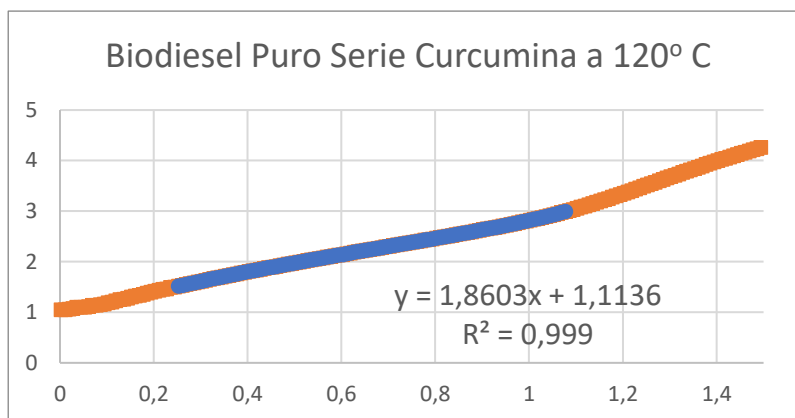
Série Curcumina e Derivados 110° C



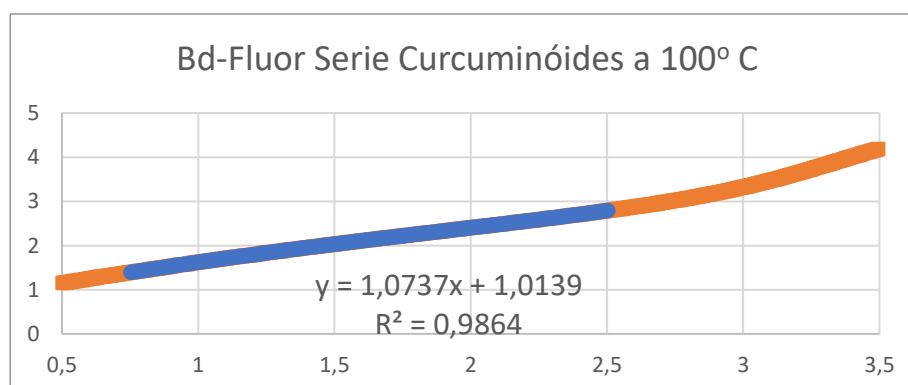
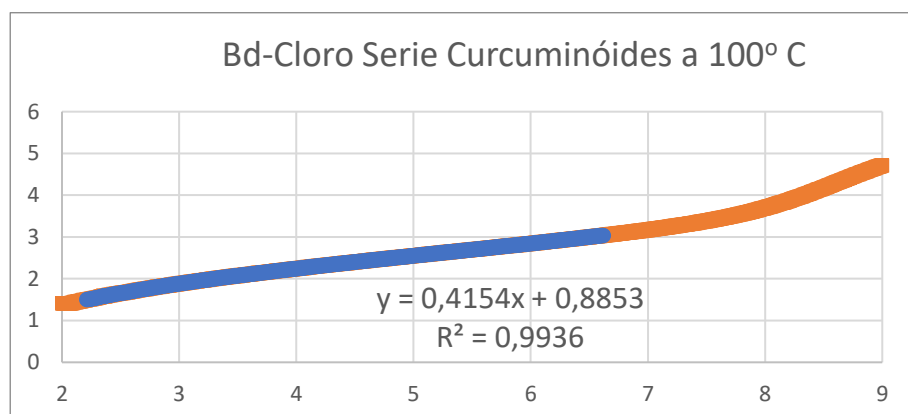
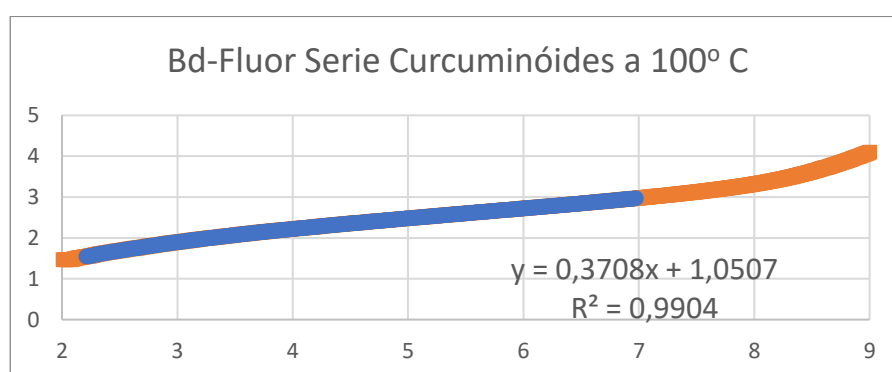
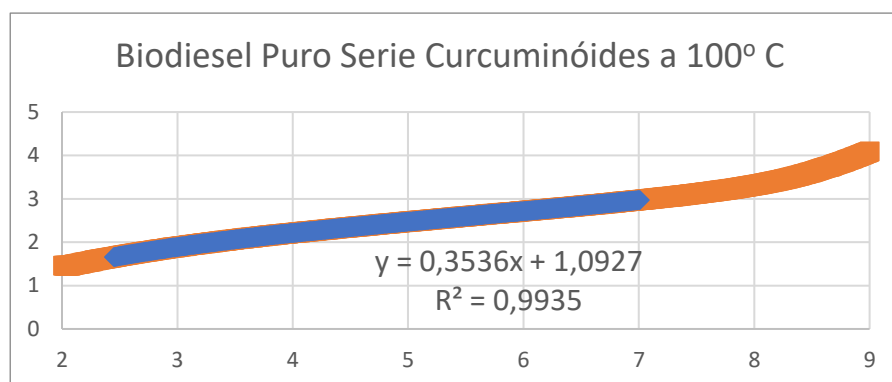
Série Curcumina e Derivados 115° C



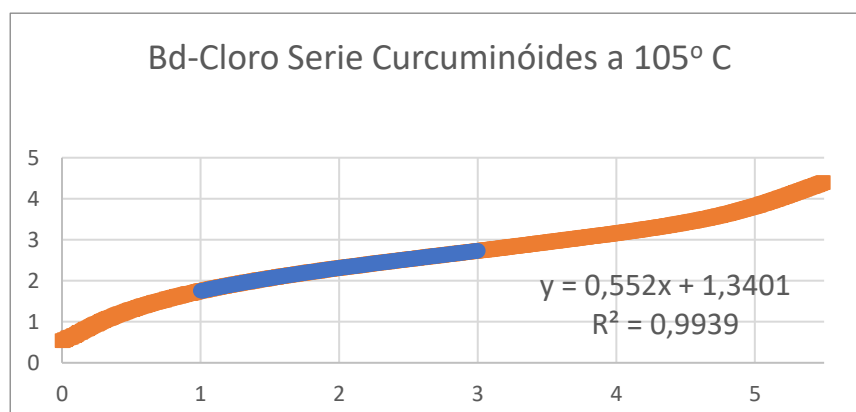
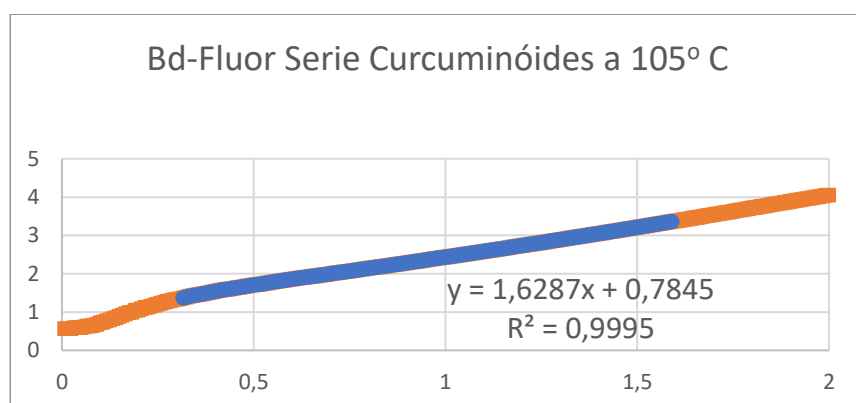
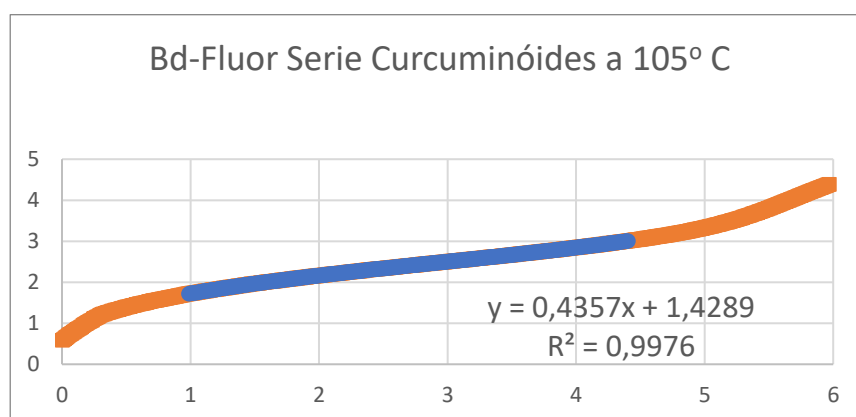
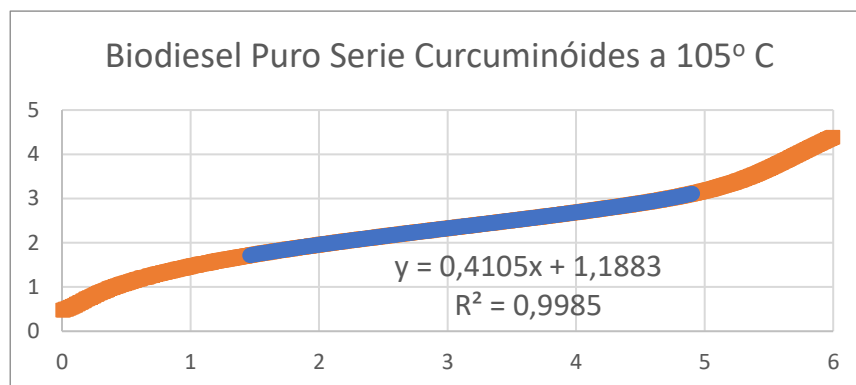
Série Curcumina e Derivados 120° C



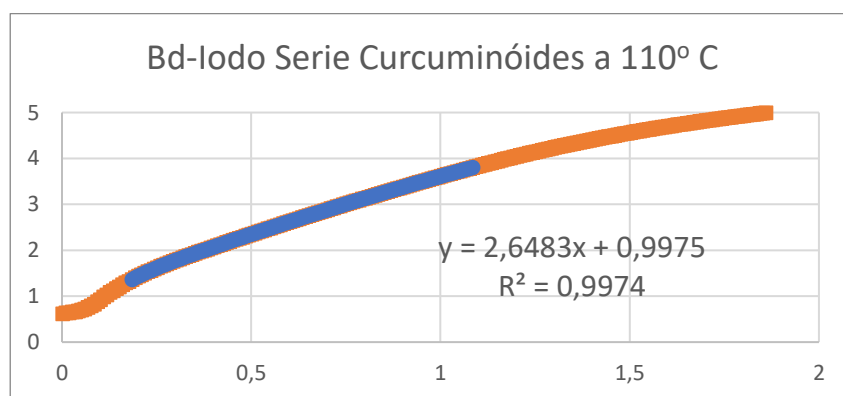
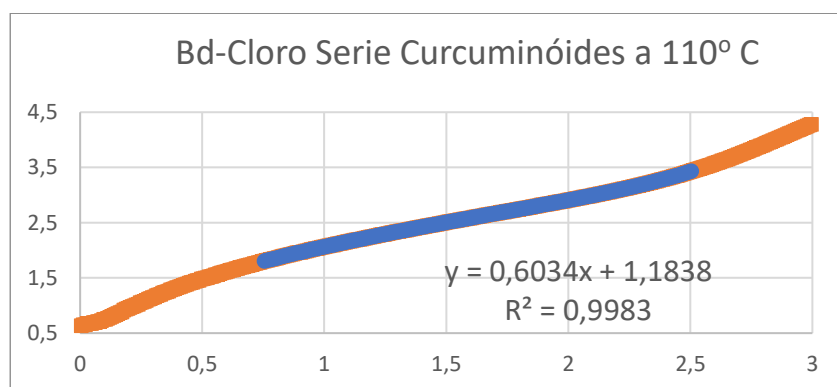
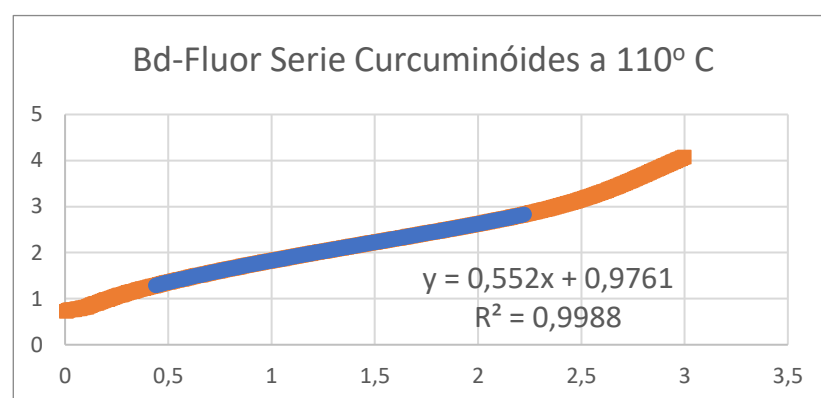
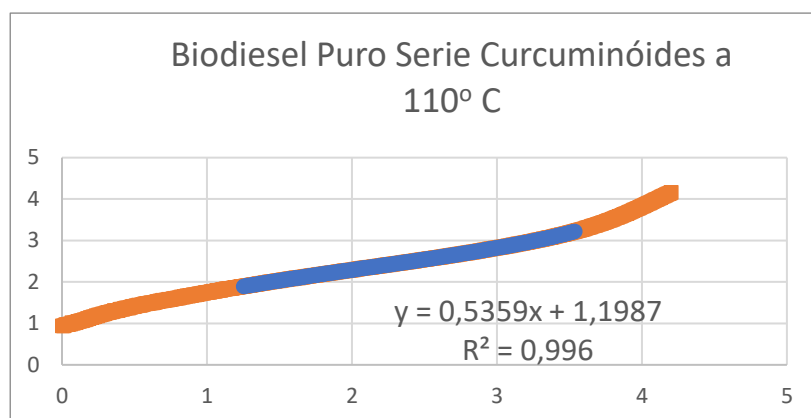
Série Curcuminóides Halogenados I (Fluor, Cloro e Iodo) – a 100° C



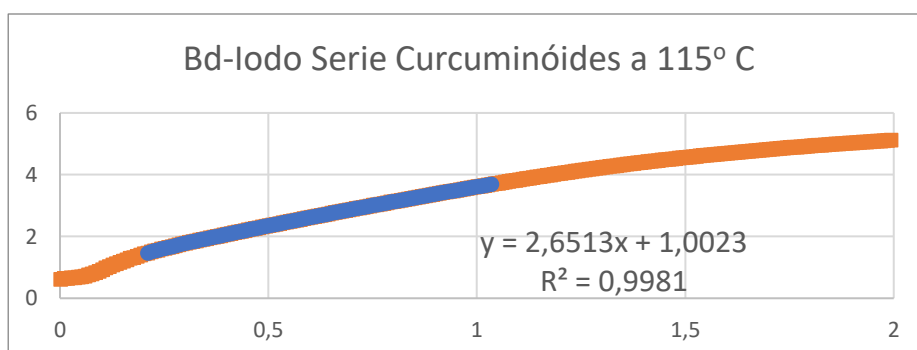
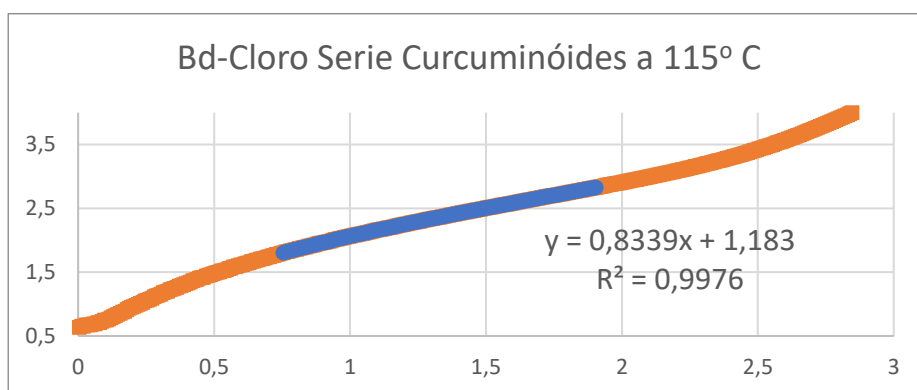
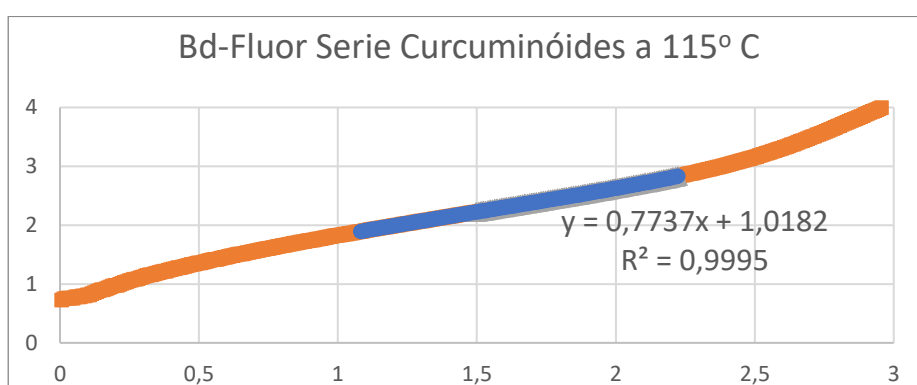
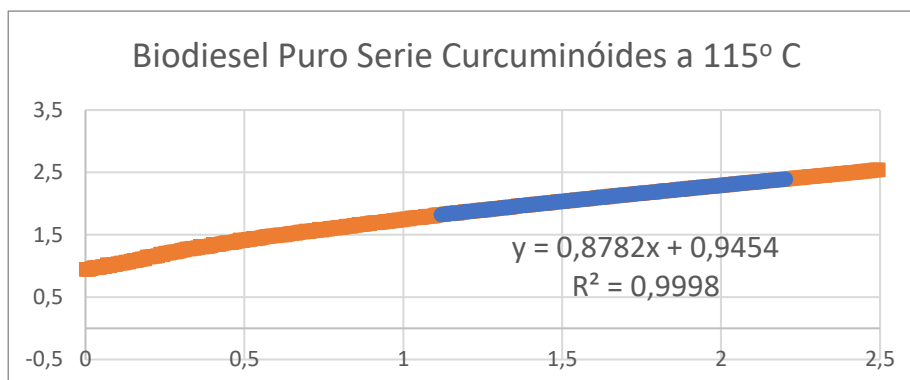
Série Curcuminóides Halogenados I (Fluor, Cloro e Iodo) – a 105° C



