

SALICILATOS COMO INIBIDORES DO PROCESSO OXIDATIVO MEDIADO POR COBRE E FERRO NO BIODIESEL B100**Eduardo Vivian Masetto^a, Ana Cláudia Lazaroto^a, Giovanna Oleinik^a, Fernanda Oliveira Lima^a, André Lazarin Gallina^b e Letiére C. Soares^{a,*}**^aUniversidade Federal da Fronteira Sul, 85770-000 Realeza – PR, Brasil^bDepartamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, 85040-167 Guarapuava – PR, Brasil

Recebido em 04/03/2022; aceito em 19/05/2022; publicado na web em 19/06/2022

SALICYLATES AS INHIBITORS OF THE OXIDATIVE PROCESS MEDIATED BY COPPER AND IRON IN BIODIESEL B100. Biodiesel is a renewable fuel produced from vegetable oils and animal fats transesterification. However, due to its chemical characteristics, it is susceptible to oxidation causing losses to its manufacturers and users. In this work a series of salicylates were synthesized and employed as secondary antioxidants in biodiesel B100. The accelerated oxidation tests were carried out against copper and iron. The biodiesel oxidation degree was followed by the acidity index. Among the synthesized compounds, isopropyl salicylate was able to inhibit the oxidation process by 55% when induced by copper and 52% when it was induced by iron after 8 hours exposure. The commercial antioxidant TBHQ was used as a positive control presenting lower inhibition values than isopropyl salicylate. It should be noted that salicylates are accessible molecules in just one reaction step, high yields and low cost, these being desirable characteristics for the biodiesel industry.

Keywords: acidity index; salicylates; secondary antioxidants.

INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento tecnológico e econômico dos países, além do crescente aumento da população mundial, estabelece uma demanda energética que vem acompanhada por altos níveis de emissão de gases poluentes, em especial de CO₂.¹ Esse fato deve-se, principalmente, pela participação dos combustíveis fósseis que, em 2019, representavam 85% da matriz energética mundial.²

A emissão dos gases do efeito estufa fez com que a superfície do planeta aumentasse a absorção da radiação solar, culminando em um incremento de 0,75 °C, na temperatura média do planeta no último século. Para além, estima-se que entre os anos de 2030 e 2053 a temperatura média do planeta aumentará em 1,5 °C.³ Estudos recentes indicam que, nesse mesmo período, será necessária uma redução entre 40-70% na emissão dos gases do efeito estufa para evitarmos atingir o valor estimado.⁴

O setor de transporte, responsável por aproximadamente 25% da emissão global de CO₂, assim tornou-se uma importante área de pesquisa para implementação de energias renováveis.⁵ O biodiesel, combustível derivado de fontes renováveis de energia, tem sido apontado como um sucessor ao diesel mineral devido a inúmeras vantagens ambientais e tem sido apoiado por inúmeras políticas públicas a nível mundial.^{4,6}

Um dos maiores desafios da indústria do biodiesel é a instabilidade química. Durante as etapas de transporte e armazenagem, o biodiesel sofre degradação, principalmente, em decorrência do processo de autooxidação. No entanto, outros fatores como exposição à umidade, luz, calor e metais intensificam a geração de radicais livres, acelerando o processo de oxidação.⁷ De acordo com Zhao, a presença de metais, mesmo em quantidades muito pequenas, são capazes de desencadear o processo oxidativo no biodiesel, alterando parâmetros como acidez e viscosidade, devido à formação de hidroperóxidos e compostos carbonílicos.^{8,9}

Os metais podem catalisar o processo de oxidação do biodiesel

através dos seguintes mecanismos: a) transferência eletrônica direta das olefinas para os metais de alta valência; b) formação de um complexo ativado entre oxigênio e metais de baixa valência; c) autooxidação de metais redutores, produzindo radicais de oxigênio que irão reagir com os lipídios; d) redução ou oxidação de hidroperóxidos para RO• ou ROO• que irão reagir com os lipídios.¹⁰

Espécies metálicas como cobre, ferro, níquel, cobalto, manganês, vanádio e ligas metálicas, como aço carbono, também são capazes de acelerar a oxidação do biodiesel,^{11,12} sendo o último o mais utilizado nos tanques de armazenamento de combustíveis. Atualmente, sabe-se que o cobre, em concentrações de 1 mg.L⁻¹, é capaz de catalisar de forma significativa o processo de oxidação do biodiesel.¹² A forma como os metais são introduzidos ao biocombustível variam desde corrosão em equipamentos utilizados na produção, processamento e armazenamento até ao contato direto do biodiesel com diferentes partes metálicas do motor.^{13,14}

O modo de ação das espécies químicas para retardar ou interromper o processo de autooxidação é utilizado para classificá-las como antioxidantes primários ou secundários. Os primários atuam interrompendo a cadeia da reação, através da doação de elétrons ou hidrogênio aos radicais livres. Já os secundários atuam por diversos mecanismos, como: sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos, desativação do oxigênio singlete, absorção de radiação ultravioleta e complexação de metais.¹⁵⁻¹⁷

Nesse contexto, a busca por moléculas que possam inibir a degradação do biodiesel tem sido alvo de estudo de diversos grupos de pesquisa. Recentemente, Fashe e Sui, descreveram a utilização da tetraetilpentanamina (TEPA) como um antioxidante efetivo para biodiesel. Os resultados demonstram que a TEPA atua como agente quelante de íons ferro e cobre aumentando a estabilidade oxidativa do biodiesel de forma significativa.¹⁸

Em 2021, os efeitos negativos causados pelos íons metálicos no biodiesel levaram Wang e colaboradores a estudarem a combinação dos antioxidantes TEPA e [MI] [C₆H₂(OH)₃COO] na inativação efetiva do processo de oxidação do biodiesel mediado por íons de Cu⁺² e Fe⁺³.¹⁹

