

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

JOÃO PAULO ALMEIDA FREITAS

**AVALIAÇÃO DO EFEITO ANTIOXIDANTE DE EXTRATOS
NATURAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL**

São Cristóvão (SE)

(2018)

JOÃO PAULO ALMEIDA FREITAS

**AVALIAÇÃO DO EFEITO ANTIOXIDANTE DE EXTRATOS
NATURAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Co-orientador: Dr^a. Fernanda Rocha Morais França

São Cristóvão (SE)
(2018)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida e dádiva da saúde para viver cada dia em busca do desenvolvimento profissional e pessoal.

À minha mãe, Silvia Helena, por ser essa pessoa maravilhosa que me deu apoio em todos os momentos da minha vida e por nunca duvidar, nem por um segundo, da minha capacidade.

A Carla Kalline, minha amada esposa, por estar sempre comigo nas horas boas e ruins em que dela precisei, sempre me incentivando e apoiando a continuar, mesmo quando cansado e desmotivado.

A Miguel, meu filho, pelos sorrisos e abraços que me davam força e vontade de ser uma pessoa melhor e continuar minha caminhada para lhe proporcionar um futuro com a qualidade que merece.

A toda a minha família, irmãos, tios, avós por terem me proporcionado uma criação com restrições e liberdades, que fizeram de mim o que sou hoje.

A Gabriel Francisco, meu orientador, pela oportunidade de mostrar meu potencial como pesquisador e pela orientação.

A Fernanda Morais França, minha coorientadora, pela orientação, apoio, confiança, troca de experiências e conversas sérias e fiadas.

A Maria Susana, pelas sugestões, críticas construtivas e toda a ajuda com a análise estatística.

A todos os membros do LTA que de alguma forma me ajudaram nestes dois anos de pesquisa, seja pelas dicas, experiências trocadas, agendamento de equipamento ou conversas fiadas pelos corredores e laboratórios.

Ao LTA pelo apoio técnico indispensável para o sucesso deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma torceram por mim e me apoiaram por toda minha trajetória acadêmica.

RESUMO

A produção e utilização de biodiesel, incentivadas, entre outras, pela questão ambiental, vêm crescendo notavelmente com o passar dos anos. No Brasil, a maior parte é produzido com óleo de soja, seguido pelas gorduras animais e óleo de algodão. O óleo de algodão como fonte de biodiesel agrega valor à semente, uma vez que a fibra é o principal produto da oleaginosa. Essas matérias primas possuem em sua composição ácidos graxos insaturados, tornando o biodiesel susceptível a oxidação, o que prejudica o processo de transporte, armazenagem e utilização. Uma possível maneira de reduzir tal processo é utilizando aditivos antioxidantes. Comercialmente utilizam-se antioxidantes sintéticos que, apesar de sua eficácia, possuem limitações devido à sua não biodegradabilidade e toxicidade. Nesse contexto, surgem os antioxidantes naturais, que vêm sendo estudados como possíveis substituintes para os antioxidantes sintéticos e assim tornar o biodiesel uma fonte de energia ainda mais sustentável e menos poluente. Ainda, a utilização de mais de um antioxidante simultaneamente pode resultar em sinergia positiva, potencializando a ação dos aditivos, além de possibilitar a redução da quantidade utilizada e, conseqüentemente, aumentando a rentabilidade do biocombustível. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito antioxidante de extratos vegetais – catequina, curcumina e quercetina – na estabilidade oxidativa do biodiesel metílico do óleo da semente de algodão. Para tanto, foi avaliado o desempenho de cada aditivo individual e de suas combinações binárias e ternárias para diferentes concentrações no biodiesel – 1000, 2000 e 3000 ppm – por meio do planejamento experimental de mistura do tipo simplex centroide aumentado. O biodiesel foi sintetizado pela rota metílica utilizando hidróxido de potássio como catalisador e caracterizado em viscosidade cinemática, teor de água, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de acidez estabilidade oxidativa e teor de éster. Para avaliação do potencial antioxidante dos extratos, o antioxidante sintético BHA foi utilizado como referência. Para avaliar o efeito combinado dos extratos, foi utilizado o planejamento experimental do tipo simplex centroide aumentado. A análise estatística foi realizada utilizando o software Statística versão 10.0 com 95% de confiança. Os resultados foram analisados em termos de gráfico de Pareto, superfície de resposta, curvas de nível e análise de variância. O biodiesel sintetizado apresentou valores das propriedades mensuradas satisfatórios e no geral dentro das especificações. A estabilidade ficou abaixo do estabelecido na norma como já esperado, evidenciando a necessidade da utilização de antioxidantes. Com relação à ação antioxidante dos extratos, todos os três apresentaram poder antioxidante para o biodiesel estudado, sendo a catequina e a quercetina mais eficientes que o BHA. O aumento da concentração de extratos aumentou a estabilidade do biodiesel para todos os casos. Quando utilizados em combinação, os extratos apresentaram sinergia estatisticamente significativa apenas para o modelo de 1000 ppm, cabendo o modelo cúbico de resposta. Os planejamentos de 2000 e 3000 ppm resultaram no modelo linear, uma vez que as interações não foram significativas. Os planejamentos apresentaram de forma geral erro relativo baixo, evidenciando o ajuste dos mesmos, comprovado com os experimentos de representatividade, os quais também resultaram em erros baixos.

