UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO

NAYARA LAIS BOSCHEN

ESTUDO DO SINERGISMO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS PARA BIODIESEL

Guarapuava - PR 2020

# NAYARA LAIS BOSCHEN

# ESTUDO DO SINERGISMO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS PARA BIODIESEL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – associação ampla – UEL/UNICENTRO/UEPG, Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Guarapuava - PR 2020

| Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg |   |  |  |  |
|---|---|--|--|--|
| B742e   | Boschen, Nayara Lais<br>Estudo do sinergismo de antioxidantes naturais para biodiesel / Nayara Lais<br>Boschen. – – Guarapuava, 2020.<br>xii, 107 f. : il. ; 28 cm                      |  |  |  |
|   | Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, em ampla<br>associação com UEL e UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química,<br>área de concentração em Físico-Química, 2020. |  |  |  |
|   | Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues<br>Banca examinadora: Pedro Henrique Weirich Neto, Pedro Augusto<br>Arroyo, Dionísio Borsato, Sérgio Toshio Fujiwara, Andressa Galli          |  |  |  |
|   | Bibliografia  |  |  |  |
|   | 1. Química. 2. Resíduo de cevada. 3. Simplex centroide. 4. Rancimat. 5. Estabilidade oxidativa. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.                                    |  |  |  |
|   | CDD 540   |  |  |  |

# Catalogação na Publicação

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir conquistar tudo que conquistei ao longo desses 4 anos de doutorado.

Agradeço ao Professor Dr. Paulo R. P. Rodrigues pela orientação, e acima de tudo, pela amizade. Mesmo que em alguns momentos esteve longe, para tratamentos de saúde, nunca deixou de corrigir os relatórios a distância.

Agradeço a minha família, minha mãe Leonice, meu pai Pedro e minha irmã Naiane, por me incentivarem a seguir meus sonhos, sempre estavam comigo.

Agradeço ao meu namorado, Edon, por me apoiar em todos as minhas escolhas e me incentivar a continuar. Pelas horas e horas de conversas, pelos conselhos, a companhia para ir ao laboratório a noite, finais de semana e em época de férias, mas principalmente pelo amor e compreensão.

Agradeço aos colegas do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL, pelas longas e as vezes curtas conversas para relaxar um pouco.

Agradeço à Marcia Gabriela P. Valenga, que ajudou muito no início desta pesquisa. Agradeço ao Guilherme A. R. Maia pelo auxílio com a estatística.

The mind, once expanded to the dimensions of larger ideas, never returns to its original size.

Oliver Wendell Holmes, Sr.

#### **RESUMO**

Na atualidade, a utilização dos combustíveis fósseis como fonte de energia é vista como vilão ambiental. O biodiesel veio como solução bioenergética ao uso do diesel, minimizando os impactos ambientais. Entretanto, o biodiesel se degrada com o passar do tempo durante seu armazenamento, provocado pela exposição à luz, temperatura, oxigênio e outras fontes. Para diminuir a degradação do biodiesel são empregados antioxidantes, normalmente sintéticos. Esses antioxidantes sintéticos podem, durante a queima do biodiesel, gerar outros impactos à atmosfera. Como solução ao uso dos antioxidantes sintéticos, verifica-se na literatura diversos trabalhos empregando-se antioxidantes naturais, como: alecrim, folhas de café, moringa, hortelã, dentre outros. Na agroindústria, durante a produção de malte, há um pré-tratamento da cevada (maceração), o qual gera toneladas de resíduo que normalmente são destinados em aterros sanitários, por exemplo, uma indústria local ao produzir 100 kg de malte se gera 0,9 kg de resíduo, diariamente se gera 8.000 kg de resíduo por dia. Desta forma, a principal finalidade deste trabalho é reutilizar o resíduo de cevada macerada (RCV) como antioxidante para biodiesel, aplicado com misturas de antioxidantes com ácido cítrico e ácido ascórbico. Foram empregadas as técnicas de estabilidade oxidativa, espectroscopia na região do infravermelho, na região do Raman, termogravimetria com DSC, composição elementar e cromatografia líquida de alta eficiência. Pode-se empregar esse resíduo agroindustrial como antioxidante para biodiesel, reduzindo o volume de resíduos em aterros sanitários.

Palavras-chave: resíduo de cevada; simplex centroide; Rancimat; estabilidade oxidativa

#### ABSTRACT

Nowadays, the use of fossil fuels as an energy source is seen as an environmental villain. Biodiesel came as a bioenergetics solution to the use of diesel, minimizing environmental impacts. However, biodiesel degrades over time during storage, caused by exposure to light, temperature, oxygen and other sources. To reduce the degradation of biodiesel, antioxidants, usually synthetic, are used. These synthetic antioxidants can, during the burning of biodiesel, generate other impacts to the atmosphere. As a solution to the use of synthetic antioxidants, there are several studies in the literature using natural antioxidants, such as: rosemary, coffee leaves, moringa, mint, among others. In the agro-industry, during the production of malt, there is a pre-treatment of barley (maceration), which generates tons of waste that are normally destined in sanitary landfills, for example, a local industry when producing 100 kg of malt generates 0.9 kg of waste, daily generates 8,000 kg of waste per day. Thus, the main purpose of this work is to reuse the macerated barley waste (RCV) as an antioxidant for biodiesel, applied with mixtures of antioxidants with citric acid and ascorbic acid. The techniques of oxidative stability, spectroscopy in the infrared region, Raman region, thermogravimetry with DSC, elemental composition and high performance liquid chromatography were employed. This agroindustrial residue can be used as an antioxidant for biodiesel, reducing the volume of waste in landfills.

Keywords: barley waste; simplex centroid; Rancimat; oxidative stability

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| <b>Figura 1</b> – Estrutura química da molécula da vitamina e14                                 |
|---|
| Figura 2 – Reação de transesterificação17   |
| Figura 3 – Mecanismo de reação de transesterificação de óleos catalisada por base               |
| Figura 4 - Estruturas dos ácidos oleico, linoleico e linolênico21                               |
| Figura 5 – Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat                                     |
| Figura 6 - Gráfico de condutividade versus período de indução obtido no equipamento             |
| Rancimat25  |
| Figura 7 – Fórmula estrutural dos antioxidantes BHA, BHT, TBHQ, PY E PG27                       |
| Figura 8 – Fórmula estrutural dos antioxidantes ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido cafeico. |
|   |
| Figura 9 – Resíduo agroindustrial de cevada macerada  |
| Figura 10 – Fluxograma para tratamento do resíduo   |
| Figura 11– Fluxograma para extração do resíduo com ácido clorídrico                             |
| Figura 12 – Fluxograma para produção do biodiesel via reação de transesterificação 39           |
| Figura 13 – Fluxograma para purificação do biodiesel40  |
| Figura 14 – resultados das interações entre fatores, nas diferentes temperaturas                |
| Figura 15 – Respostas médias para o modelo de misturas simplex centroide para período de        |
| indução (h)   |
| Figura 16 – Gráfico de condições ótimas para o delineamento de misturas simplex centroide       |
| para período de indução   |
| Figura 17 - Gráfico de valores preditos versus observado para período de indução (h) do         |
| modelo de misturas simplex centroide 1  |
| Figura 18 – Resultado das interações entre fatores para o segundo delineamento 54               |
| Figura 19 – Respostas médias para o delineamento de misturas simplex centroide 2                |
| Figura 20 – Gráfico de condições ótimas para o delineamento de misturas simplex centroide 2.    |
|   |
| Figura 21 - Gráfico de valores preditos versus observados para período de indução (h) do        |
| modelo de misturas simplex centroide 259  |
| Figura 22 – Gráfico de condutividade versus período de indução para o biodiesel metílico de     |
| óleo de soja com e sem adição de antioxidante60   |

| Figura 23 – Comportamento da energia de ativação observada para a relação entre ln (k) versus            |
|--|
| $\frac{1}{T}$ , para antioxidantes isolados (ensaios 1, 2 e 3), primeiro delineamento experimental 63    |
| Figura 24- Comportamento sub ou super-Arrhenius observada para a relação entre ln (k)                    |
| versus $\frac{1}{T}$ , para antioxidantes em misturas binárias e ternária                                |
| Figura 25– Comportamento da energia de ativação para a mistura do ensaio 1                               |
| Figura 26 – Comportamento da energia de ativação observada para a relação entre ln (k) versus            |
| $\frac{1}{T}$ , para antioxidantes isolados (ensaios 1, 2 e 3), segundo delineamento experimental70      |
| Figura 27 – Comportamento sub ou super-Arrhenius observada para a relação entre ln (k)                   |
| versus <sup>1</sup> / <sub>T</sub> , para antioxidantes em misturas binárias e ternária                  |
| Figura 28 – Extrapolação do período de indução do biodiesel de óleo de soja com adição de                |
| RCV 11 g L <sup>-1</sup>   |
| <b>Figura 29</b> – Espectros de absorção na região do infravermelho para o resíduo bruto74               |
| Figura 30– Espectros de absorção na região do infravermelho para o extrato ácido do resíduo              |
| de cevada macerada   |
| <b>Figura 31</b> – Estruturas químicas dos ácidos gálico, ferúlico, cafeico, p-cumárico e siríngico.     |
| Figura 32 – Espectros Raman para os extratos obtidos do resíduo de cevada                                |
| Figura 33- Espectro na região do Ultravioleta Visível para o extrato ácido obtido do resíduo             |
| de cevada78  |
| Figura 34 – Espectros na região do Ultravioleta – Visível  |
| Figura 35– Espectros na região do Infravermelho para amostras de biodiesel                               |
| Figura 36 – Cromatograma (CLAE) de B100 sem adição de antioxidante                                       |
| <b>Figura 37</b> – Cromatograma (CLAE) de B100 com adição de RCV 11 g L <sup>-1</sup>                    |
| Figura 38 – Cromatograma (CLAE) de RCV em extrato hidroetanólico   |
| Figura 39 – Curvas de TG/DSC simultâneo para RCV em atmosfera de ar sintético                            |
| Figura 40 – Curvas de TG/DTG para RCV em atmosfera de ar sintético                                       |
| <b>Figura 41</b> – Curvas de TG/DSC simultâneo para RCV em atmosfera de N <sub>2</sub> hifenado FTIR. 88 |
| <b>Figura 42</b> – Curvas de TG/DTG para RCV em atmosfera de N <sub>2</sub> hifenado FTIR                |
| Figura 43 – Espectros na região do Infravermelho para RCV em atmosfera de N <sub>2</sub> hifenado com    |
| TG/DSC   |
| Figura 44 – Perfil de intensidade de degradação termogravimétrica para o RCV hifenado FTIR.              |
|  |
| Figura 45 – Curva termogravimétrica e fluxo de calor para biodiesel sem antioxidante 92                  |

Figura 46 – Curvas termogravimétrica e primeira derivada para biodiesel sem antioxidante.93

Figura 47 – Curva termogravimétrica e fluxo de calor para biodiesel com antioxidante......94

Figura 48 - Curvas termogravimétrica e primeira derivada para biodiesel com antioxidante.95

# LISTA DE TABELAS

| <b>Tabela 1</b> – Evolução do percentual de biodiesel em diesel no Brasil.15                   |
|--|
| <b>Tabela 2</b> – Composição de ácidos graxos em biodiesel de óleo de soja.20                  |
| Tabela 3 – Utilização de antioxidantes sintéticos em biodiesel: melhores períodos de indução.  |
|  |
| <b>Tabela 4</b> – Utilização de antioxidantes naturais para biodiesel.30                       |
| Tabela 5 – Concentrações das proporções de antioxidantes utilizados no primeiro delineamento   |
| experimental   |
| Tabela 6 – Concentrações das proporções de antioxidantes utilizados no segundo delineamento    |
| experimental   |
| Tabela 7 - Resultados do modelo simplex centroide para misturas de antioxidantes para período  |
| de indução (h) em diferentes temperaturas  |
| Tabela 8 - Resultados do modelo simplex centroide para misturas de antioxidantes para período  |
| de indução (h) em diferentes temperaturas para o segundo delineamento                          |
| Tabela 9 - Resultados de constante de velocidade para o biodiesel para o primeiro delineamento |
| experimental   |
| Tabela 10 - Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o primeiro          |
| delineamento experimental62  |
| Tabela 11 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos para o delineamento 1                     |
| Tabela 12 - Resultados de constante de velocidade para o biodiesel para o segundo              |
| delineamento experimental  |
| Tabela 13 - Resultados de energia e fator pré-exponencial para o segundo delineamento          |
| experimental   |
| Tabela 14 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos para o segundo delineamento               |
| experimental   |
| Tabela 15 – Relação de bandas na região do Infravermelho para amostras de biodiesel com e      |
| sem antioxidante   |
| Tabela 16 - Resultados de composição elementar para os extratos de RCV, RCV extraído em        |
| meio ácido e RCV bruto   |

# SUMÁRIO

| 1 | •   | Intro  | dução  | 13 |
|---|-----|--------|--|----|
| 2 | •   | Fund   | lamentação Teórica e Revisão da Literatura                           | 15 |
|   | 2.  | l Bi   | odiesel  | 15 |
|   |     | 2.1.1  | Reação de Transesterificação   | 16 |
|   |     | 2.1.2  | Purificação do Biodiesel   | 19 |
|   | 2.2 | 2 Re   | ação de Oxidação e Estabilidade à Oxidação do Biodiesel              | 20 |
|   |     | 2.2.1  | Método Rancimat  | 24 |
|   | 2   | 3 An   | tioxidantes  | 25 |
|   |     | 2.3.1  | Tipos de Antioxidantes   | 26 |
|   |     | 2.3.2  | Antioxidantes Sintéticos   | 27 |
|   |     | 2.3.3  | Antioxidantes Naturais   | 28 |
|   | 2.4 | 4 Ciné | tica da Reação de Oxidação do Biodiesel                              | 32 |
| 3 |     | Obje   | tivos  | 35 |
| 4 |     | Mate   | eriais e Métodos   | 36 |
|   | 4.  | 1 Ol   | ptenção e preparação do resíduo de cevada macerada (RCV)             | 36 |
|   | 4.2 | 2 Ex   | tração do antioxidante do RCV  | 37 |
|   | 4.  | 3 Ad   | lição dos antioxidantes ácido cítrico e ácido ascórbico              | 38 |
|   | 4.4 | 4 Pr   | odução do biodiesel e purificação                                    | 38 |
|   | 4.: | 5 Pr   | oposta de estudo sinérgico e/ou antagônico da estabilidade oxidativa | 41 |
|   | 4.0 | 6 Es   | tudo cinético  | 42 |
|   | 4.2 | 7 De   | eterminação de parâmetros termodinâmicos                             | 43 |
|   | 4.8 | 8 Ca   | uracterização do resíduo de cevada macerada (RCV) e biodiesel        | 44 |
| 5 |     | Resu   | ltados e Discussão   | 46 |
| 6 |     | Conc   | clusões  | 97 |
| 7 |     | Anex   | XOS  | 99 |

| 8. | Referências | . 100 | ) |
|----|-------------|-------|---|
|    |             |       |   |

#### 1. Introdução

A crescente discussão de temas ambientais fez vir à tona um dos grandes problemas no que diz respeito à destinação correta de resíduos industriais. Dentre as diversas indústrias existentes, destaca-se a de produção de malte para cervejarias, a qual gera diariamente aproximadamente 8.000 kg de resíduos. Para cada 100 kg de malte produzido gera-se 0,9 kg de resíduo de cevada macerada por dia (AMBEV, 2017).

O aumento da produção nas indústrias de cervejeiras e malteiras, nos últimos anos em nosso país, não deve ser analisado somente do ponto de vista econômico, uma vez que os resíduos são gerados em igual ou maior quantidade que o produto industrializado, e estes precisam de uma destinação ecologicamente adequada. Diante disso, encontram-se na literatura trabalhos para o reprocessamento de resíduos oriundos de processos malteiros e uma nova aplicação aos mesmos (FRANCISKI *et al.*, 2018; NIGAM, 2017).

Estudos mostram que vários tipos de resíduos são fontes potenciais de antioxidantes, destacando-se os agroindustriais, como os do processamento de frutas e cereais (GANGOPADHYAY *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2012; NASCIMENTO; ARAÚJO; MELO, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2014). Essa capacidade antioxidante atribuída a esse material, é justificada pela presença de diversos compostos bioativos nos resíduos de cereais, como a cevada e malte (DABINA-BICKA; KARKLINA; KRUMA, 2011; IDEHEN; TANG; SANG, 2017; VAN HUNG, 2016). Dentre esses compostos podem-se destacar os polifenóis, que são conhecidos por serem excelentes substâncias para a alimentação humana, com atividade antioxidante e antirradical livre identificadas (HAJJI *et al.*, 2018).

Antioxidantes são moléculas que previnem a oxidação lipídica de óleos vegetais, e outras aplicações, podendo impedir a formação dos radicais livres e/ou minimizar a etapa de propagação dessas reações, doando hidrogênio para que a molécula em ataque fique estável e assim previne-se a oxidação, mecanismo de atuação de antioxidante primário. Dentre os antioxidantes naturais podem-se destacar as vitaminas A, C e E (tocoferol), apresenta-se a estrutura química da última na Figura 1, além de outros produtos naturais, como os carotenoides, flavonoides, polifenóis, furanoides e tióis (ACHKAR *et al.*, 2014; HAJJI *et al.*, 2018; PRÝMA *et al.*, 2007).

Na Figura 1 está apresentada a estrutura da vitamina E, tocoferol.

Figura 1 – Estrutura química da molécula da vitamina e.



Fonte: o autor (2019).

Na seleção de antioxidantes, são desejáveis as seguintes propriedades: baixa volatilidade; eficácia em baixas concentrações; elevada estabilidade térmica e luminosa; elevada disponibilidade; alta solubilidade no biodiesel; durabilidade (*shelf life*); compatibilidade com o produto, fácil aplicação; estabilidade nas condições de processo; armazenamento e que o composto e seus produtos de oxidação não sejam tóxicos (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

Moléculas antioxidantes podem ser adicionados em diversas matrizes, como alimentos, medicamentos, óleos, dentre as mais variadas utilizações na indústria. As moléculas sintéticas são as mais utilizadas, devido ao custo, disponibilidade e elevado potencial antioxidante. Podese destacar o hidroxianisolbutilado (BHA), o hidroxitoluenobutilado (BHT), galato de propila, a terc-butil-hidroquinona (TBHQ), o 3,4,5 ácido triidroxibenzóico (PG) e os sorbatos (2,4hexadienoatos), como antioxidantes (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

Entretanto, estudam-se os produtos naturais com atividades antioxidantes, os quais podem se igualar aos sintéticos com relação ao potencial antioxidante, que podem substituir total ou parcialmente a utilização dos sintéticos. Assim como, diversas fontes de resíduos têm propriedades antioxidantes, esses podem ser utilizados. Dessa forma, dar a destinação ao resíduo, diminuindo as fontes de poluição do ambiente e a agregando valor aos resíduos, aumentando assim a sustentabilidade econômica e ambiental das atividades industriais.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é a utilização de um antioxidante natural, proveniente de resíduo agroindustrial, cevada macerada (RCV), em associação com outros antioxidantes, ácido ascórbico e ácido cítrico, para avaliar o efeito sinérgico/antagônico e a sua aplicação em biodiesel de óleo de soja.

### 2. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

#### 2.1 Biodiesel

Fontes alternativas de combustíveis vêm sendo estudadas, devido à demanda energética, à substituição parcial/total de combustíveis fósseis, e ao apelo ambiental, devido à emissão de níveis baixos de monóxido de carbono, hidrocarbonetos que não sofrem queima, material particulado e, dentre outros, gases tóxicos na atmosfera (ALNOUSS; MCKAY; AL-ANSARI, 2020; ATKINS; DE PAULA, 2018; MAHLIA *et al.*, 2020; VAN GERPEN, 2005; XIA *et al.*, 2019). Dentre estes, destaca-se o biodiesel, um biocombustível derivado de biomassa renovável e com redução de poluição derivado deste combustível (VALENGA *et al.*, 2019; VAN DER WESTHUIZEN; FOCKE, 2018; YANG *et al.*, 2017). No Brasil, cerca de 45 % de energia e 18 % de combustíveis consumidos são renováveis (ANP, 2019).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a mistura de biodiesel em diesel iniciou-se em 2004, de forma experimental, sendo que em 2005 a comercialização passou a ser voluntária. Neste mesmo ano, a obrigatoriedade de introdução do biodiesel na matriz energética brasileira foi publicada pela Lei nº. 097/2005, qual teve início em 2008, com 2 %, denominado de B2. Na Tabela 1, podem ser identificados os percentuais de biodiesel em diesel no Brasil desde a obrigatoriedade de adição em diesel (ANP, 2019).

| Mês/ano   | <b>Teor (%)</b> |
|-----------|-----------------|
| Jan./2008 | 2               |
| Jul./2008 | 3               |
| Jul./2009 | 4               |
| Jan./2010 | 5               |
| Ago./2014 | 6               |
| Nov./2014 | 7               |
| Mar./2018 | 10              |
| Set./2019 | 11              |

Tabela 1 – Evolução do percentual de biodiesel em diesel no Brasil.