*e-mail: letiere.soares@uffs.edu.br

Ghazali e colaboradores investigaram os efeitos da exposição do biodiesel de palma ao cobre. Os testes foram realizados na faixa de temperatura de 25-27 °C e tempo de exposição entre 200 e 2880 horas. Os resultados do trabalho demonstram que os componentes majoritários do biodiesel, palmitato de metila (38,64%), oleato de metila (43,29%) e linoleato de metila (6,92%) tiveram as concentrações reduzidas para 33,78%, 31,34% e 1,09%, respectivamente. Essas mudanças na composição causam alterações nas propriedades do biocombustível, comprometendo a qualidade do biodiesel.²⁰

Yamamoto e Kambara relataram que há mecanismos de complexação de Titânio com o salicilaldeído e salicilato de metila quando adicionados a soluções de tetra-alcóxido de titânio.²¹ Babko descreve que ao adicionar ânions derivados de salicilatos a uma solução de complexos de cobre e piridina, a mesma sofre alterações em suas propriedades, atribuídas à complexação dos ânions salicilatos com os íons de cobre.²² Secco e Venturini observaram a ação quelante de íons derivados do ácido salicílico com íons de alumínio através da liberação do hidrogênio fenólico, tornando o mesmo um possível ligante para a complexação de íons metálicos.²³

Estudos mais recentes demonstram que a presença de derivados do ácido salicílico pode contribuir para o estado de complexação de cobre (II) através de diferentes mecanismos antioxidantes em complexos ternários.²⁴ Em um estudo de orbitais moleculares, realizado por Ohno *et al.*, demonstrou-se, através de modelos otimizados, a possível estrutura formada no mecanismo responsável pela complexação de íons de ferro (III) por salicilatos e citratos, sendo que o complexo formado através do salicilato era mais energeticamente favorável.²⁵

Antioxidantes tradicionais, empregados na indústria de biodiesel, comumente possuem diferentes mecanismos que retardam a continuação do processo oxidativo e não os fatores que levam à iniciação do mesmo. Além disso, muitos são sólidos à temperatura ambiente e pouco solúveis no biocombustível. Essas características dificultam a inserção no biodiesel e podem diminuir a ação destas moléculas na prática.¹⁸ Compostos mais solúveis ajudam na dispersão do antioxidante, fazendo que o mesmo seja mais efetivo, sendo que essa característica está presente nos compostos alquílicos derivados do ácido salicílico, por possuírem menor polaridade.

Destaca-se que esses compostos são líquidos a temperatura ambiente e aspecto oleoso, características desejáveis para aplicação no biodiesel. Além disso, a síntese destes compostos envolve rotas curtas, simples e de baixo custo.

Com base no exposto, o presente trabalho apresenta a atividade antioxidante de salicilatos no biodiesel de soja, quando na presença dos metais cobre e ferro. Embora os salicilatos sejam moléculas de fácil acesso e conhecidas na literatura, sua utilização ainda pode ser expandida, já que boa parte dos estudos relatados são voltados para investigações farmacológicas. Por isso, este estudo traz como inovação novas possibilidades para aplicação com fins tecnológicos destes compostos.

Dessa forma, os resultados deste trabalho trazem uma alternativa para a indústria do biodiesel, pois os salicilatos podem ser sintetizados em elevados rendimentos e em apenas uma etapa reacional, além

de serem líquidos e estáveis à temperatura ambiente e de fácil solubilidade no biodiesel.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos salicilatos

Em um balão reacional, equipado com condensador de refluxo, adicionou-se 1,38 g de ácido salicílico, ácido sulfúrico concentrado em quantidade estequiométrica e 10 mL do álcool de interesse. O sistema reacional foi mantido sob refluxo por um período de 24 horas. Em seguida, adicionou-se 20 mL de diclorometano e a fase orgânica foi lavada com água e solução saturada de bicarbonato de sódio. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi removido a pressão reduzida. Os produtos foram purificados por destilação a vácuo.²⁶ O mecanismo da reação de síntese dos salicilatos está descrito a seguir (Figura 1).

Síntese do biodiesel

Uma solução metanólica de hidróxido de potássio (KOH) foi preparada através da dissolução de 1,5 g de hidróxido de potássio em 35 mL de metanol com o auxílio de agitação e controle de temperatura. Em um balão de fundo chato (500 mL) foi adicionado 100 mL de óleo de soja, aquecido em banho-maria e sob agitação, com auxílio de uma barra magnética, até atingir a temperatura de 45 °C. Em seguida, adicionou-se a solução de metóxido de potássio ao óleo pré-aquecido e esta mistura reacional permaneceu 60 min a 45 °C com agitação constante. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação de líquidos, em que foi mantida por 1 hora. A fase inferior (glicerina) foi separada do biodiesel. O volume do biodiesel foi medido com auxílio de uma proveta e iniciou-se a etapa de lavagem: 1) 30 mL de solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v); 2) 30 mL de solução saturada de cloreto de sódio; 3) 30 mL de água destilada.²⁷

Teste de oxidação do biodiesel mediado por cobre e ferro

Em uma placa de petri de 100 mm foi adicionado 40 g de biodiesel e 4 g do metal em pó a ser estudado. A placa foi transferida para a estufa, com temperatura de 125 ± 5 °C. Para análise do potencial antioxidante dos salicilatos, eles foram adicionados ao biodiesel na concentração de 1000 mg L⁻¹. O acompanhamento da oxidação do biodiesel foi realizado pela determinação do índice de acidez, uma vez que o aumento da acidez está diretamente relacionada à degradação do biodiesel. As análises foram realizadas nos tempos de 0, 2, 4, 6 e 8 horas.²⁸

Determinação do índice de acidez (I.A.)