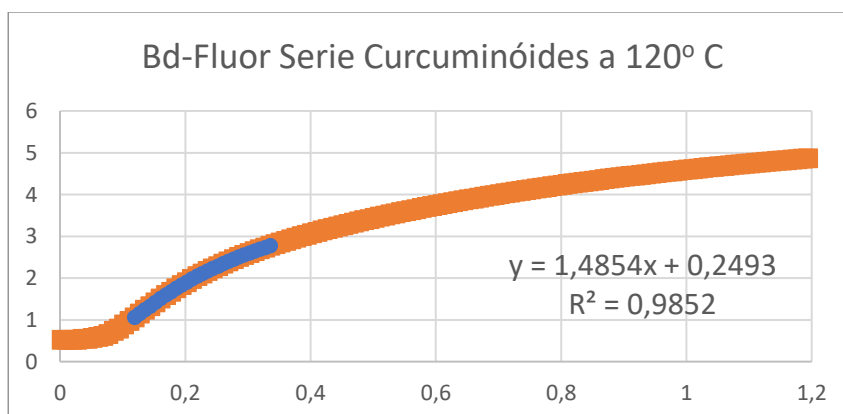
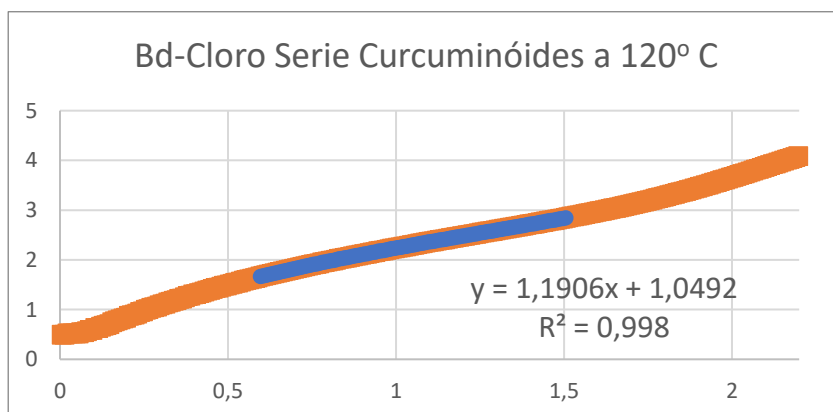
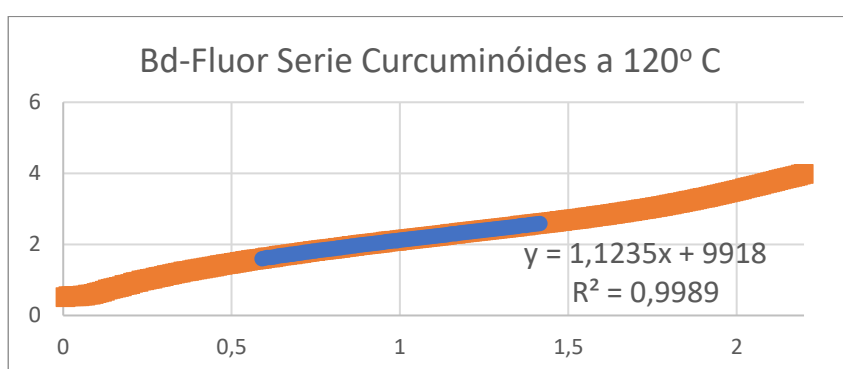
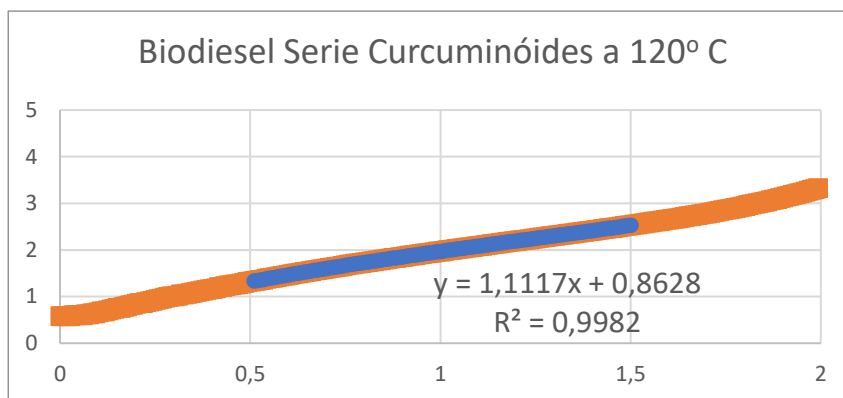
Série Curcuminóides Halogenados I (Fluor, Cloro e Iodo) – a 110° C



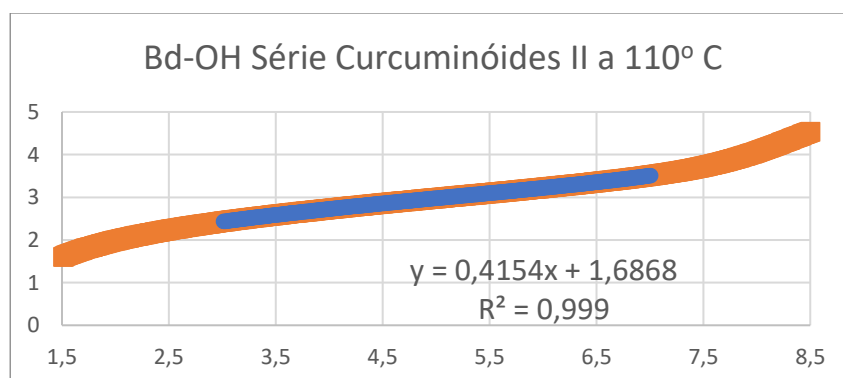
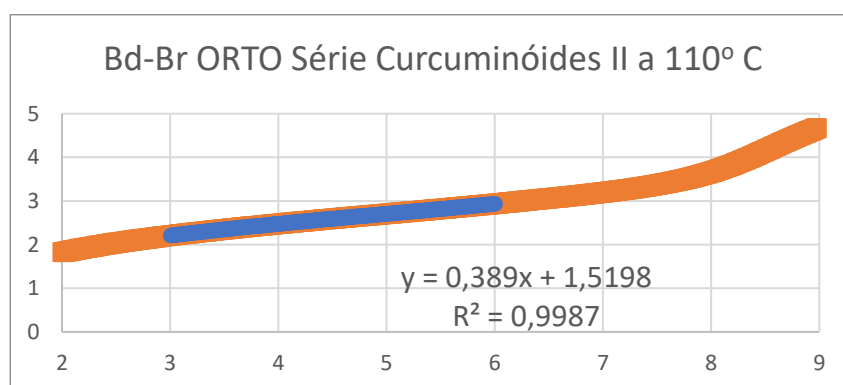
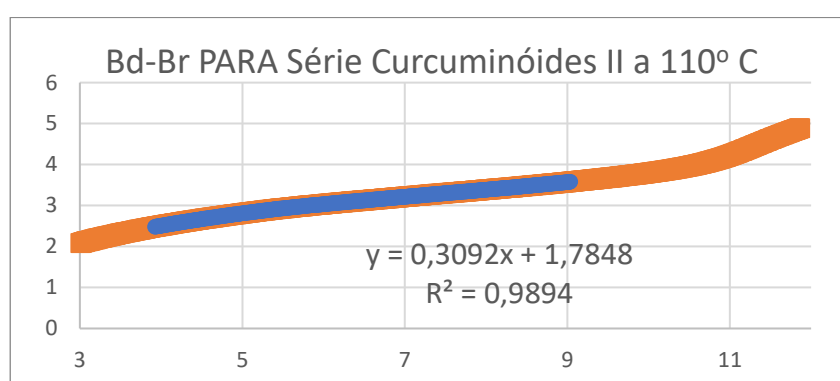
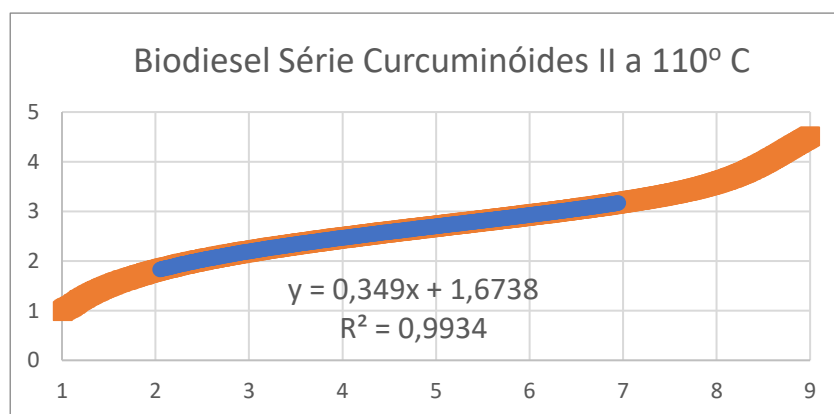
Série Curcuminóides Halogenados I (Fluor, Cloro e Iodo) – a 115° C



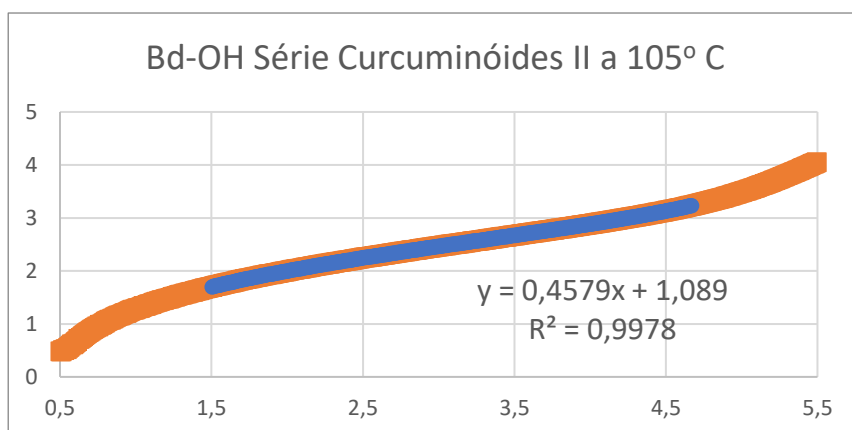
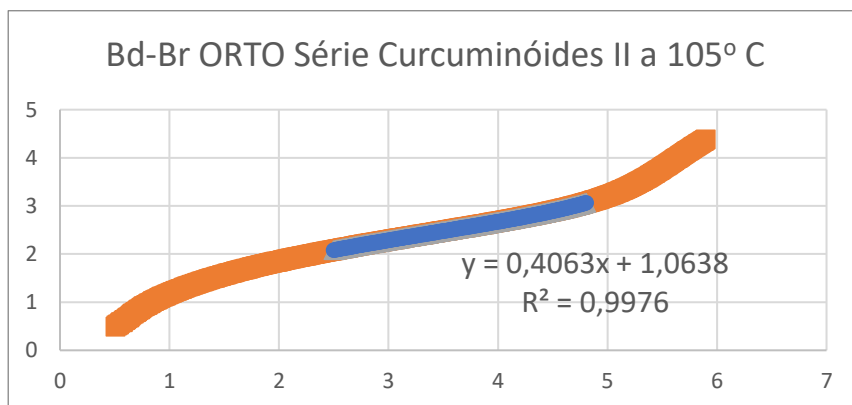
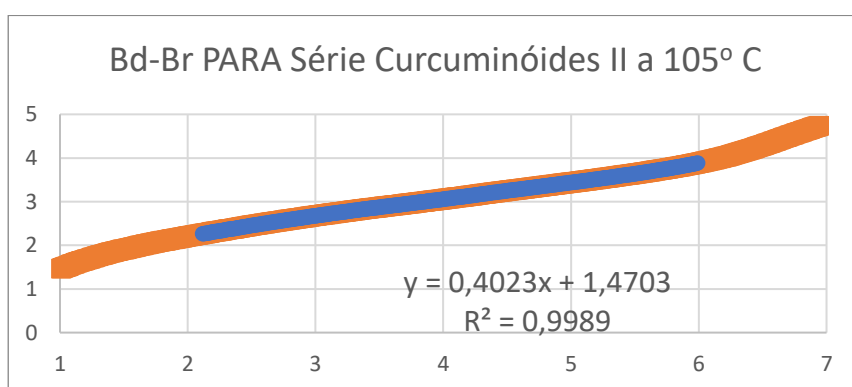
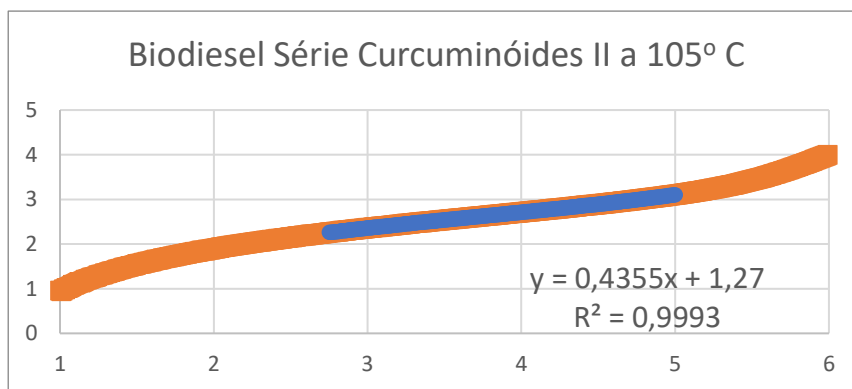
Série Curcuminóides Halogenados I (Fluor, Cloro e Iodo) – a 120° C



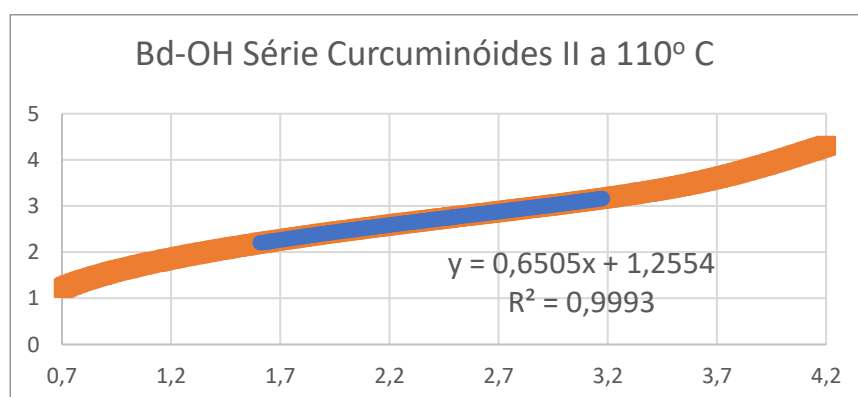
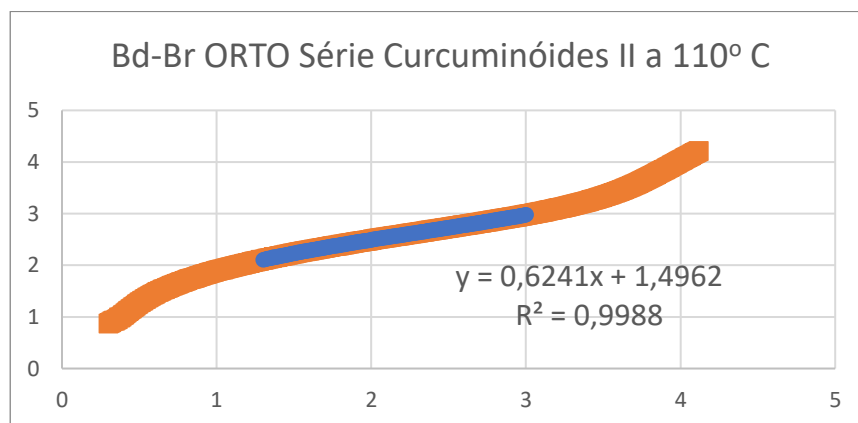
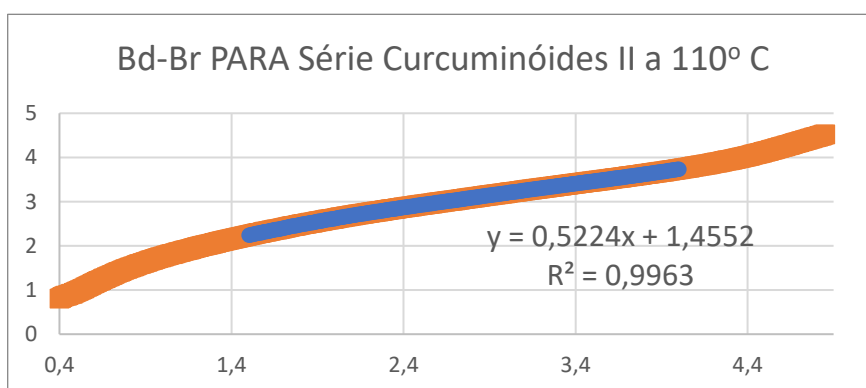
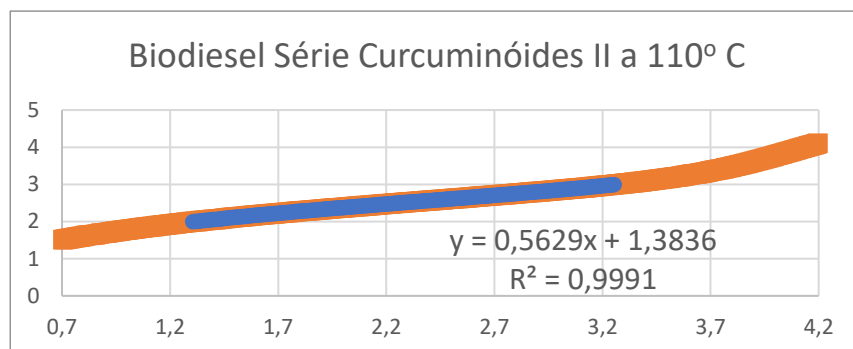
Série curcuminóides halogenados II (Br Para, Br ORTO e OH) a 100° C