Fonte: ANP (2019).

De acordo com a Tabela 1, os teores de biodiesel em diesel vêm aumento a cada ano, e atualmente é de 11 %, que entrou em vigor em 1º de setembro de 2019 (ANP, 2019). Segundo o cronograma da Resolução Nº. 16 de 29 de outubro de 2018, a previsão para 2023 é de 15% de biodiesel adicionado ao diesel, B15 (MME, 2019).

A regulamentação da qualidade do biodiesel no Brasil é feita pela ANP, por meio da Resolução RANP N°. 45 de 25 de agosto de 2014 e RANP N°. 798 de 01 de agosto de 2019, que estabelecem valores mínimos e máximos para parâmetros de qualidade do biodiesel, e que o parâmetro de estabilidade oxidativa é de no mínimo 12 h. Entretanto, a regulamentação europeia é muito citada na literatura, EN 14.214, que recomenda como 8 h de estabilidade oxidativa (ANP, 2019; EN14214, 2019).

Com o aumento gradativo da porcentagem de biodiesel em diesel, a RANP N°. 45 passou por alterações no valor mínimo de estabilidade oxidativa, sendo de 6 h até 2014, 8 h até agosto de 2019 e 12 h a partir de 1° de setembro de 2019. Da mesma forma, a EN 14214, passou de 6 h para 8 h em 2012 (ANP, 2014; EN14214, 2019).

Adicionalmente, a RANP N°. 45 define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa produzido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem animal ou vegetal, e que atenda a especificação contida na resolução citada (ANP, 2014). Por este motivo, a transesterificação é a reação mais utilizada para produção de biodiesel.

#### 2.1.1 Reação de Transesterificação

A transesterificação é método mais comum para produção de biodiesel (VAN GERPEN; KNOTHE, 2006). Na Figura 2, é apresentado o esquema geral da reação de transesterificação. Figura 2 – Reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de GERPEN (2005).

Conforme apresentado na Figura 2,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são cadeias de hidrocarbonetos longas, também chamada de cadeia de ácido graxo. Como fonte de triacilglicerol, utilizam-se óleos vegetais, gorduras animais e, também, há relatos na literatura de óleos reutilizados, como o de fritura, para produzir biodiesel. Entretanto o mais utilizado é o óleo de soja (VAN DER WESTHUIZEN; FOCKE, 2018; YAAKOB *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2017).

A reação de transesterificação, comumente é catalisada por ácido ou base, em que geralmente usa-se catalisador homogêneo. Os básicos proporcionam processos mais rápidos, em que consiste num ataque da hidroxila ao álcool, desprotonando-a e na sequência, o álcool torna-se um nucleófilo mais forte, atacando mais facilmente a carbonila (Figura 3). Dessa forma, utilizam-se os hidróxidos de sódio ou potássio ou alcóxidos correspondentes (GALLINA, 2011; VAN GERPEN; KNOTHE, 2006).

O álcool utilizado na reação de transesterificação geralmente é o metanol, porém, pode ser utilizado outro álcool monohidroxilado de cadeia curta, como o etanol (VIOMAR, 2013). A razão molar entre o álcool e o óleo também são avaliadas (VAN GERPEN, 2005). Como resultado tem-se a mistura de ésteres metílicos, denominado biodiesel e como coproduto a glicerina.



Etapa 1



Segundo a Figura 3, a hidroxila da base ataca o álcool, produzindo um catalisador protonado e um alcóxido (etapa 1). Então, ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo para formar um complexo intermediário tetraédrico (etapa 2) a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados (etapa 3). Na etapa 4, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e

monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílico e glicerol (GARCIA, 2006).

Após a produção catalisada por base, o biodiesel deve passar pelo processo de purificação para remover resíduos de glicerina e álcool, assim como neutralizar o catalisador com uma solução ácida e remover a umidade.

#### 2.1.2 Purificação do Biodiesel

Segundo Geris, *et al.* (2007), a purificação consiste nas seguintes etapas: 1. Separação de fases, superior contendo biodiesel e inferior contendo glicerina, recolhe-se a fase superior e anota-se o volume obtido; 2. Adiciona-se solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 % (v/v) para neutralização do pH, após decantação remove-a; 3. Adiciona-se solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), após decantação remove-a; 4. Adiciona-se água destilada, após decantação remove-a; 5. Adiciona-se sulfato de sódio anidro para remoção da umidade (GERIS et al., 2007).

Segundo Van Gerpen (2005), a purificação é realizada com redução de etapas. Inicia-se com a remoção da glicerina do biodiesel. Então, adiciona-se ácido para neutralizar qualquer catalisador residual e para separar sabões que possam ser formados durante a reação, estes reagem com ácido formando sais solúveis, que são removidos na etapa seguinte, lavagem com água destilada (VAN GERPEN, 2005).

Outros autores citam diferentes procedimentos para a purificação, também, com redução de etapas, como por exemplo, segundo Coppo, *et al.* (2014): 1. Separação de fases, remoção da glicerina; 2. Lavagem com solução de ácido acético (0,01 mol L<sup>-1</sup>), para alcançar pH neutro; 3. Secagem em estufa a 110 °C, por 0,5 h (COPPO *et al.*, 2014). Já para De Sousa, *et al.* (2014), realizou-se a purificação iniciando-se pela separação de fases seguido de lavagem com água destilada a quente (50 °C) e aquecimento do biodiesel em estufa a110 °C por 30 minutos (DE SOUSA *et al.*, 2014). Para Souza, *et al.* (2013), a purificação consiste nas etapas: 1. Separação de fases; 2. Lavagem com ácido clorídrico 5 % (v/v); 3. Lavagem com água; 4. Secagem com sulfato de sódio anidro e 5. Concentrado usando uma rota evaporador à vácuo à 70 °C (SOUZA *et al.*, 2013).

Diante do exposto, há relatos na literatura de diversos processos para a purificação do biodiesel. Entretanto, o mais completo é descrito por Geris *et al.* (2007).

#### 2.2 Reação de Oxidação e Estabilidade à Oxidação do Biodiesel

O biodiesel é suscetível à oxidação quando exposto ao ar, sendo que esta oxidação pode afetar a qualidade do mesmo, ocasionando a formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor (LÔBO *et al.*, 2009). Devido a isso, esforços estão voltados na prevenção à oxidação do biodiesel (BORSATO *et al.*, 2014; CHEN; LUO, 2011; COPPO *et al.*, 2014; DE SOUSA *et al.*, 2014; GREGÓRIO *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2014; VALENGA *et al.*, 2019).

A oxidação está diretamente relacionada com a composição do biodiesel, quanto maior teor de ácidos graxos contendo insaturações, maior a tendência à oxidação. Na Tabela 2 apresenta-se a composição do biodiesel produzido com óleo de soja.

| Ácido Graxo | Forma abreviada | Teor (% massa) |
|-------------|-----------------|----------------|
| Palmítico   | 16:0            | 11,6           |
| Esteárico   | 18:0            | 4,0            |
| Oleico      | 18:1            | 18,8           |
| Linoleico   | 18:2            | 56,1           |
| Linolênico  | 18:3            | 8,5            |
| Outros      | -               | 1,0            |

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos em biodiesel de óleo de soja.

Fonte: Adaptado YAAKOB et al. (2014).

Segundo a Tabela 2, os ácidos graxos com maior composição no biodiesel de óleo de soja são o linoleico com 56,1 %, seguido do oleico com 18,8 %, ambos possuem insaturações em suas cadeias. O ácido linolênico também apresenta insaturações que levam à oxidação, porém, o teor em biodiesel é menor que 10 %.

A oxidação do biodiesel pode ocorrer de duas formas: 1. Autoxidação; 2. Fotoxidação (YAAKOB *et al.*, 2014). A autoxidação do biodiesel ocorre devido à presença de duplas ligações nas cadeias dos ésteres derivados de ácidos graxos. A velocidade com que essa autoxidação ocorre depende do número e da posição das ligações duplas. As posições CH<sub>2</sub>-alílicas, em relação às ligações duplas, são as posições suscetíveis à oxidação, como por exemplo o ácido oleico. Todavia, as posições *bis*-alílicas são mais suscetíveis à oxidação que a anteriormente citada, as quais tem ocorrência, principalmente, nos ácidos linolênico e linoleico, que derivam os ésteres do biodiesel. Na Figura 4 as posições nos ácidos oleico, linoleico e

linolênico, que dão origem aos ésteres, são vulneráveis à oxidação estão destacadas com formas elípticas (KNOTHE, 2006; YAAKOB *et al.*, 2014).



Figura 4 - Estruturas dos ácidos oleico, linoleico e linolênico.

FONTE: YAAKOB et al. (2014).

A maioria dos diferentes tipos de biodiesel têm em sua composição os ácidos oleico, linolênico e linoleico, Figura 4, que influenciam na oxidação deste biocombustível (KNOTHE, 2006).

O mecanismo de oxidação do biodiesel ocorre em várias etapas, em que os produtos primários decompõem-se e interagem quimicamente entre os mesmos para formar numerosos produtos secundários de oxidação, como aldeídos, ácido fórmico, ácido graxos de cadeia curta e dentre outras espécies (KUMAR, 2017). Este mecanismo é baseado na oxidação primária e secundária, conforme a teoria de reação de peroxidação em cadeia, que ocorre em três estágios: 1. Iniciação; 2. Propagação e 3. Terminação (INGOLD, 1961; KUMAR, 2017; YAAKOB *et al.*, 2014).

O primeiro estágio, é uma fase lenta, conforme apresentado na Equação 1.

$$RH \xrightarrow{Iniciador} R^{\bullet} + IH \qquad \qquad Equação 1$$

Iniciação:

Este estágio é melhor caracterizado pela remoção de hidrogênio do ácido graxo poliinsaturado para formar radical a base de carbono ( $\mathbb{R}^{\bullet}$ ). As espécies de radicais de hidrocarboneto são *bis*-alílicas ao carbono. Durante essa fase inicia-se a formação de radicais livres, que reagem com os antioxidantes ao invés do biodiesel, levando à degradação do composto antioxidante, preservando a qualidade do biocombustível (INGOLD, 1961; KUMAR, 2017; YAAKOB *et al.*, 2014).

Radicais alquila são formados durante o estágio de propagação da oxidação, na qual há o consumo de oxigênio e formação de peróxido. A reação é radicalar com oxigênio para formar hidroperóxidos, ao curso da reação o radical hidroperóxido impulsiona ainda mais as reações. Então, formam-se hidroperóxidos alquil devido à reação de radicais peróxido alquil e hidrocarbonos, conforme Equações 2 e 3 (INGOLD, 1961; KUMAR, 2017; YAAKOB *et al.*, 2014).

| Propagação:   |           |
|---|-----------|
| $R + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$                 | Equação 2 |
| $ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$ | Equação 3 |

A etapa de terminação inicia-se com peróxido acumulado, combinando produtos não radicais. As reações são finalizadas quando os dois radicais (R ou ROO) reagem. Este produto pode ser originado com a junção de dois radicais alquila (INGOLD, 1961; KUMAR, 2017; YAAKOB *et al.*, 2014).

| Terminação:   |           |
|---|-----------|
| $R^{\bullet} + R^{\bullet} \to R - R$                         | Equação 4 |
| $RO0^{\bullet} + RO0^{\bullet} \rightarrow produtos estáveis$ | Equação 5 |

Nesta fase, a velocidade de degradação de peróxido ultrapassa a velocidade de formação do mesmo. Os hidroperóxidos restantes e outros produtos de degradação podem ser convertidos em aldeídos ou ácidos de cadeia curta. Durante esta fase, a qualidade do combustível é muito afetada devido à formação de ácido e outros produtos de degradação (INGOLD, 1961; KUMAR, 2017; YAAKOB *et al.*, 2014).

A fotoxidação é a segunda forma de oxidação que pode ocorrer no biodiesel. Este biocombustível é menos afetado pela fotoxidação do que na autoxidação. Entretanto, os iniciadores das reações de autoxidação podem ser originados na reação de fotoxidação. A autoxidação ocorre na presença de espécies de oxigênio, enquanto na fotoxidação requer a presença de luz e oxigênio, sendo que a luz ultravioleta decompõe os compostos que possuem oxigênio no biodiesel, como os peróxidos e hidroperóxidos, e geram radicais que iniciam a autoxidação (YAAKOB *et al.*, 2014).

O processo de fotoxidação pode ser de duas formas, a primeira semelhante ao descrito para autoxidação. Para o segundo processo, ocorre a excitação do oxigênio molecular para o estado singleto eletrofílico que sofre reação com olefinas, resultando em hidroperóxidos (YAAKOB *et al.*, 2014).

Diante do exposto com relação à reação de oxidação do biodiesel, tem-se importância a medida de estabilidade à oxidação. O período de tempo desde o início da oxidação e após a mudança repentina aumentando a taxa de oxidação é denominada período de indução (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

As normas europeias para controle de qualidade de biodiesel, assim como a brasileira, incluíram em suas legislações tal parâmetro (KNOTHE, 2006). Atualmente, o valor mínimo é de 8 h para a legislação europeia EN 14214 e 12 h de estabilidade oxidativa para a resolução da ANP (RANP) N°. 45 (ANP, 2019; EN14214, 2019). O equipamento Biodiesel Rancimat<sup>®</sup> é utilizado para avaliação da estabilidade oxidativa, sendo recomendado por ambas as legislações.

Além do método Rancimat, existem outras metodologias para avaliar a oxidação do biodiesel, tais como índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP) e calorimetria diferencial de varredura sob pressão (p-DSC) (KNOTHE, 2006).

O índice de acidez (IA) é utilizado para avaliação do biodiesel durante a estocagem, em que se avalia presença de água. O método recomendado é o ASTM D974 baseado em titulação em sistema não aquoso (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

O índice de peróxido é definido como a quantia de peróxido de oxigênio por 1 kg da gordura ou óleo. Este indica a quantia de hidroperóxido que inicia a reação de oxidação e reage com o antioxidante presente no biodiesel. Não é um método tão adequado para avaliar a oxidação do biodiesel, pois nos estágios iniciais do processo de oxidação tende ao aumento de peróxidos, mas no final da oxidação, oxidam os aldeídos e cetonas, causando o decréscimo dos níveis de peróxido (KUMAR, 2017; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

A metodologia p-DSC pode levar a resultados não reprodutíveis com a adição de antioxidantes, porém, pode ser útil na determinação das propriedades do óleo como, calor específico, ponto de fusão, etc. (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

#### 2.2.1 Método Rancimat

O equipamento biodiesel Rancimat, como citado anteriormente, é aceito pelas normas europeias e brasileira para avaliar a oxidação do biodiesel. Consiste em um teste de estabilidade oxidativa acelerado, em que a amostra de biodiesel é mantida sob uma temperatura de 110 °C em um compartimento sob fluxo contínuo de ar, conforme esquematizado na Figura 5.



Figura 5 – Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat.

Fonte: Adaptado METROHM (2009).

Nos primeiros estágios do experimento o processo de oxidação ocorre de uma forma mais lenta e a condutividade não varia significativamente. Assim que o processo de oxidação se inicia, a condutividade aumenta, o ponto de inflexão é o tempo no qual o biodiesel permanece estável até que se inicia o processo de oxidação. O resultado é em período de indução *versus* a condutividade, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Gráfico de condutividade versus período de indução obtido no equipamento Rancimat.



Fonte: GALLINA (2011).

Legenda: Curva de condutividade (----) e segunda derivada da condutividade (----).

Na Figura 6 apresenta-se o gráfico de condutividade *versus* período de indução que se obtém no equipamento Rancimat. Pode-se obter o período de indução pela curva de condutividade, na qual o ponto de inflexão representa o tempo e/ou utiliza-se a segunda derivada para determinação do tempo, em que o máximo do pico indica o tempo.

Para evitar a oxidação do biodiesel adicionam-se antioxidantes, os quais elevam o período de indução.

#### 2.3 Antioxidantes

O biodiesel oxidado afeta a qualidade deste biocombustível e apresenta consequências, alterando as propriedades como a viscosidade, o teor de ésteres derivados de ácidos graxos e o teor de peróxidos. Dessa forma, para aumentar a resistência do biodiesel à oxidação dos ácidos graxos, adicionam-se inibidores de oxidação, também chamados de antioxidantes (KUMAR,

2017). Apesar dos óleos vegetais não refinados poderem apresentar tocoferóis de ocorrência natural, os mesmos não satisfazem as exigências para biocombustíveis por não atingir o tempo de indução previsto nas normas (KNOTHE, 2006).

Os antioxidantes adicionados ao biodiesel podem ser sintéticos ou naturais. Contudo, estes serão consumidos durante o período de estocagem e poderão perder parte de sua eficiência de prevenir a oxidação (KUMAR, 2017). Devido a isso, buscam-se antioxidantes que atinjam valores mínimos de estabilidade, para garantir um maior período de estocagem deste biocombustível.

#### 2.3.1 Tipos de Antioxidantes

Os antioxidantes podem ser divididos em duas categorias: 1. Antioxidantes primários; 2. Antioxidantes secundários. Os primários atrasam ou interrompem a reação de propagação, doando um átomo de hidrogênio para um radical livre (ROO<sup>•</sup>). O hidrogênio é liberado para estabilizar os grupos ativos OH ou NH do antioxidante e então doam para o radical livre, fazendo com que a reação pare, resultando em peróxiradicais de ácidos graxos estabilizados e interrompimento da reação de oxidação em cadeia (KUMAR, 2017; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

O mecanismo de inibição da oxidação envolve a conversão de hidroperóxidos formados durante o processo de oxidação para produtos não radicais, prevenindo a propagação em cadeia. Estes antioxidantes se ligam aos radicais livres e param as reações em cadeia resultando em peróxiradicais e reação de oxidação em cadeia são quebradas (KUMAR, 2017).

Podem se destacar dentro dessa categoria os compostos fenólicos substituídos, aminas secundárias aromáticas e tiofenois, de origem sintética, como por exemplo o hidroxitoluenobutilado, hidroanisolbutilado, terc-butil hidroquinona e galato de propila. Os antioxidantes naturais que se enquadram nessa categoria são os tocoferóis e flavonoides (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

Já os antioxidantes secundários reagem com hidroperóxidos e os convertem a álcoois. O antioxidante é transformado para uma forma oxidada estável (YAAKOB *et al.*, 2014).

#### 2.3.2 Antioxidantes Sintéticos

Os principais antioxidantes sintéticos aplicados ao biodiesel são hidroxitoluenobutilado (BHT), hidroanisolbutilado (BHA), terc-butil hidroquinona (TBHQ), pyrogallol (PY) e galato de propila (PG) (Figura 7). Os seguintes BHA, BHT e PG são antioxidantes primários (YAAKOB *et al.*, 2014).



Figura 7 – Fórmula estrutural dos antioxidantes BHA, BHT, TBHQ, PY E PG.

FONTE: o autor (2019).

Para os antioxidantes que possuem grupos fenólicos, a eficiência dependerá da posição destes grupos fenólicos e, especialmente, das posições 1,2 ou 1,4 no anel aromático. O grupo hidroxila presente na estrutura do antioxidante facilita a doação de prótons, reduzindo a formação de radicais livres e sua propagação, diminuindo a taxa de oxidação. Os antioxidantes PY, TBHQ e PG são mais efetivos, devido sua estrutura molecular frente à BHA e BHT, pois apresentam mais de um grupo hidroxila no anel aromático, enquanto BHA e BHT apresentam apenas um (Figura 7). Outro fator que reduz a eficiência dos antioxidantes BHA e BHT está atribuída à sua elevada volatilidade, pois estes serão perdidos nos estágios iniciais de aquecimento durante a determinação do período de indução pelo método Rancimat (YAAKOB *et al.*, 2014).