Pesou-se aproximadamente 1g da amostra de biodiesel em um erlenmeyer de 125 mL, e adicionaram-se 12,5 mL de uma solução de éter etílico e etanol (2:1, v/v). Em seguida, foram adicionadas duas gotas do indicador fenolfaleína e titulada com uma solução de KOH (0,05 mol L⁻¹), até o aparecimento da coloração rósea.²⁹

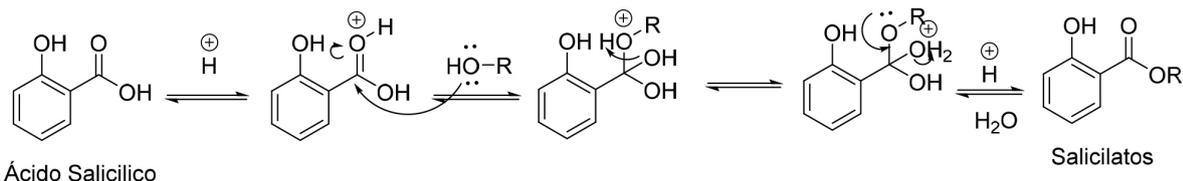


Figura 1. Mecanismo de reação de síntese dos salicilatos

Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os salicilatos foram caracterizados por espectroscopia de RMN em um aparelho da marca Bruker modelos DPX 400, operando a 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C . Para tanto, as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Essas análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os dados espectrais foram descritos da seguinte forma: a) ^1H RMN - deslocamento químico (δ), multiplicidade, constante de acoplamento (J) em Hertz e integral da área de cada sinal. b) ^{13}C RMN – os deslocamentos químicos são descritos em ppm, utilizando como referência o pico do CDCl_3 em 77 ppm.³⁰

Atividade Antioxidante via captura do radical DPPH

O método baseia-se na transferência de elétrons em que, por ação de um antioxidante (AH) o 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), que possui cor púrpura, é reduzido formando difenil-picril-hidrazina (DPPH-H), de coloração amarela, com conseqüente desaparecimento da absorbância no comprimento de onda de 515 nm. Foram preparadas soluções de 1000 mg L^{-1} para cada um dos salicilatos sintetizados dissolvidos em etanol e uma solução etanólica de DPPH 0,1 mmol L^{-1} que foi posteriormente diluída por um fator de 5. Para as determinações adicionou-se a cada 0,3 mL de amostra 2,7 mL da solução de DPPH (A_{amostra}), exceto nas amostras controle, em que foi adicionado o solvente etanol. Para a absorbância do controle o procedimento foi repetido, porém, ao invés da amostra foram utilizados 0,3 mL do solvente utilizado na preparação da amostra (A_{controle}). Após a adição do DPPH, esperaram-se 40 minutos e procedeu-se a leitura no espectrofotômetro a 515 nm.³¹ A partir dos resultados obtidos determinou-se o percentual de captura do radical livre. A capacidade de eliminar o radical DPPH (% de atividade antioxidante) foi calculada utilizando a equação 2:

$$\text{Atividade Antioxidante (\%)} = \left(\frac{A_{(\text{controle})} - A_{(\text{amostra})}}{A_{(\text{controle})}} \right) \times 100 \quad (2)$$

em que: $A_{(\text{controle})}$ = absorbância da solução de DPPH sem a amostra; $A_{(\text{amostra})}$ = absorbância da amostra com o DPPH.

Análise estatística

Como critério de seleção para os resultados de índice de acidez e captura do radical livre DPPH dos salicilatos, foi utilizado o teste t com nível de confiança de 95% realizado no programa Assistat.

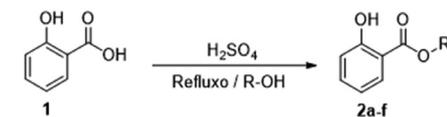
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese dos salicilatos

Os salicilatos foram obtidos através de uma reação de esterificação do ácido salicílico em meio ácido, conforme Tabela 1. Embora sejam estruturas simples, os salicilatos são compostos fenólicos e de acordo com a literatura, essa classe de compostos é incluída na categoria de interruptores de radicais livres, sendo muito eficientes na prevenção da autooxidação, através da inativação dos radicais peróxil.³² Os principais antioxidantes sintéticos empregados no biodiesel são compostos fenólicos, como o TBHQ (t-butil-hidroquinona), o BHA (butil-hidroxianisol) e o BHT (butil-4-hidroxitolueno).³³

Observa-se que a temperatura desempenha um papel importante na condução da reação, visto que os rendimentos das reações foram

Tabela 1. Rendimento obtido na síntese dos salicilatos



Entrada	Composto	R	Solvente	Ponto de Ebulição (°C)	Rendimento (%) ^a
1	2a	Me	Metanol	64,7	73
2	2b	Et	Etanol	78,4	77
3	2c	Pr	Propanol	97,0	94
4	2d	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Propanol	82,5	73
5	2e	But	Butanol	117,7	98
6	2f	<i>i</i> -But	<i>i</i> -Butanol	108,0	98

^a Rendimento obtido após etapa de extração e destilação.

significativamente aumentados com o ponto de ebulição dos álcoois empregados (Tabela 1).

O emprego de álcoois de cadeias ramificadas não representa uma limitação para a metodologia (Tabela 1, Entradas 4 e 6), sendo possível obter o salicilato de *i*-Butila com 98% de rendimento, como apresentado na entrada 6. No entanto, ao empregar um álcool secundário (*i*-propanol), o rendimento da reação foi diminuído. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento do impedimento estérico (Tabela 1, Entrada 4).

Teste de oxidação do biodiesel mediado por cobre e ferro

O biodiesel foi submetido ao teste de oxidação mediado por cobre elementar. O teste foi conduzido por um período de 8 horas a 125 ± 5 °C. As amostras de biodiesel foram coletadas a cada duas horas e a oxidação do biodiesel foi determinada pelo índice de acidez. Neste experimento, o biodiesel acrescido com os salicilatos sintetizados, na concentração de 1000 mg L^{-1} , foi comparado ao Biodiesel Controle (acrescido apenas de cobre elementar) e ao biodiesel aditivado com TBHQ, na mesma concentração dos salicilatos. A análise de acidez realizada no tempo 0 horas demonstra que todas as amostras de biodiesel apresentaram valores de acidez muito próximas, ou seja, a adição de salicilatos não acarreta mudança significativa no índice de acidez do biodiesel, todas as amostras apresentaram acidez abaixo de 0,5 mg de KOH/g de biodiesel, conforme pode ser observado na Figura 2.