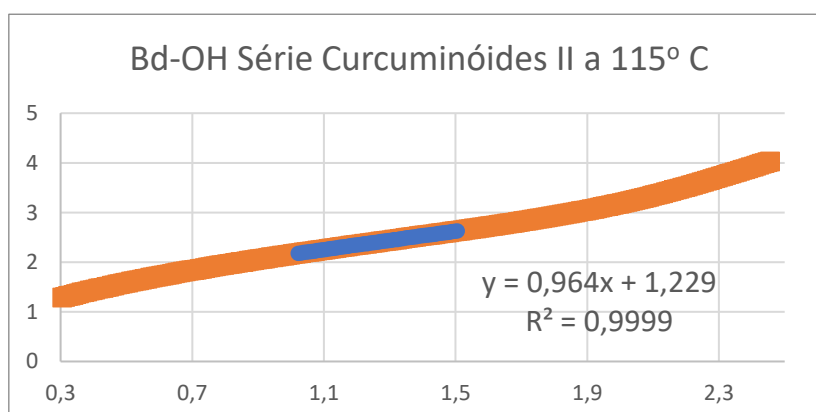
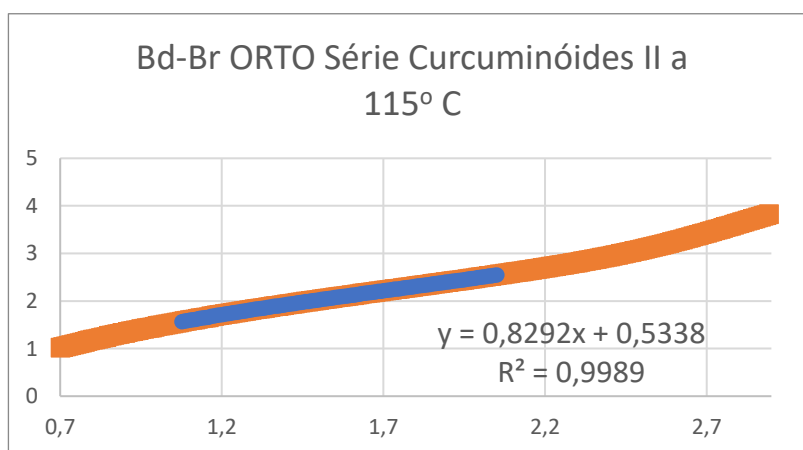
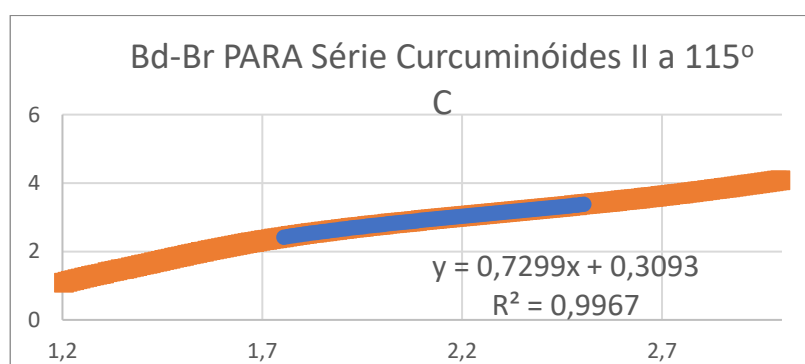
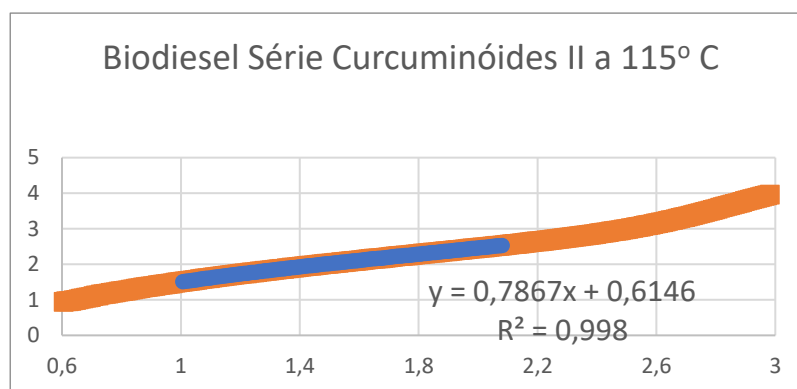
Série curcuminóides halogenados II (Br Para, Br ORTO e OH) a 105° C



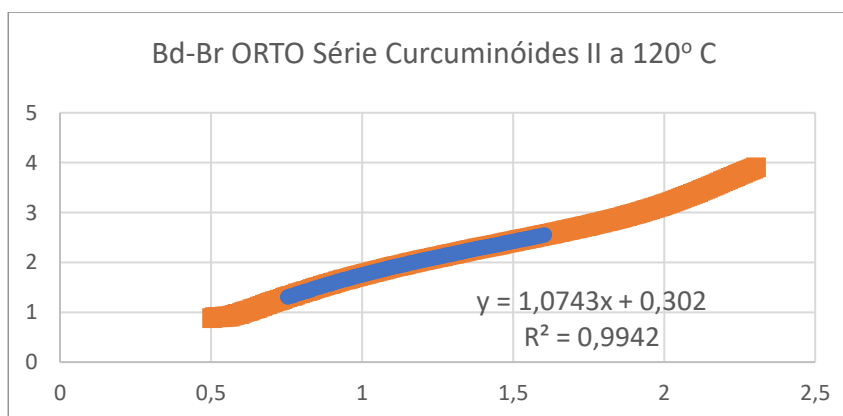
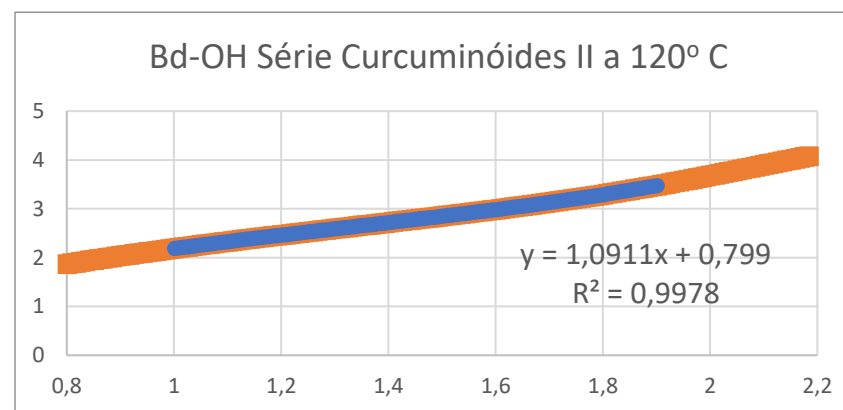
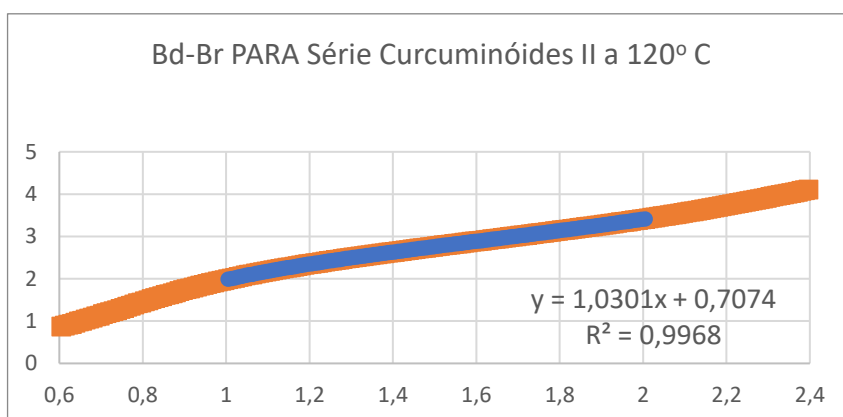
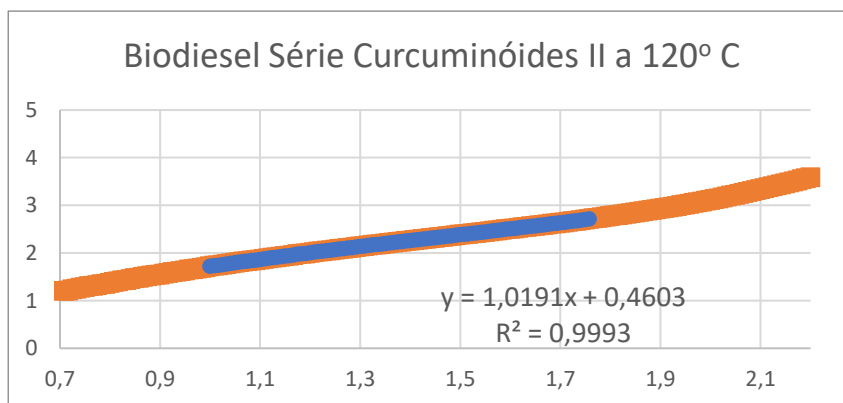
Série curcuminóides halogenados II (Br Para, Br ORTO e OH) a 110° C



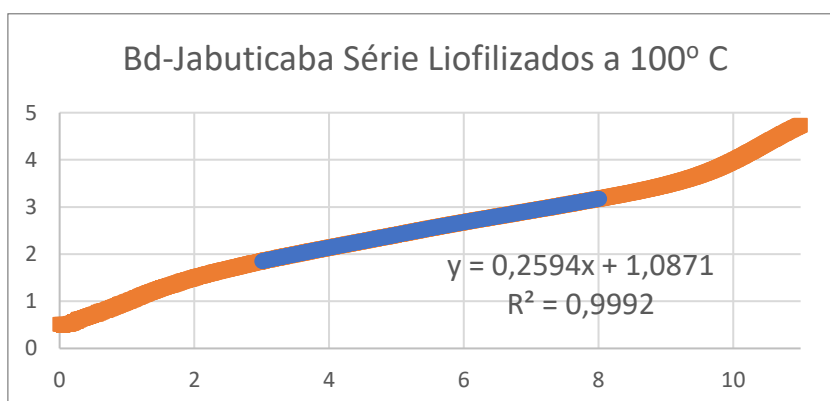
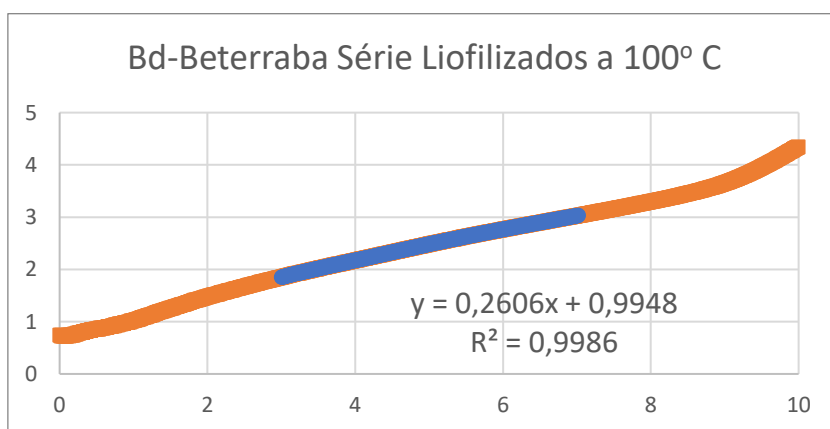
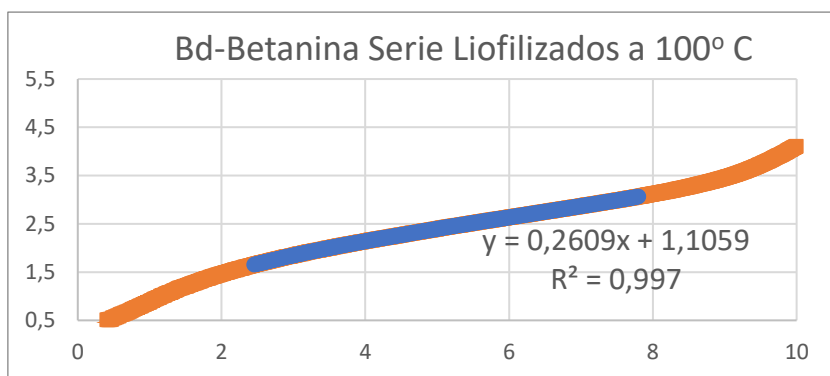
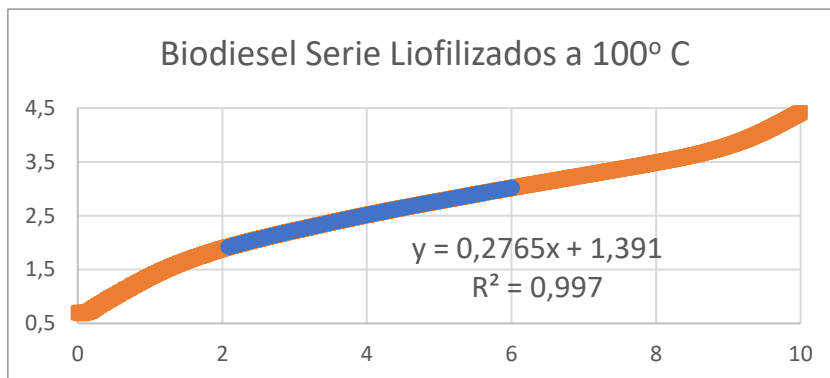
Série curcuminóides halogenados II (Br Para, Br ORTO e OH) a 115° C



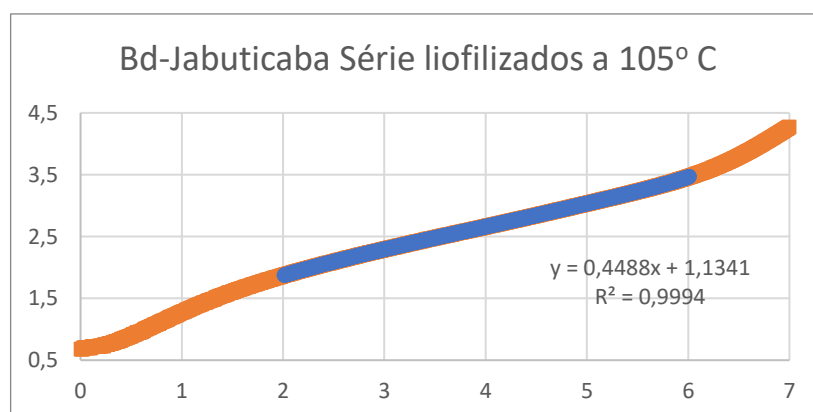
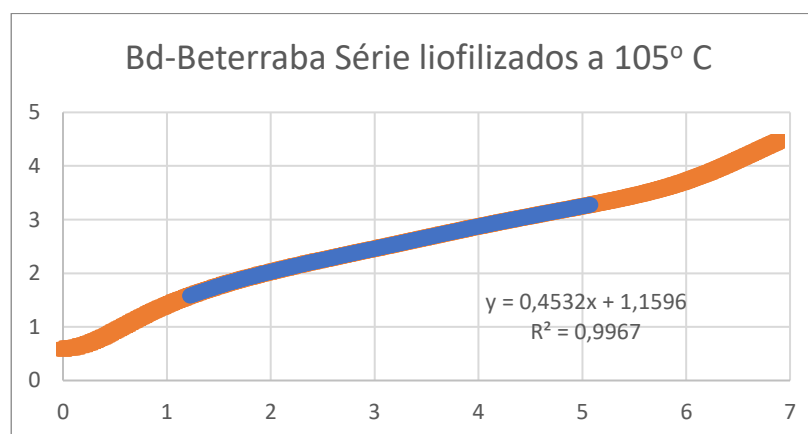
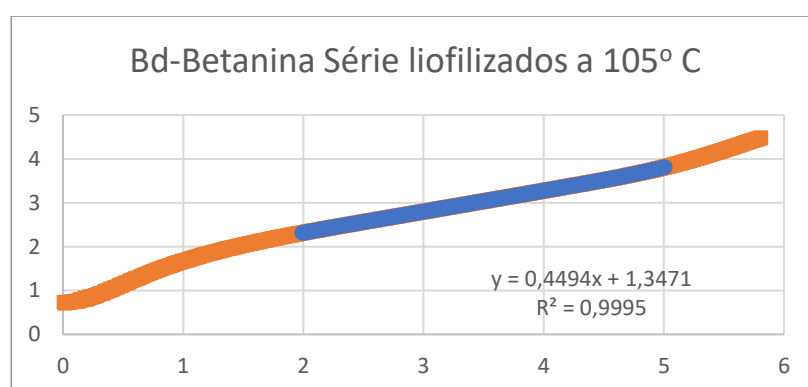
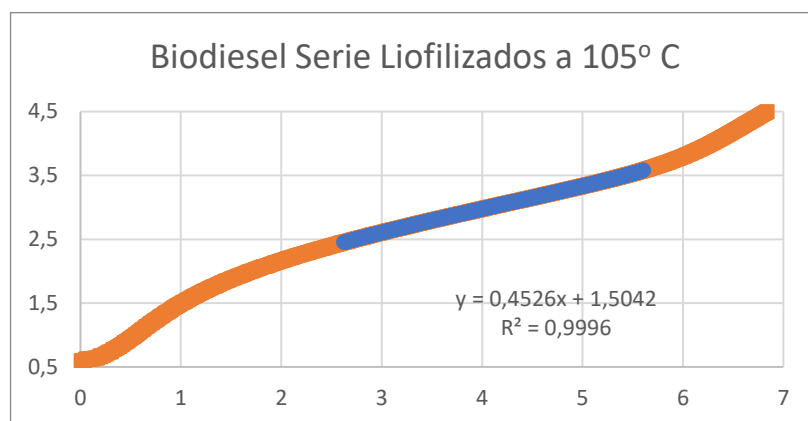
Série curcuminóides halogenados II (Br Para, Br ORTO e OH) a 120° C



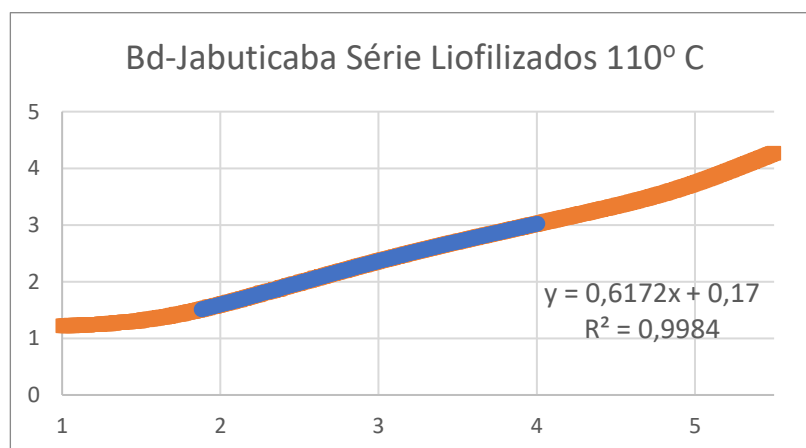
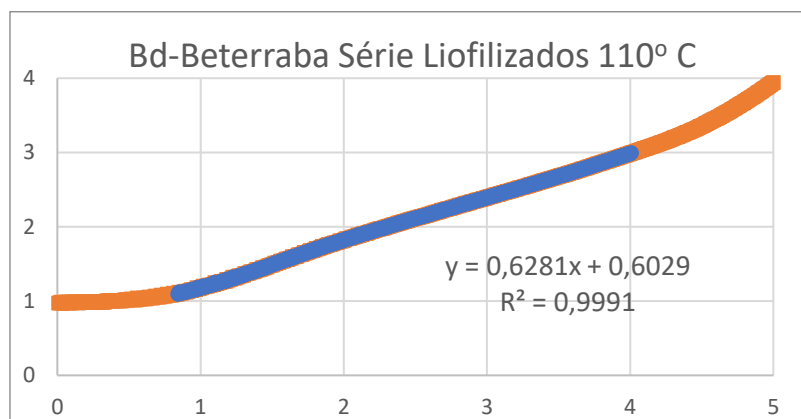
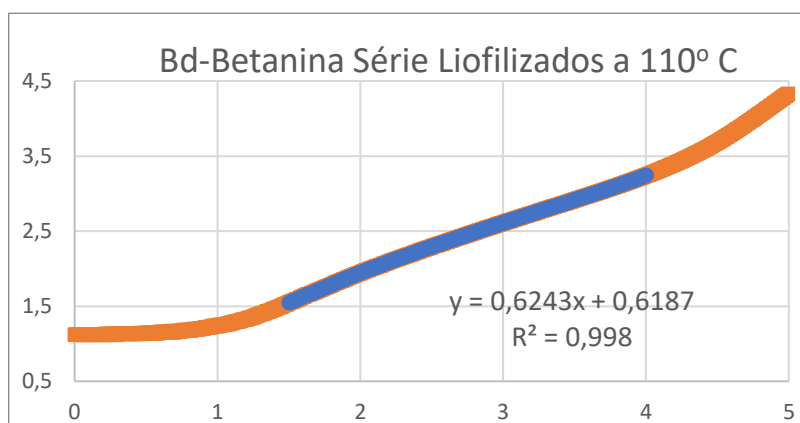
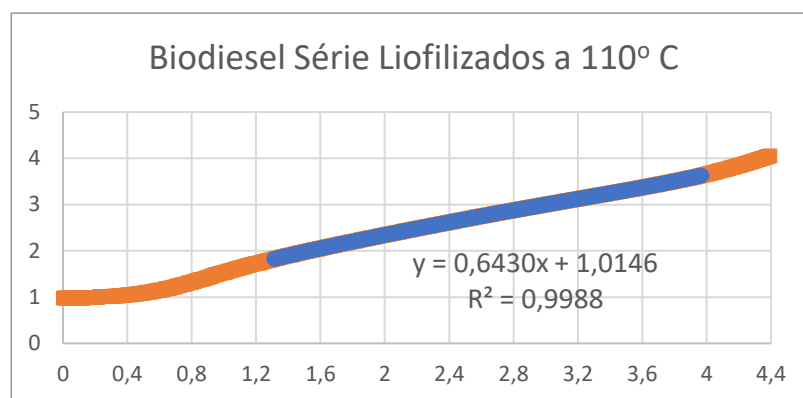
Série Extratos Naturais a 100° C