Devido a eficiência, a utilização destes antioxidantes é muito citada na literatura, conforme apresentado na Tabela 3.

| Antioxidante | <b>Controle PI</b> | Melhor PI | Melhoria | Referência               |
|--------------|--------------------|-----------|----------|--------------------------|
| BHA          | 3,28 h             | 8,06 h    | 145,7 %  | MAIA et al. (2011)       |
| BHT          | 3,28 h             | 6,20 h    | 89,0 %   | MAIA et al. (2011)       |
| TBHQ         | 3,28 h             | 9,78 h    | 198,2 %  | MAIA et al. (2011)       |
| BHA          | 4,66 h             | 6,91 h    | 48,3 %   | SOUZA et al. (2013)      |
| TBHQ         | 1,17 h             | 6,30 h    | 438,5 %  | FERRARI; DE SOUZA (2009) |
| TBHQ         | 2,73 h             | 9,34 h    | 242,2 %  | BUOSI et al. (2016)      |
| BHA          | 2,73 h             | 8,25 h    | 202,2 %  | BUOSI et al. (2016)      |
| BHT          | 2,73 h             | 7,30 h    | 167,4 %  | BUOSI et al. (2016)      |
| BHT          | <3 h               | 7 h       | 133,3 %  | VAN DER WESTHUIZEN;      |
| TBHQ         | <3 h               | 16 h      | 433,3 %  | FOCKE (2018)             |
| РҮ           | 3,77 h             | 21 h      | 457,0 %  | DE SOUSA et al. (2019)   |

Tabela 3 – Utilização de antioxidantes sintéticos em biodiesel: melhores períodos de indução.

Fonte: O autor (2019).

Legenda: PI= Período de Indução.

Como apresentado na Tabela 3, os antioxidantes sintéticos elevam o período de indução em até 457,0 %. Entretanto, buscam-se alternativas para antioxidantes, que possam atingir valores comparáveis de período de indução, utilizando-se fontes naturais, como os resíduos de frutas, cereais, etc. Isso agregaria valor aos resíduos e reduziria custos de produção e proteção contra à oxidação do biodiesel (BOSCHEN *et al.*, 2016; VALENGA *et al.*, 2019).

### 2.3.3 Antioxidantes Naturais

A vitamina E, tocoferóis e tocotrienóis, são antioxidantes que existem nas formas alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ), conforme apresentado na Figura 1. Ocorre naturalmente em óleos vegetais, porém, após o processo de refino do óleo seu nível diminui consideravelmente. Os tocoferóis garantem menor efetividade quando comparado aos antioxidantes sintéticos, adicionados ao biodiesel. Seu mecanismo de atuação é de antioxidante primário (YAAKOB *et al.*, 2014).

Ácido cítrico, ácido ascórbico e cafeico, antioxidantes naturais, que também são aplicados em biodiesel (Figura 8).



Figura 8 – Fórmula estrutural dos antioxidantes ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido cafeico.

Fonte: o autor (2019).

O ácido ascórbico e seus isômeros são os melhores exemplos dos antioxidantes que atuam removendo oxigênio presente no meio, por meio de reações químicas estáveis, tornandoos indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação. Este antioxidante também pode atuar como sinergista na regeneração de antioxidantes primários (FANI, 2015). O ácido cítrico, assim como os fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA), atuam como agentes quelantes/sequestrantes que complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro que catalisam a oxidação lipídica (FANI, 2015). Já o ácido cafeico se encaixa nos antioxidantes mistos que incluem compostos de plantas e animais (FANI, 2015).

Diante da busca por novas fontes de antioxidantes, várias pesquisas utilizam-se de antioxidantes naturais para evitar a oxidação de biodiesel. Na Tabela 4 estão apresentados alguns autores que utilizaram antioxidantes naturais e tiveram melhoria no período de indução do biodiesel.

| Antioxidante                           | Controle PI | Melhor PI    | Melhoria | Referência               |
|--|-------------|--------------|----------|--------------------------|
| Extratos de Alecrim e Orégano<br>(½:½) | 2,73 h      | 10,18 h      | 272,9 %  | BUOSI et al. (2016)      |
| Extrato de Manjerição                  | 2,73 h      | 8,02 h       | 193,8 %  | BUOSI et al. (2016)      |
| Extrato de Alecrim                     | 3,86 h      | 4,57 h       | 18,4 %   | CHENDYNSKI et al. (2017) |
| Curcumina                              | <5 h        | 9,11 h       | 82,2 %   | DE SOUSA et al. (2014)   |
| Extrato de Mirtilo                     | 3,77 h      | $\pm$ 7,0 h  | 85,7 %   | DE SOUSA et al. (2019)   |
| Extrato de Manjerição                  | 3,77 h      | ± 6,5 h      | 72,4 %   | DE SOUSA et al. (2019)   |
| Extrato de Orégano                     | 3,77 h      | ± 7,5 h      | 98,9 %   | DE SOUSA et al. (2019)   |
| Quercetina                             | 3,77 h      | $\pm$ 11,0 h | 191,8 %  | DE SOUSA et al. (2019)   |
| Casca da Castanha de Caju              | 0,55 h      | 4,90 h       | 790,9 %  | KLEINBERG et al. (2019)  |
| Extrato de Moringa                     | 5,51 h      | 9,61 h       | 74,4 %   | FRANÇA et al. (2017)     |
| Extrato de Candeia                     | 4,35 h      | 7,47 h       | 71,7 %   | PAVANELLO (2017)         |
| RCV                                    | 3,10 h      | 5,80 h       | 87,1 %   | BOSCHEN et al. (2019)    |
| RCV + Ácido Cítrico                    | 3,10 h      | 14,67 h      | 373,2 %  | BOSCHEN et al. (2019)    |
| RCV + Ácido Ascórbico                  | 3,10 h      | 6,72 h       | 116,8 %  | BOSCHEN et al. (2019)    |
| RCV + Moringa                          | 4,04 h      | 8,18 h       | 102,5 %  | VALENGA et al. (2019)    |

Tabela 4 – Utilização de antioxidantes naturais para biodiesel.

Fonte: O autor (2019).

Legenda: PI= Período de Indução.

Na Tabela 4 apresentam-se os estudos com antioxidantes naturais, sendo que na maioria dos trabalhos reportados utilizam-se de extratos de resíduos, folhas, frutos e cascas, dentre outros. Na relação de estudos acima, destaca-se a casca da castanha de caju, proposta por Kleinberg *et al.* (2019), com 790,9 % de melhoria do período de indução do biodiesel quando comparado a este biocombustível sem antioxidante, seguido do sinergismo dos antioxidantes de resíduo de cevada macerada (RCV) e ácido cítrico, proposto por Boschen *et al.* (2019), que melhorou 373,2 % no período de indução do biodiesel. Também se destaca o sinergismo de antioxidantes de extratos de alecrim e orégano, proposto por Buosi *et al.* (2016), que levou a 272,9 % de melhoria no período de indução do biodiesel.

Conforme apresentado na Tabela 4, o resíduo de cevada macerada apresenta elevado potencial antioxidante. Entretanto, a utilização deste resíduo como antioxidante para biodiesel

é reportado apenas por Boschen *et al.* (2019). Assim, torna-se necessário maior investigação do mesmo para aplicação em biodiesel com misturas de antioxidantes, bem como sua caracterização.

Estudos comprovam que a cevada possui compostos bioativos, como  $\beta$ -glucanos e tocoferóis, além de conter diversas classes de compostos com estrutura fenólica, como o ácido benzoico e derivados do cinâmico (ácido cafeico), tipos livres de proantocianidinas, carotenoides, flavonóis, flavonas, fibras, minerais, ácido fítico, esteróis e muitos outros compostos fenólicos. A vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) é um composto monofenólico presente na cevada, que evita a formação de radicais livres. Este cereal contém de 34,96 mg kg<sup>-1</sup> a 39,2 mg kg<sup>-1</sup> deste antioxidante. Os antioxidantes presentes nos extratos de cevada são complexos, sua atividade e mecanismo dependem da composição e condições utilizadas (DABINA-BICKA; KARKLINA; KRUMA, 2011; GANGOPADHYAY *et al.*, 2015).

Os compostos fenólicos na cevada apresentam-se em conjugados solúveis livres e insolúveis, ligados à parede celular do grão, que requerem hidrólise ácida, alcalina ou enzimática para sua liberação. Os compostos fenólicos livres podem ser extraídos com solventes orgânicos. A maior quantidade de compostos fenólicos livres em cevada são os flavonóis, encontrados em formas monoméricas, como a catequina e epicatequina ou, então, cadeias poliméricas de proantocianidinas (HAJJI *et al.*, 2018; HUNG, 2016; IDEHEN; TANG; SANG, 2017).

Os estudos relacionados à cevada buscam quantificar a capacidade de antioxidantes, compostos fenólicos do grão como um todo. Hajji *et al.* (2018), buscaram identificar e caracterizar compostos fenólicos das cascas de cevada proveniente de indústria cervejeira, visto que o resíduo de cervejaria não serve para alimentação animal, por apresentar baixa digestibilidade devido à quantidade de carboidratos (BRUST *et al.*, 2015; HAJJI *et al.*, 2018). Outra opção seria a utilização deste resíduo em caldeiras, porém, tem a combustão dificultada devido ao alto teor de cinzas, impossibilitando a queima do mesmo (HAJJI *et al.*, 2018). Apesar de estudos para comprovação dos compostos fenólicos e dentre outros que provam sua capacidade antioxidante, não há indicação de aplicação em matrizes alimentícias ou outros, como o biodiesel.

Diante do exposto, fica evidente que a cevada (grão e cascas) apresenta capacidade antioxidante identificada. Dessa forma, a utilização de um resíduo de cevada macerada como antioxidante para biodiesel, que é proveniente do processo de malteação é bastante atrativa, pois a cada 100 kg de malte produzido, se gera 0,9 kg de resíduo. Para reaproveitar este resíduo,

que é gerado em torno de 8.000 kg por dia, e como já indicado por estudos anteriores, o mesmo não é recomendado para alimentação animal e, também, não é recomendado para queima em caldeiras (AMBEV, 2017). Dessa forma, evita-se que este resíduo seja cumulativo no ambiente, além de agregar valor para formar um novo produto.

Dentre os estudos realizados em biodiesel, a cinética da reação de oxidação é um dos mais importantes para entender o mecanismo de ação do antioxidante aplicado ao biodiesel.

#### 2.4 Cinética da Reação de Oxidação do Biodiesel

O estudo da cinética da reação de oxidação do biodiesel é utilizado para prever a ordem de reação do biodiesel com e sem adição de antioxidantes e avaliar se a adição de antioxidantes interfere no mecanismo de oxidação, e também, a energia de ativação e parâmetros termodinâmicos da reação de oxidação.

A literatura reporta que a ordem de reação para oxidação do biodiesel é de primeira ordem (VIOMAR, 2013). Entretanto, pode-se apresentar ordem zero e ainda fracionária (GALLINA, 2011; VALENGA *et al.*, 2019).

A reação de oxidação do biodiesel é de primeira ordem. Entretanto, nos estudos de ensaios acelerados de oxidação de biodiesel usando o método Rancimat<sup>®</sup>, o oxigênio aplicado é constante. Assim, devemos chamar a reação de oxidação do biodiesel, neste caso, de pseudo primeira ordem.

A reação de oxidação do biodiesel está descrita na Equação 6, em que R = biodiesel; ROO<sup>•</sup> = radical originado pela oxidação na presença de oxigênio.

$$R + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$$
 Equação 6

No método Rancimat<sup>®</sup> o fluxo de ar é constante, assim a equação cinética resultante está descrita na Equação 7.

$$\frac{d[R]}{dt} = -k \times [R]^n \times [O_2]^m \qquad Equação 7$$

Em que, k = constante de velocidade; R = biodiesel; t = tempo; n = ordem de reação do biodiesel e m = ordem de reação do oxigênio, esta última considera-se constante. Dessa forma, a equação cinética (Equação 7) está escrita em termos dos reagentes, e se o oxigênio é constante, pode-se considerar k constante e se utilizar a seguinte relação (Equação 8).

$$k = k' \times [O_2]^m$$
 Equação 8

Em que k = constante de velocidade; k'= constante de velocidade linha; m = ordem de reação do oxigênio.

Desta forma, a Equação 7 pode ser reescrita pela Equação 9, em que passa a se utilizar nas equações k'.

$$\frac{d[R]}{dt} = -k' \times [R]^n \qquad Equação 9$$

Em que k'= constante de velocidade linha; R= biodiesel; t = tempo; n = 1, ou seja, primeira ordem. Então, tem-se as Equações 10 e 11.

$$\int_{R_0}^{R_{\infty}} \frac{d[R]}{[R]} = -k' \int_{t_0}^{t_{\infty}} dt \qquad Equação 10$$

Em que *k*'= constante de velocidade linha; R= biodiesel; t = tempo;  $R_{\infty}$  = Biodiesel infinito;  $R_0$  = Biodiesel inicial; t<sub>\overline{\pi}</sub>= tempo infinito; t<sub>0</sub> = tempo inicial.

$$ln[R_0] - ln[R_\infty] = -k'(t_\infty - t_0) \qquad Equação 11$$

Em que *k*'= constante de velocidade linha; R= biodiesel; t = tempo;  $R_{\infty}$  = biodiesel infinito;  $R_0$  = biodiesel inicial; t<sub>∞</sub>= tempo infinito; t<sub>0</sub> = tempo inicial.

Faz-se a seguinte correlação, em que R é igual ao biodiesel, que é igual a concentração do biodiesel. Utilizando-se o método Rancimat<sup>®</sup> deve-se considerar a concentração ([A])

inversamente proporcional à condutância ( $\Lambda$ ). Dessa forma, a Equação 11 deve ser reescrita, está apresentação na Equação 12.

$$ln\left[\frac{1}{\Lambda}\right] = ln\left[\frac{1}{\Lambda_0}\right] - k't \qquad Equação 12$$

Em que k'= constante de velocidade linha;  $\Lambda$ = condutância; t = tempo;  $\Lambda_0$  = condutância inicial.

Além da previsão da ordem da reação de oxidação do biodiesel, também pode-se prever a energia de ativação e parâmetros termodinâmicos, como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs no estado ativado, para entender o processo de oxidação do biodiesel. Entretanto, segundo a literatura, a adição de determinados antioxidantes pode acarretar desvios da linearidade na equação de Arrhenius, o que levaria a desvios na energia de ativação, denominados sub-Arrhenius e super-Arrhenius (CHENDYNSKI *et al.*, 2017; ROMAGNOLI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2013). Contudo, não há relato na literatura de desvios relacionados aos parâmetros termodinâmicos.

# 3. Objetivos

# 2.1 Objetivo Geral

- Estudar a ação de misturas e isolados de antioxidantes naturais para biodiesel, utilizando técnicas eletroquímicas.
- 2.2 Objetivos Específicos
  - 1. Avaliar o tempo de indução quanto à estabilidade oxidativa de misturas de antioxidantes naturais: RCV; ácido cítrico; e ácido ascórbico;
  - Averiguar o efeito sinérgico ou antagônico quanto à estabilidade oxidativa das misturas propostas;
  - Estudar cineticamente a ação das misturas de antioxidantes naturais pelo método Rancimat.
## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Obtenção e preparação do resíduo de cevada macerada (RCV)

As amostras de resíduos (Figura 9) foram cedidas por uma indústria de produção de malte da região centro-oeste do Paraná, com localização geográfica 25°33'58.8"S 51°28'39.7"W. Logo após a coleta, estas passaram por um processo de secagem em estufa de matéria seca a 50 °C por 5 h, com a finalidade de retirar o excesso de umidade presente e evitar proliferação de fungos e bactérias durante o processo de armazenamento das amostras. Em seguida, foi realizado o processo de moagem em um moinho martelo, com posterior passagem por peneiras de 0,8 mm, para diminuir e uniformizar sua granulometria (Figura 9). Após, este procedimento as amostras foram armazenadas em potes de plástico âmbar, em temperatura ambiente.

Figura 9 – Resíduo agroindustrial de cevada macerada.



Fonte: o autor (2019).

Na Figura 10 apresenta-se o fluxograma para o tratamento aplicado ao resíduo de cevada macerada (RCV).

Figura 10 – Fluxograma para tratamento do resíduo.





O procedimento descrito anteriormente deve ser realizado para tratamento do resíduo antes do processo de extração, o armazenamento em potes de plástico em temperatura ambiente (BOSCHEN *et al.* 2016, 2019 e adaptado de MARCOS FILHO (2015).

# 4.2 Extração do antioxidante do RCV

Realizou-se o procedimento extração em meio ácido, utilizando-se ácido clorídrico P.A., que foi adicionado ao recipiente contendo o resíduo. A quantidade em gramas de resíduo varia conforme a concentração, sendo que as mesmas foram de 3,67 g L<sup>-1</sup>, 5,50 g L<sup>-1</sup>, 7,33 g L<sup>-1</sup>, 11,00 g L<sup>-1</sup> e 22,00 g L<sup>-1</sup>. Após 30 minutos em contato com o ácido clorídrico, preparou uma solução 0,5% (V/V) deste ácido contendo o resíduo, que passou pelo processo de filtração e utilizou-se na etapa de purificação do biodiesel, conforme apresentado na Figura 11, (ANDREO; JORGE, 2007; BOSCHEN *et al.*, 2016, 2019). Preparou-se extrato de RCV a cada preparo de biodiesel, não armazenou-se o extrato para evitar perda de eficiência do antioxidante e proliferação de fungos.

Figura 11- Fluxograma para extração do resíduo com ácido clorídrico.



Fonte: o autor (2019).

## 4.3 Adição dos antioxidantes ácido cítrico e ácido ascórbico

O ácido ascórbico e o ácido cítrico também foram utilizados como antioxidantes naturais para o biodiesel, B100, o qual permaneceu em agitação magnética por 5 minutos, com as concentrações adicionadas de 0,03 g L<sup>-1</sup>; 0,05 g L<sup>-1</sup>; 0,07 g L<sup>-1</sup>; 0,10 g L<sup>-1</sup> e 0,20 g L<sup>-1</sup> (BORSATO *et al.*, 2012; BORSATO; DINIZ; PALADINO, 1988; MAIA *et al.*, 2011).

### 4.4 Produção do biodiesel e purificação

A produção de biodiesel, conforme descrita na Figura 12, foi realizada utilizando-se 100mL óleo de soja refinado comercial, como fonte de triacilglicerol, hidróxido de potássio para geração do alcoóxido (1,5 % do volume de óleo) e como álcool monohidroxilado de cadeia curta o metanol anidro (30 % do volume de óleo), por meio de reação de transesterificação.



Figura 12 – Fluxograma para produção do biodiesel via reação de transesterificação.

Fonte: o autor (2019).

A reação foi realizada em uma capela de exaustão com pré-aquecimento do metanol a 50 °C, adição do hidróxido de potássio, com agitação magnética constante até total dissolução do mesmo. Em seguida, o óleo de soja refinado foi aquecido a 80 °C e este adicionou-se a mistura de hidróxido de potássio e metanol (metóxido de potássio) com agitação constante até o término da reação de 15 minutos. O início da reação é indicado pela mudança de coloração do amarelo para marrom escuro e ao final retornando para amarelo (GALLINA, 2011).

O destaque em vermelho para a purificação está relacionado à adição do antioxidante de cevada macerada, que se realizou nesta etapa. Para purificação do biodiesel utilizou-se o processo conforme descrito na Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma para purificação do biodiesel.



Fonte: Modificada de GERIS et al. (2007).

Na purificação do biodiesel aplicou-se uma sequência de procedimentos, consistindo em:

1. Separação das fases por decantação, a fase superior contendo o biodiesel e a inferior com a glicerina bruta, a qual foi retirada.