No tempo de 2 horas de oxidação fica evidenciado que o índice de acidez do biodiesel controle dobra o valor comparado ao tempo inicial (0 horas). Esse resultado é acompanhado pelas amostras de biodiesel aditivados com os salicilatos de metila e butila (Figura 2). No entanto, para os salicilatos de etila, propila, isopropila e isobutila, observa-se uma redução no índice de acidez de 8,03%, 19,35%, 25,91% e 18,26%, respectivamente (Tabela 2, Entradas 3, 4, 5 e 7), em relação às amostras de biodiesel sem aditivos. Destaca-se que, no período de 2 horas, o salicilato de isopropila supera o valor de 18,26% obtido para o antioxidante TBHQ (Tabela 2, Entradas 5 e 8). De acordo com a análise estatística, o resultado apresentado pelo salicilato de isopropila é significativamente diferente do valor de acidez obtido para o biodiesel aditivado com TBHQ.

No período de 4 horas do teste de oxidação, o índice de acidez do Biodiesel Controle aumentou para 1,54 mg de KOH/g de biodiesel. Nesse mesmo intervalo de tempo, o índice de acidez das amostras contendo os salicilatos permaneceu na faixa de 1,04-1,24 mg de KOH/g de óleo, Figura 2. O teste estatístico demonstra que a acidez do Biodiesel Controle é significativamente diferente das demais

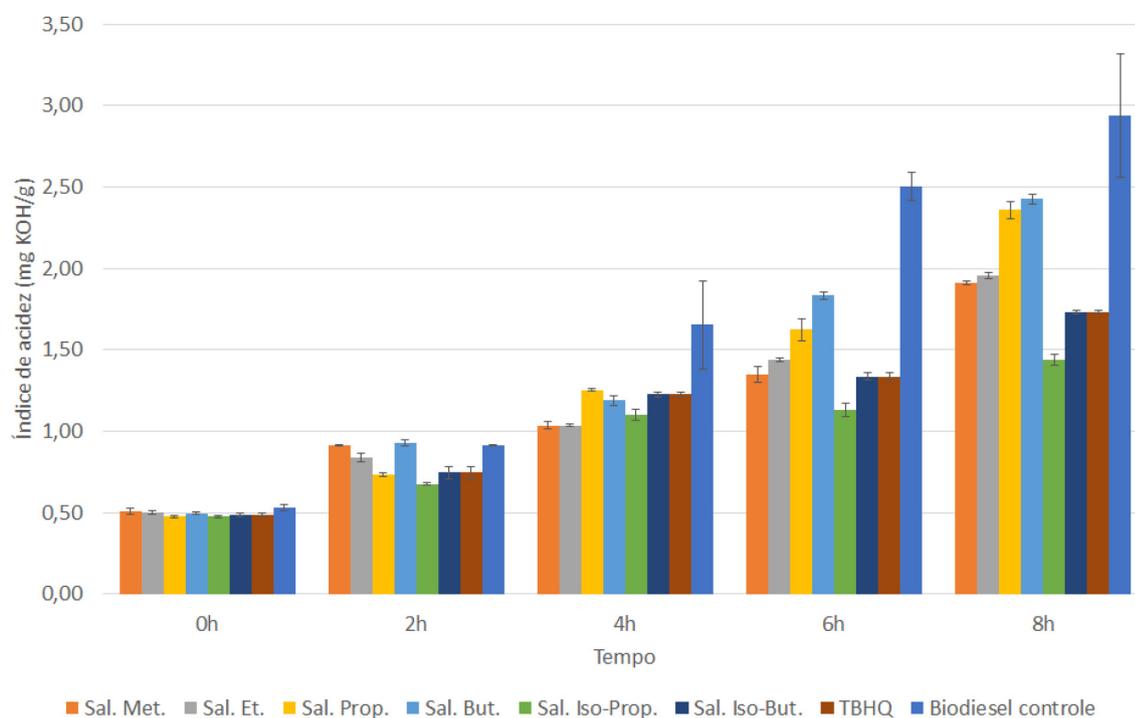


Figura 2. Oxidação do biodiesel mediado por cobre na presença dos salicilatos a 1000 mg L^{-1}

Tabela 2. Resultados do teste t para os percentuais de inibição do processo oxidativo mediado por cobre a $125 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