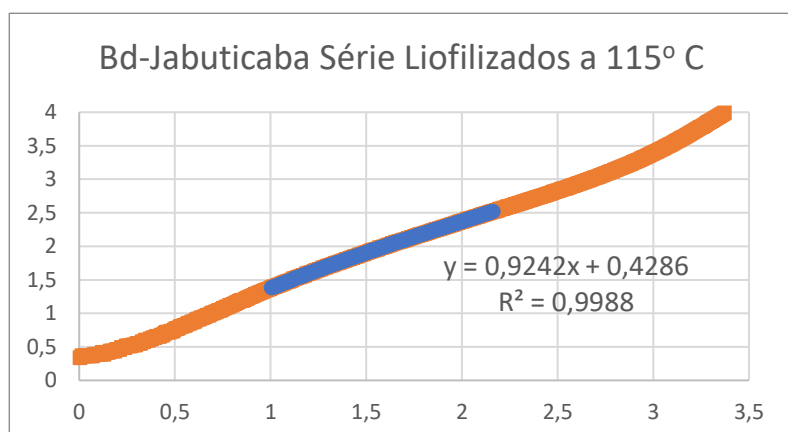
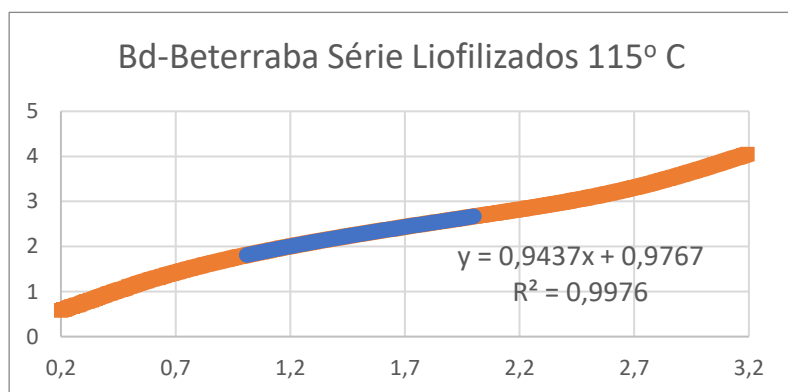
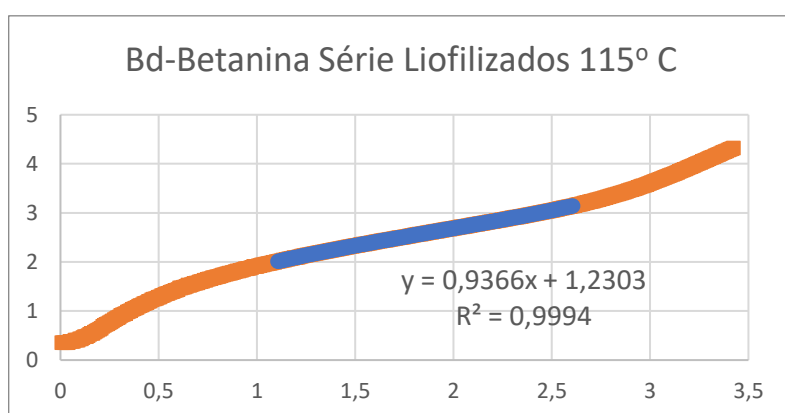
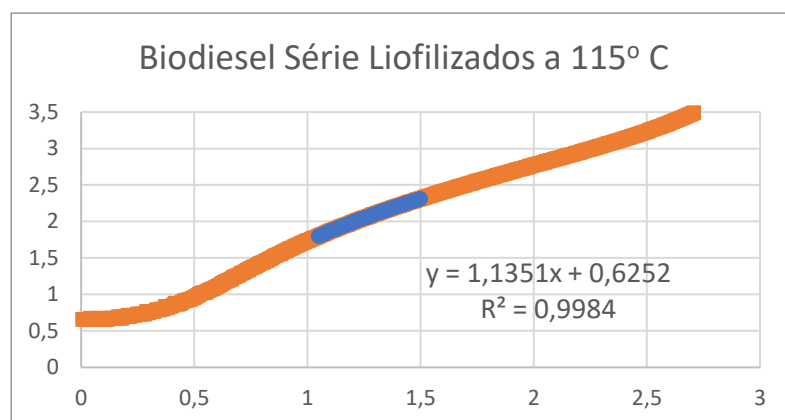
Série Extratos Naturais a 105° C



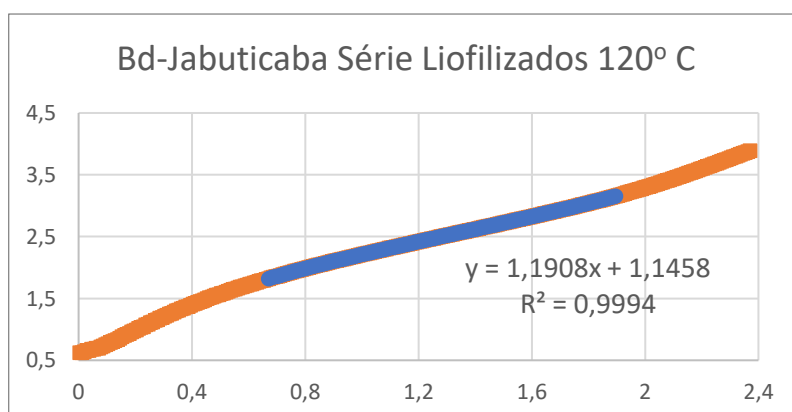
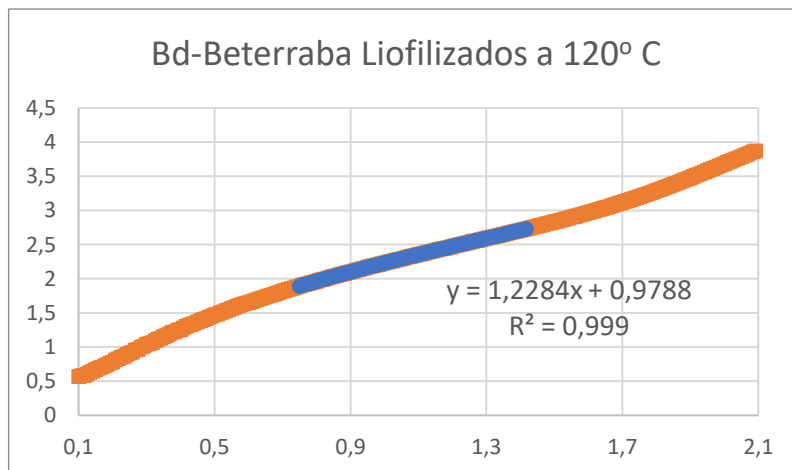
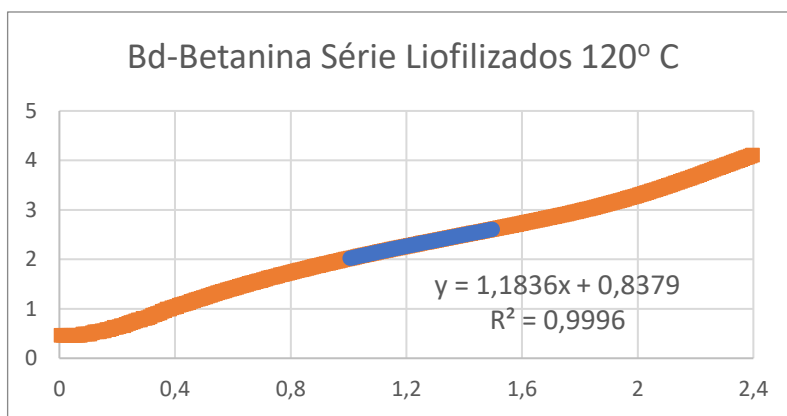
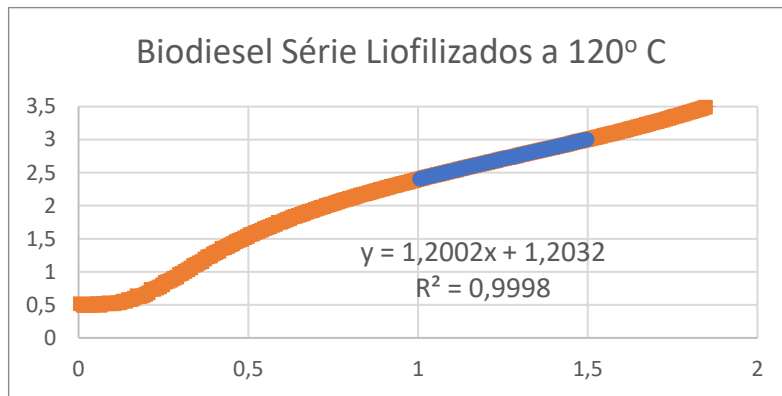
Série Extratos Naturais a 110° C



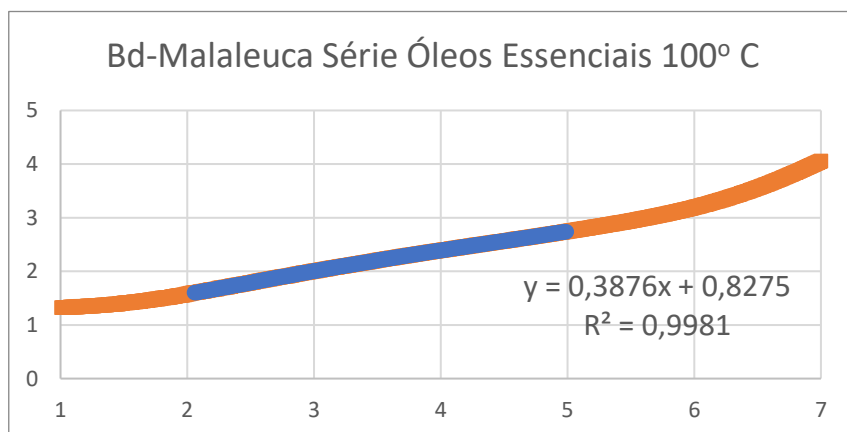
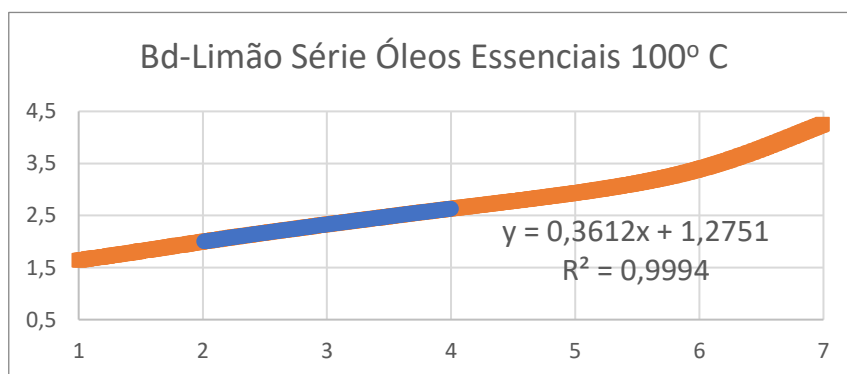
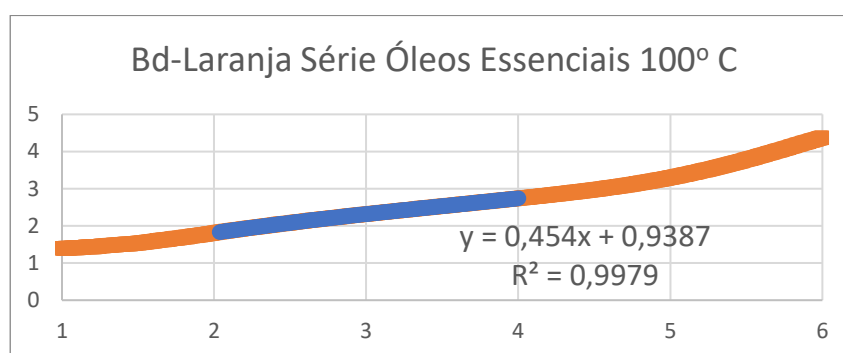
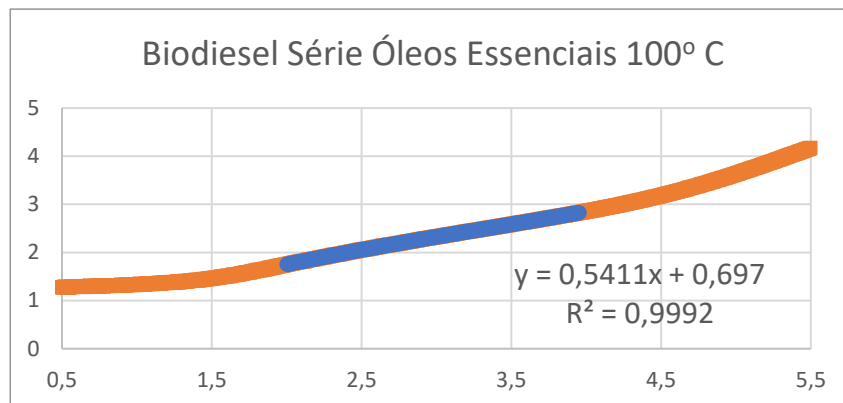
Série Extratos Naturais a 115° C



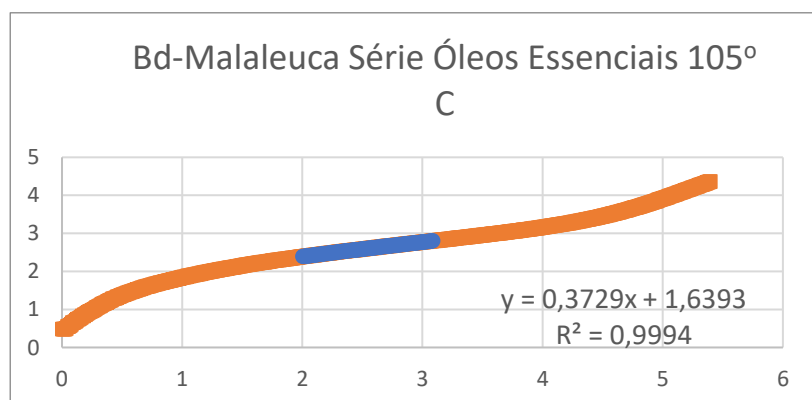
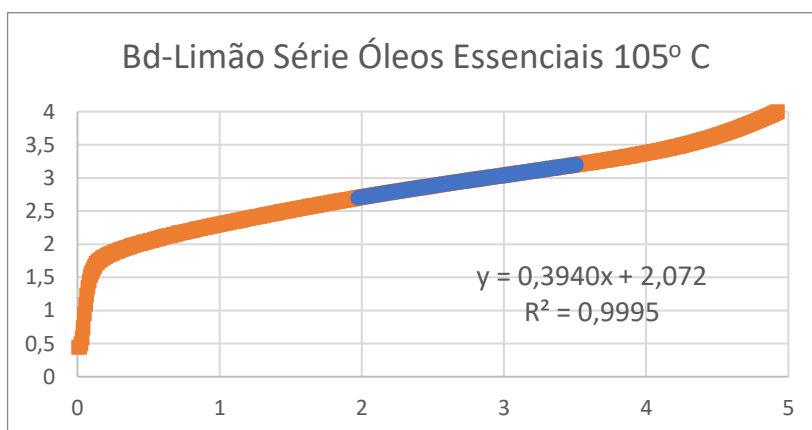
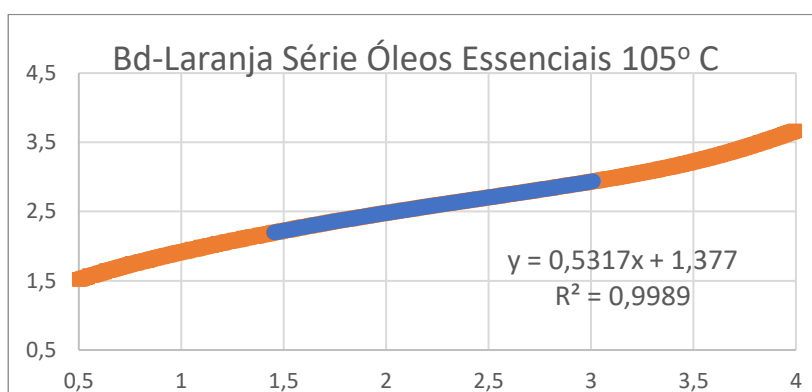
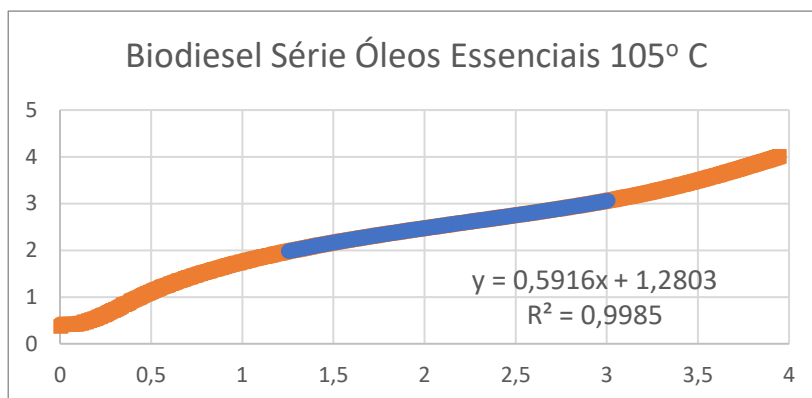
Série Extratos Naturais a 120° C