2. A fase superior, mistura de ésteres metílicos, passou pelo processo de lavagem com solução de ácido clorídrico 0,5 % (V/V). Para que o antioxidante fosse adicionado ao biodiesel, fez-se necessário sua extração e após selecionar melhor solvente para a extração, optou-se por utilizar o ácido clorídrico (BOSCHEN, 2016). Dessa forma, extraiu-se o resíduo de cevada macerada com a mesma solução a ser utilizada na etapa de purificação do biodiesel. A inserção de antioxidante em biodiesel na etapa de lavagem ácida do biodiesel foi patenteada em 2016 por Boschen, *et al.* Este método de adição de antioxidante otimiza etapas de produção do biodiesel, uma vez em que no método convencional adiciona-se antioxidante após o processo de produção e purificação (BOSCHEN *et al.*, 2016, 2019);

- 3. Lavagem com solução saturada de cloreto de sódio;
- 4. Lavagem com água deionizada;

5. Adição de sulfato de magnésio para retirar a umidade presente no biodiesel;

6. Filtração para retirar resíduos de sulfato de magnésio que pudesse estar presente na amostra após o término da purificação. Nessa etapa o biodiesel estava pronto para análises e adição de demais antioxidantes (GERIS *et al.*, 2007).

#### 4.5 Proposta de estudo sinérgico e/ou antagônico da estabilidade oxidativa

Utilizando-se da técnica de oxidação acelerada, conforme a norma europeia EN 14.112, avaliou-se o efeito sinergístico da combinação dos antioxidantes aplicados ao biodiesel. Utilizam-se de 3 g de amostra do biodiesel, preparada com a adição dos antioxidantes, conforme descrito nos itens 4.3 e 4.4, e que foram analisados em triplicata no equipamento Biodiesel Rancimat<sup>®</sup> (PRANKL, 2006).

Aqueceram-se as amostras a temperatura de 100 °C, 110 °C e 120 °C, em um compartimento, sob fluxo contínuo de ar, com taxa de insuflação de 10 L h<sup>-1</sup>, com os ácidos voláteis formados, passando para um compartimento contendo água destilada, de baixa condutividade, estão localizados os eletrodos de aço inoxidável, os quais convertem o sinal obtido em condutividade, com a resposta obtida na forma de um gráfico de condutividade *versus* o período de indução.

Para avaliar o efeito sinergístico e/ ou antagônico dos antioxidantes RCV, ácido cítrico e ascórbico foram otimizados utilizando o modelo simplex centroide 2<sup>q</sup> – 1 para combinação de misturas, e q é o número de componentes ou variáveis, cuja soma é 1. Para três componentes com três réplicas do ponto central, em três temperaturas distintas (100 °C, 110 °C e 120 °C), utilizando-se o Software Statistica<sup>®</sup> 13.3 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; BORSATO *et al.*, 2010; BORSATO; DINIZ; PALADINO, 1988; MAIA *et al.*, 2011).

Na Tabela 5 são descritas as concentrações das proporções de antioxidantes conforme a mistura utilizada no primeiro delineamento experimental simplex centroide.

| Proporção   | <b>RCV</b> (g L <sup>-1</sup> ) | AC (g L <sup>-1</sup> ) | <b>AA</b> ( <b>g L</b> <sup>-1</sup> ) |
|---|---------------------------------|-------------------------|--|
| (1. 0. 0)   | 11,00                           | 0,00                    | 0,00                                   |
| (0. 1. 0)   | 0,00                            | 0,10                    | 0,00                                   |
| (0. 0. 1)   | 0,00                            | 0,00                    | 0,10                                   |
| (1/2. 1/2. 0)   | 5,50                            | 0,05                    | 0,00                                   |
| (1/2. 0. 1/2)   | 5,50                            | 0,00                    | 0,05                                   |
| (0. ½. ½)   | 0,00                            | 0,05                    | 0,05                                   |
| ( <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> ) | 3,67                            | 0,03                    | 0,03                                   |

Tabela 5 - Concentrações das proporções de antioxidantes utilizados no primeiro delineamento experimental.

Legenda: RCV = resíduo de cevada macerada; AC= ácido cítrico e AA = ácido ascórbico.

Na Tabela 6 são descritas as concentrações das proporções de antioxidantes conforme a mistura utilizada no primeiro delineamento experimental simplex centroide.

| Proporção       | <b>RCV</b> (g L <sup>-1</sup> ) | AC (g L <sup>-1</sup> ) | <b>AA</b> ( <b>g L</b> <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------|--|
| (1. 0. 0)       | 22,00                           | 0,00                    | 0,00                                   |
| (0. 1. 0)       | 0,00                            | 0,20                    | 0,00                                   |
| (0. 0. 1)       | 0,00                            | 0,00                    | 0,20                                   |
| (1/2. 1/2. 0)   | 11,00                           | 0,10                    | 0,00                                   |
| (1/2. 0. 1/2)   | 11,00                           | 0,00                    | 0,10                                   |
| (0. 1/2. 1/2)   | 0,00                            | 0,10                    | 0,10                                   |
| (1/3. 1/3. 1/3) | 7,33                            | 0,07                    | 0,07                                   |

Tabela 6 – Concentrações das proporções de antioxidantes utilizados no segundo delineamento experimental.

Fonte: O autor (2019).

Legenda: RCV = resíduo de cevada macerada; AC= ácido cítrico e AA = ácido ascórbico.

### 4.6 Estudo cinético

Após o estudo de sinergismo, realizou-se o estudo cinético a partir da variação da temperatura (100, 110, 120, 130 e 140 °C). As equações cinéticas para encontrar a ordem de reação, ordem zero (Equação 13), primeira ordem (Equação 14) e segunda ordem (Equação 15), e que tem-se a relação  $[A] \propto \frac{1}{\Lambda}$ . A relação de constante de velocidade com a temperatura (Equação 16) e equação de Arrhenius (Equação 17), foram utilizadas como suporte para a realização desse estudo. O fator pré-exponencial (Equação 17) é a fração de colisões com energia suficiente para levar à reação independente de sua energia e, a energia de ativação (E<sub>a</sub>),

é a energia mínima das colisões moleculares para a formação de produtos na reação (ATKINS; DE PAULA, 2018; BORSATO *et al.*, 2012; GALLINA, 2011; SPACINO *et al.*, 2015).

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} - k't \qquad Equação 13$$
$$ln\left[\frac{1}{\Lambda}\right] = ln\left[\frac{1}{\Lambda_0}\right] - k't \qquad Equação 14$$
$$\Lambda = \Lambda_0 + k't \qquad Equação 15$$
$$ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad Equação 16$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{BT} \qquad \qquad Equação 17$$

Sendo que:

A= condutividade elétrica final =  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>; A<sub>0</sub>= condutividade elétrica inicial =  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>; k= constante de velocidade = h<sup>-1</sup>; t= tempo = h; k<sub>1</sub>= constante de velocidade na temperatura T<sub>1</sub> = h<sup>-1</sup>; k<sub>2</sub>= constante de velocidade na temperatura T<sub>2</sub> = h<sup>-1</sup>; E<sub>a</sub>= Energia de ativação = kJ mol<sup>-1</sup>; A= fator pré-exponencial = h<sup>-1</sup>; R= constante dos gases = 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

# 4.7 Determinação de parâmetros termodinâmicos

Para determinar a entalpia ( $\Delta H^{\ddagger}$ ), entropia ( $\Delta S^{\ddagger}$ ) no estado de ativação utiliza-se a equação de Eyring derivada para teoria do complexo ativado (Equação 18) seguindo a teoria do

complexo ativado (EYRING, 1935). Para a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) no estado de ativação utiliza-se a equação fundamental da termodinâmica (Equação 19) para todas as temperaturas.

$$ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left[ln\left(\frac{k\prime}{\hbar}\right) + \left(\frac{\Delta G^{\ddagger}}{R}\right)\right] - \left(\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \qquad Equação \ 18$$
$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \qquad Equação \ 19$$

Em que:

 $k = \text{constante} \text{ de velocidade (bimolecular)} = h^{-1};$   $k' = \text{constante} \text{ de Boltzmann} = 1,38.10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1};$   $\hbar = \text{constante} \text{ de Planck} = 6,63.10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1};$   $R = \text{Constante} \text{ de Rydberg} = 1,097.10^7 \text{ m}^{-1};$   $\Delta \text{G}^{\ddagger} = \text{varia}$ ção de energia livre de Gibbs no estado ativado = kJ mol^{-1};  $\Delta \text{H}^{\ddagger} = \text{varia}$ ção de entalpia no estado ativado = kJ mol^{-1};  $\Delta \text{S}^{\ddagger} = \text{varia}$ ção de entropia no estado ativado = J K^{-1} mol^{-1}; T = temperatura (K).

### 4.8 Caracterização do resíduo de cevada macerada (RCV) e biodiesel

As seguintes técnicas foram utilizadas para caracterização do RCV e biodiesel:

1. Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando-se um equipamento da marca Perkin Elmer<sup>®</sup> com módulo reflectância total atenuada (ATR), com 4 acumulações e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na região de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>; com o módulo hifenado de TG/DSC-FTIR utilizaram-se 4 acumulações e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

2. Espectroscopia Raman, em que os espectros RAMAN normal foram obtidos com radiação excitante em 1064 nm em um espectrômetro FT-Raman Bruker<sup>®</sup> RFS 100 com laser de Nd:YAG e sistema de detecção de germânio refrigerado com nitrogênio líquido. A potência utilizada variou de 150 mW (para os sólidos) e 400 mW (para os líquidos) com 1024 acumulações e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>;

3. Composição Elementar utilizando-se um equipamento da Perkin Elmer<sup>®</sup> 2400 series II;

4. Espectroscopia na região do UV-visível utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu<sup>®</sup>, modelo UV-1800, na região de 900 a 200 nm.

5. Termogravimetria TG/DSC hifenado FTIR utilizando-se um equipamento da marca Perkin Elmer<sup>®</sup>, modelo STA 6000. Para amostras de RCV, utilizaram-se de 5 mg de amostra, numa rampa de aquecimento de 30 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e ar sintético, com fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se um cadinho de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Já para as amostras de biodiesel utilizaram-se de 2 mg de amostra, com uma rampa de aquecimento de 30 a 700 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se um cadinho de alumina.

6. Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência – CLAE, utilizando-se um equipamento da marca Waters<sup>®</sup> Alliance com detector de arranjo de diodos (PDA). Com uma coluna de 250 mm x 4,6 mm, 5  $\mu$ m, modelo Lichrospher RP18-5 Endcapped da marca Supelco<sup>®</sup>. Para as amostras de biodiesel utilizou-se uma fase móvel de 100 % acetonitrila, com vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, com volume de injeção de 10  $\mu$ L. Utilizou-se a temperatura de 40 °C para a coluna e amostra, com comprimento de onda em 205 nm e tempo de corrida de 30 minutos. Para a amostra de RCV utilizou-se uma fase móvel composta por 30 % de acetonitrila e 70 % de água acidificada, contendo 0,5 % de ácido acético glacial, com vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup>, com volume de injeção de 20  $\mu$ L. Utilizou-se o comprimento de onda em 254 nm e tempo de corrida de 10 minutos.

#### 5. Resultados e Discussão

Para definir qual a mistura de antioxidantes mais adequada ao biodiesel metílico de óleo de soja, as amostras foram preparadas e purificadas conforme descrito no item 3. Em seguida, os antioxidantes foram adicionados conforme as concentrações descritas no delineamento experimental para mistura de componentes simplex centroide. As amostras de biodiesel foram analisadas de acordo com a norma europeia EN 14.112, método Rancimat<sup>®</sup>. Os resultados de períodos de indução e desvio padrão das réplicas podem ser observados na Tabela 7.

| Fynerimento | Proporção*  | Período de Indução (h) |                     |                     |  |
|-------------|---|------------------------|---------------------|---------------------|--|
| Lapermiento | 110001ça0   | Y 100 °C               | Y 110 ℃             | Y 120 °C            |  |
| 1           | (1. 0. 0)   | $12,45 \pm 0,36$       | $5{,}97 \pm 0{,}04$ | $3,\!26\pm0,\!08$   |  |
| 2           | (0. 1. 0)   | $8{,}59 \pm 0{,}23$    | $4,\!24\pm0,\!22$   | $2,75\pm0,06$       |  |
| 3           | (0. 0. 1)   | $9{,}52\pm0{,}34$      | $5{,}11\pm0{,}08$   | $2,\!46\pm0,\!05$   |  |
| 4           | (1/2. 1/2. 0)   | $8{,}63 \pm 0{,}27$    | $5{,}23 \pm 0{,}05$ | $2{,}70\pm0{,}15$   |  |
| 5           | (1/2. 0. 1/2)   | $10,\!16\pm0,\!15$     | $4{,}99 \pm 0{,}06$ | $2,\!37\pm0,\!12$   |  |
| 6           | (0. 1/2. 1/2)   | $10,\!15\pm0,\!14$     | $4{,}94\pm0{,}16$   | $2,\!44\pm0,\!06$   |  |
| 7           | ( <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> ) | $10{,}28\pm0{,}19$     | $4,\!90\pm0,\!19$   | $2,\!46\pm0,\!05$   |  |
| 8           | ( <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> ) | $9,93\pm0,46$          | $4,\!71\pm0,\!06$   | $2,\!36\pm0,\!06$   |  |
| 9           | ( <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> ) | $9,\!39\pm0,\!03$      | $5{,}25 \pm 0{,}08$ | $2{,}57 \pm 0{,}12$ |  |
| 10          | ( <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> ) | $8,\!80\pm0,\!28$      | $4,\!35\pm0,\!20$   | $2,\!09\pm0,\!02$   |  |

 Tabela 7 - Resultados do modelo simplex centroide para misturas de antioxidantes para período de indução (h)

 em diferentes temperaturas.

Fonte: o autor (2019).

Legenda: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico (m: m: m).

Y= vetor de reposta.

Diante dos resultados apresentados na Tabela 7, tem-se a relação de período de indução com a temperatura, em que com o aumento da temperatura há uma diminuição do período de indução. Também se identifica que o antioxidante RCV atuando de forma isolada apresenta maior período de indução do que em misturas, para todas as temperaturas avaliadas. Entretanto, para os demais antioxidantes, ácido cítrico e ácido ascórbico, verifica-se um aumento no período de indução quando em misturas do que de forma isolada.

O modelo simplex centroide, contendo as variáveis independentes codificadas, é representado pelas equações contendo os termos lineares e quadráticos de interação, e Y é o vetor resposta para período de indução (PI).

Para 100 °C

$$Y = 12,18x_1 + 8,57x_2 + 9,25x_3 - 6,78x_1x_2 + 5,15x_2x_3$$
 Equação 20

Para 110 °C

 $Y = 5,97x_1 + 4,26x_2 + 5,17x_3 - 3,08x_1x_3$  Equação 21

Para 120 °C

$$Y = 3,26x_1 + 2,69x_2 + 2,40x_3 - 1,09x_1x_2 - 1,83x_1x_3$$
 Equação 22

Sendo que:

Y= período de indução do biodiesel obtido pelo método EN 14.112 = h;

 $x_1$ = concentração do antioxidante RCV = g L<sup>-1</sup>;

 $x_2$ = concentração do antioxidante ácido cítrico = g L<sup>-1</sup>;

 $x_3$ = concentração do antioxidante ácido ascórbico = g L<sup>-1</sup>.

 $x_1x_2x_3$ = resposta observada para a mistura ternária = h.

Os valores dos coeficientes totais de determinação observados ( $R^2$ ) para o modelo a 100 °C, 110 °C e 120 °C foram, respectivamente, de 91,72 %, 84,50 % e 93,74 %, que podem ser considerados adequados, pois, para se obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais o valor do  $R^2$  deve ser superior a 80 % (BISHT; YADAV; DARMWAL, 2013; MAIA *et al.*, 2014).

Na Figura 14 são apresentadas as respostas das interações entre os fatores para as medidas a 100 °C, 110 °C e 120 °C, sendo que:

Onde,

AB= mistura de RCV com ácido cítrico;

BC= mistura de ácido cítrico com ácido ascórbico;

AC= mistura de RCV com ácido ascórbico.



Figura 14 - resultados das interações entre fatores, nas diferentes temperaturas.

Fonte: o autor (2019). Legenda: 14 (a): 100 °C, 14 (b): 110 °C e 14 (c): 120 °C.

Nota-se na Figura 14 que os fatores sem misturas são os que apresentaram melhores resultados de tempo de indução. Portanto, o resíduo de cevada macerada (RCV) para a mistura (1. 0. 0) foi a amostra que apresentou melhores resultados para as três temperaturas estudadas. Analisando as demais interações, a 100 °C a interação AB apresenta uma interação significativa, já a BC não é significativa, esta não foi removida do modelo para fins de avaliação e por se apresentar no limite. A 110 °C a interação AC encontra-se no limite, não é significativa, porém, não foi removida do modelo. Para 120 °C, a interação AC é significativa e a interação AB não, a segunda também não foi removida do modelo, em nível de 5 % para 95 % de confiança.

Na Figura 15 são apresentadas as superfícies de resposta para as três temperaturas analisadas (100 °C, 110 °C e 120 °C).



Figura 15 – Respostas médias para o modelo de misturas simplex centroide para período de indução (h).

Fonte: o autor (2019). Legenda: 15 (a): 100 °C, 15 (b): 110 °C e 15 (c): 120 °C.

De acordo com as superfícies de respostas obtidas para o modelo, as regiões nos vértices do triângulo estão relacionadas à cada antioxidante utilizado, sendo a região de combinação binária e/ou ternária entre as variáveis originais, observada no centro da superfície.

Dessa forma, para as temperaturas de 100 °C, 110 °C e 120 °C não houve melhor resultado de período de indução, caracterizado pela região vermelha ao centro do triângulo, quando os antioxidantes são misturados, avaliando apenas as respostas médias apresentadas na Figura 15.

Entretanto, a adição de ácido cítrico na concentração de 0,1 g L<sup>-1</sup> ao biodiesel metílico, e testado para oxidação acelerada no Rancimat, o resultado médio é 4,24  $\pm$  0,22 h de período de indução, porém, quando se faz a mistura de ácido cítrico na concentração 0,05 g L<sup>-1</sup> com RCV na concentração de 5,50 g L<sup>-1</sup> tem-se o resultado médio de 5,23  $\pm$  0,05 h de período de indução, um aumento de 23,3 %, evidenciando um efeito sinérgico. Também ocorre para a mistura de ácido cítrico na concentração de 5,50 g L<sup>-1</sup> com ácido ascórbico na mesma concentração, elevando o período de indução para 4,94  $\pm$  0,16 h, em torno de 5,9 % de aumento.

Analogamente, para a adição de ácido ascórbico 0,1 g L<sup>-1</sup> ao biodiesel metílico o resultado médio é de 5,11  $\pm$  0,08 h no teste de oxidação acelerada pelo método Rancimat, porém, com a mistura dos três antioxidantes utilizados, RCV na concentração de 3,67 g L<sup>-1</sup>, ácido cítrico e ácido ascórbico nas concentrações de 0,03 g L<sup>-1</sup>, o efeito sinérgico fica evidente com o resultado médio da mistura ternária de 5,25  $\pm$  0,08 h de período de indução.

Avaliando-se apenas com relação maior valor observado para período de indução a 110 °C, foi quando somente o RCV foi empregado na concentração de 11 g L<sup>-1</sup>. Neste caso, a média do tempo de indução obtido foi de  $5,97 \pm 0,04$  h.

Na Figura 16 são apresentados os resultados de otimização para as três temperaturas, 100 °C, 110 °C e 120 °C, do delineamento experimental.







Fonte: o autor (2019). Legenda: 16 (a): 100 °C, 16 (b): 110 °C e 16 (c): 120 °C.

De acordo com os resultados apresentados na

Figura 16, para as três temperaturas do delineamento de misturas simplex centroide, a mistura com maior período de indução é (1. 0. 0) a 110 °C, confirmando os resultados da superfície de resposta, no qual a adição somente do RCV apresentou os melhores resultados em termos de maior período de indução.

Na Figura 17 estão apresentados os gráficos de valores preditos *versus* observados para as temperaturas de 100 °C, 110 °C e 120 °C.



Figura 17 – Gráfico de valores preditos *versus* observado para período de indução (h) do modelo de misturas simplex centroide 1.



Fonte: o autor (2019). Legenda: 17 (a): 100 °C, 17 (b): 110 °C e 17 (c): 120 °C.

Segundo a Figura 17, o modelo é adequado para todas as temperaturas, pois os dados experimentais seguem o comportamento previsto no modelo, apresentam a dispersão de resultados próximos à linha, o que caracteriza uma boa relação entre valores preditos e observados.