Entrada	Tempo de oxidação	Antioxidante	Índice de acidez (mg KOH/g biodiesel)	Inibição da oxidação (%) ^b
1		Biodiesel Controle ^a	$0,91 \pm 0,01$	-
2		Sal. de metila ^{ab}	$0,91 \pm 0,02$	$0,00 \pm 1,09$
3		Sal. de etila ^{ab}	$0,84 \pm 0,03$	$8,03 \pm 2,56$
4	2h	Sal. de propila ^{ab}	$0,74 \pm 0,01$	$19,35 \pm 0,75$
5		Sal. de i-propila ^b	$0,68 \pm 0,01$	$25,91 \pm 0,57$
6		Sal. de butila ^{ab}	$0,93 \pm 0,02$	$-1,81 \pm 1,25$
7		Sal. de i-butila ^{ab}	$0,75 \pm 0,04$	$18,26 \pm 3,62$
8		TBHQ ^{ab}	$0,75 \pm 0,04$	$18,26 \pm 3,62$
9		Biodiesel Controle ^a	$1,52 \pm 0,09$	-
10		Sal. de metila ^{ab}	$1,04 \pm 0,02$	$41,46 \pm 8,82$
11		Sal. de etila ^{ab}	$1,04 \pm 0,01$	$40,94 \pm 2,56$
12	4h	Sal. de propila ^{ab}	$1,25 \pm 0,01$	$16,36 \pm 6,21$
13		Sal. de i-propila ^b	$1,10 \pm 0,03$	$32,05 \pm 11,17$
14		Sal. de butila ^{ab}	$1,19 \pm 0,03$	$21,45 \pm 6,66$
15		Sal. de i-butila ^{ab}	$1,24 \pm 0,02$	$18,71 \pm 2,34$
16		TBHQ ^{ab}	$1,23 \pm 0,02$	$21,97 \pm 0,05$
17		Biodiesel Controle ^a	$2,50 \pm 0,09$	-
18		Sal. de metila ^{ab}	$1,35 \pm 0,05$	$46,20 \pm 0,95$
19		Sal. de etila ^{ab}	$1,44 \pm 0,01$	$42,43 \pm 1,90$
20	6h	Sal. de propila ^{ab}	$1,62 \pm 0,07$	$35,16 \pm 0,48$
21		Sal. de i-propila ^b	$1,13 \pm 0,04$	$54,79 \pm 3,13$
22		Sal. de butila ^{ab}	$1,83 \pm 0,02$	$26,69 \pm 3,27$
23		Sal. de i-butila ^{ab}	$1,30 \pm 0,01$	$47,90 \pm 1,76$
24		TBHQ ^{ab}	$1,34 \pm 0,03$	$46,54 \pm 2,83$
25		Biodiesel Controle ^a	$2,95 \pm 0,38$	-
26		Sal. de metila ^{ab}	$1,91 \pm 0,01$	$39,70 \pm 4,64$
27		Sal. de etila ^{ab}	$1,96 \pm 0,02$	$38,26 \pm 5,41$
28	8h	Sal. de propila ^{ab}	$2,36 \pm 0,05$	$26,10 \pm 3,19$
29		Sal. de i-propila ^b	$1,44 \pm 0,04$	$55,18 \pm 2,17$
30		Sal. de butila ^{ab}	$2,43 \pm 0,03$	$23,22 \pm 4,74$
31		Sal. de i-butila ^{ab}	$1,73 \pm 0,01$	$45,70 \pm 3,76$
32		TBHQ ^{ab}	$1,73 \pm 0,01$	$45,70 \pm 3,76$

^a Determinado a partir da equação 1. ^b Biodiesel na ausência de antioxidante (Biodiesel Controle). *Letras iguais representam que não houve diferença significativa entre as médias, com 95% de confiança.

amostras. Os percentuais de inibição estão na faixa de 16,36-40,95% (Tabela 2, Entradas 10 a 15), com destaque para os salicilatos de metila, etila e isopropila que superaram a atividade antioxidante do TBHQ (Tabela 2, Entradas 10, 11, 13 e 16).

Após 6 horas de oxidação observa-se que os salicilatos de cadeias lineares menores apresentam maior potencial na inibição da oxidação, quando comparados aos salicilatos de cadeias lineares mais longas (Tabela 2, Entradas 18, 19, 20 e 22). Já os salicilatos de cadeia ramificadas apresentaram os maiores percentuais de redução do processo oxidativo, com 54,79% para o salicilato de isopropila e 47,90% para o salicilato de isobutila (Tabela 2, Entradas 21 e 23). Os resultados obtidos nestes dois casos foram superiores aos encontrados para as amostras contendo TBHQ (Tabela 2, Entrada 24). De acordo com o teste estatístico, o resultado apresentado para o salicilato de isopropila foi significativamente diferente do valor observado para o antioxidante TBHQ.

Decorrido 8 horas de experimento, o perfil do processo oxidativo foi muito semelhante ao observado em 6 horas de oxidação. Os salicilatos de cadeia linear mais curtas (metila e etila) foram mais efetivos na inibição do processo oxidativo, quando comparado às estruturas de cadeia mais longa (propila e butila). Observa-se um decréscimo da atividade antioxidantes com o aumento da cadeia carbônica (Tabela 2, Entradas 26, 27, 28 e 30). Já os salicilatos de cadeia ramificada apresentam os melhores resultados com índice de acidez de 1,44 mg de KOH/g de biodiesel para o salicilato de isopropila e 1,73 mg de KOH/g de biodiesel para o salicilato de isobutila. Novamente o salicilato de isopropila destacou-se na inibição do processo oxidativo, atingindo o valor de 55,18%, enquanto o TBHQ reduziu a oxidação do biodiesel em 45,70% (Tabela 2, Entradas 29 e 32). Novamente, o teste estatístico demonstra que os resultados são significativamente diferentes entre si.

Da mesma forma como foi desenvolvido o teste de oxidação mediado por cobre elementar, os salicilatos foram avaliados na inibição do processo oxidativo do biodiesel mediado por ferro elementar.

Durante as duas primeiras horas de oxidação, os valores de acidez das amostras de biodiesel contendo os salicilatos foram

muito próximos do valor obtido para o Biodiesel Controle, Figura 3. Conforme a Tabela 3 (Entradas, 2, 3 e 4), percebe-se que os salicilatos de metila, etila e propila não foram capazes de inibir a oxidação mediada por ferro. No entanto, verifica-se que cadeias mais longas e ramificadas contribuem no processo de inibição da oxidação do biodiesel (Tabela 3, Entradas, 5, 6 e 7), fornecendo percentuais de inibição levemente superiores ao TBHQ (Tabela 3, Entrada 8). No entanto, de acordo com a análise estatística, os resultados não são significativamente diferentes.

Como pode ser verificado no Figura 3, o efeito protetor dos salicilatos torna-se mais perceptível a partir da quarta hora de oxidação, na qual o biodiesel atinge valores de acidez de 1,35 mg de KOH/g de biodiesel (Tabela 3, Entrada 9). Neste mesmo período de exposição, as amostras de biodiesel acrescidas com os salicilatos apresentaram valores de acidez na faixa de 0,78 a 1,04 mg de KOH/g de óleo (Tabela 3, Entradas 10 - 15), resultados próximos ao obtido para o biodiesel aditivado com TBHQ, 0,74 mg de KOH/g de biodiesel (Tabela 3, Entrada 16). O teste estatístico demonstra que a oxidação do Biodiesel Controle foi significativamente diferente das demais amostras. Analisando o percentual de inibição do processo oxidativo, os biodieseis acrescidos de salicilatos apresentaram valores de acidez na faixa de 22,66 a 42,36% menores do que o biodiesel Biodiesel Controle (Tabela 3, Entradas 10 - 15). Com destaque para o salicilato de isopropila e isobutila, com percentuais de inibição na mesma faixa do TBHQ (Tabela 3, Entradas 13, 15 e 16).