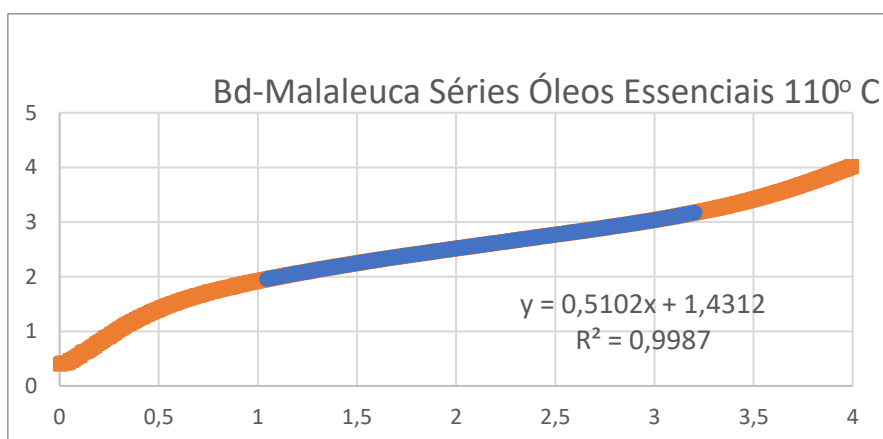
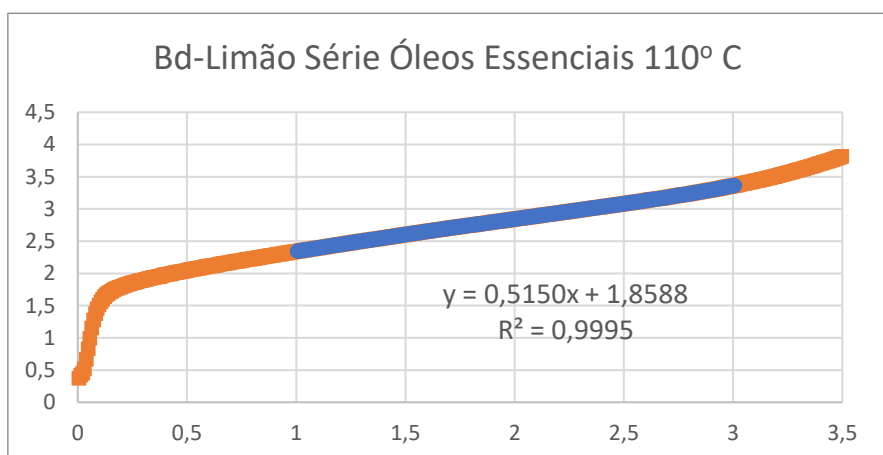
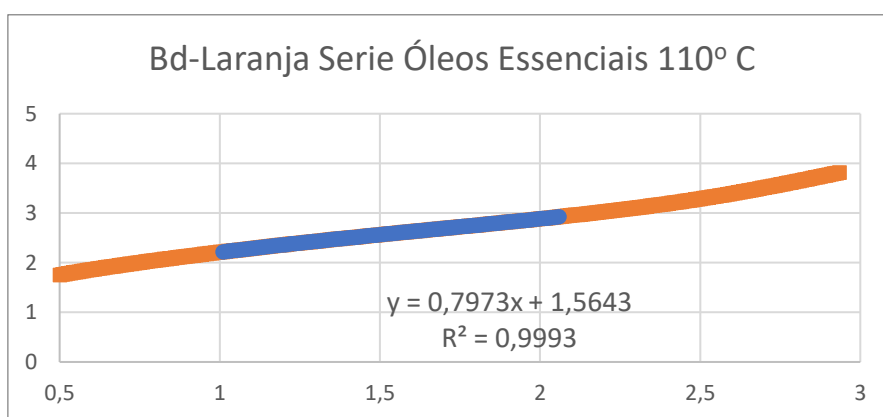
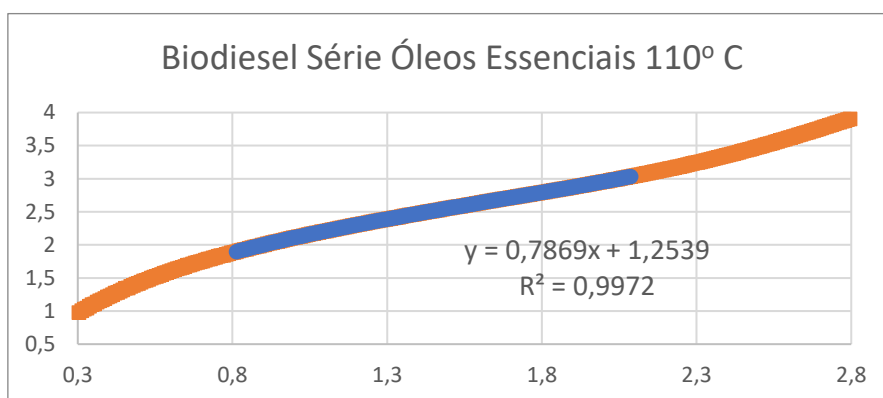
Série óleos essenciais a 100° C



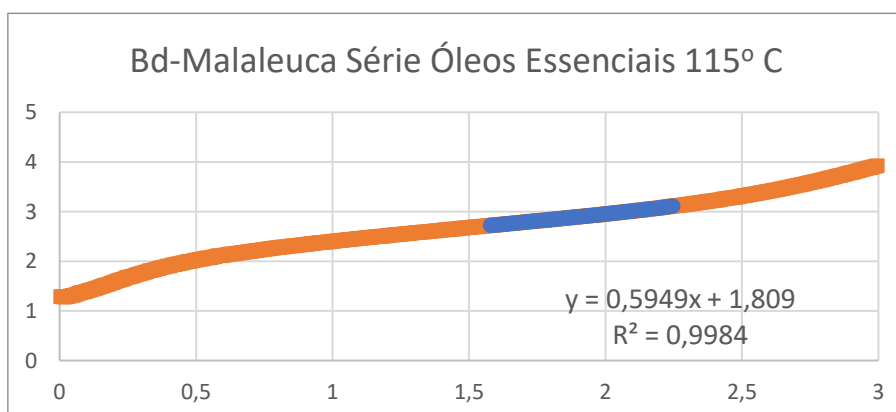
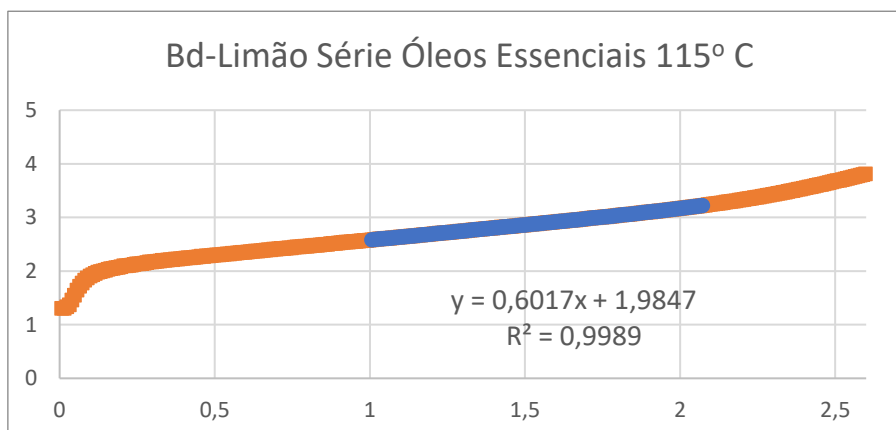
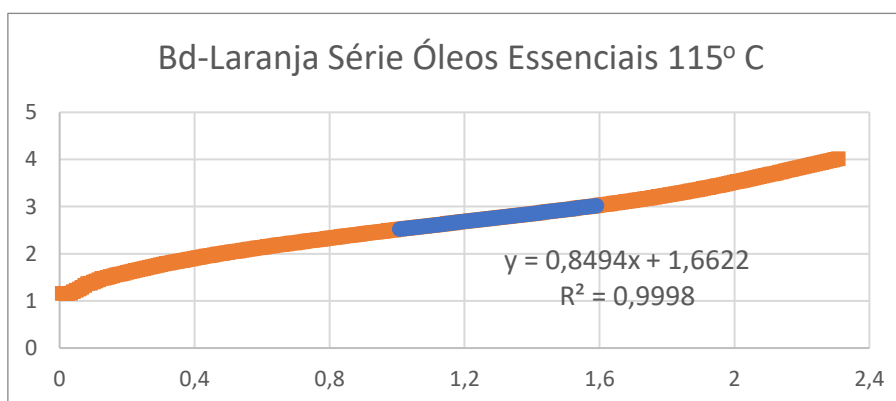
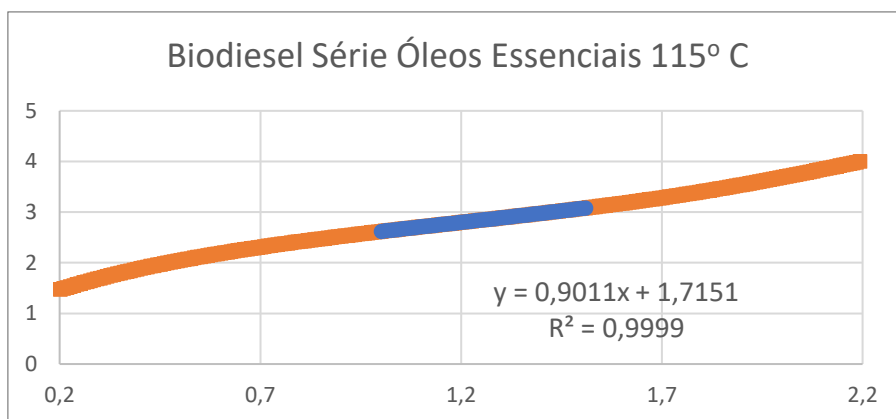
Série óleos essenciais a 105° C



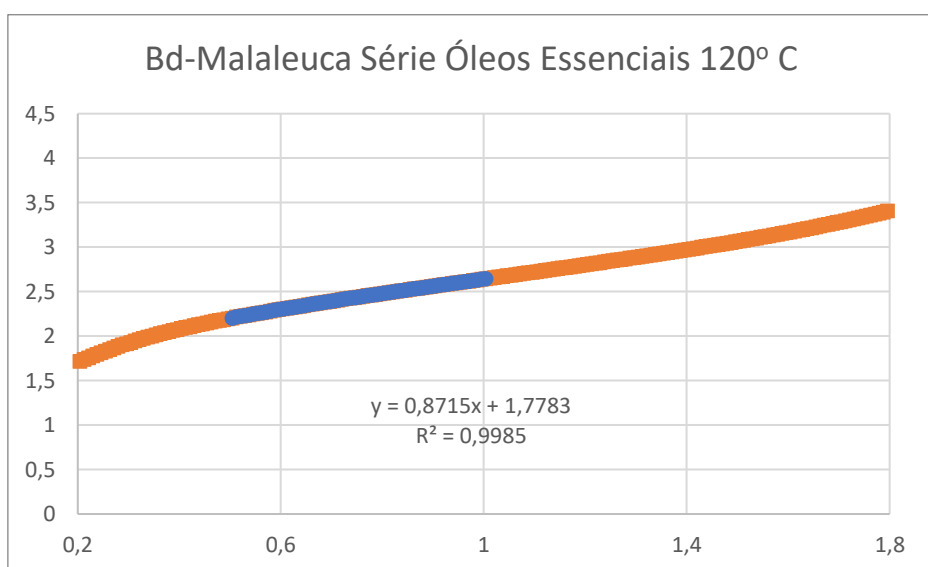
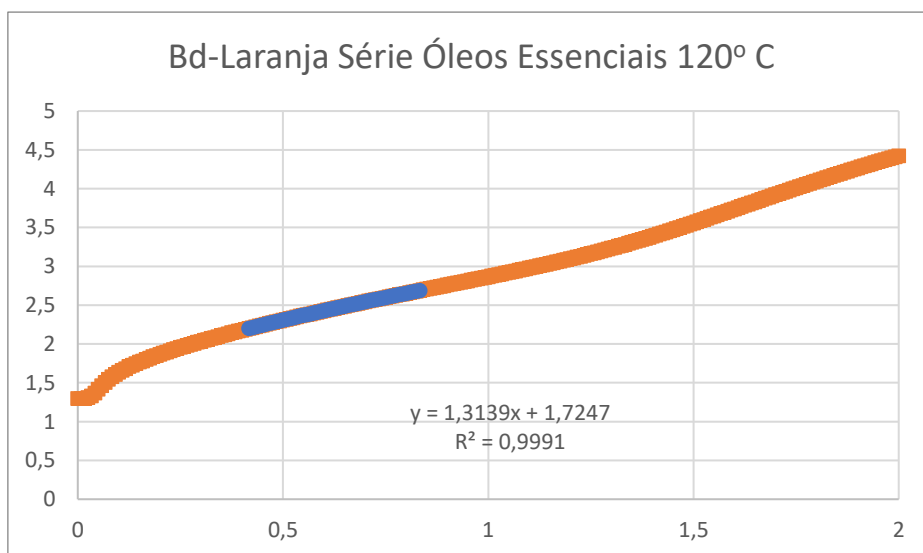
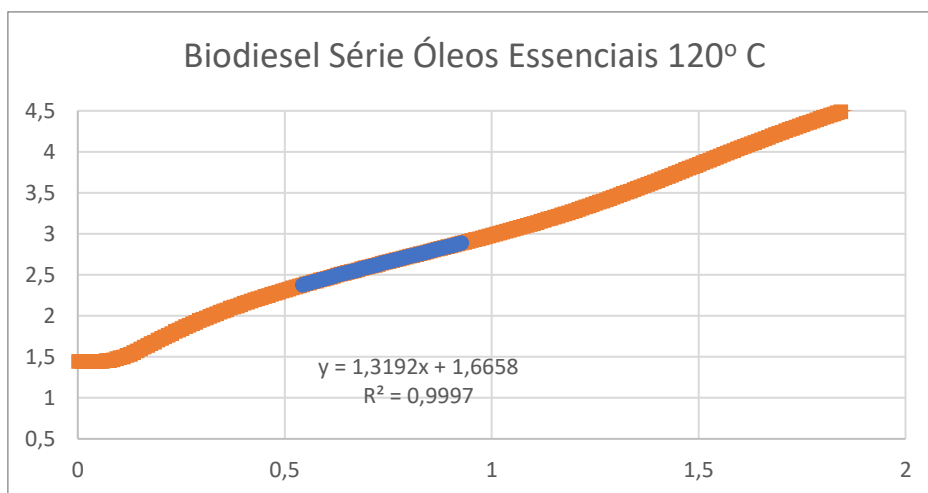
Série óleos essenciais a 110° C



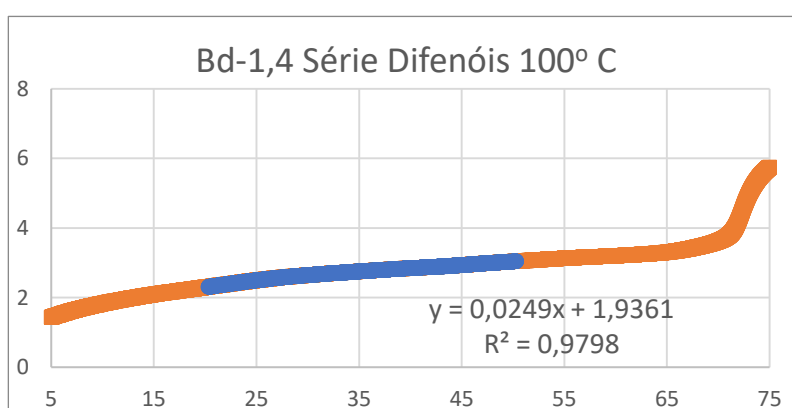
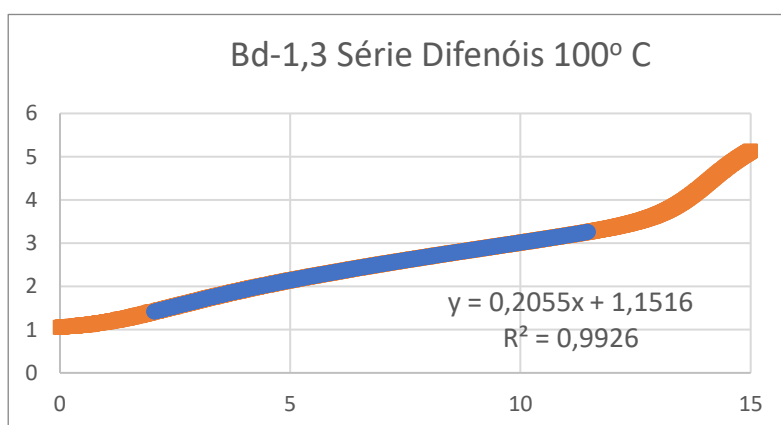
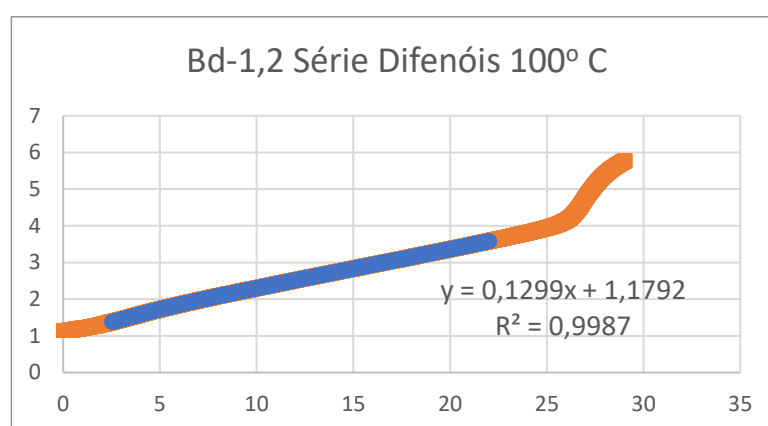
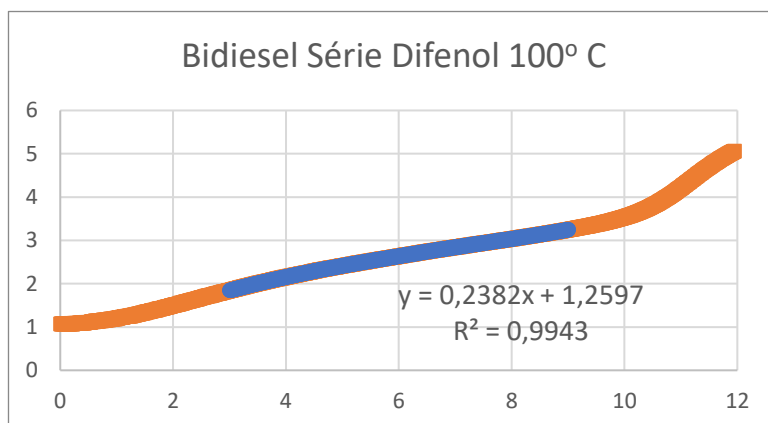
Série óleos essenciais a 115° C