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados para o delineamento de misturas para os três antioxidantes estudados, RCV, ácido ascórbico e ácido cítrico, adicionados ao biodiesel metílico de óleo de soja para o segundo delineamento experimental, em que as concentrações dos antioxidantes avaliados foram duplicadas em relação ao primeiro. Todos os experimentos foram analisados no mínimo em triplicata, com 4 experimentos para o ponto central.

| Experimento | Proporções*  | Período de Indução (h)            |                                   |                   |
|-------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Experimento | Toporções  | Y 100 °C                          | Y 110 °C                          | Y 120 °C          |
| 1           | (1. 0. 0)  | $6{,}74\pm0{,}03$                 | $3,\!38\pm0,\!09$                 | $3,11 \pm 0,11$   |
| 2           | (0. 1. 0)  | $8,\!88\pm0,\!21$                 | $4,\!37\pm0,\!05$                 | $4{,}09\pm0{,}17$ |
| 3           | (0. 0. 1)  | $7,\!32\pm0,\!11$                 | $3,\!63\pm0,\!10$                 | $1,\!87\pm0,\!04$ |
| 4           | (1/2. 1/2. 0)  | $8,\!20\pm0,\!20$                 | $4,\!00\pm0,\!22$                 | $3,77\pm0,21$     |
| 5           | (1/2. 0. 1/2)  | $10,\!06\pm0,\!06$                | $\textbf{4,82} \pm \textbf{0,01}$ | $2,\!47\pm0,\!14$ |
| 6           | $(0. \frac{1}{2}. \frac{1}{2})$                      | $10,\!05\pm0,\!10$                | $4,\!24\pm0,\!22$                 | $2{,}39\pm0{,}14$ |
| 7           | $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$            | $7{,}97 \pm 0{,}09$               | $\textbf{3,83} \pm \textbf{0,29}$ | $1,97\pm0,12$     |
| 8           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $\textbf{8,02} \pm \textbf{0,16}$ | $3,\!96\pm0,\!13$                 | $2,\!00\pm0,\!08$ |
| 9           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $9{,}28\pm0{,}39$                 | $\textbf{4,52} \pm \textbf{0,11}$ | $2,\!03\pm0,\!04$ |
| 10          | (1/3. 1/3. 1/3)                                      | $7,77\pm0,24$                     | $3{,}60\pm0{,}12$                 | $2,\!04\pm0,\!11$ |

 Tabela 8 - Resultados do modelo simplex centroide para misturas de antioxidantes para período de indução (h)

 em diferentes temperaturas para o segundo delineamento.

Legenda: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico.

Diante dos resultados apresentados na Tabela 8, assim como para os dados da Tabela 7, tem-se a relação de período de indução com a temperatura, em que com o aumento da temperatura há uma diminuição do período de indução. Também se identifica que a mistura dos antioxidantes RCV e ácido ascórbico (½. 0. ½) apresentam maior período de indução do que os mesmos antioxidantes atuando de forma isolada, para as temperaturas de 100 °C e 110 °C. Adicionalmente, para o ácido cítrico, verifica-se um aumento no período de indução de forma isolada do que quando em misturas.

O modelo simplex centroide, contendo as variáveis independentes codificadas, é representado pelas equações contendo os termos lineares e quadráticos de interação, em que Y é o vetor resposta.

Para 100 °C,

$$Y = 6,87x_1 + 9,01x_2 + 7,23x_3 + 11,86x_1x_3 + 7,53x_2x_3 - 53,15x_1x_2x_3 \qquad Equação 23$$

Para 110 °C,

$$Y = 3,41x_1 + 4,47x_2 + 3,70x_3 + 5,06x_1x_3 - 16,90x_1x_2x_3$$
 Equação 24

Para 120 °C,

$$Y = 3,10x_1 + 4,09x_2 + 1,86x_3 + 0,70x_1x_2 - 2,33x_2x_3 - 22,54x_1x_2x_3$$
 Equação 25

Sendo que:

Y= tempo de indução do biodiesel obtido pelo método EN 14112 = h; x<sub>1</sub>= concentração do antioxidante RCV = g L<sup>-1</sup>; x<sub>2</sub>= concentração do antioxidante ácido cítrico = g L<sup>-1</sup>; x<sub>3</sub>= concentração do antioxidante ácido ascórbico = g L<sup>-1</sup>. x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub>= resposta observada para a mistura ternária = h.

O valor do coeficiente total de determinação observado ( $\mathbb{R}^2$ ) para o modelo a 100 °C, 110 °C e 120 °C foram, respectivamente, de 98,71 %, 92,94 % e 99,96%, que podem ser considerados adequados, pois de acordo com Bisht; Yadav; Darmwal (2013) e Maia *et al.* (2014), para se obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais o valor do  $\mathbb{R}^2$  deve ser superior a 80 %.

Na Figura 18 estão apresentadas as respostas das interações entre os fatores para as medidas a 100 °C, 110 °C e 120 °C em termos de período de indução.



Figura 18 - Resultado das interações entre fatores para o segundo delineamento.



Fonte: o autor (2019). Legenda: 18 (a): 100 °C, 18 (b): 110 °C e 18 (c): 120 °C.

Nota-se na Figura 18 que os fatores sem misturas são os que apresentaram melhores resultados de período de indução. Analisando isoladamente, a 100 °C a interação entre ternária (ABC) e as binárias entre ácido cítrico e ácido ascórbico (BC) e RCV e ácido ascórbico (AC) foram significativas. Porém, para 110 °C a interação BC não foi significativa, sendo assim, foi removida do modelo, permanecendo apenas a interação ternária (ABC). Para 120 °C as interações ternária (ABC), binária entre ácido cítrico e ácido ascórbico (BC) e binária entre RCV e ácido cítrico (AB) foram significativas em nível de 5% para 95% de confiança. Nesta temperatura, apenas a interação AC não foi significativa e por isso removida do modelo.

Na Figura 19 são apresentadas as superfícies de resposta para as três temperaturas analisadas, 100 °C, 110 °C e 120 °C, com relação ao período de indução.

De acordo com as superfícies de respostas obtidas para o modelo (Figura 19), as regiões nos vértices do triângulo estão relacionadas à cada antioxidante utilizado, sendo a região de combinação binária e/ou ternária entre as variáveis originais observada no centro da superfície.



Figura 19 – Respostas médias para o delineamento de misturas simplex centroide 2.

Fonte: o autor (2019). Legenda: 19 (a): 100 °C, 19 (b): 110 °C e 19 (c): 120 °C.

Para a temperatura de 100 °C os melhores resultados de período de indução são para quando há mistura entre RCV e ácido ascórbico e entre ácido cítrico e ácido ascórbico. Para a temperatura de 110 °C, quando se utiliza a mistura entre RCV e ácido ascórbico; para 120 °C o melhor resultado é quando se utiliza apenas o ácido cítrico.

Ao adicionar ácido ascórbico na concentração de 0,2 g L<sup>-1</sup> (0. 0. 1) ao biodiesel metílico, e testado no Rancimat, o resultado médio é  $3,63 \pm 0,10$  h de período de indução, porém, quando se faz a mistura de ácido ascórbico na concentração 0,1 g L<sup>-1</sup> com RCV na concentração de 11 g L<sup>-1</sup> (½. 0. ½) tem-se o resultado médio de 4,82 ± 0,01 h de período de indução, evidenciando um efeito sinérgico com aumento de 32,8% no período de indução. Da mesma forma para o RCV, em que atuando isoladamente, concentração de 11 g L<sup>-1</sup>, tem-se  $3,38 \pm 0,09$  h de período de indução, porém, quando analisa-se a mistura binária de RCV na concentração 11 g L<sup>-1</sup> com ácido ascórbico na concentração 0,1 g L<sup>-1</sup> tem-se 42,6 % de aumento no período de indução. Assim como, para a mistura de RCV na concentração de 11g L<sup>-1</sup> com ácido cítrico na concentração de 0,1 g L<sup>-1</sup> tem-se 18,3 % de melhora no período de indução.

Analogamente, para a adição de ácido cítrico 0,2 g L<sup>-1</sup> (0. 1. 0) ao biodiesel metílico o resultado médio é de 4,37 ± 0,05 h de período de indução pelo método Rancimat, porém, para a mistura ternária dos antioxidantes, RCV na concentração de 7,33 g L<sup>-1</sup>, ácido cítrico e ácido ascórbico nas concentrações de 0,07 g L<sup>-1</sup> ( $\frac{1}{3}$ .  $\frac{1}{3}$ ), o efeito sinérgico fica evidente com o resultado médio de 4,52 ± 0,11 h de período de indução.

Na Figura 20 estão apresentados os resultados de otimização de período de indução para as três temperaturas do segundo delineamento experimental, 100 °C, 110 °C e 120 °C.



Figura 20 – Gráfico de condições ótimas para o delineamento de misturas simplex centroide 2.



Fonte: o autor (2019). Legenda: 20 (a): 100 °C, 20 (b): 110 °C e 20 (c): 120 °C.

De acordo com as otimizações apresentadas na Figura 20, os melhores resultados de período de indução apresentam-se quando se utiliza a mistura entre ácido cítrico e ácido ascórbico para 100 °C. Para 110 °C, o melhor resultado quando empregado apenas o ácido cítrico. Para a temperatura de 120 °C, tem-se o melhor resultado quando empregado apenas o ácido cítrico. Os resultados tanto das superfícies de resposta (Figura 19) quanto os gráficos de condições ótimas (Figura 20) sugerem que os diferentes antioxidantes empregados agem de maneiras distintas em cada temperatura.

Dessa forma, o melhor resultado encontrado em termos de período de indução, a 110 °C, temperatura na qual citam as normas brasileira e europeia, para o biodiesel metílico de óleo de soja foi com a adição de RCV 11 g L<sup>-1</sup> e ácido ascórbico 0,1 g L<sup>-1</sup> ( $\frac{1}{2}$ .  $\frac{1}{2}$ . 0), com a média de 4,82 ± 0,01 h.

Na Figura 21, temos os gráficos de valores preditos *versus* observados para o segundo delineamento experimental para as temperaturas de 100 °C, 110 °C e 120 °C.



Figura 21 – Gráfico de valores preditos *versus* observados para período de indução (h) do modelo de misturas simplex centroide 2.

Legenda: 21 (a): 100 °C, 21 (b): 110 °C e 21 (c): 120 °C.

Segundo a Figura 21, o modelo é adequado para todas as temperaturas, pois os dados experimentais seguem o comportamento previsto, apresentam a dispersão de resultados muito próximos à linha, o que caracteriza uma boa relação entre valores preditos e observados. Com aumento da concentração dos antioxidantes, dobro da concentração do delineamento 1 para o 2, diminui o desvio de linearidade entre os pontos preditos e observados, ou seja, a decomposição térmica teve menor influência devido à elevada concentração do antioxidante.

Na Figura 22 está apresentado o gráfico de condutividade ( $\mu$ S cm<sup>-1</sup>) *versus* período de indução (h) para o biodiesel metílico de óleo de soja com adição de antioxidante RCV 11 g L<sup>-1</sup>.





Fonte: o autor (2019). Legenda: sem adição de antioxidante (B100) (—) e com adição de 11 g  $L^{-1}$  de RCV (—).

Considerando o melhor resultado nos dois delineamentos experimentais, o tempo de indução para o biodiesel metílico de óleo de soja com adição de antioxidante RCV 11 g L<sup>-1</sup> é o valor médio de 5,97  $\pm$  0,02 h. Quando comparado ao tempo de indução do biodiesel sem adição de antioxidantes, é o dobro, pois o B100 resulta no valor médio de 2,87  $\pm$  0,20 h de tempo de indução. Para ácido cítrico e ácido ascórbico esse aumento é de 47,7 % e 78 % respectivamente.

Os resultados de condutividade *versus* período de indução são utilizados para o cálculo da constante de velocidade de reação de oxidação, a qual foi obtida pelo ajuste linear do período de indução *versus* o logaritmo neperiano do inverso da condutividade elétrica ( $\mu S \text{ cm}^{-1}$ ). A condutividade elétrica foi considerada até o ponto de inflexão para cada ensaio nas diferentes temperaturas. As equações cinéticas fornecem informações como, a ordem da reação e a

constante de velocidade. Para o biodiesel metílico, segundo a literatura, a reação é de primeira ordem (GALLINA, 2011; ROMAGNOLI *et al.*, 2018).

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados de constante de velocidade (k) para as temperaturas de 100 °C, 110 °C e 120 °C do primeiro delineamento experimental.

| Experimento | Proporção*   | $k$ ( $\mathbf{h}^{-1}$ ) |                                       |                         |
|-------------|--|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
|             |  | Y 100 °C                  | Y 110 °C                              | Y 120 °C                |
| 1           | (1. 0. 0)  | $0,5257 \pm 0,0563$       | $0,5695 \pm 0,0143$                   | $0,8755 \pm 0,1050$     |
| 2           | (0. 1. 0)  | $0,6774 \pm 0,1358$       | $0,\!8896 \pm 0,\!1698$               | $1,3100 \pm 0,1988$     |
| 3           | (0. 0. 1)  | $0,5871 \pm 0,1280$       | $\textbf{0,8698} \pm \textbf{0,0524}$ | $1{,}5263 \pm 0{,}5106$ |
| 4           | (1/2. 1/2. 0)  | $0,5743 \pm 0,0820$       | $0,\!9778 \pm 0,\!0459$               | $0{,}5103 \pm 0{,}0376$ |
| 5           | (1/2. 0. 1/2)  | $0,7215 \pm 0,0600$       | $0,\!8557 \pm 0,\!2191$               | $1,\!0981 \pm 0,\!1562$ |
| 6           | (0. 1/2. 1/2)  | $0,\!7233 \pm 0,\!0810$   | $1,\!0172\pm0,\!1271$                 | $1,1380 \pm 0,0093$     |
| 7           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $0,7061 \pm 0,0086$       | $\textbf{0,8245} \pm \textbf{0,0687}$ | $1,\!1883 \pm 0,\!5894$ |
| 8           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $0,\!6970 \pm 0,\!0311$   | $0,\!9727 \pm 0,\!1690$               | $1,0900 \pm 0,0704$     |
| 9           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $0,\!2530 \pm 0,\!0613$   | $0,\!6682\pm0,\!2574$                 | $0,\!7876 \pm 0,\!2523$ |
| 10          | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $0,\!4638 \pm 0,\!0281$   | $0,\!6408 \pm 0,\!3590$               | $1,\!1077\pm0,\!0829$   |

Tabela 9 - Resultados de constante de velocidade para o biodiesel para o primeiro delineamento experimental.

Fonte: o autor (2019).

Legenda: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico.

De acordo com a Tabela 9, os valores de constante de velocidade (*k*) aumentam com a temperatura, mostrando que a reação de oxidação é dependente da temperatura.

Na Tabela 10 encontram-se os resultados de energia de ativação  $(E_a)$  e fator préexponencial (A), para as misturas de antioxidantes do primeiro delineamento experimental simplex centroide, as quais foram obtidos pela equação de Arrhenius (Equação (17)).

Diante dos resultados da Tabela 10, a energia de ativação para as misturas variou de -9,47 a 66,58 kJ mol<sup>-1</sup>. No ensaio 4, em que se obteve -9,47 kJ mol<sup>-1</sup> de energia de ativação sugere-se que existe competição entre os antioxidantes na prevenção da oxidação do biodiesel, fazendo com que um antioxidante interfira na ação do outro, visto que o RCV atua como antioxidante primário, por apresentar compostos fenólicos em sua composição e o ácido cítrico como agente quelante/sequestrante.

| Experimento | Proporção*  | E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\mathbf{A} \ (\mathbf{h}^{-1})$ |
|-------------|---|--|----------------------------------|
| 1           | (1. 0. 0)   | 27,70                                  | $1,48 \times 10^4$               |
| 2           | (0. 1. 0)   | 37,36                                  | 7,63 ×10 <sup>7</sup>            |
| 3           | (0. 0. 1)   | 53,83                                  | $2,20 \times 10^{8}$             |
| 4           | (1/2. 1/2. 0)   | -9,47                                  | 8,72 $_{\times}10^{-1}$          |
| 5           | (1/2. 0. 1/2)   | 22,08                                  | $4,94 \times 10^{3}$             |
| 6           | (0. 1/2. 1/2)   | 24,82                                  | 1,88 ${\scriptstyle \times}10^4$ |
| 7           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3)  | 23,89                                  | $4,12 \times 10^{7}$             |
| 8           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3)  | 24,14                                  | $4,95 \times 10^{3}$             |
| 9           | ( <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> ) | 66,58                                  | $3,20 \times 10^{12}$            |
| 10          | ( <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> . <sup>1</sup> / <sub>3</sub> ) | 49,63                                  | $3,06 \times 10^{7}$             |
|             |   |  |                                  |

Tabela 10 - Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o primeiro delineamento experimental.

FONTE: o autor (2019).

LEGENDA: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico.

Segundo Galvan *et al.* (2013), obteve para energia de ativação valor de 72,01 kJ mol<sup>-1</sup>, para biodiesel de misturas de óleos vegetais e gorduras. Gregório *et al.* (2018), encontrara para energia de ativação valores entre 66,35 a 82,26 kJ mol<sup>-1</sup>, para biodiesel metílico de óleo de soja com mistura de extratos de antioxidantes naturais. De Sousa *et al.* (2019), obtiveram 41,98 a 81,39 kJ mol<sup>-1</sup> de energia de ativação para biodiesel metílico de óleo de soja para misturas de extratos de antioxidantes naturais. Singh *et al.* (2019), encontrara 48,029 kJ mol<sup>-1</sup> de energia de ativação para biodiesel de óleo de microalga. De acordo com Levenspiel (1999) e Gregório *et al.* (2018), valores entre 40 a 400 kJ mol<sup>-1</sup> são considerados valores baixos e altos de energia de ativação, respectivamente. Ainda de acordo com Gregório *et al.* (2018), a utilização de antioxidantes aumenta a energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel, evitando sua degradação durante o período de estocagem.

Diante do exposto, os resultados de energia de ativação são valores baixos, que indica que o biodiesel empregado apresentou pouca estabilidade química devido aos baixos valores de energia de ativação, quanto maior esse valor, maior será a estabilidade do biodiesel (BORSATO, *et al.* 2012).

O fator pré-exponencial (A) é a fração de colisões com energia suficiente para levar a reação independente de sua energia, um alto valor do fator de frequência significa maior probabilidade de sucesso das colisões que causam as mudanças químicas. Galvan *et al.* (2013) reportara valores de 3,84  $\times 10^9$  h<sup>-1</sup>. Chen e Luo (2011) encontrara o valor de 5,66  $\times 10^{10}$  h<sup>-1</sup> para

o fator pré-exponencial A. Dessa forma, os resultados para A (Tabela 10), estão abaixo aos reportados na literatura. Ainda, segundo Galvan (2013), pequenas variações na energia de ativação acarretam em grandes mudanças nos valores de A (Galvan *et al.*, 2013). Fica evidente que a amostra 4 apresenta baixo valor de  $E_a$  e consequentemente baixo valor de A.

Avaliou-se o comportamento da energia de ativação utilizando-se a equação de Arrhenius, sendo esta linearizada.

Na Figura 23 apresenta-se o comportamento da energia de ativação para os ensaios 1, 2 e 3.







Fonte: o autor (2019). Legenda: Ensaio 1: 23 (a), Ensaio 2: 23 (b) e Ensaio 3: 23 (c).

Para os três casos, Figura 23, o comportamento é linear com  $\mathbb{R}^2 > 0.98$ , para os antioxidantes de forma isolada, ensaio 1 para a adição de RCV, ensaio 2 para adição de ácido cítrico e ensaio 3 para adição de ácido ascórbico. Quando se utilizam misturas binárias ou ternárias (Figura 24) com ácido cítrico e ascórbico, para a maioria dos casos o comportamento é linear com  $\mathbb{R}^2 > 0.93$ . Entretanto, o ensaio 4, com mistura de RCV e ácido cítrico apresenta o desvio da linearidade. Este desvio pode caracterizar que um tunelamento quântico está desempenhando papel significativo na reação de oxidação do biodiesel. Esse desvio pode apresentar-se de forma côncava ou convexa no gráfico de ln (*k*) *versus* 1/T, denominado comportamento sub-Arrhenius ou super-Arrhenius, que correspondem a alta e baixa reatividade com o decréscimo da temperatura, respectivamente. Dessa forma, há uma diminuição ou aumento da energia de ativação,  $E_a$  (SILVA *et al.*, 2013). Entretanto, não se pode afirmar, pois realizou-se o experimento com apenas três pontos. Dessa forma, sugere-se, novamente, que um antioxidante interfere na ação do outro, causando uma competição.