Transcorrido o período de 6 horas de oxidação, o Biodiesel Controle apresentou índice de acidez de 1,75 mg de KOH/g de biodiesel, este valor é cerca de 38,27-50,26% superior aos índices de acidez obtidos para os biodieseis aditivados com os salicilatos (Tabela 3, Entradas 17 - 23). Destacam-se os salicilatos de etila e isopropila, com percentuais de redução do processo oxidativo de 50,13 e 50,26%, respectivamente (Tabela 3, Entradas 19 e 21). Cabe ressaltar que os valores obtidos para esses salicilatos foram superiores aos resultados para o antioxidante comercial TBHQ (Tabela 3, entrada 24).

Ao final do período de 8 horas de oxidação, os biodieseis contendo os salicilatos apresentaram índices de acidez que ficaram na faixa de 1,08-1,39 mg de KOH/g de biodiesel, valores equivalentes a

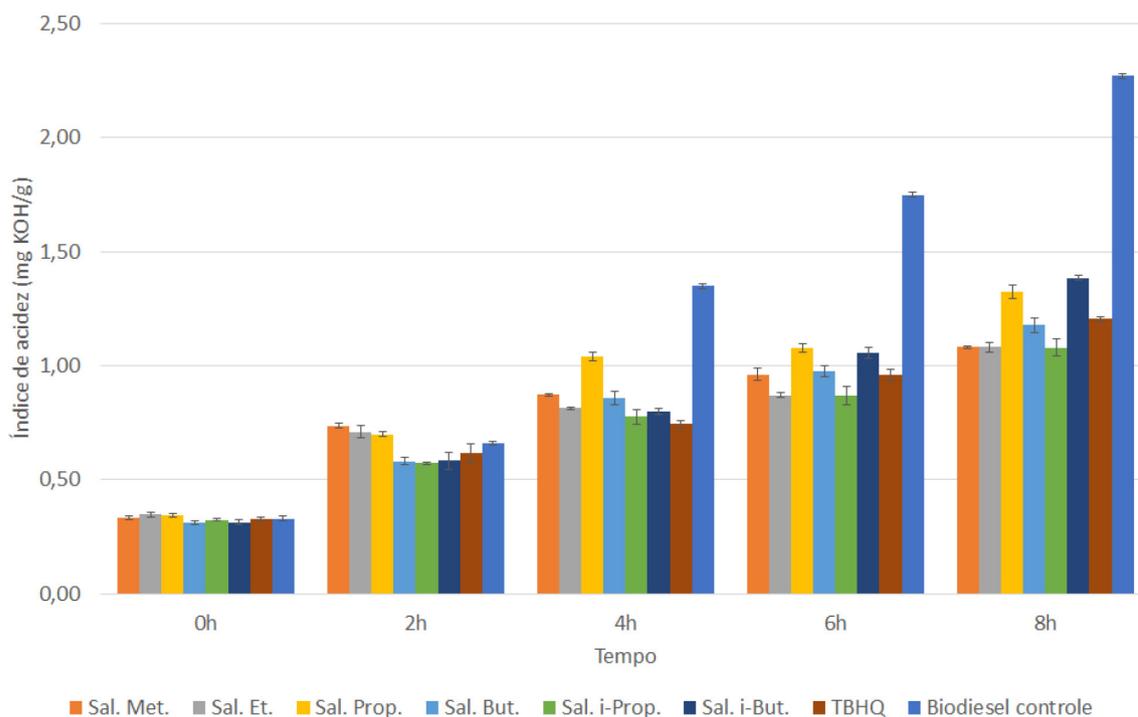


Figura 3. Oxidação do biodiesel mediado por ferro na presença dos salicilatos a 1000 mg L⁻¹

Tabela 3. Resultados do teste t para os percentuais de inibição do processo oxidativo mediado por ferro a 125 ± 5 °C

Entrada	Tempo de oxidação	Antioxidante	Índice de acidez (mg KOH/g biodiesel)	Inibição da oxidação (%) ^b
1		Biodiesel Controle ^a	0,66 ± 0,01	-
2		Sal. de metila ^b	0,74 ± 0,01	- 11,52 ± 3,93
3		Sal. de etila ^b	0,71 ± 0,03	-7,37 ± 2,10
4	2h	Sal. de propila ^{ab}	0,70 ± 0,01	-5,92 ± 2,92
5		Sal. de i-propila ^b	0,57 ± 0,01	13,26 ± 0,66
6		Sal. de butila ^b	0,58 ± 0,02	10,33 ± 2,08
7		Sal. de i-butila ^b	0,58 ± 0,02	11,56 ± 4,62
8		TBHQ ^b	0,62 ± 0,01	6,53 ± 3,54
9		Biodiesel Controle ^a	1,35 ± 0,01	-
10		Sal. de metila ^b	0,87 ± 0,01	35,20 ± 0,62
11		Sal. de etila ^b	0,81 ± 0,01	39,51 ± 1,18
12	4h	Sal. de propila ^{ab}	1,04 ± 0,02	22,66 ± 2,27
13		Sal. de i-propila ^b	0,78 ± 0,03	42,36 ± 2,35
14		Sal. de butila ^b	0,86 ± 0,01	36,17 ± 1,55
15		Sal. de i-butila ^b	0,80 ± 0,02	40,71 ± 2,22
16		TBHQ ^b	0,74 ± 0,01	44,78 ± 1,37
17		Biodiesel Controle ^a	1,75 ± 0,01	-
18		Sal. de metila ^b	0,96 ± 0,03	44,92 ± 1,72
19		Sal. de etila ^b	0,87 ± 0,02	50,13 ± 1,41
20	6h	Sal. de propila ^{ab}	1,08 ± 0,02	38,27 ± 0,98
21		Sal. de i-propila ^b	0,87 ± 0,02	50,26 ± 1,24
22		Sal. de butila ^b	0,98 ± 0,03	44,12 ± 1,86
23		Sal. de i-butila ^b	1,06 ± 0,03	39,50 ± 1,24
24		TBHQ ^b	0,96 ± 0,01	45,00 ± 0,98
25		Biodiesel Controle ^a	2,27 ± 0,01	-
26		Sal. de metila ^b	1,08 ± 0,01	52,41 ± 0,45
27		Sal. de etila ^b	1,08 ± 0,01	52,44 ± 0,55
28	8h	Sal. de propila ^{ab}	1,32 ± 0,03	41,79 ± 1,27
29		Sal. de i-propila ^b	1,08 ± 0,05	52,48 ± 2,40
30		Sal. de butila ^b	1,18 ± 0,04	48,19 ± 1,98
31		Sal. de i-butila ^b	1,39 ± 0,05	39,08 ± 2,22
32		TBHQ ^b	1,20 ± 0,01	47,03 ± 0,21