PALAVRAS-CHAVE: Antioxidantes; Biodiesel; Estabilidade oxidativa; Planejamento experimental.

ABSTRACT

The production and use of biodiesel, encouraged, among others, by the environmental issue, have been growing notably over the years. In Brazil, most of it is produced from soybean oil, followed by animal fats and cottonseed oil. Since the fiber is the main product of cotton, cottonseed oil as a source of biodiesel adds value this kind of crop. These raw materials have in their composition unsaturated fatty acids, what makes biodiesel susceptible to oxidation, which impairs the process of transportation, storage and use. One possible way to reduce such process is by using antioxidant additives. Synthetic antioxidants are commercially used which, despite their efficacy, have limitations due to their non-biodegradability and toxicity. In this context, natural antioxidants are emerging, which have been studied as possible substituents for synthetic antioxidants and thus make biodiesel an even more sustainable and less polluting source of energy. Moreover, the use of more than one antioxidant simultaneously can result in positive synergy, potentiating the antioxidant activity, in addition to reduce the amount used and, consequently, increasing the profitability of the biofuel. The objective of this work was to evaluate the antioxidant effect of plant extracts - catechin, curcumin and quercetin - on the oxidative stability of methyl biodiesel from cottonseed oil. To do so, the performance of each additive was assessed individually and in binary and ternary combinations for different concentrations in biodiesel – 1000, 2000 and 3000 ppm – by using simplex centroid augmented mixture experiment design . The biodiesel was synthesized by the methyl route using potassium hydroxide as catalyst and characterized in kinematic viscosity, water content, cold filter plugging point, acid value, oxidative stability and ester content. To evaluate the antioxidant potential of the extracts, the synthetic antioxidant BHA was used as reference. In order to evaluate the combined effect of the extracts, the experimental design of the centroid simplex type was used. Statistical analysis was performed using Statistica software version 10.0 with 95% confidence. The results were analyzed in terms of Pareto graph, response surface, contours surface and analysis of variance. The synthesized biodiesel's properties resulted in satisfactory values and in general within the technical specifications. The oxidative stability was below the minimum established in law as expected, evidencing the need of antioxidants. Regarding the antioxidant action of the extracts, all of them presented antioxidant power for the biodiesel studied, also catechin and quercetin were more efficient than BHA. By increasing the concentration of extracts, the biodiesel stability also increased for all cases. When used in combination, the extracts showed statistically significant synergy only for the 1000 ppm design with the cubic response model. 2000 and 3000 ppm designs resulted in linear model, since the interactions were not significant. The designs presented small relative error, evidencing the good adjustment of the data, proven by the representative experiments, which also resulted in small errors.