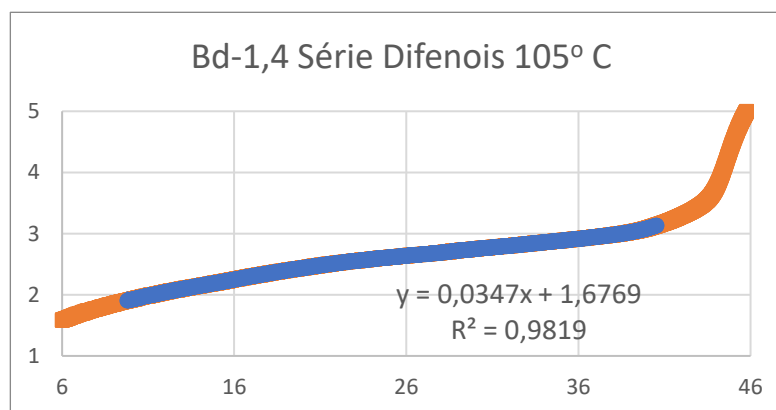
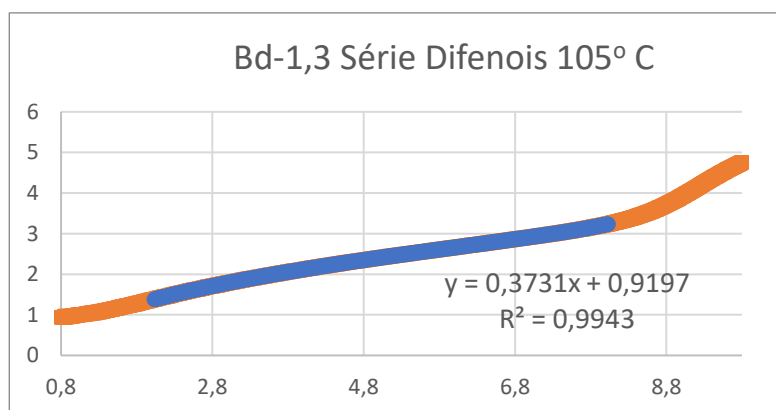
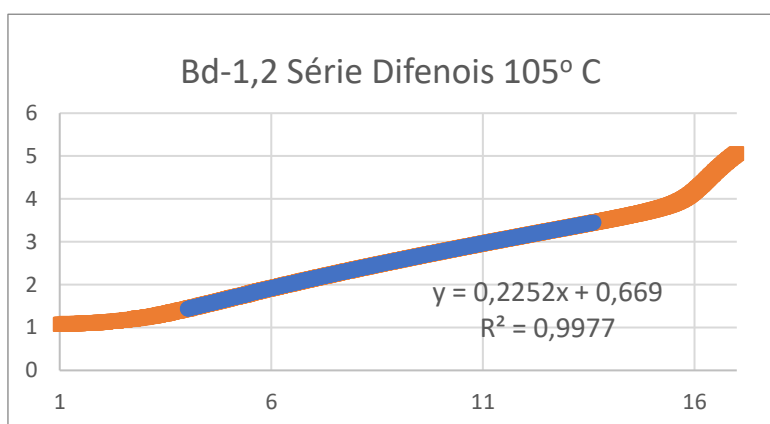
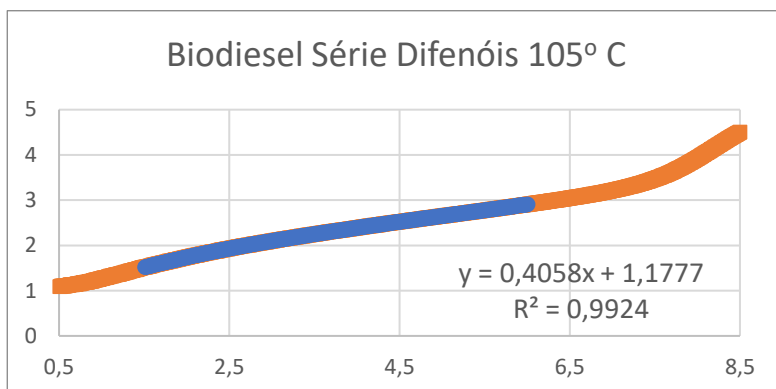
Família dos óleos essenciais a 120° C



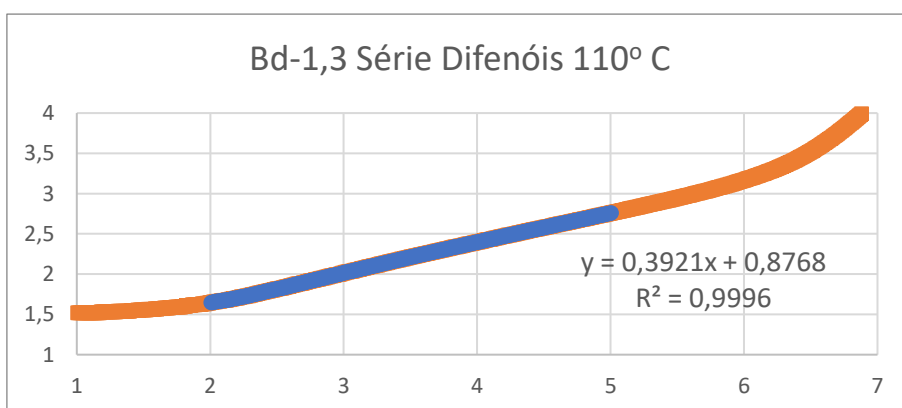
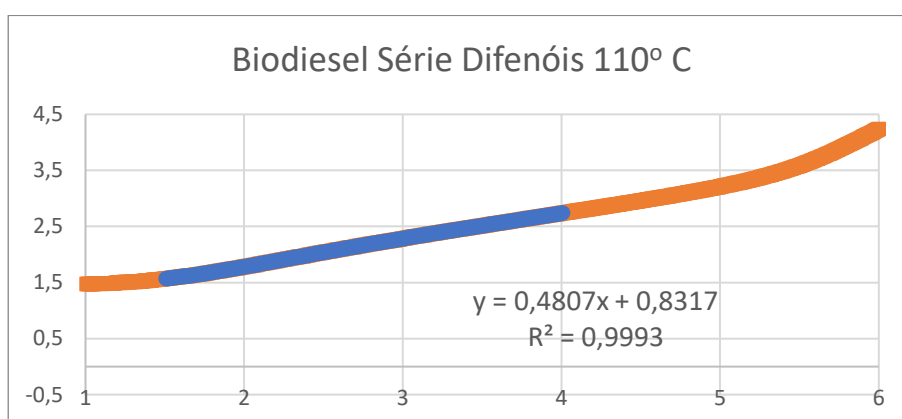
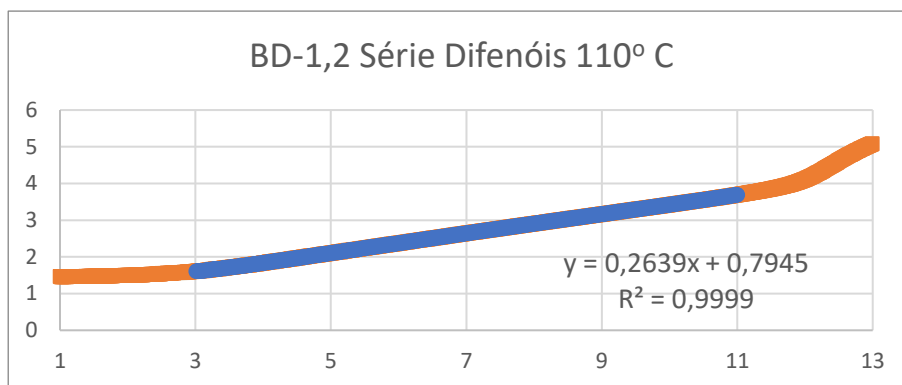
Série difenóis a 100° C

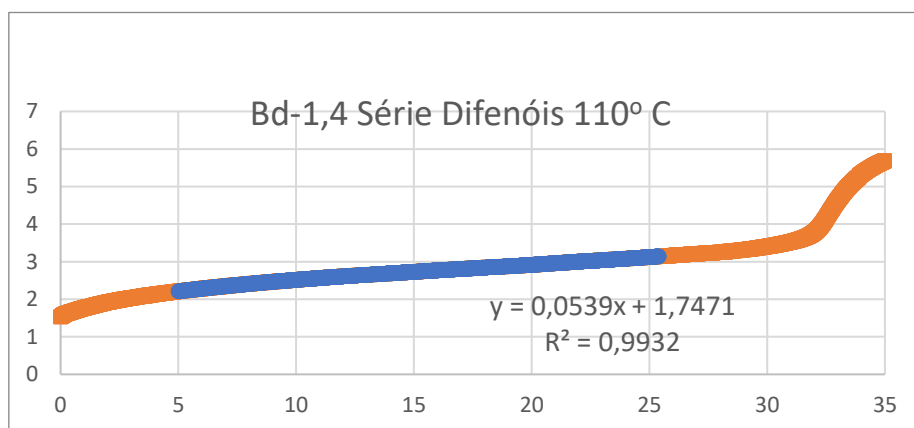


Série difenóis a 105° C

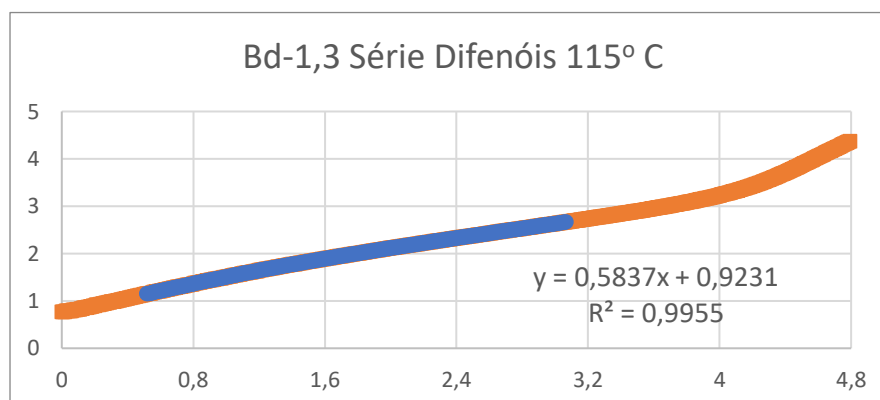
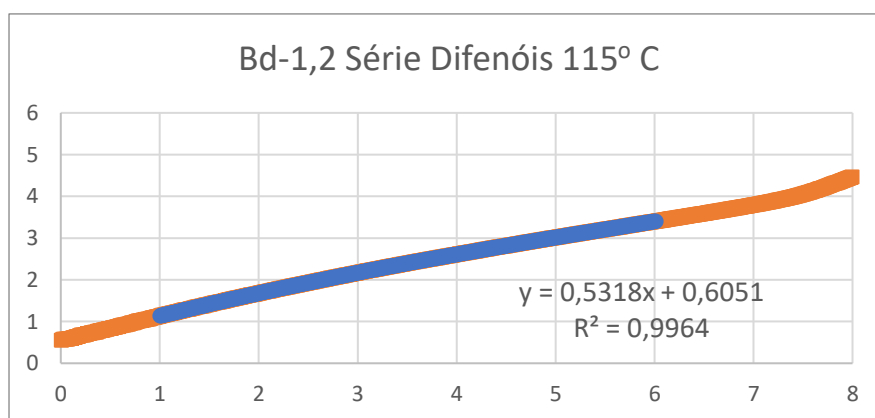
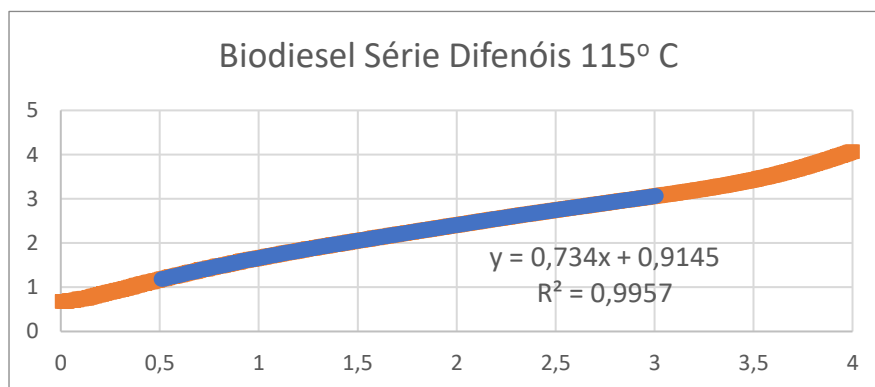


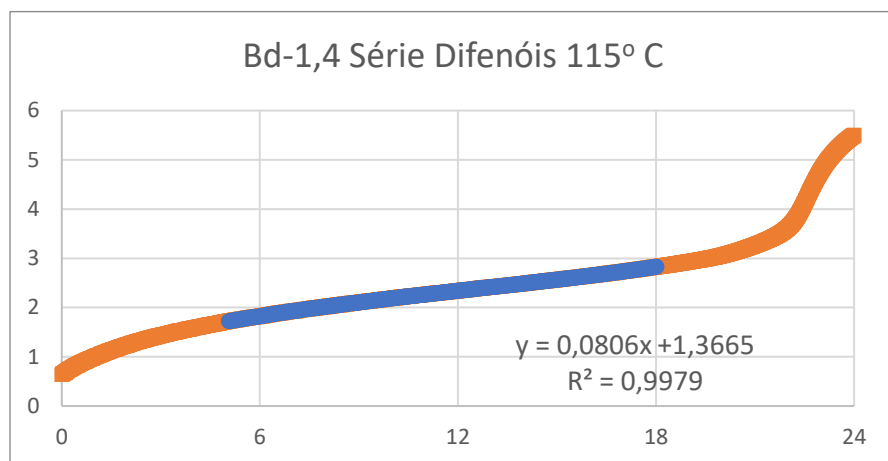
Série difenóis a 110° C



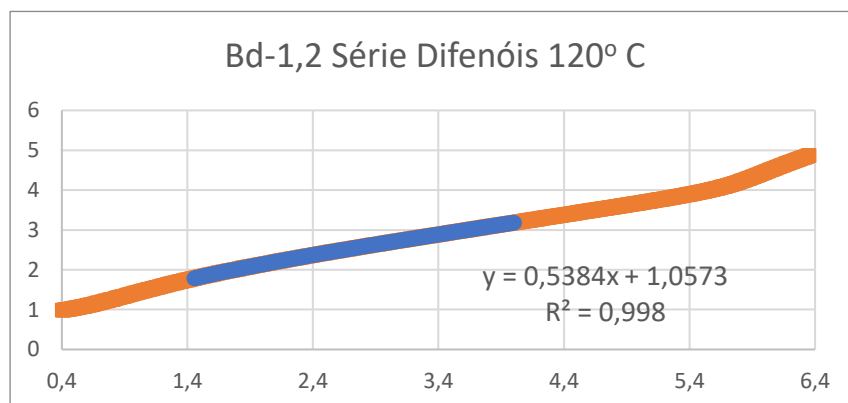
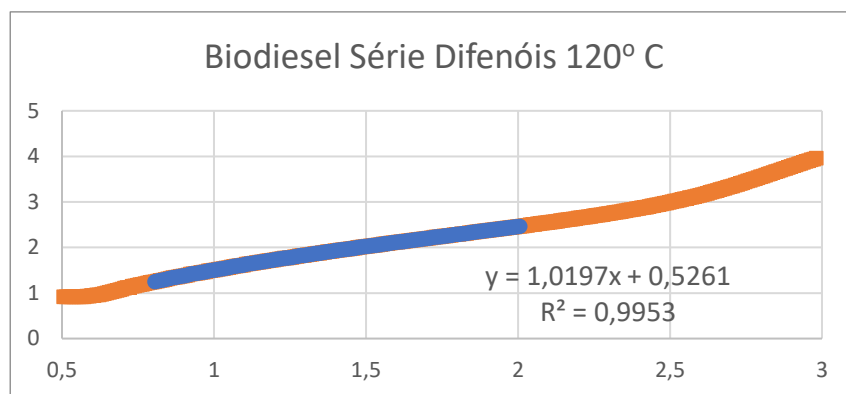


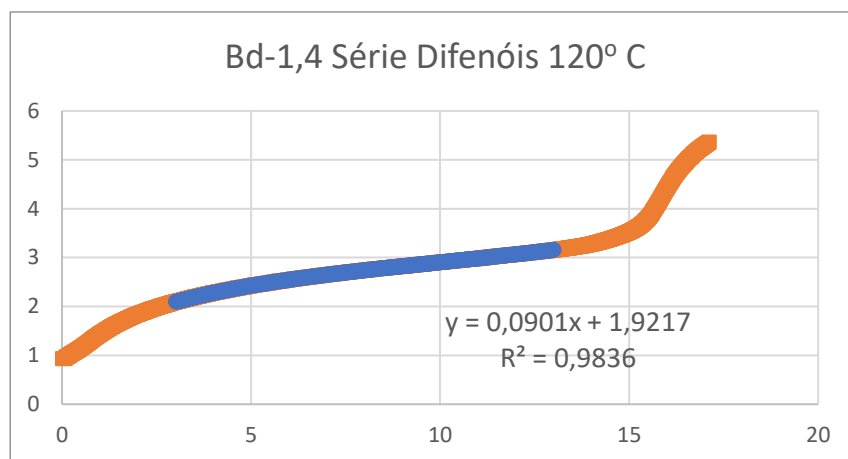
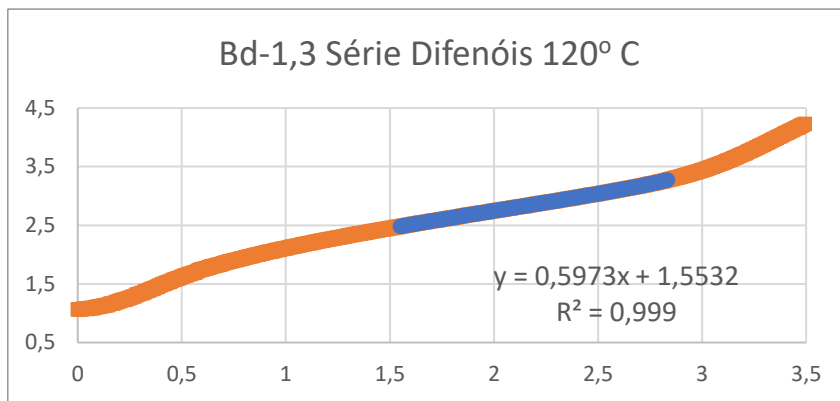
Família dos difenóis a 115° C





Família dos difenóis a 120° C





8.2. Gráficos e equações dos cálculos de Energia de ativação

Os dados a seguir referem-se aos cálculos de energia de ativação. Valores em vermelho e pontos marcados na reta não foram considerados para o efeito dos cálculos.