^a Determinado a partir da equação 1. ^b Biodiesel na ausência de antioxidantes (Biodiesel Controle). *Letras iguais representam que não houve diferença significativa entre as médias, com 95% de confiança.

39,08-52,48% inferiores comparados ao Biodiesel Controle (Tabela 3, entradas 25-31), demonstrando a efetividade dos salicilatos na inibição da oxidação mediada por ferro. Após o período de 8 horas os salicilatos de metila, etila, isopropila e butila (Tabela 3, entradas 26, 27, 29 e 30) apresentaram valores de inibição superiores ao antioxidante comercial TBHQ (Tabela 3, entrada 32). No entanto, a análise estatística demonstra que estes resultados não apresentam diferenças significativas entre si.

O índice de acidez é um indicativo do processo oxidativo do biodiesel, a partir da degradação dos hidroperóxidos formados na etapa de propagação da peroxidação. Esse processo pode ser catalisado através da presença de metais de transição, mesmo em pequenas quantidades. Dessa forma, os salicilatos demonstraram potencial na inibição da oxidação do biodiesel, através da redução dos índices de acidez com a adição dos salicilatos, comparados ao biodiesel controle e ao TBHQ, principal antioxidante empregado na indústria.

Captura do radical DPPH

Dois mecanismos são propostos quando um antioxidante reage com o radical DPPH realizando a neutralização ou redução. O primeiro baseia-se na transferência de elétrons, já o segundo mecanismo envolve a transferência de um átomo de hidrogênio.

De acordo com a literatura, o principal mecanismo acontece pela transferência de elétrons, o segundo mecanismo é considerado uma via marginal e pode ocorrer de forma reversível.³² Assim, moléculas que atuam na captura do radical DPPH podem ser classificadas como antioxidantes primários.¹⁵⁻¹⁷

Baseado no exposto, a atividade na captura do radical DPPH, além de indicar a potencialidade de uma estrutura como um possível antioxidante, possibilita classificá-lo quanto ao mecanismo de ação, ou seja, antioxidantes primários e secundários.

Na Tabela 4 são apresentados os percentuais da captura do radical DPPH quando soluções dos salicilatos foram empregadas na concentração de 1000 mg L⁻¹.

Tabela 4. Resultados do teste t para a captura do radical livre DPPH

Entrada	Antioxidante (1000 mg L ⁻¹)	Captura do DPPH (%) ^a
1	Salicilato de Metila ^a	6,24 ± 1,61
2	Salicilato de Etila ^a	5,15 ± 2,49
3	Salicilato de Propila ^a	6,69 ± 1,68
4	Salicilato de i-Propila ^a	6,10 ± 0,76
5	Salicilato de Butila ^a	6,05 ± 0,49
6	Salicilato de i-Butila ^a	6,16 ± 0,17

^a Ensaios realizados em triplicata.

Os mecanismos antioxidantes podem ser classificados como primários e secundários, de forma que os secundários podem incluir a inibição de hidroperóxidos, a regeneração de antioxidantes primários, eliminação de oxigênio singlete e a desativação de metais através do processo de quelação dos mesmos.³⁴ Os ensaios de captura do radical DPPH demonstraram que os salicilatos atuam como antioxidantes secundários, na inibição do processo de oxidação do biodiesel mediado pelos metais cobre e ferro. O mecanismo que envolve transferência de elétrons ou de prótons, avaliado pelo método DPPH, ocorre em um percentual baixo, na faixa de 5,15 - 6,69%.

CONCLUSÕES

Os salicilatos são estruturas simples, de fácil acesso, sendo sintetizadas em apenas uma etapa reacional, apresentando rendimentos na faixa de 73 – 98%. Todas as moléculas sintetizadas neste trabalho são líquidas à temperatura ambiente e apresentam uma boa solubilidade no biodiesel B100 e isso representa uma vantagem quando comparado aos antioxidantes sintéticos empregados para o biodiesel.

O cobre é um metal mais agressivo ao biodiesel, elevando o teor de acidez do combustível para aproximadamente 2,95 mg de KOH/g de biodiesel, enquanto o biodiesel exposto ao ferro, sobre as mesmas condições, teve a acidez elevada para aproximadamente, 2,27 mg de KOH/g de biodiesel.

Para o teste de oxidação mediado por cobre, o efeito antioxidante dos salicilatos tornam-se perceptíveis a partir da quarta hora do ensaio. Destaca-se o salicilato de isopropila, que foi capaz de inibir o processo oxidativo em $55,18 \pm 2,17\%$. Esse valor superou a atividade do antioxidante sintético TBHQ, com resultado de inibição de $45,70 \pm 3,76\%$.

Para os ensaios realizados com o ferro, o efeito antioxidante dos salicilatos torna-se mais acentuado a partir da quarta hora do experimento. O salicilato de isopropila mostrou-se o composto mais efetivo na inibição do processo oxidativo ($52,48 \pm 2,40\%$) e superando, novamente, o antioxidante TBHQ, com percentual de redução de $47,03 \pm 0,21\%$.