**Figura 24**– Comportamento sub ou super-Arrhenius observada para a relação entre ln (*k*) versus  $\frac{1}{T}$ , para antioxidantes em misturas binárias e ternária.

Fonte: o autor (2019). Legenda: 24 (a): ensaio 4, 24 (b): ensaio 5, 24 (c): ensaio 6 e 24 (d): ensaio 7.

Na Figura 24 observa-se que apenas para uma mistura binária há desvio da linearidade, (a) uma mistura de 5,50 g L<sup>-1</sup> de RCV e 0,05 g L<sup>-1</sup> de ácido cítrico, comportamento sub-Arrhenius, que está relacionado ao efeito de tunelamento quântico de penetração de uma barreira de energia no caminho da reação ao longo da superfície de energia potencial (GREGÓRIO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2013).

Na Figura 25 encontra-se a energia de ativação para a mistura que se obteve maior período de indução nos delineamentos experimentais, ensaio 1.





Fonte: O autor (2019).

Para verificar se o desvio da equação de Arrhenius persistia, fez a avaliação com cinco temperaturas, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C, para a mistura em que se obteve o maior período de indução no Rancimat,  $5,97 \pm 0,02$  h, ensaio 1.

Avaliando-se a Figura 25, tem-se que a constante de velocidade está relacionada ao aumento de temperatura, porém dependerá do antioxidante utilizado. Apesar dos desvios existirem, estão dentro do limite das barras de erros, podendo sugerir que o mecanismo de inibição da oxidação é predominante. Entretanto, há a possibilidade de ocorrer um mecanismo de reação em três etapas, que estão relacionados aos desvios (RIBAS, 2005).

A energia de ativação aumenta, em comparação ao experimento com três pontos, para 32,71 kJ mol<sup>-1</sup>, ficando próximo aos valores baixos reportados na literatura (GREGÓRIO *et al.*, 2018; LEVENSPIEL, 1999). Já para o fator pré-exponencial tem uma variação pequena, resultando em 1,88  $\times 10^4$  h<sup>-1</sup>. Assim como, para os parâmetros termodinâmicos,  $\Delta H^{\ddagger}$  igual a 31,37 kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^{\ddagger}$  resultando em -168,65 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> e  $\Delta G^{\ddagger}$  igual a 97,54 ± 2,68 kJ mol<sup>-1</sup>.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados de entalpia no estado ativado ( $\Delta H^{\ddagger}$ ), entropia no estado ativado ( $\Delta S^{\ddagger}$ ), coeficiente de correlação (r<sup>2</sup>) e energia livre de Gibbs no estado ativado ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) para os dados experimentais do primeiro delineamento experimental.

| Experimentos | Proporção*      | $\Delta H^{\ddagger} (J \text{ mol}^{-1})$ | $\Delta S^{\ddagger} \left( J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \right)$ | $\Delta G^{\ddagger} (kJ mol^{-1})$ |
|--------------|-----------------|--|--|-------------------------------------|
| 1            | (1. 0. 0)       | 27,70                                      | -178,34  | 96,03±1,78                          |
| 2            | (0. 1. 0)       | 37,36                                      | -150,13  | 94,99±1,50                          |
| 3            | (0. 0. 1)       | 53,83                                      | -107,17  | 94,89±1,07                          |
| 4            | (1/2. 1/2. 0)   | -9,47                                      | -275,14  | 95,95±2,75                          |
| 5            | (1/2. 0. 1/2)   | 22,08                                      | -190,44  | 95,05±1,90                          |
| 6            | (0. 1/2. 1/2)   | 24,82                                      | -182,62  | 94,80±1,83                          |
| 7            | (1/3. 1/3. 1/3) | 23,89                                      | -185,79  | 95,07±1,86                          |
| 8            | (1/3. 1/3. 1/3) | 24,14                                      | -184,77  | 94,93±1,85                          |
| 9            | (1/3. 1/3. 1/3) | 66,58                                      | -78,91   | 96,81±0,79                          |
| 10           | (1/3. 1/3. 1/3) | 49,63                                      | -120,72  | 95,88±1,21                          |

Tabela 11 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos para o delineamento 1.

Legenda: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico.

Os resultados de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs no estado de transição, Tabela 11, indicam um processo não espontâneo e características endotérmicas, devido a valores positivos para  $\Delta G^{\ddagger}$ ,  $\Delta H^{\ddagger}$  e negativo para  $\Delta S^{\ddagger}$ . A entropia de ativação é negativa, porque em todo o sistema os dois reagentes se reúnem para formar pares reativos. A reação é endergônica, o que é desejável quando se emprega antioxidantes, pela menor quantidade de moléculas de biodiesel não oxidadas (ATKINS; DE PAULA, 2018; GALVAN *et al.*, 2013).

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de constante de velocidade para a reação de oxidação do biodiesel no segundo delineamento experimental com a variação da temperatura de 100 °C, 110 °C e 120 °C.

| Experimento | Proporção*   | $k (\mathbf{h}^{-1})$   |                         |                         |
|-------------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|             |  | Y 100 °C                | Y 110 °C                | Y 120 °C                |
| 1           | (1. 0. 0)  | $0,7127 \pm 0,1196$     | $0,8580 \pm 0,0397$     | 0,7987 ± 0,3359         |
| 2           | (0. 1. 0)  | $0,6443 \pm 0,0972$     | $0,\!9495 \pm 0,\!0820$ | $0,\!9798 \pm 0,\!0193$ |
| 3           | (0. 0. 1)  | $0,6548 \pm 0,0153$     | $0,9972 \pm 0,2786$     | $1,3465 \pm 0,0779$     |
| 4           | (1/2. 1/2. 0)  | $0,5580 \pm 0,1511$     | $1,4152 \pm 0,1230$     | $1,2358 \pm 0,0942$     |
| 5           | (1/2. 0. 1/2)  | $0,5782 \pm 0,0165$     | $1,0661 \pm 0,0356$     | $1,4012 \pm 0,3256$     |
| 6           | (0. 1/2. 1/2)  | $0{,}5932 \pm 0{,}0515$ | $0,\!8722\pm0,\!1556$   | $1,\!0935 \pm 0,\!0463$ |
| 7           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $0,5347 \pm 0,2160$     | $0,\!6539 \pm 0,\!0407$ | $1,\!3713 \pm 0,\!5805$ |
| 8           | (1/3. 1/3. 1/3)                                      | $0,\!6170\pm0,\!0683$   | $1,\!0785 \pm 0,\!2744$ | $1,\!2193 \pm 0,\!6821$ |
| 9           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $0,\!5500 \pm 0,\!0571$ | $0,\!7186 \pm 0,\!1292$ | $0,\!7247 \pm 0,\!0998$ |
| 10          | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | $0,6071 \pm 0,0491$     | $0,6882 \pm 0,1587$     | $1,0445 \pm 0,1157$     |

 Tabela 12 - Resultados de constante de velocidade para o biodiesel para o segundo delineamento experimental.

Legenda: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico (m: m: m).

Y= vetor de resposta.

De acordo com a Tabela 12, os valores de constante de velocidade (*k*) aumentam com a temperatura, mostrando que a reação de oxidação é dependente da temperatura.

Na Tabela 13 encontram-se os resultados de energia de ativação  $(E_a)$  e fator préexponencial (A) para as misturas de antioxidantes do segundo delineamento experimental simplex centroide, as quais foram obtidos pela equação de Arrhenius (Equação (17)).

| Experimento | Proporção*                                | E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> ) | A (h <sup>-1</sup> )               |
|-------------|---|--|------------------------------------|
| 1           | (1. 0. 0)                                 | 3,06                                   | 7,93 ×10 <sup>1</sup>              |
| 2           | (0. 1. 0)                                 | 23,05                                  | $4,66 \times 10^{4}$               |
| 3           | (0. 0. 1)                                 | 40,75                                  | $1,67 \times 10^{6}$               |
| 4           | (1/2. 1/2. 0)                             | 47,34                                  | 1,71 ${\scriptstyle \times}10^9$   |
| 5           | (1/2. 0. 1/2)                             | 49,88                                  | 7,79 ${\scriptstyle \times}10^{8}$ |
| 6           | $(0. \frac{1}{2}. \frac{1}{2})$           | 35,11                                  | $1,83 \times 10^{5}$               |
| 7           | $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ | 53,28                                  | $1,33 \times 10^{8}$               |
| 8           | $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ | 33,10                                  | $2,76 \times 10^{9}$               |
| 9           | $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ | 13,58                                  | $1,60 \times 10^{3}$               |
| 10          | $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ | 29,60                                  | 1,38 ${\scriptstyle \times}10^5$   |

Tabela 13 - Resultados de energia e fator pré-exponencial para o segundo delineamento experimental.

Legenda: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico.

Da mesma forma que para a Tabela 10, nos resultados da Tabela 13 a energia de ativação variou de 3,06 kJ mol<sup>-1</sup> a 53,28 kJ mol<sup>-1</sup>, que são valores baixos segundo a literatura, que indica que o biodiesel empregado apresentou pouca estabilidade química devido aos baixos valores de energia de ativação, quanto maior esse valor, maior será a estabilidade do biodiesel (BORSATO, *et al.* 2012; GREGÓRIO *et al.*, 2018; LEVENSPIEL, 1999).

Os resultados de fator pré-exponencial variaram de 7,93  $_{\times}10^1$  a 2,76  $_{\times}10^9$ , sendo o primeiro considerado baixo de acordo com o reportado pela literatura (CHEN; LUO, 2011; GALVAN *et al.*, 2013).

Na Figura 26 apresenta-se o comportamento da energia de ativação, ln (*k*) versus  $\frac{1}{T}$ , para os ensaios 1, 2 e 3 do segundo delineamento experimental.

**Figura 26** – Comportamento da energia de ativação observada para a relação entre ln (*k*) versus  $\frac{1}{T}$ , para antioxidantes isolados (ensaios 1, 2 e 3), segundo delineamento experimental.



Fonte: o autor (2019). Legenda: Ensaio 1: 26 (a), Ensaio 2: 26 (b) e Ensaio 3: 26 (c).

Para o primeiro e terceiro caso, Figura 26, o comportamento é linear com R<sup>2</sup>> 0,94, para os antioxidantes de forma isolada, ensaio 1 para a adição de RCV e ensaio 3 para adição de ácido ascórbico. Já para o segundo caso, ensaio 2 com adição de ácido cítrico, há um desvio da linearidade, porém, não se pode concluir que seja um tunelamento quântico devido à pequena quantidade de pontos da curva. Quando se utilizam misturas binárias ou ternárias (Figura 27) com ácido cítrico e ascórbico, para a maioria dos casos o comportamento é linear com R<sup>2</sup>> 0,95.





Fonte: o autor (2019). Legenda: 27 (a): ensaio 4, 27 (b): ensaio 5, 27 (c): ensaio 6 e 27 (d): ensaio.

Assim como para o delineamento anterior, o ensaio 4 apresentou desvio da linearidade. Assim sugere-se que existe competição entre os antioxidantes na prevenção da oxidação do biodiesel, fazendo com que um antioxidante interfira na ação do outro, visto que o RCV atua como antioxidante primário, por apresentar compostos fenólicos em sua composição e o ácido cítrico como agente quelante/sequestrante.
Na Tabela 14 são apresentados os resultados de entalpia no estado ativado ( $\Delta H^{\ddagger}$ ), entropia no estado ativado ( $\Delta S^{\ddagger}$ ), coeficiente de correlação (r<sup>2</sup>) e energia livre de Gibbs no estado ativado ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) para os dados experimentais do segundo delineamento experimental.

| Experimento | Proporção*   | $\Delta H^{\ddagger}(J \text{ mol}^{-1})$ | $\Delta S^{\ddagger}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G^{\ddagger}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------|--|---|--|---|
| 1           | (1. 0. 0)  | 11,46                                     | -249,47  | 95,46±2,49                                    |
| 2           | (0. 1. 0)  | 23,05                                     | -188,20  | 95,15±1,88                                    |
| 3           | (0. 0. 1)  | 40,75                                     | -140,96  | 94,76±1,41                                    |
| 4           | (1/2. 1/2. 0)  | 47,34                                     | -123,46  | 94,64±1,23                                    |
| 5           | (1/2. 0. 1/2)  | 49,88                                     | -117,14  | 94,76±1,17                                    |
| 6           | $(0. \frac{1}{2}. \frac{1}{2})$                      | 35,11                                     | -154,74  | 94,40±1,55                                    |
| 7           | (1/3. 1/3. 1/3)                                      | 53,28                                     | -110,20  | 95,51±1,10                                    |
| 8           | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | 33,10                                     | -161,41  | 94,95±1,61                                    |
| 9           | (1/3. 1/3. 1/3)                                      | 13,58                                     | -215,00  | 95,95±2,15                                    |
| 10          | ( <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3. <sup>1</sup> /3) | 29,60                                     | -172,01  | 95,50±1,72                                    |

Tabela 14 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos para o segundo delineamento experimental.

Fonte: o autor (2019).

Legenda: \* Proporção de RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico.

A entalpia ( $\Delta$ H<sup>‡</sup>) e entropia de ativação ( $\Delta$ S<sup>‡</sup>) foram determinadas pela regressão de ln (*k*/T) *versus* 1/T (K<sup>-1</sup>) pela equação de Eyring (Equação 18), a qual é derivada da teoria do complexo ativado (TCA). O coeficiente angular e coeficiente linear para a entalpia, que se obtém pelo método gráfico é de  $-\Delta$ H<sup>‡</sup> / R, e entropia de ativação descrita como ln (k' / h) +  $\Delta$ S<sup>‡</sup> / R). Dessa forma, elevados coeficientes de correlação (r<sup>2</sup>) indicam uma relação existente entre temperatura e oxidação do biodiesel (GALVAN *et al.*, 2013).

Os resultados de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs no estado de transição, Tabela 14, indicam um processo não espontâneo e características endotérmicas, devido a valores positivos para  $\Delta G^{\ddagger}$ ,  $\Delta H^{\ddagger}$  e negativo para  $\Delta S^{\ddagger}$ , a entropia de ativação é negativa, porque em todo o sistema os dois reagentes se reúnem para formar pares reativos (ATKINS; DE PAULA, 2018; GALVAN *et al.*, 2013).

Na Figura 28 está apresentado o gráfico de extrapolação do tempo de indução para o biodiesel metílico de óleo de soja com adição de RCV 11 g L<sup>-1</sup>.





Fonte: o autor (2019).

Como pode ser observado na Figura 28 o período de indução para 30 °C, temperatura ambiente, para armazenamento do biodiesel, é de 1374 h, que é equivalente a 57,26 dias e aproximadamente 2 meses, que é o dobro do tempo quando comparado ao biodiesel sem adição de antioxidante. Portanto, esse é o período em que o biodiesel pode ser comercializado sem ocorrer perdas em suas características.

Para caracterização do resíduo de cevada macerada, utilizam-se as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, ultravioleta na região do visível e composição elementar. Na Figura 29, apresenta-se o espectro na região do infravermelho para o resíduo bruto, antes de sua extração.



Figura 29- Espectros de absorção na região do infravermelho para o resíduo bruto.

Fonte: o autor (2019).

Na Figura 29 podem-se destacar as principais bandas na faixa de 1000 cm<sup>-1</sup>, que são bandas característicos de ligações C-O e em 3277 cm<sup>-1</sup>, caracterizados por ligações O-H, em que nota-se um aumento na intensidade das bandas, bandas na faixa de 1600 a 1475 cm<sup>-1</sup> são absorções de estiramento de anel, C=C aromático, sinais em 2924 cm<sup>-1</sup> referente à estiramento C-H sp<sup>3</sup>, a banda 1635 cm<sup>-1</sup> é referente à H<sub>2</sub>C=C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>. A banda em 1149 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao estiramento O-C-O. (PAVIA *et al.*, 2010; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1979). Na Figura 30 apresenta-se o espectro na região do infravermelho para o extrato ácido do resíduo, que sofreu extração com ácido clorídrico.

Figura 30– Espectros de absorção na região do infravermelho para o extrato ácido do resíduo de cevada macerada.



Fonte: o autor (2019).

Na Figura 30 podem se destacar as bandas de absorção no infravermelho em 1010 cm<sup>-1</sup> característico de ligações C-O. Na região de 1053 cm<sup>-1</sup> está relacionada à deformação angular da ligação C-H no plano. 1343 cm<sup>-1</sup> está relacionado ao dobramento de C-H e 1475 cm<sup>-1</sup> ao C-H<sub>2</sub>. Para a banda em 1646 cm<sup>-1</sup> é a região de estiramento de anel aromático (anel de 6 átomos), C=C aromático. A banda 2868 cm<sup>-1</sup> é referente à absorção do grupo CH<sub>3</sub>. As bandas em 2946 cm<sup>-1</sup> e 2974 cm<sup>-1</sup> são referentes à deformação axial C-H sp<sup>3</sup>. Em 3400 cm<sup>-1</sup>, 3672 cm<sup>-1</sup> e 3706 cm<sup>-1</sup> estão relacionados ao estiramento da ligação O-H. Vários dos sinais citados acima estão relacionados ao material celulósico do resíduo de cevada, conforme previsto na literatura (HALIB; AMIN; AHMAD, 2012; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1979).

De acordo com os espectros no infravermelho das Figuras 29 e 30, pode ser destacado que em meio ácido foram extraídos os mesmos componentes presentes no resíduo bruto, ou seja, antes da extração, sem ocorrer uma degradação significativa no resíduo. Após a extração ácida são extraídos os compostos necessários para atuar como antioxidante no biodiesel, em torno de 94,3% do volume inicial de amostra utilizado, e em seguida o resíduo pode ser utilizado novamente para outra finalidade, pois é composto por material fibroso.

Dessa forma, sugere-se que o extrato ácido do resíduo contém ácido gálico, ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido p-cumárico, ácido siríngico e vitamina E, Figura 31 (HAJJI *et al.*, 2018; VALENGA *et al.*, 2019).



Figura 31 – Estruturas químicas dos ácidos gálico, ferúlico, cafeico, p-cumárico e siríngico.

Fonte: O autor (2019).

Observa-se, na Figura 31, que todos os compostos citados apresentam anéis aromáticos, ligação C=O, ligação OH, ligações C-O, ligações C=C, como já sugeridos na Figura 30.

Os espectros RAMAN para os extratos de cevada macerada podem ser visualizados na Figura 32.



Figura 32 – Espectros Raman para os extratos obtidos do resíduo de cevada.

Fonte: o autor (2019). Legenda: em meio ácido (—) e bruto (—).

Observa-se que a amostra, após a extração com ácido clorídrico, não sofreu modificações significativas, quando comparado ao espectro RAMAN do resíduo bruto. Houve diminuição na intensidade da banda em 2710 cm<sup>-1</sup>, com sinais característicos de ligações C-H. Podem-se destacar as bandas em 1450 e 1650 cm<sup>-1</sup> de ligações C-C aromático e em 1290 cm<sup>-1</sup> bandas relacionadas a ligações C-C de cadeias alifáticas. Dessa forma, confirmando as bandas apresentados na região do infravermelho, Figuras 29 e 30.

Na Figura 33 está apresentado o espectro na região do UV visível para o extrato de RCV.

Figura 33- Espectro na região do Ultravioleta Visível para o extrato ácido obtido do resíduo de cevada.



O espectro de ultravioleta na região do visível para o extrato ácido de resíduo de cevada, Figura 33, apresenta bandas de absorção em 280 nm e 320 nm, assim como reportado na literatura, porém, para extrato metanólico purificado de grãos de cevada. As bandas supracitadas estão relacionadas aos grupos fenólicos: flavan-3-ols (catequina) com > 85 % em massa do grão, derivados hidroxicinâmicos (ácido clorogênico), que representam 10 % em massa do grão, e flavonoides (quercetina) menor que 5 % em massa do grão de cevada. A atividade antioxidante da cevada, assim como para o resíduo da mesma, está relacionado, também, com o conteúdo de fenólicos totais, em especial o flavan-3-ols. Segundo estudo reportado na literatura, não há variação significativa de grupos fenólicos entre variedades de cevada (HAJJI *et al.*, 2018; MAILLARD *et al.*, 1996; VAN HUNG, 2016).