Cálculo de Energia de Ativação para a Série Curcuminas

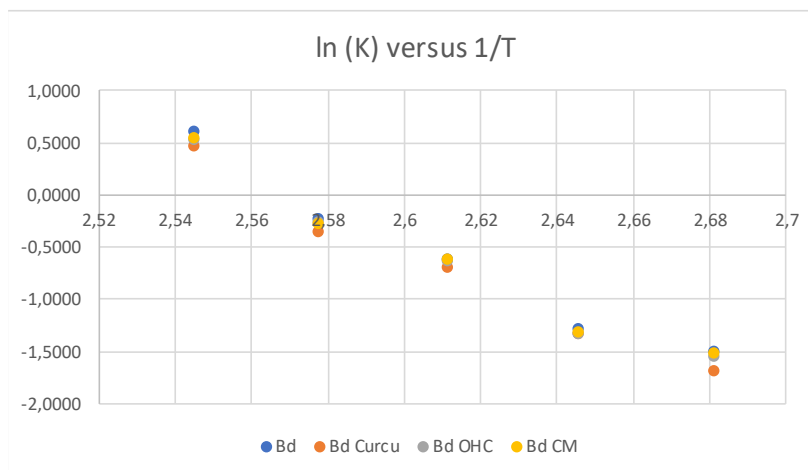
Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,2238	0,2791	0,5492	0,8052	1,8603
	Bd Curcu	0,1864	0,2659	0,505	0,7072	1,6182
	Bd OHC	0,2158	0,269	0,539	0,7781	1,7185
	Bd CM	0,2219	0,2725	0,5436	0,763	1,7332

ln (K)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-1,4970	-1,2762	-0,5993	-0,2167	0,6207
	Bd Curcu	-1,6799	-1,3246	-0,6832	-0,3464	0,4813
	Bd OHC	-1,5334	-1,3130	-0,6180	-0,2509	0,5415
	Bd CM	-1,5055	-1,3001	-0,6095	-0,2705	0,5500
	Coef. Ang	-15,51	-15,04	-15,25	-15,49	
	Coef. Linear	39,81	38,64	39,19	39,85	
	R ²	0,9755	0,9608	0,9664	0,9625	

R em J/k.mol 8,314462

Ea	Bd	Bd Curcu	Bd OHC	Bd CM
	128,9865	125,0118	126,7677	128,7554

Ea = - (coeficiente angular)*R



Cálculo de Energia de Ativação para a Série Curcuminóides
Halogenados

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,3436	0,4105	0,5359	0,8782	1,1117
	Bd F	0,3708	0,4357	0,552	0,7737	1,1235
	Bd Cl	0,4154	0,5552	0,6034	0,8339	1,1906
	Bd I	1,0737	1,6287	1,7394	1,7968	1,854

ln (K)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-1,0683	-0,8904	-0,6238	-0,1299	0,1059
	Bd F	-0,9921	-0,8308	-0,5942	-0,2566	0,1164
	Bd Cl	-0,8785	-0,5884	-0,5052	-0,1816	0,1745
	Bd I	0,0711	0,4878	0,5535	0,5860	0,6173

Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
-8,79	23,25	0,970719
-8,16	20,81	0,970044
-7,84	18,81	0,962758
-1,25	3,81	0,966222

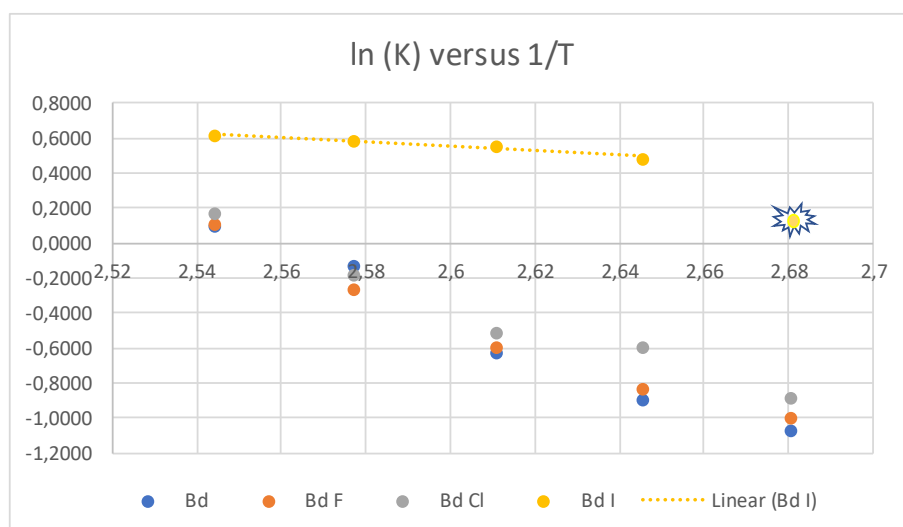
Ponto Retirado da Reta e dos Cálculos

R em J/k.mol 8,314462

Bd	Bd F	Bd Cl	Bd I
73,10116	67,86513	65,18496	10,4249

Ea

Ea =- (coeficiente angular)*R



Cálculo de Energia de Ativação para a Série Curcuminóides
Halogenados (Br para, Br orto, OH)

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,349	0,4355	0,5629	0,7867	1,0191
	BdBrpara	0,3092	0,4023	0,5224	0,7299	1,03
	BdBdorto	0,389	0,4563	0,6241	0,8292	1,0743
	BdOH	0,4154	0,4579	0,6505	0,964	1,0911

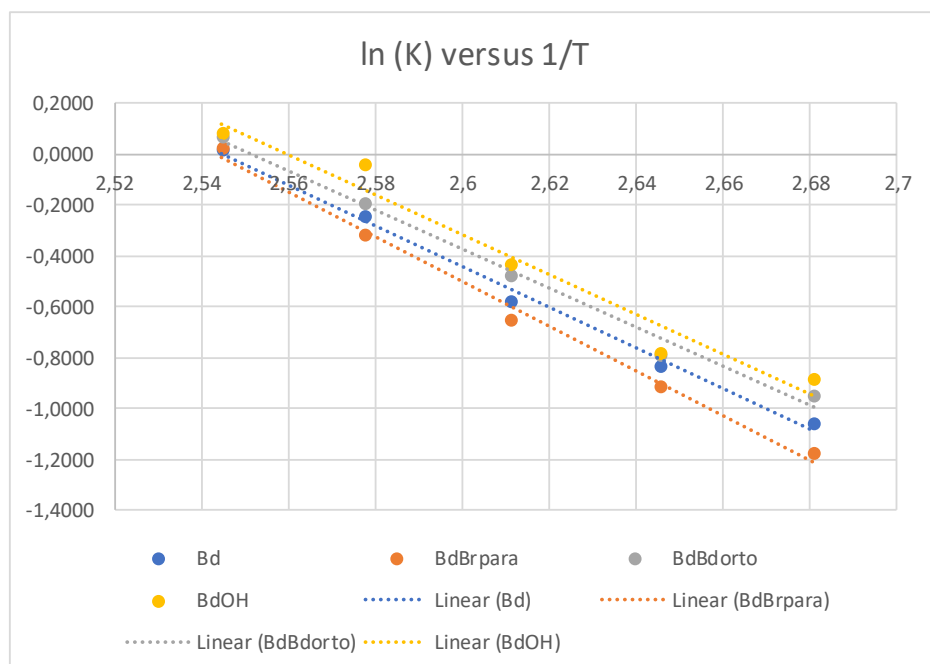
ln (K)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-1,0527	-0,8313	-0,5747	-0,2399	0,0189
	BdBrpara	-1,1738	-0,9106	-0,6493	-0,3148	0,0296
	BdBdorto	-0,9442	-0,7846	-0,4714	-0,1873	0,0717
	BdOH	-0,8785	-0,7811	-0,4300	-0,0367	0,0872

Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
-8,01	20,39	0,9937
-9,10	22,36	0,993
-7,70	19,65	0,9898
-7,35	20,07	0,961

R em J/k.mol 8,314462

Ea	Bd	BdBrpara	BdBdorto	BdOH
	66,59976	75,66022	64,02133	61,12503

Ea = - (coeficiente angular)*R



Cálculo de Energia de Ativação para a Série Extratos Naturais

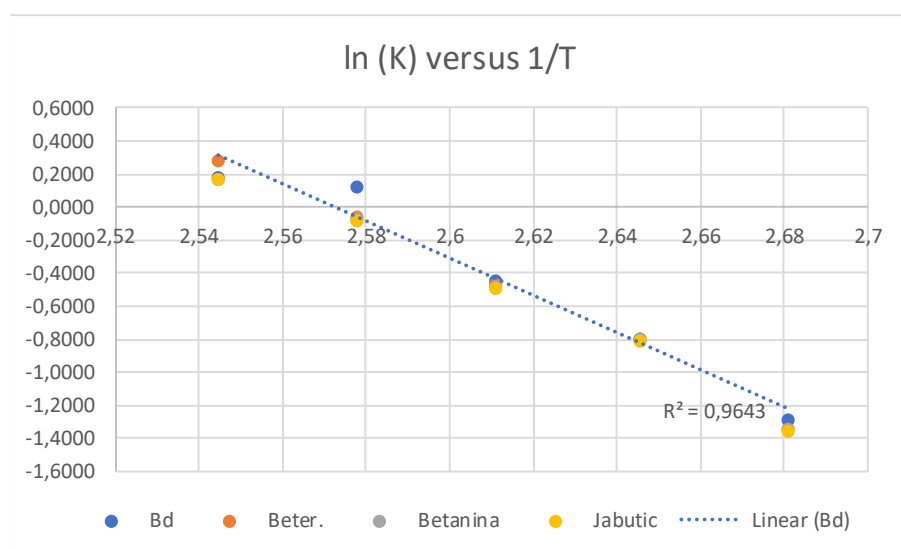
Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,2765	0,4526	0,643	1,1351	1,2002
	Beter.	0,2606	0,4532	0,6281	0,9437	1,3384
	Betanina	0,2609	0,4494	0,6243	0,9366	1,1836
	Jabutic	0,2594	0,4488	0,6172	0,9242	1,1908

ln (K)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529	Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
	Bd	-1,2855	-0,7927	-0,4416	0,1267	0,1825	-11,04	29,14	0,9643
	Beter.	-1,3448	-0,7914	-0,4651	-0,0579	0,2915	-11,07	30,23	0,9936
	Betanina	-1,3436	-0,7998	-0,4711	-0,0655	0,1686	-11,33	28,33	0,9858
	Jabutic	-1,3494	-0,8012	-0,4826	-0,0788	0,1746	-11,76	28,41	0,9872

R em J/k.mol 8,314462

Ea	Bd	Beter.	Betanina	Jabutic
	91,78312	92,05558	94,17752	97,74165

$$Ea = - (\text{coeficiente angular}) \cdot R$$



Cálculo de Energia de Ativação para a Série Óleos Essenciais

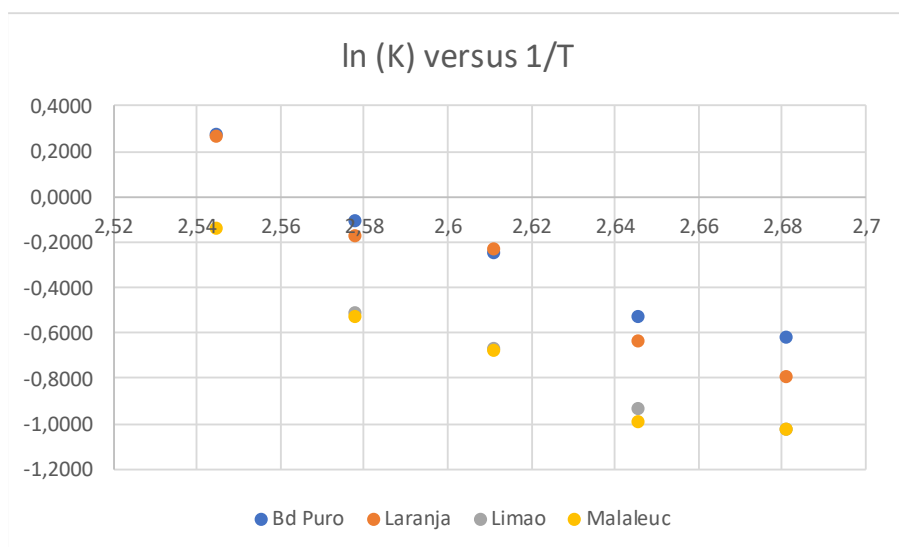
Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd Puro	0,5411	0,5916	0,7869	0,9011	1,3192
	Laranja	0,454	0,5317	0,7973	0,8494	1,3139
	Limaó	0,3612	0,394	0,515	0,6017	
	Malaleuc	0,3604	0,3729	0,5102	0,5949	0,8715

ln (K)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529	Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
	Bd Puro	-0,6142	-0,5249	-0,2397	-0,1041	0,2770	-6,44	16,58	0,9523
	Laranja	-0,7897	-0,6317	-0,2265	-0,1632	0,2730	-5,20	19,53	0,9562
	Limaó	-1,0183	-0,9314	-0,6636	-0,5080		-6,53	12,89	0,9652
	Malaleuc	-1,0205	-0,9864	-0,6730	-0,5194	-0,1375	-7,60	16,38	0,9362

R em J/k.mol 8,314462

Bd Puro	Laranja	Limaó	Malaleuc
53,55885	43,24129	54,25596	63,14978
lim			

Ea = - (coeficiente angular)*R



Cálculo de Energia de Ativação para a Série Difenóis

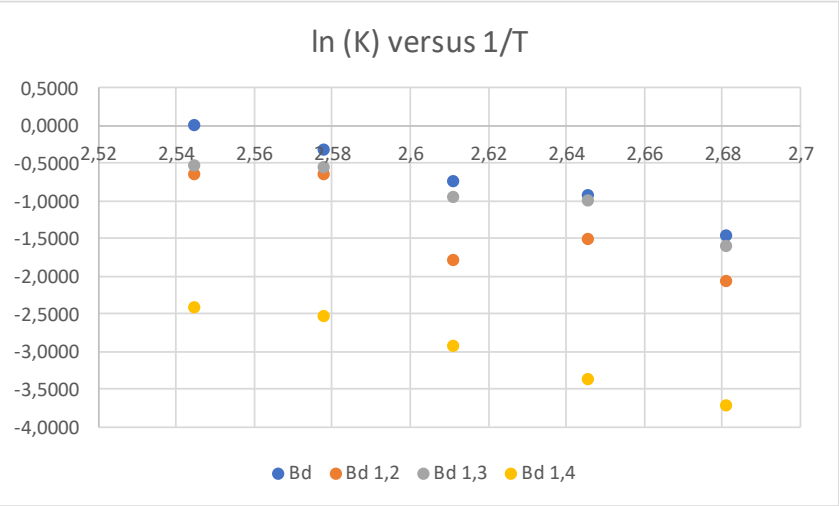
Constante de veloc (K)	Temp (oC	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,2382	0,4058	0,4807	0,734	1,0197
	Bd 1,2	0,1299	0,2252	0,1709	0,5318	0,5384
	Bd 1,3	0,2055	0,3731	0,3921	0,5837	0,5973
	Bd 1,4	0,0249	0,0347	0,0539	0,0806	0,0901

ln (K)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-1,4346	-0,9019	-0,7325	-0,3092	0,0195
	Bd 1,2	-2,0410	-1,4908	-1,7667	-0,6315	-0,6192
	Bd 1,3	-1,5823	-0,9859	-0,9362	-0,5384	-0,5153
	Bd 1,4	-3,6929	-3,3610	-2,9206	-2,5183	-2,4068

R em J/k.mol	8,314462
--------------	----------

Ea	Bd	Bd 1,2	Bd 1,3	Bd 1,4
	85,37864	103,5933	90,4617	109,9103

Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
-10,27	26,15	0,9831
-10,84	27,01	0,7982
-7,60	18,93	0,8928
-10,03	23,21	0,9762



8.3 – Gráficos e equações para os cálculos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs

Os dados a seguir referem-se aos cálculos de energia de ativação. Valores em vermelho e pontos marcados na reta não foram considerados para o efeito dos cálculos.

Cálculos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para a Série Curcuminas

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,2238	0,2791	0,5492	0,8052	1,8603
	Bd Curcu	0,1864	0,2659	0,505	0,7072	1,6182
	Bd OHC	0,2158	0,269	0,539	0,7781	1,7185
	Bd CM	0,2219	0,2725	0,5436	0,763	1,7332

ln (K/T)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529	Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
	Bd	-7,4186	-7,2111	-6,5473	-6,1777	-5,3531	-15,10	32,91	0,9607
	Bd Curcu	-7,6014	-7,2595	-6,6312	-6,3074	-5,4925	-15,13	32,86	0,9743
	Bd OHC	-7,4550	-7,2479	-6,5661	-6,2119	-5,4324	-14,86	32,24	0,9647
	Bd CM	-7,4271	-7,2350	-6,5576	-6,2315	-5,4238	-14,65	31,70	0,9588

R em J/k.mol 8,314462

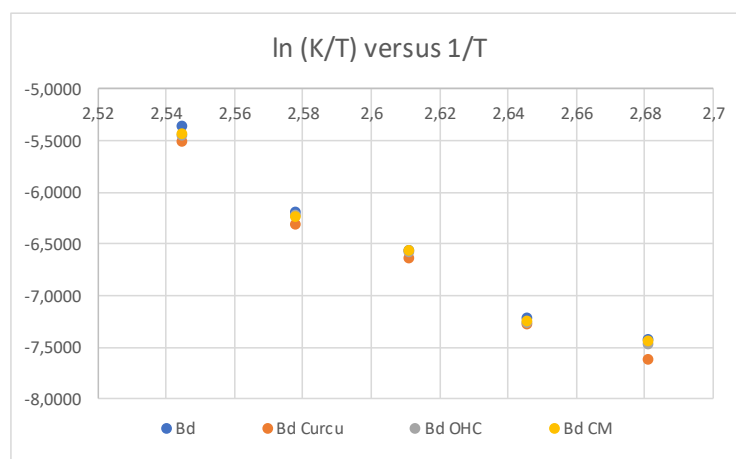
Bd	Bd Curcu	Bd OHC	Bd CM
----	----------	--------	-------

ΔH 125,5726 125,8037 123,5849 121,829

ΔS 20,20858 20,20326 20,12854 20,06312

$S = (kb/h - I)/R$ kb/h 2,08E-59 ln kb/h -135,118

		temperatura em ° C				
		100	105	110	115	120
Energia Livre de Gibbs	Bd	-7412,23	-7513,27	-7614,31	-7715,36	-7816,4
	Bd Curcu	-7410,01	-7511,03	-7612,04	-7713,06	-7814,08
	Bd OHC	-7384,36	-7485	-7585,65	-7686,29	-7786,93
	Bd CM	-7361.71	-7462.03	-7562.34	-7662.66	-7762.98



Cálculo de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs para a Série
Curcuminóides Halogenados (F, Cl, I)

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,3436	0,4105	0,5359	0,8782	1,1117
	Bd F	0,3708	0,4357	0,552	0,7737	1,1235
	Bd Cl	0,4154	0,5552	0,6034	0,8339	1,1906
	Bd I	1,0737	1,6287	1,7394	1,7968	1,854

ln (K/T)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-6,9899	-6,8253	-6,5718	-6,0909	-5,8679
	Bd F	-6,9137	-6,7657	-6,5422	-6,2176	-5,8574
	Bd Cl	-6,8001	-6,5233	-6,4532	-6,1426	-5,7994
	Bd I	-5,8505	-5,4471	-5,3945	-5,3750	-5,3565

Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
-8,72	16,30	0,9682
-7,78	13,86	0,9673
-6,97	11,86	0,9588
-3,14	2,71	0,9310

Ponto Retirado da Reta e dos Cálculos

R em J/k.mol 8,314462

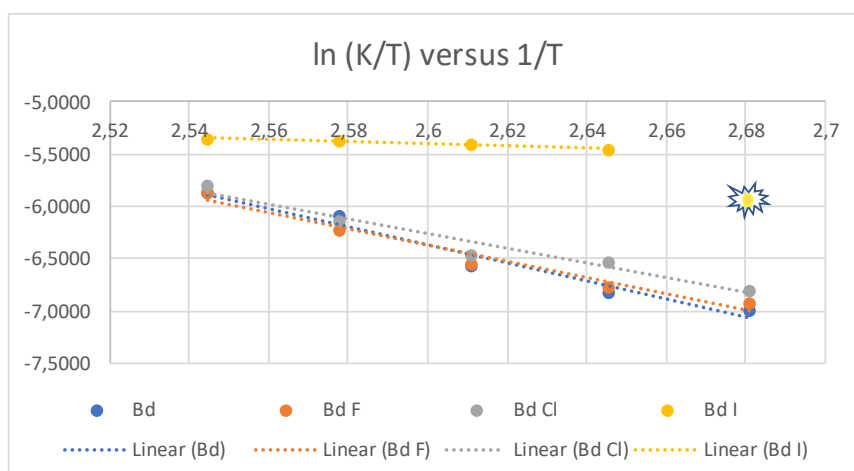
Bd	Bd F	Bd Cl	Bd I
----	------	-------	------