A baixa captura do radical DPPH sugere que os salicilatos atuam, majoritariamente, como antioxidantes secundários. O mecanismo de transferência de elétrons ou próton ocorre em percentuais baixos, na faixa de 5,15-6,69%.

Estudos futuros podem ser desenvolvidos buscando a aplicação dos salicilatos em blendas de biodiesel, bem como a avaliação de seu efeito sinérgico com outros antioxidantes comerciais.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os dados espectrais e os espectros de RMN de hidrogênio e carbono dos salicilatos estão presentes no Material Suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UFFS e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro/concessão de bolsa de Iniciação Científica (Edital N° 459/GR/UFFS/2019) e aos professores C. C. Silveira e R. F. Schumacher por viabilizarem as análises de RMN na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

REFERÊNCIAS

- Shokrkar, H.; Ebrahimi, S.; Zamani, M.; *Fuel* **2017**, 200, 380. [Crossref]
- BP Statistical Review of World Energy 2019. Pureprint Group Limited, UK, ISO 14001, FSC, 68th edition. 2019. Disponível em: <https://shortest.link/2dT5>. Acesso em 15 de janeiro de 2022
- Cui, G.; Xu, Y.; *Atmos. Environ.* **2021**, 244, 117908. [Crossref]
- Fernandez, I. A. P.; Liu, D. H.; Zhai, J.; *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, 119, 117. [Crossref]
- Hu, A.; Xie, N.; Yea, L.; *Applied Mathematical Modelling* **2021**, 91, 493. [Crossref]
- Siqueira, D. S.; Pereira, J. F. S.; Squizzato, A. L.; Rodrigues, M. A.; Lima, R. C.; Faria, A. N.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; *Renewable Energy* **2021**, 164, 1485. [Crossref]
- de Sousa, L. S.; de Moura, C. V. R.; de Moura, E. M.; *Fuel* **2021**, 288, 119632. [Crossref]
- Chen, T.; Hu, R.-Z.; Xu, M.; Yang, Q.; Shuai, S.-H.; Wang, J.; Yao, X. H.; Zhang, D. Y.; Fu, Y. J.; Li, L.; Zhao, W. G.; *Renewable Energy* **2020**, 149, 1282. [Crossref]
- Deshpandae, S.; Joshia, A.; Vaggea, S.; Anekar, N.; *Eng. Failure Anal.* **2019**, 105, 1319. [Crossref]
- Dos Santos, N. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2012.
- Chendynski, L. T.; Mantovani, A. C. G.; Sacada, F. Y.; Messias, G. B.; Santana, V. T.; Salviato, A.; Di Mouro, E.; Borsato, D.; *Fuel* **2019**, 242, 316. [Crossref]
- Squizzato, A. L.; Neri, T. S.; Coelho, N. M. M.; Ritcher, E. M.; Munoz, R. A. A.; *Fuel* **2018**, 234, 1452. [Crossref]
- Hu, E.; Xu, Y.; Hu, X.; Pan, L.; Jiang, S.; *Renewable Energy* **2012**, 37, 371. [Crossref]
- Hasseb, A. S. M. A.; Fazal, M. A.; Jahirul, M. I.; Masjuki, H. H.; *Fuel* **2011**, 90, 922. [Crossref]
- Jorge, N.; Luzia, D. M. M.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 946. [Crossref]
- Jorge, N.; Del Ré, P. V.; *Rev. Bras. Plantas Med.* **2012**, 14, 389. [Crossref]
- Wu, S.; Zheng, W.; Zhang, S.; You, G.; Luo, K.; *Polymer* **2020**, 188, 122143. [Crossref]
- Fashe, L.; Sui, M.; *Renewable Energy* **2019**, 143, 352. [Crossref]
- Wang, H.; Li, F.; Chen, Y.; Sui, M.; *Fuel* **2021**, 303, 121288. [Crossref]
- Ghazali, S.; Al-Zahrani, A.; Rubaiee, S.; Fazal, M. A.; *Fuel* **2022**, 310, 122341. [Crossref]
- Yamamoto, A.; Kambara, S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 21, 58. [Crossref]
- Babko, A.; *Talanta* **1968**, 15, 721. [Crossref]
- Secco, F.; Venturini, M.; *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1978. [Crossref]
- Kucková, L.; Jomová, K.; Švorcová, A.; Valko, M.; Segl'a, P.; Moncol, J.; Kožíšek, J.; *Molecules* **2015**, 20, 2115. [Crossref]
- Ohno, T.; Kubicki, J. D.; Amirbahman, A.; *Soil Science Society of America Journal* **2021**, 86, 181. [Crossref]
- Soares, L. C.; *Tese de Doutorado*, Santa Maria, Brasil, 2014.
- Geris, R.; Santos, N.A.C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1369. [Crossref]
- Trindade, D. M.; *Dissertação de Mestrado*, Toledo, Brasil, 2014.
- Karthikumar, S.; Kumar, R. S.; Moorthy, G. I.; Rigby, S. P.; Meganaharshini, M.; Romola, C. V. J.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2021**, 145, 111109. [Crossref]
- Zenebon, O.; Pascuet, N. S.; Tiglea, P.; *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*, 4ª ed., Instituto Adolfo Lutz: São Paulo, 2008.
- Braga, A. L.; Rodrigues, O. E. D.; Nascimento, V.; Taube, P. S.; Alberto, E. E.; Soares, L. C.; Schwab, R. S.; *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 6595. [Crossref]
- Oliveira, G. L. S.; *Rev. Bras. Plantas Med.* **2015**, 17, 36. [Crossref]
- Decker, E. A.; *Trends Food Sci., Technol.* **1998**, 9, 241. [Crossref]
- Santos-Sánchez, N. F.; Salas-Coronado, R.; Villanueva-Cañongo, C.; Hernández-Carlos, B. In *Antioxidants*; Shalaby, E., ed.; IntechOpen: London, 2019. [Crossref]