Na Figura 34 estão apresentados os espectros na região do UV visível para as amostras de biodiesel com e sem adição de antioxidantes.





Fonte: o autor (2019). Legenda: B100 (—), B100 + RCV 11,0 g L<sup>-1</sup> (—) e B100 + RCV 11,0 g L<sup>-1</sup> + ácido cítrico 0,1 g L<sup>-1</sup> (—).

Na Figura 34, na região do visível, os comprimentos de onda com absorção em 407,5 nm e 658 nm, estão relacionados à cor amarelada ou laranja da amostra de biodiesel (PILAR DORADO *et al.*, 2011).

Os espectros na região do infravermelho para as amostras de biodiesel com e sem adição de antioxidante, realizados em meio líquido por reflectância total atenuada (ATR), estão apresentadas na Figura 35.



Figura 35- Espectros na região do Infravermelho para amostras de biodiesel.

Fonte: 6 autor (2019). Legenda: B100 (—), B100 + RCV 11,0 g L<sup>-1</sup> (—).

Na Tabela 15 estão descritas as bandas para as amostras de biodiesel com e sem adição de antioxidante RCV.

| Número de<br>pico | E                                     | 8100                 | B100+RCV                              |                      |  |
|-------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
|                   | Número de<br>onda (cm <sup>-1</sup> ) | Transmitância<br>(%) | Número de<br>onda (cm <sup>-1</sup> ) | Transmitância<br>(%) |  |
| 1                 | 3009,56                               | 94,40                | 3009,51                               | 94,33                |  |
| 2                 | 2924,22                               | 68,92                | 2924,23                               | 68,93                |  |
| 3                 | 2854,43                               | 77,84                | 2854,44                               | 77,85                |  |
| 4                 | 1741,89                               | 58,48                | 1741,88                               | 58,37                |  |
| 5                 | 1459,39                               | 86,80                | 1459,33                               | 86,77                |  |
| 6                 | 1435,96                               | 83,86                | 1435,96                               | 83,80                |  |
| 7                 | 1361,89                               | 91,94                | 1361,87                               | 91,87                |  |
| 8                 | 1245,06                               | 86,80                | 1245,02                               | 86,71                |  |
| 9                 | 1195,85                               | 79,68                | 1195,89                               | 79,59                |  |
| 10                | 1169,99                               | 75,98                | 1170,02                               | 75,93                |  |
| 11                | 1016,35                               | 93,22                | 1016,29                               | 93,23                |  |
| 12                | 843,90                                | 95,29                | 844,28                                | 95,24                |  |
| 13                | 722,61                                | 83,43                | 722,59                                | 83,37                |  |
|                   |                                       |                      |                                       |                      |  |

Tabela 15 – Relação de bandas na região do Infravermelho para amostras de biodiesel com e sem antioxidante.

Fonte: o autor (2019).

Observam-se bandas em 1741 cm<sup>-1</sup> que é absorção típica de carbonila de ésteres metílicos (C=O). Também bandas de C-H na região de 2840 cm<sup>-1</sup> e bandas de C-O na região de 1361 cm<sup>-1</sup>. Em 722 cm<sup>-1</sup> é característico de - (CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>- de sequência de cadeias alifática de ácidos graxos, já em 1245 cm<sup>-1</sup> é uma região de vibração da ligação de C-CO-O-. A vibração de C-O está na região de 1170 cm<sup>-1</sup> a 1200 cm<sup>-1</sup>. As bandas em 1361 e 1435 cm<sup>-1</sup> são referentes à deformação O-CH<sub>2</sub> e O-CH<sub>3</sub>, respectivamente. Picos na região de 3000 cm<sup>-1</sup> (estiramento de HC=CH) e 725 cm<sup>-1</sup> (desdobramento fora do plano) indicam ligação dupla, que se apresentam em baixa intensidade, que indica a diminuição da instauração. Os sinais em 2924 cm<sup>-1</sup> e 2854 cm<sup>-1</sup> são de grupos -CH<sub>2</sub>-. Todos os sinais citados anteriormente são característicos para biodiesel. A ausência da banda de O-H (3640 - 3200 cm<sup>-1</sup>) indica a ausência de água residual nas amostras de biodiesel (FOCKE *et al.*, 2012; GONDIM *et al.*, 2017; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1979; YAAKOB *et al.*, 2014).

Dessa forma, verifica-se que não há alterações nos sinais do biodiesel após a adição do antioxidante, como esperado. Há uma pequena variação na primeira e/ou segunda casa decimal

que está dentro da variação prevista na resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Demonstrando que a adição de antioxidante não interfere nas propriedades do biodiesel.

Nas Figuras 36 e 37 apresentam-se os cromatogramas para amostras de biodiesel sem e com adição de antioxidante.



Figura 36 - Cromatograma (CLAE) de B100 sem adição de antioxidante.

Fonte: O autor (2019).

De acordo com a Figura 36, uma boa separação dos compostos foi obtida com 32 minutos de tempo de retenção nas condições utilizadas. O tempo de retenção aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e decresce com a presença de insaturações. Seguindo a ordem 18:3 < 18:2 < 18:1, que está de acordo com o reportado na literatura (CARVALHO *et al.*, 2012). Esses ésteres são derivados dos ácidos graxos linolênico, linoleico e oleico, respectivamente, quais são majoritariamente a composição do biodiesel.





Fonte: O autor (2019).

Na Figura 37 tem-se o mesmo tempo de retenção de 32 minutos, como na Figura 36. Também se identificam os mesmos ésteres que para a amostra sem adição de RCV. Dessa forma, pode-se sugerir que a adição de RCV não altera a composição de ésteres do biodiesel. Entretanto, a intensidade é menor.

Na Figura 38 tem-se o cromatograma para a amostra de RCV em extrato hidroetanólico (80:20, V:V).

Figura 38 – Cromatograma (CLAE) de RCV em extrato hidroetanólico.



Fonte: O autor (2019).

Conforme a Figura 38, obteve-se uma boa separação dos compostos com 10 minutos de tempo de retenção nas condições utilizadas. Segundo Bezerra *et al* (2013), utilizando-se a extração hidroetanólica para grãos de cevada, obtém-se a identificação dos compostos rutina e ácido cafeico. Dessa forma, também foi possível identificar, qualitativamente, os compostos rutina e ácido cafeico no resíduo de cevada macerada, indicando a presença destes compostos no resíduo. O que já se esperava, uma vez que o resíduo é constituído de partes e palha do grão de cevada (BEZERRA *et al.*, 2013).

Na Tabela 16 são apresentados os resultados das determinações dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio realizados em duplicata, com valores em percentagem (m/m) para os extratos ácidos, meio de HCl, resíduo extraído com ácido, material sólido resultante após extração, e bruto, resíduo antes da extração, para o antioxidante do resíduo de cevada macerada (RCV).

| Amostras         | Carbono            | Carbono | Hidrogênio          | Hidrogênio | Nitrogênio        | Nitrogênio |
|------------------|--------------------|---------|---------------------|------------|-------------------|------------|
|                  | (% m/m)            | (%)     | (% m/m)             | (%)        | (% m/m)           | (%)        |
| Extratos em HCl  | $2,42 \pm 0,04$    | 19,30   | $9{,}90\pm0{,}07$   | 78,95      | $0,\!22\pm0,\!03$ | 1,75       |
| Resíduo extraído | $40{,}52\pm0{,}09$ | 83,80   | $6{,}63 \pm 0{,}02$ | 13,72      | $1,\!18\pm0,\!09$ | 2,44       |
| Resíduo bruto    | $41,\!22\pm0,\!38$ | 83,21   | $6{,}89 \pm 0{,}02$ | 13,91      | $1,\!45\pm0,\!13$ | 2,93       |

 Tabela 16 - Resultados de composição elementar para os extratos de RCV, RCV extraído em meio ácido e RCV bruto.

Fonte: o autor (2019).

Destaca-se que o percentual de carbono é maior na amostra do resíduo extraído com ácido clorídrico que na amostra de extrato, devido à maior solubilidade do antioxidante obtida em meio ácido. Como se trata de meio ácido o percentual de hidrogênio aumentou, quando comparado aos demais resíduos. Para o nitrogênio houve pouca variação entre as amostras.

O percentual geral de extração para meio ácido resulta em 5,87 %. Apesar de ser um valor baixo, é o meio em que se obteve bons resultados com relação à adição de RCV na amostra de biodiesel.

Para esse comportamento sugere-se que, durante a extração, ao adicionar ácido clorídrico, que é um ácido forte, diluído em água e polar, ocorreu a protonação da hidroxila presente no anel aromático da molécula de tocoferol, Figura 1, que sugere-se estar presente no resíduo. Esta, apesar de pouco solúvel, torna-se solúvel com a adição de ácido. Este extrato apresentou forte atividade antioxidante, que pôde ser comprovada quando o biodiesel contendo o mesmo apresentou o dobro de tempo de indução, frente ao biodiesel sem adição do mesmo (Figura 22), utilizando-se a técnica de oxidação acelerada, método Rancimat (VOLLHARDT; SCHORE, 2004).

Na Figura 39 estão apresentadas as curvas termogravimétricas e DSC para o resíduo de cevada macerada em atmosfera de ar sintético.



Figura 39 – Curvas de TG/DSC simultâneo para RCV em atmosfera de ar sintético.

Fonte: o autor (2019).

Nas curvas de TG/DSC, Figura 39, identifica-se que a decomposição térmica do resíduo de cevada macerada ocorre em três eventos, o primeiro que se inicia em 40 °C e termina em 150 °C, provavelmente relacionado à perda de água, o segundo que se inicia em 161,44 °C e termina em 408,33 °C. Adicionalmente, outro evento pequeno se inicia em 461,6 °C e termina em 532,82 °C. Não se encontra na literatura os possíveis compostos relacionados às perdas de massas citadas, por se tratar de um resíduo. A decomposição térmica é caracterizada por processos endotérmicos.

Na Figura 40 são apresentadas as curvas de TG e DTG para o resíduo de cevada macerada, em atmosfera de ar sintético.



Figura 40 – Curvas de TG/DTG para RCV em atmosfera de ar sintético.

Fonte: o autor (2019).

Analisando as curvas de TG/DTG apresentadas na Figura 40, identifica-se que a decomposição térmica possui três etapas. A mesma ocorre antes de 110 °C, que tem seu máximo de decomposição em 65,21 °C ( $T_{pico}$ ), que inicia-se em 30 °C e termina em 148,17 °C, com perda de massa de 7,94 %, indicando que o antioxidante possui uma decomposição próxima a temperatura utilizada no teste de oxidação acelerada no Rancimat, qual diminui o efeito de proteção quando adicionado ao biodiesel, mesmo com o período de indução maior que o biodiesel controle, que pode ser justificado pela alta capacidade antioxidante do RCV (GREGÓRIO *et al.*, 2017).

A segunda decomposição térmica tem seu máximo de perda de massa em 312,71 °C ( $T_{pico}$ ), que se inicia em 148,17 °C e termina em 385,46 °C, com perda de massa de 63,26 %. Somente em atmosfera de ar sintético ocorre a terceira decomposição térmica, na temperatura de máxima perda de massa de 515,54 °C ( $T_{pico}$ ), que se inicia em 385,46 °C e termina em 558,21 °C com perda de massa de 22,10 %.

As curvas de TG/DSC que são obtidas de forma simultânea para a amostra do resíduo de cevada macerada para atmosfera de nitrogênio estão apresentadas na Figura 41.



Figura 41 – Curvas de TG/DSC simultâneo para RCV em atmosfera de N<sub>2</sub> hifenado FTIR.

Fonte: o autor (2019).

A condição selecionada para a análise termogravimétrica hifenado com FTIR em atmosfera de nitrogênio, por ser atmosfera inerte. Dessa forma, na Figura 41, a curva de TG apresenta dois eventos, que se inicia em 39 °C e termina em 159,82 °C com 6,60 % de perda de massa e outro evento que se inicia em 159,82 °C e termina em 400,12 °C, principal evento, com 63,76 % de perda de massa.

A primeira derivada em comparação à curva termogravimétrica do resíduo de cevada macerada pode ser visualizada na Figura 42.



Figura 42 – Curvas de TG/DTG para RCV em atmosfera de N<sub>2</sub> hifenado FTIR.

Fonte: o autor (2019).

Utilizando-se a primeira derivada da curva de TG é possível identificar as temperaturas em que acontecem os eventos de perda de massa, assim como a temperatura de maior decomposição térmica ( $T_{pico}$ ). Dessa forma, analisando a Figura 42, identificam-se as temperaturas de máxima decomposição térmica em 81,33 °C e 332,50 °C para o primeiro e segundo eventos, respectivamente.

Durante a análise termogravimétrica, analisou-se por espectroscopia na região do infravermelho, os gases liberados pela amostra durante as perdas de massa apresentadas nas Figuras 41 e 42. Esses espectros estão apresentados na Figura 43, para o principal evento de degradação.





Fonte: o autor (2019). Legenda: tempo de 0 minutos (—) e 29,43 minutos (—).

Conforme apresentado na Figura 43, o espectro na região do infravermelho para o tempo zero minutos, está relacionado ao início da análise termogravimétrica, isto é, antes do aquecimento da amostra de RCV no compartimento do equipamento. Já o espectro na região do infravermelho no tempo de 29 minutos e 43 segundos está relacionado à região de maior perda de massa, com temperatura de 332,50 °C, identificada pela curva de TG e DTG, Figura 42.

Dessa forma, identificam-se alguns compostos liberados da amostra devido ao aquecimento, porém, todos de baixa intensidade. A região de 2300 cm<sup>-1</sup> a 2370 cm<sup>-1</sup> (98,8 % transmitância) característica de dióxido de carbono e 1758 cm<sup>-1</sup> (98,3 % transmitância) está relacionada à ligação de C=O (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1979).

Na Figura 44, tem-se o perfil de intensidade de degradação termogravimétrica da amostra de RCV pelo tempo de análise.



Figura 44 – Perfil de intensidade de degradação termogravimétrica para o RCV hifenado FTIR.

Fonte: o autor (2019).

Analisando-se a Figura 44, onde apresenta um perfil de intensidade de gases desprendidos da amostra analisados no infravermelho, tem-se que em 29,43 minutos ou 332,50 °C é a região onde houve maior decomposição térmica, ou seja, o evento de maior perda de massa. Dessa forma, é a região onde pode-se identificar compostos que são degradados da amostra de RCV.

As análises termogravimétricas das amostras de biodiesel com e sem adição de antioxidante podem ser visualizadas nas Figuras 45, 46, 47 e 48.



Figura 45 – Curva termogravimétrica e fluxo de calor para biodiesel sem antioxidante.

Fonte: o autor (2019). Legenda: TG (—) e fluxo de calor (DSC) (—).

Analisando-se a Figura 45, para amostra de biodiesel sem adição de antioxidante realizada em atmosfera de nitrogênio, a perda de massa total é de 98,79 %, que está relacionada à volatização e combustão dos ésteres metílicos. De acordo com a curva de DSC, a decomposição é endotérmica.





Fonte: o autor (2019). Legenda: TG (—) e primeira derivada (DTG) (—).

Na Figura 46, tem-se a primeira derivada do TG, na qual pode-se observar que a decomposição térmica, realizada em atmosfera de nitrogênio, apresenta três etapas, que não se demonstra nas curvas de perda de massa e DSC, Figura 45. A primeira decomposição se inicia em 85,66 °C e termina em 133,29 °C, com perda de massa de 3,73%. Já a segunda decomposição inicia em 133,29 °C e termina em 212,98 °C com perda de massa de 71,92 %, tanto a primeira quanto a segunda decomposição estão relacionadas à volatização e/ou degradação termoxidativa dos ésteres metílicos de menor massa molar. A terceira se inicia em 212,98 °C e termina em 232,13 °C com perda de massa de 23,14 %, sendo relacionada à termoxidação e/ou combustão dos ésteres metílicos de maior massa molar. Também a partir da curva de DTG é possível identificar a temperatura de maior perda de massa em cada evento,  $T_{pico}$ , que foi de 118,54 °C, 210,53 °C e 218,38 °C para o primeiro, segundo e terceiro eventos, respectivamente (SOUZA *et al.*, 2013).

Na Figura 47 é apresentada a curva termogravimétrica e DSC para amostra de biodiesel com antioxidante.





Fonte: o autor (2019). Legenda: TG (—) e fluxo de calor (DSC) (—).

Analisando-se a Figura 47, para biodiesel com adição de antioxidante realizado em atmosfera de nitrogênio, a perda de massa total é de 98,23 %, que está relacionada à volatização e combustão dos ésteres metílicos e antioxidante. As curvas de TG de biodiesel com (Figura 47) e sem antioxidante (Figura 45) apresentam o mesmo perfil de decomposição térmica.



Figura 48 - Curvas termogravimétrica e primeira derivada para biodiesel com antioxidante.

Fonte: o autor (2019). Legenda: TG (—) e primeira derivada (DTG) (—).

Na Figura 48 tem-se a primeira derivada do TG. Assim como o biodiesel sem antioxidante, identifica-se que a decomposição térmica apresenta três etapas, que não se demonstra nas curvas de perda de massa e DSC, Figura 47. A primeira decomposição se inicia em 90,32 °C e termina em 135,28 °C, com perda de massa de 4,96 %. A segunda inicia-se em 135,28 °C e termina em 212,18 °C com perda de massa de 62,49 %, que está relacionada à volatização e/ou evaporação dos ésteres metílicos de menor massa molar. A terceira decomposição se inicia em 212,18 °C e termina em 230,91 °C com perda de massa de 31,39 %, está relacionada à termoxidação e/ou combustão dos ésteres metílicos de maior massa molar e antioxidante. A temperatura de maior perda de massa em cada evento,  $T_{pico}$ , é identificada pela curva de DTG, para a amostra de biodiesel com adição de antioxidante, ocorreu em 122,53 °C, 209,78 °C e 222,85 °C para o primeiro, segundo e terceiro eventos, respectivamente (SOUZA *et al.*, 2013).

O biodiesel com antioxidante tem início de perda de massa em 90,32 °C e o biodiesel sem antioxidante tem início em 85,66 °C, indicando que a presença de antioxidante no biodiesel melhora a estabilidade térmica do biocombustível (GONDIM, 2009).

# 6. Conclusões

O período de indução para os testes a 110 °C do biodiesel sem aplicação dos antioxidantes propostos, apresentou 2,87  $\pm$  0,20 h. Ao se aplicar o RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico ao biodiesel houve um aumento considerável do período de indução, demonstrando a ação antioxidante. A melhor resposta foi com a utilização de RCV 11 g L<sup>-1</sup> que aumentou 108 % o período de indução.

Os antioxidantes RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico aumentaram o período de indução, porém as misturas dos mesmos em diferentes proporções como executadas nos planejamentos experimentais sugeriram efeitos sinérgicos, porém nenhuma mistura mostrou maior eficiência em relação ao RCV 11 g L<sup>-1</sup>. Não foram observados efeitos antagônicos em ácido cítrico e ácido ascórbico.

Ao se estudar a reação de oxidação do biodiesel pelo método de estabilidade oxidativa usando o equipamento Rancimat<sup>®</sup>, comprova-se o comportamento de reação de pseudo primeira ordem.

As medidas de energia de ativação, apresentam alguns desvios de linearidade quando comprado ao sistema com antioxidantes isolados. Isto sugere que o mecanismo de reação, ao se adicionar as misturas de antioxidantes, não ocorra em apenas uma etapa de reação.

Os resultados de entalpia ( $\Delta H^{\ddagger}$ ), variaram de -9,47 kJ mol<sup>-1</sup> a 66,58 kJ mol<sup>-1</sup> sugerindo reações exotérmicas para endotérmicas. Os resultados de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) apresentaram-se positivos, sugerindo que o mecanismo de reação de oxidação do biodiesel possa ser um processo não espontâneo, o que é desejável ao se empregar antioxidante. A entropia de ativação ( $\Delta S^{\ddagger}$ ) apresentaram valores negativos, ou seja, menor desorganização do sistema em estudo, sugerindo maior quantidade de moléculas de biodiesel não oxidadas.