Key words: Antioxidants; Biodiesel; Oxidative stability; Experimental design.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção estimada de algodão na safra de 2015/2016 por estado produtor.	17
Tabela 2 - Principais ácidos graxos componentes do óleo da semente do algodão.....	18
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do óleo da semente do algodão.	18
Tabela 4 - Valores máximos para o PEFf de acordo com cada estado e mês do ano.....	23
Tabela 5 - Frações mássicas de cada antioxidante na amostra.	43
Tabela 6 - Resultado da caracterização do biodiesel sintetizado.....	46
Tabela 7 - Valores de PI para os antioxidantes utilizados individualmente. O biodiesel puro apresentou PI igual a 5,16 h.....	48
Tabela 8 - Valores do PI e da sinergia para o planejamento de 1000 ppm.	51
Tabela 9 - Análise de variância do planejamento de 1000 ppm considerando os modelos linear, quadrático e cúbico de resposta.	52
Tabela 10 - Erros relativos referentes ao planejamento de 1000 ppm.....	55
Tabela 11 - Experimento de representatividade do modelo cúbico para o planejamento de 1000 ppm.	55
Tabela 12 - Valores do PI e da sinergia para o planejamento de 2000 ppm.	56
Tabela 13 - Análise de variância do planejamento de 2000 ppm para os modelos linear, quadrático e cúbico de resposta.	57
Tabela 14 - Erros relativos referentes ao planejamento de 2000 ppm para o modelo de resposta cúbico.....	59
Tabela 15 - Experimento de representatividade do modelo cúbico para o planejamento de 2000 ppm.	60
Tabela 16 - Erro relativo referente ao planejamento de 2000 ppm para o modelo de resposta linear.	61

Tabela 17 - Experimento de representatividade do modelo linear para o planejamento de 2000 ppm.	62
Tabela 18 - Valores do PI e da sinergia para o planejamento de 3000 ppm.	63
Tabela 19 - Análise de variância do planejamento de 3000 ppm para os modelos linear, quadrático e cúbico de resposta.	64
Tabela 20 - Erros relativos referentes ao planejamento de 3000 ppm para o modelo linear....	66
Tabela 21 - Experimento de representatividade do modelo linear para o planejamento de 3000 ppm.	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de produção de algodão referente à safra 2015/2016.	16
Figura 2 - Reação de transesterificação pela rota metílica.	22
Figura 3 - Exemplo de gráfico gerado pelo equipamento Rancimat.	26
Figura 4 - Estrutura molecular de alguns antioxidantes sintéticos.	29
Figura 5 - Estrutura molecular de alguns antioxidantes naturais.....	30
Figura 6 - Estrutura molecular da CS, EC, EGC, ECG e EGCG.	31
Figura 7 - Estrutura molecular da CUR, DMC e BDMC.	32
Figura 8 - Estrutura molecular da QUE.....	33
Figura 9 - Representação do simplex para a) três componentes e b) quatro componentes.	37
Figura 10 - Representação dos pontos experimentais no planejamento experimental Simplex Lattice dos tipos a) {2,3} e b) {3,3}.....	38
Figura 11 - Representação dos pontos experimentais no planejamento experimental a) Simplex Centroide e b) Simplex Centroide Aumentado.....	38
Figura 12 - Extratos vegetais utilizados na pesquisa: a) QUE, b) CAT e c) CUR.....	42
Figura 13 - Diagrama ternário da mistura de antioxidantes com condições experimentais.	44
Figura 14 - Alguns grupos substituintes em ordem de eletronegatividade.....	49
Figura 15 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 1000 ppm considerando modelo cúbico de resposta.	52
Figura 16 - Gráfico de Pareto para o planejamento de 1000 ppm.....	53
Figura 17 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo cúbico para o planejamento de 1000 ppm.	54
Figura 18 - Gráfico de Pareto para o planejamento de 2000 ppm para o modelo cúbico de resposta.	58