ΔH 72,47739 64,6823 57,9422 26,0954

ΔS 18,21126 17,91794 17,67719 16,57728

$S = (kb/h - I)/R$ kb/h 2,08E-59 ln kb/h -135,118

		temperatura em ° C				
		100	105	110	115	120
Energia Livre de Gibbs	Bd	-6720,32	-6811,38	-6902,44	-6993,49	-7084,55
	Bd F	-6618,71	-6708,3	-6797,89	-6887,48	-6977,07
	Bd Cl	-6535,65	-6624,03	-6712,42	-6800,81	-6889,19
	Bd I	-6157,23	-6240,12	-6323	-6405,89	-6488,77



Cálculo de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs para a Série
Curcuminóides Halogenados (Br para, Br orto, OH)

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,349	0,4355	0,5629	0,7867	1,0191
	BdBrpara	0,3092	0,4023	0,5224	0,7299	1,03
	BdBdorto	0,389	0,4563	0,6241	0,8292	1,0743
	BdOH	0,4154	0,4579	0,6505	0,964	1,0911

ln (K/T)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-6,9743	-6,7662	-6,5227	-6,2009	-5,9549
	BdBrpara	-7,0953	-6,8455	-6,5974	-6,2759	-5,9443
	BdBdorto	-6,8658	-6,7195	-6,4195	-6,1483	-5,9021
	BdOH	-6,8001	-6,7160	-6,3780	-5,9977	-5,8866
	Coef. Ang	-7,63	-8,41	-7,32	-7,46	
		Coef. Linear	13,44	15,41	12,70	13,12
		R ²	0,9931	0,9924	0,9888	0,9571

R em J/k.mol 8,314462

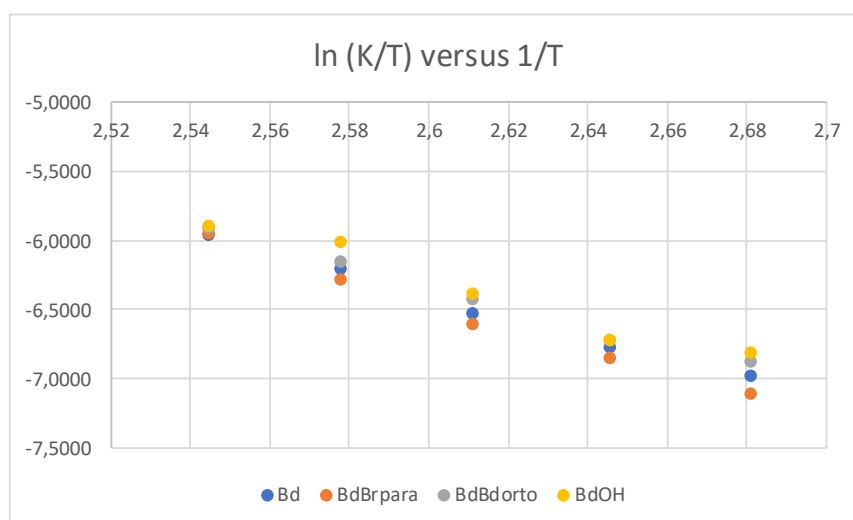
Bd	BdBrpara	BdBdorto	BdOH
----	----------	----------	------

ΔH 63,41693 69,91834 60,8385 62,00213

ΔS 17,86719 18,10466 17,77852 17,82914

$S = (kb/h - I)/R$ kb/h 2,08E-59 ln kb/h -135,118

		temperatura em °C				
		100	105	110	115	120
Energia Livre de Gibbs	Bd	-6601,04	-6690,38	-6779,72	-6869,05	-6958,39
	BdBrpara	-6683,12	-6773,64	-6864,17	-6954,69	-7045,21
	BdBdorto	-6570,55	-6659,44	-6748,33	-6837,23	-6926,12
	BdOH	-6588,27	-6677,41	-6766,56	-6855,7	-6944,85



Cálculo de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs para a Série
Extratos Naturais

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,2765	0,4526	0,643	1,1351	1,2002
	Beter.	0,2606	0,4532	0,6281	0,9437	1,3384
	Betanina	0,2609	0,4494	0,6243	0,9366	1,1836
	Jabutic	0,2594	0,4488	0,6172	0,9242	1,1908

ln (K/T)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-7,2071	-6,7276	-6,3896	-5,8343	-5,7913
	Beter.	-7,2663	-6,7263	-6,4131	-6,0190	-5,6823
	Betanina	-7,2652	-6,7347	-6,4192	-6,0265	-5,8052
	Jabutic	-7,2710	-6,7361	-6,4306	-6,0398	-5,7992
	Coef. Ang	-10,94	22,19	0,9618		
	Coef. Linear	-11,37	23,28	0,9932		
	R ²	-10,66	21,38	0,9847		
		-10,69	21,46	0,9862		

R em J/k.mol 8,314462

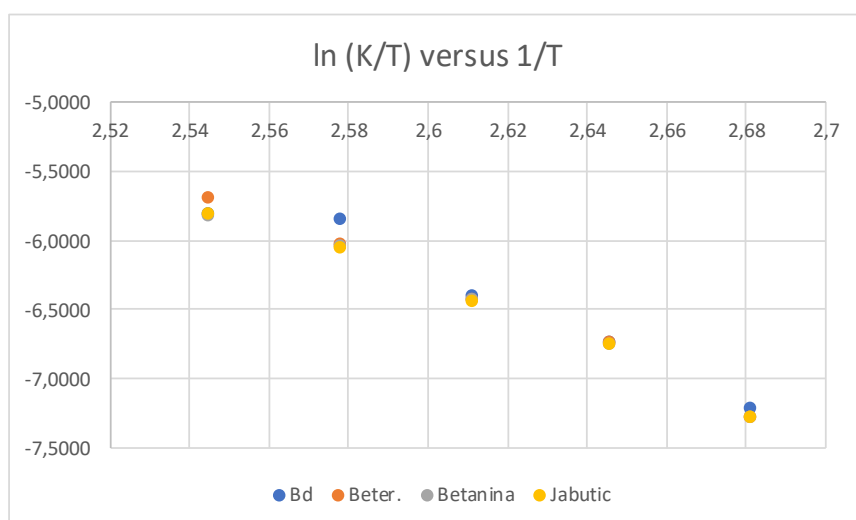
Bd	Beter.	Betanina	Jabutic
----	--------	----------	---------

ΔH 90,9947 94,55882 88,60029 88,87275

ΔS 18,9204 19,05128 18,8227 18,83237

$S = (kb/h - I)/R$ kb/h 2,08E-59 ln kb/h -135,118

		temperatura em °C				
		100	105	110	115	120
Energia Livre de Gibbs	Bd	-6966,31	-7060,92	-7155,52	-7250,12	-7344,72
	Beter.	-7011,57	-7106,82	-7202,08	-7297,34	-7392,59
	Betanina	-6932,27	-7026,38	-7120,49	-7214,61	-7308,72
	Jabutic	-6935,6	-7029,76	-7123,93	-7218,09	-7312,25



Cálculo de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs para a Série Óleos Essenciais

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd Puro	0,5411	0,5916	0,7869	0,9011	1,3192
	Laranja	0,454	0,5317	0,7973	0,8494	1,3139
	Limao	0,3612	0,394	0,515	0,6017	
	Malaleuc	0,3604	0,3729	0,5102	0,5949	0,8715

ln (K/T)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd Puro	-6,5357	-6,4598	-6,1877	-6,0651	-5,6968
	Laranja	-6,7112	-6,5666	-6,1746	-6,1242	-5,7008
	Limao	-6,9399	-6,8663	-6,6116	-6,4690	
	Malaleuc	-6,9421	-6,9213	-6,6210	-6,4804	-6,1113
	Coef. Ang	-6,06	-7,21	-4,82	-6,14	
		Coef. Linear	9,64	12,58	5,95	9,43
		R ²	0,9466	0,9517	0,9598	0,9288

R em J/k.mol 8,314462

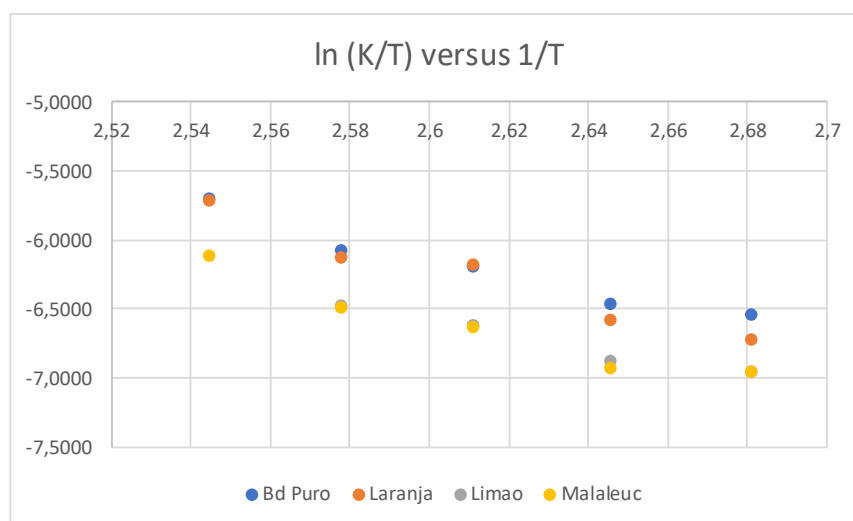
Bd Puro	Laranja	Limao	Malaleuc
---------	---------	-------	----------

ΔH 50,37602 59,96695 40,0786 51,07313

ΔS 17,40993 17,7643 16,96657 17,38501

$S = (kb/h - I)/R$ kb/h 2,08E-59 ln kb/h -135,118

		temperatura em °C				
		100	105	110	115	120
Energia Livre de Gibbs	Bd Puro	-6443,53	-6530,58	-6617,63	-6704,68	-6791,73
	Laranja	-6566,12	-6654,94	-6743,76	-6832,58	-6921,4
	Limao	-6288,45	-6373,28	-6458,12	-6542,95	-6627,78
	Malaleuc	-6433,53	-6520,46	-6607,38	-6694,31	-6781,23



Cálculo de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs para a Série
Difenóis

Constante de veloc (K)	Temp (oC)	100	105	110	115	120
	Temp (K)	373	378	383	388	393
	Bd	0,2382	0,4058	0,4807	0,734	1,0197
	Bd 1,2	0,1299	0,2252	0,1709	0,5318	0,5384
	Bd 1,3	0,2055	0,3731	0,3921	0,5837	0,5973
	Bd 1,4	0,0249	0,0347	0,0539	0,0806	0,0901

ln (K/T)	1/T (K ⁻¹)	2,680965	2,645503	2,610966	2,57732	2,544529
	Bd	-7,3562	-6,8368	-6,6805	-6,2703	-5,9543
	Bd 1,2	-7,9626	-7,4257	-7,7147	-6,5925	-6,5930
	Bd 1,3	-7,5039	-6,9208	-6,8843	-6,4994	-6,4891
	Bd 1,4	-9,6145	-9,2959	-8,8687	-8,4793	-8,3806

Coef. Ang	Coef. Linear	R ²
-9,89	19,20	0,9818
-10,46	20,06	0,7865
-7,22	11,99	0,8823
-9,65	16,27	0,9742

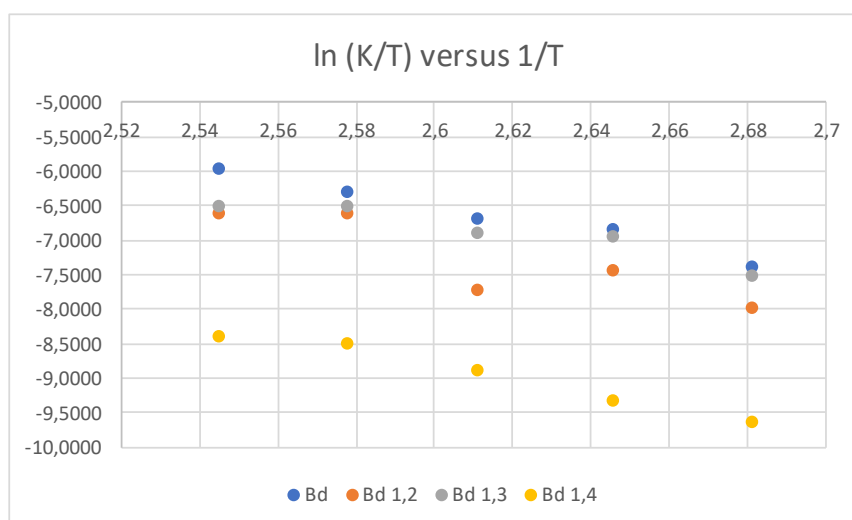
R em J/k.mol 8,314462

Bd	Bd 1,2	Bd 1,3	Bd 1,4
----	--------	--------	--------

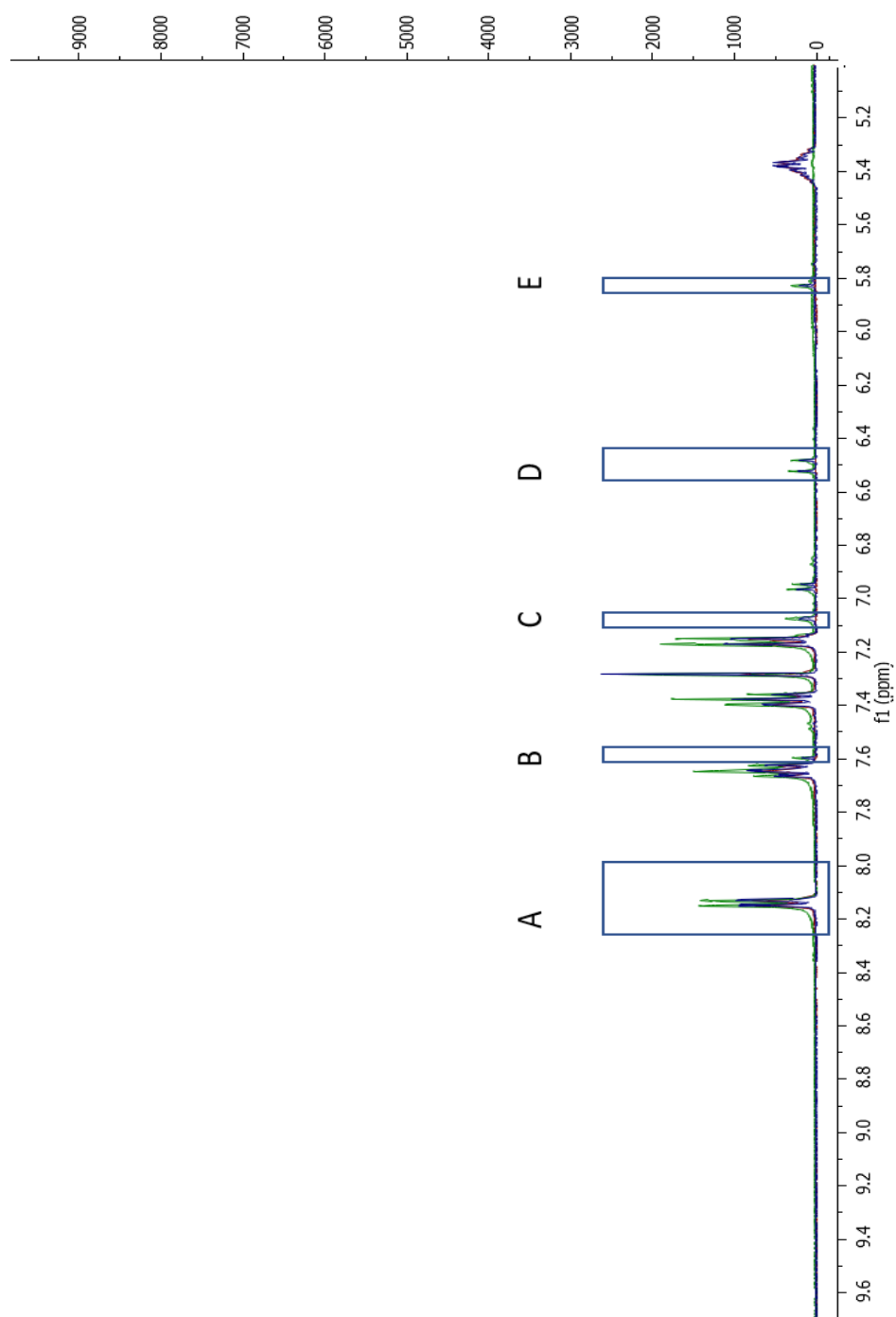
ΔH 82,19581 86,96056 59,99039 80,19755
ΔS 18,56034 18,66362 17,69254 18,20724

S = (kb/h - I)/R kb/h 2,08E-59 ln kb/h -135,118

		temperatura em ° C				
		100	105	110	115	120
Energia Livre de Gibbs	Bd	-6840,81	-6933,61	-7026,42	-7119,22	-7212,02
	Bd 1,2	-6874,57	-6967,89	-7061,21	-7154,53	-7247,84
	Bd 1,3	-6539,33	-6627,79	-6716,25	-6804,71	-6893,18
	Bd 1,4	-6711,1	-6802,14	-6893,17	-6984,21	-7075,25



8.4. RMN



9. Produção Científica



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 014488 8

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: FACULDADES CATOLICAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 33555921000170

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea

Cidade: Rio de Janeiro

Estado: RJ

CEP: 22451-900

País: Brasil

Telefone: (21) 3114-1303/4/5

Fax: (21) 3114-1309

Email: shirley@dtc.puc-rio.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): ADITIVO MULTIFUNCIONAL PARA BIODIESEL, BIODIESEL E MISTURA COMBUSTÍVEL

Resumo: Refere-se a presente invenção a aditivos oriundos de fontes naturais terpênicas com o fito de diminuir o ponto de entupimento de biodiesel e combustíveis que compreendam biodiesel. A presente invenção não interfere, ou ainda, melhora o tempo de entupimento, podendo ser utilizada com outros tipos de aditivos antioxidantes, o que não impacta na qualidade da fórmula final.

Dados do Procurador

Procurador:

Nome ou Razão Social: Francisco Carlos Rodrigues Silva

Numero OAB:

Numero API: 507

CPF/CNPJ: 51318601720

Endereço: Avenida Rio Branco, 01, Sala 2011, Centro

Cidade: Rio de Janeiro

Estado: RJ

CEP: 20090-003

Telefone: (21) 32128200

Fax:

Email: silva@aes-ip.com.br

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3

Nome: MARIA ISABEL PAIS DA SILVA

CPF: 38749157787

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Miguel Pereira, 39/ Apto 502 - Botafogo

Cidade: Rio de Janeiro

Estado: RJ

CEP: 22261-090

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email:

Inventor 2 de 3

Nome: FLAVIA ALICE PRAÇA NOGUEIRA

CPF: 02173353730

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Servidor das demais carreiras da administração pública direta, autárquica e fundacional

Endereço: Rua Barbosa da Silva, 119, Riachuelo

Cidade: Rio de Janeiro

Estado: RJ

CEP: 20960-080

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email:

Inventor 3 de 3

Nome: LEONARDO SIMÕES DE ABREU CARNEIRO

CPF: 13126780709

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Av. 28 de Setembro 312/404, Vila Isabel

Cidade: Rio de Janeiro

Estado: RJ

CEP: 20551-031

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email:

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Procuração	01-0001-0135-PAT-Procuração.pdf
Comprovante de pagamento de GRU 200	02-0001-0135-PAT-Guia depósito de PI-MGP-Téc._Comppagto.pdf
Relatório Descritivo	03-0001-0135-PAT-Relatório Descritivo.pdf
Reivindicação	04-0001-0135-PAT-Quadro Reivindicatório.pdf
Resumo	05-0001-0135-PAT-Resumo.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

- ☒ Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

- ☒ Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.