Adicionalmente, determinou-se o tempo de estocagem do biodiesel em temperatura ambiente de 30 °C, com a adição do antioxidante RCV. Sendo verificado que o biodiesel resiste estocado sem perder suas propriedades como combustível por até 57,26 dias.

Ao se estudar as misturas de antioxidantes RCV, ácido cítrico e ácido ascórbico, apesar de obter efeitos sinérgicos em todos os casos em relação ao ácido cítrico e ácido ascórbico, não se obteve o período de indução desejável pelas normas brasileira e europeia, entretanto o resultado isolado com RCV demonstra um aumento considerável na ação antioxidante do

biodiesel. Desta forma, pode-se empregar esse resíduo agroindustrial como antioxidante para biodiesel, reduzindo o volume de resíduos em aterros sanitários.

## 7. Anexos

#### Industrial Crops & Products 140 (2019) 111624



Synergistic study of the antioxidant potential of barley waste for biodiesel



Nayara Lais Boschen<sup>a,\*</sup>, Marcia Gabriela P. Valenga<sup>a</sup>, Guilherme A.R. Maia<sup>a</sup>, André L. Gallina<sup>b</sup>, Paulo Rogério P. Rodrigues<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus Cedeteg, Department of Chemistry, Simeão Varelá de Sá Street, 03 – Vila Carli, 85040-080, Guarapuava, Paraná, Brazil
<sup>b</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul, Departament of Chemistry, Edmundo Gaievski Avenue, 1000 – Rodovia BR 182 – Km 466, 85770–000, Realeza, Paraná, Brazil

### ARTICLE INFO ABSTRACT

Keywords: Induction time Natural antioxidants Synergism Barley waste Biodiesel Recently, use of biodiesel as a diesel substitute has increased significantly. Currently, the biodiesel value added to diesel in Brazil is 10%. To maintain biodiesel quality during storage, antioxidants must be added. The most commonly used antioxidants are synthetic compounds. Due to the diversity of low cost agro-industrial waste with antioxidant activity, including cereal and fruit derivatives, several research studies reported the use of these waste materials as antioxidants. Barley waste (RCV) contains  $\alpha$ -tocopherol (vitamin E), which acts as an antioxidant. Thus, this paper aims to investigate the use of RCV and citric acid as antioxidants in biodiesel. The conditions were optimized for the extraction and application of RCV in biodiesel (methyl ester soybean oil) using a 3<sup>2</sup> factorial design. RCV extracts were added during biodiesel production, which eliminates steps and improves the process. The antioxidant activity was evaluated using an accelerated oxidation method. Addition of RCV (11 g L<sup>-1</sup>) and citric acid (0.1% w/v)] led to an increased induction time of 14.67  $\pm$  2.10 h, which was attributed to the synergistic effect of the antioxidants.

#### 1. Introduction

Since 2008, diesel oil sold in Brazil must include an obligatorily 3% biodiesel. In March 2018, this value was increased to 10% in accordance to Law 13.263/16. Brazil is listed in one of the major biodiesel producers and consumers in the world with 3.8 million m<sup>3</sup> of biodiesel produced in 2016, 4.3 million m<sup>3</sup> in 2017 and 1.6 million m<sup>3</sup> during the first quarter of 2018 (ANP, 2018; MME, 2018).

Biodiesel is a mixture of straight chain alkyl esters mainly obtained from the transesterification reaction of oil and grease (triacylglycerols) using short chain mono-hydroxylated alcohols with raw glycerin obtained as a by-product (Varatharajan and Pushparani, 2017). The transesterification reaction is performed using acid, basic, or enzymatic catalysis (Varatharajan and Pushparani, 2017).

Synthetic or natural antioxidants must be added to extend the useful life of biodiesel to avoid auto-oxidation in accordance to resolution N° 45 published by the Brazilian Petroleum Agency (ANP) and the European standard for biodiesel EN 14214. Antioxidants prevent the oxidative deterioration of fatty acid derivatives by delaying or reducing the oxidation rate (ANP, 2018; Maia et al., 2011; Yaakob et al., 2014). The synthetic antioxidants commonly used include tert-butylhy-droquinone (TBHQ), butylated hydroxytoluene (BHT), butylated

hydroxyanisole (BHA), and propyl gallate (PG) (Borsato et al., 2012; Varatharajan and Pushparani, 2017).

However, the use of natural compounds including mint, rosemary, Yerba mate, moringa, sage, coffee leaves, crambe seed, tocopherols, fenolic acid, candle oil, senna leaves, blackberry fruits, hibiscus flowers and saburá as biodiesel antioxidants, blended with or without a synthetic antioxidant, such as BHT and TBHQ, has been reported in the literature (Andressa et al., 2015; Gregório et al., 2018; de Oliveira et al., 2014; Romagnoli et al., 2018; Spacino et al., 2016, 2015; Wang et al., 1996). The use of natural compounds and the reuse of agro-industrial waste as antioxidants has been the focus of research for many applications in human and animal food products, industrial biotechnology, and biodiesel (Nascimento et al., 2010; Van Hung, 2016; Wang et al. 1996). Agro-industrial waste products with antioxidant properties, such as barley waste (RCV) and barley grain, have been reported in the literature (Gangopadhyay et al., 2015; Idehen et al., 2017; Nigam, 2017; Prýma et al., 2007; Van Hung, 2016). These contain α-tocopherol (vitamin E) as the primary antioxidant that removes or inactivates free radicals formed during the auto-oxidation reaction by acting as a hydrogen atom donor (Fig. 1) (Fani, 2015).

The members of the tocopherol family have different chemical structures, which possess biological activity, the highlight of which is

https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111624

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: boschennay@gmail.com (N.L. Boschen).

Received 21 May 2019; Received in revised form 24 July 2019; Accepted 29 July 2019 0926-6690/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

ACHKAR, M. T.; NOVAES, G. M.; SILVA, M. J. D.; VILEGAS, W. Propriedade Antioxidante de Compostos Fenólicos: Importância na Dieta e na Conservação de Alimentos. **Revista da Universidade do Vale do Rio Verde**, v. 11, n. 2, p. 398–406, 2014.

ALNOUSS, A.; MCKAY, G.; AL-ANSARI, T. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118499, 2020.

AMBEV. Relatório Anual. [s.l: s.n.]. Disponível em: <ri.ambev.com.br>.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes Naturais: Técnicas De Extração. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 319–336, 2007.

ANP. **Resolução ANP Nº. 45 - 2014**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 1 nov. 2019.

ANP. **ANP** - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural, Derivados e **Biocombustíveis**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 1 nov. 2019.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química, Volume 2**. 10<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2018.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BEZERRA, A. S.; NÖRNBERG, J. L.; LIMA, F. O.; ROSA, M. B.; CARVALHO, L.
M. Parâmetros Climáticos e Variação de Compostos Fenólicos em Cevada. Ciência Rural, v.
43, n. 9, p. 1546–1552, 2013.

BISHT, D.; YADAV, S. K.; DARMWAL, N. S. Computation of Interactive Effects and Optimization of Process Parameters For Alkaline Lipase Production By Mutant Strain of Pseudomonas Aeruginosa Using Response Surface Methodology. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 44, n. 1, p. 245–252, 2013.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do Delinemanto Simplex-Centroide no Estudo da Cinética da Oxidação de Biodiesel B100 em Mistura com Antioxidantes Sintéticos. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726–1731, 2010.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; DA SILVA, H. C.; PEREIRA, J. L. Cinética da Oxidação de Biodiesel de Óleo de Soja em Mistura com TBHQ: Determinação do Tempo de Estocagem. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733–737, 2012.

BORSATO, D.; CINI, J. R. M.; DA SILVA, H. C.; COPPO, R. L.; ANGILELLI, K. R.; 100 MOREIRA, I.; MAIA, E. C. R. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 111–116, 2014.

BORSATO, D.; DINIZ, U. D.; PALADINO, P. V. Estudo Da Eficiência De Antioxidante Através Do Emprego do Delineamento Simplex Centróide. **Semina**, v. 9(4), p. 193–197, 1988.

BOSCHEN, N. L. Estudo da Aplicação de Antioxidante Natural para Biodiesel e Óleo de Soja. 66 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Aplicada) – Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2016.

BOSCHEN, N. L.; TAKATA, N. H.; ALVES, G. J. T.; MAIA, G. A. R.; D'ELIA, E.; RODRIGUES, P. R. P. Study on the Use of Natural Antioxidant for Soybean Biodiesel. In: MENDÉZ-VILAS, A. (Ed.). . **Materials and Technologies for Energy Efficiency**. Florida -USA: Brown Walker Press, 2015. p. 33–36.

BOSCHEN, N. L.; D'ELIA, E.; MAIA, G. A. R.; VALENGA, M. G. P.; GALLINA, A. L.; CUNHA, M. T.; CRISOSTIMO, C.; RODRIGUES, P. R. P. **Processo de produção de biodiesel na presença de antioxidante natural derivado do resíduo de cevada.** Brasil. BR Pat. 10 2016 004639-4 A2. 1 mar. 2016.

BOSCHEN, N. L.; VALENGA, M. G. P.; MAIA, G. A. R.; GALLINA, A. L.; RODRIGUES, P. R. P. Synergistic study of the antioxidant potential of barley waste for biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 140, n., Nov. p. 111624, 2019.

BRUST, L. A. C.; ARAGÃO, A. P.; BEZERRA, P. S.; GALVÃO, A.; FRANÇA, T. N.; GRAÇA, F. A. S.; PEIXOTO, P. V. Enfermidades em bovinos associadas ao consumo de resíduos de cervejaria. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 35, n. 12, p. 956–964, 2015.

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

CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 4, p. 763–769, 2012.

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, 2011.

CHENDYNSKI, L. T.; ROMAGNOLI, E. S.; DA SILVA, P. R. C.; BORSATO, D.

Activation Energy 's Deviations of the Oxidation Reaction of Biodiesel in Mixtures with Ferric Ions and Natural Antioxidant. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9613–9618, 2017.

COPPO, R. L.; PEREIRA, J. L.; DA SILVA, H. C.; ANGILELLI, K. G.; RODRIGUES, P. R. P.; GALVAN, D.; BORSATO, D.. Effect of natural antioxidants on oxidative stability of biodiesel from soybean oil. Applying simplex-centroid design. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 8, n. 5, p. 545–551, 2014.

DABINA-BICKA, I.; KARKLINA, D.; KRUMA, Z. **Polyphenols and vitamin e as potential antioxidants in barley and malt**. 6th Baltic Conference on Food Science and Technology: Innovations for Food Science and Production, FOODBALT-2011 - Conference Proceedings. **Anais**...2011Disponível em: <www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84860775023&partnerID=tZOtx3y1>

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

DE SOUSA, L. S.; GARCIA, M. A. S.; SANTOS, E. C. P.; SILVA, J. N.; CASTRO, A. G.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Study of the kinetic and thermodynamic parameters of the oxidative degradation process of biodiesel by the action of antioxidants using the Rancimat and PetroOXY methods. **Fuel**, v. 238, n. August 2018, p. 198–207, 2019.

EN14214. Automotive fuels. Fatty Acid Esters (FAME) for diesel engines, requirements and test methods, 2019.

EYRING, H. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. **Chemical Reviews**, v. 17, n. 1, p. 65–77, 1935.

FANI, M. Antioxidantes - Tipos e Mecanismos de Ação. **Revista Aditivos & Ingredientes**, p. 36–42, maio 2015.

FERRARI, R. A.; DE SOUZA, W. L. Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleos de Girassol com Antioxidantes. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 106–111, 2009.

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

FRANÇA, F. R. M.; FREITAS, L. S.; RAMOS, A. L. D.; DA SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Storage and oxidation stability of commercial biodiesel using Moringa oleifera Lam as an antioxidant additive. **Fuel**, v. 203, p. 627–632, 2017.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes

of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 2018.

GALLINA, A. L. **Uma Alternativa Sustentável Para A Produção De Biodiesel:** *Cyperus esculentus*. 105 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Bioenergia) – Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2011.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. C.; BORSATO, D. Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from an optimized mixture of vegetable oil and animal fat. **Energy** & Fuels, v. 27, n. 11, p. 6866–6871, 2013.

GANGOPADHYAY, N.; HOSSAIN, M. B.; RAI, D. K.; BRUNTON, N. P. A review of extraction and analysis of bioactives in oat and barley and scope for use of novel food processing technologies. **Molecules**, v. 20, p. 10884–10909, 2015.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** 120 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

GONDIM, A. D. Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão e do Efeito da Adição de Antioxidantes (a-tocoferol e BHT). 247 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

GONDIM, A. D.; SANTOS, M. F. V.; OLIVEIRA, T. P..; PEIXOTO, C. G. D.; BATISTA, A. C. M.; FERNANDES JR., V. J. Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Holos**, v. 1, p. 241–254, 2017.

GREGÓRIO, A. P. H.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SILVA, E. T.; ROMAGNOLI, E. S.; SPACINO, K. R. Apparent activation energy and relative protection factor of natural antioxidants in mixture with biodiesel. **Biofuels**, p. 607–614, 2 jun. 2017.

GREGÓRIO, A. P. H.; ROMAGNOLI, E. S.; BORSATO, D.; GALVAN, D.; SPACINO, K. R. Kinetic and thermodynamic parameters in biodiesel oxidation reaction in the presence of coffee leaves and sage extracts. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 28, n. July 2017, p. 60–64, 2018.

HAJJI, T.; MANSOURI, S.; VECINO-BELLO, X.; CRUZ-FREIRE, J. M.; REZGUI,

S.; FERCHICHI, A. Identification and characterization of phenolic compounds extracted from barley husks by LC-MS and antioxidant activity in vitro. **Journal of Cereal Science**, v. 81, p. 83–90, 2018.

HALIB, N.; AMIN, M. C. I. M.; AHMAD, I. Physicochemical Properties and Characterization of Nata de Coco from Local Food Industries as a Source of Cellulose. Sains Malaysiana, v. 41, n. 2, p. 205–211, 2012.

HUNG, P. V. A. N. Phenolic Compounds of Cereals and Their Antioxidant Capacity. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition,** v. 35, p. 25–35, 2016.

IDEHEN, E.; TANG, Y.; SANG, S. Bioactive phytochemicals in barley. Journal of Food and Drug Analysis, 2017.

INGOLD, K. U. Inhibition of the autoxidation of organic substances in the liquid phase. **Chemical Reviews**, v. 61, n. 6, p. 563–589, 1961.

KLEINBERG, M. N.; RIOS, M. A. S.; BUARQUE, H. L. B.; PARENTE, M. M. V.; CAVALCANTE JR., C. L.; LUNA, F. M. T. Influence of Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidation Stability of Beef Tallow Before Biodiesel Production. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 4, p. 797–803, 2019.

KNOTHE, G. Estabilidade à Oxidação do Biodiesel. In: KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.). **Manual de Biodiesel**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Blucher, 2006. p. 340.

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

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. 3rd. ed. EUA: John Wiley & Sons Inc., 1999.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LUO, M.; ZHANG, R.; ZHENG, Z.; WANG, J.; LI, J. Impact of some natural derivatives on the oxidative stability of soybean oil based biodiesel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 2, p. 241–246, 2012.

MAHLIA, T. M. I.; SYAZMI, Z. A. H. S.; MOFIJUR, M.; PG ABAS, A. E.; BILAD, M. R.; ONG, H. C.; SILITONGA, A. S. Patent landscape review on biodiesel production : Technology updates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, n. April 2019, p. 109526, 2020.

MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P.

R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 9, p. 1750–1755, 2011.

MAIA, G. A. R.; ANTUNES, S. R. M.; WEIRICH NETO, P. H.; BORBA, S.; COPPO, R. L.; BORSATO, D. Optimisation of The Alcoholic Fermentation of Aqueous Jerivá Pulp Extract. *Acta Scientiarum* Technology, v. 36, n. 4, p. 699–705, 2014.

MAILLARD, M. N.; SOUM, M. H.; BOIVIN, P.; BERSET, C. Antioxidant activity of barley and malt: Relationship with phenolic content. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 238–244, 1996.

MARCOS FILHO, J. Fisiologia de Sementes de Plantas Cultivadas. 1ª ed. Londrina PR: ABRATES, 2015.

METROHM. Manual 873 Biodiesel Rancimat. 3<sup>a</sup> ed. Switzerland: Metrohm AG, 2009.

MME. **MME Ministério de Minas e Energia**. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 8 nov. 2019.

NASCIMENTO, R. J. DO; ARAÚJO, C. R. DE; MELO, E. DE A. Atividade antioxidante de extratos de resíduo agroindustrial de goiaba (Psidium guajava L.). Alim. Nutr., v. 21, p. 209–216, 2010.

NIGAM, P. S. An overview: Recycling of solid barley waste generated as a by-product in distillery and brewery. **Waste Management**, v. 62, p. 255–261, 2017.

OLIVEIRA, R. S.; DA SILVA, E. A.; RODRIGUES, P. R. P.; SPUZA, S. N. M. Avaliação Da Ação Antioxidante De Produtos Naturais No Biodiesel B100 (*Glycine max*). **Engevista**, v. 16, p. 410–419, 2014.

PAVANELLO, G. P. Aplicação de Antioxidante Natural em Biodiesel. 60 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Bioenergia) – Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. 4<sup>a</sup> ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PILAR DORADO, M.; PINZI, S.; DE HARO, A.; FONT, R.; GARCIA-OLMO, J.Visible and NIR Spectroscopy to assess biodiesel quality: Determination of alcohol and glycerol traces. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2321–2325, 2011.

PRANKL, H. Estabilidade do Biodiesel. In: KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.). **Manual de Biodiesel**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2006. p. 340. PRÝMA, J; EHRENBERGEROVÁ, J.; BELCREDIOVÁ, N.; VACULOVÁ, K.. Tocol Content in Barley. Acta Chimica Slovenica, v. 54, n. 1, p. 102–105, 2007.

RIBAS, G. C. B. Efeito do Benzotriazol (BTHA) como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono 1008 Empregando Como Solventes Água e Misturas de Águal-Álcool. 145 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, 2005.

ROMAGNOLI, É. S.; BORSATO, D.; SILVA, L. R. C.; CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; CANESIN, E. A. Kinetic parameters of the oxidation reaction of commercial biodiesel with natural antioxidant additives. **Industrial Crops & Products**, v. 125, August, p. 59–64, 2018.

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

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

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Dois S. A., 1979.

SINGH, R.; KUMAR, A.; SHARMA, Y. C. Biodiesel production from microalgal oilusing barium-calcium-zinc mixed oxide base catalyst: optimization and kinetic studies. **Energy Fuels**, v. 33, n. 2, p. 1175-1184, 2019.

SOUZA, F. H. N.; MAIA, F. J. N.; MASSETTO, S. E.; NASCIMENTO, T. L.; DE ANDRADE, N. C.; DE OLIVEIRA, A. L. N. F.; RIOS, M. A. S. Oxidative stability of soybean biodiesel in mixture with antioxidants by thermogravimetry and rancimat method. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 27, n. 3, p. 327–334, 2013.

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

VALENGA, M. G. P.; BOSCHEN, N. L.; RODRIGUES, P. R. P.; MAIA, G. A. R. Agro-industrial waste and *Moringa oleifera* leaves as antioxidants for biodiesel. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 331–337, 2019.

VAN DER WESTHUIZEN, I.; FOCKE, W. W. Stabilizing sunflower biodiesel with

synthetic antioxidant blends. Fuel, v. 219, n. November 2017, p. 126–131, 2018.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology.** v. 86, p. 1097–1107, 2005.

VAN GERPEN, J.; KNOTHE, G. Produção de Biodiesel. In: KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. (Eds.). Manual de Biodiesel. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Blucher, 2006. p. 340.

VAN HUNG, P. Phenolic Compounds of Cereals and Their Antioxidant Capacity. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, n. 1, p. 25–35, 2016.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. March, p. 2017–2028, 2017.

VIOMAR, A. **Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel**. 78 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Bioenergia) – Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2004.

XIA, J; YANG, Y.; LIU, C. G.; YANG, S.; BAI, F. W. Engineering Zymomonas mobilis for Robust Cellulosic Ethanol Production. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 9, p. 960–972, 2019.

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

YANG, J.; HE, Q. S.; CORSCADDEN, K.; CALDWELL, C. Improvement on oxidation and storage stability of biodiesel derived from an emerging feedstock camelina. **Fuel Processing Technology**, v. 157, p. 90–98, 2017.