Figura 19 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo cúbico para o planejamento de 2000 ppm.	58
Figura 20 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 2000 ppm levando em consideração modelo de resposta cúbico.	60
Figura 21 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo linear para o planejamento de 2000 ppm.	61
Figura 22 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 2000 ppm levando em consideração modelo de resposta linear.	62
Figura 23 - Gráfico de Pareto para o planejamento de 3000 ppm do modelo linear.	65
Figura 24 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 3000 ppm considerando modelo linear de resposta.	65
Figura 25 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo linear para o planejamento de 3000 ppm.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BHA: butil-hidroxianisol

BHT: butil-hidroxitolueno

BMDC: bisdesmetoxicurcumina

CAT: Catequina

CS: catequina simples

CUR: Curcumina

DMC: desmetoxicurcumina

DPPH: 2,2-difenil-1-picrilidrazila

EC: epicatequina

ECG: epicatequina galato

EGC: epigalocatequina

EGCG: epigalocatequina galato

PEFF: Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

PG: galato de propila

PI: Período de Indução

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PY: pirogalol

QUE: Quercetina

TBHQ: terc-butil-hidroquinona

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1	ALGODÃO.....	16
3.2	BIODIESEL.....	18
3.2.1	Aspectos Econômicos.....	19
3.2.2	Aspectos Sociais e Ambientais.....	20
3.2.3	Processos de Produção de Biodiesel.....	21
3.2.4	Propriedades e Especificações.....	22
3.2.5	Oxidação e Estabilidade Oxidativa.....	24
3.3	ANTIOXIDANTES	27
3.3.1	Catequina	30
3.3.2	Curcumina	32
3.3.3	Quercetina.....	33
3.3.4	Sinergia.....	34
3.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	SÍNTESE DO BIODIESEL	39

4.2	Caracterização do Biodiesel.....	39
4.2.1	Viscosidade cinemática a 40°C	39
4.2.2	Teor de água	40
4.2.3	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF).....	40
4.2.4	Índice de acidez	41
4.2.5	Estabilidade à oxidação a 110°C.....	41
4.2.6	Teor de éster	41
4.3	ANTIOXIDANTES	42
4.4	TESTES DE ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	43
4.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	43
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	46
5.2	EFEITO ANTIOXIDANTE DOS ADITIVOS INDIVIDUAIS.....	47
5.3	EFEITO ANTIOXIDANTE DOS ADITIVOS COMBINADOS.....	50
5.3.1	Planejamento de 1000 ppm.....	50
5.3.2	Planejamento de 2000 ppm.....	55
5.3.3	Planejamento de 3000 ppm.....	63
5.3.4	Avaliação geral.....	67
6	CONCLUSÃO E SUSGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Desde o advento da revolução industrial, a demanda energética mundial é cada dia maior. Combustíveis fósseis eram então a principal fonte para a geração de energia. Porém, com o passar das décadas, problemas ambientais foram desencadeados devido ao excesso de emissões de gases tóxicos e prejudiciais tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. A preocupação com os efeitos a curto e longo prazo de tais problemas mitigou a busca por fontes energéticas renováveis capazes de competir com os combustíveis fósseis.

O primeiro relato de utilização de óleo vegetal como fonte energética é datada do final do século XIX, quando o inventor do motor diesel, Rudolph Diesel, utilizou óleo de amendoim *in natura* para movimentar sua invenção (KNOTHE et al., 2010). Porém, a utilização direta do óleo vegetal sem prévio beneficiamento acarreta uma série de problemas para o motor, tais como: contaminação do óleo lubrificante, acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, formação de depósito de carvão na câmara de combustão, diminuição do rendimento do motor, entre outros (TAKETA et al., 2013).

Diante de tais problemas, estudos foram realizados com o intuito de desenvolver derivados do óleo com propriedades físico-químicas próximas às dos combustíveis já utilizados nos motores existentes, de forma a utilizar tais derivados em substituição dos combustíveis fósseis ou misturados a eles, sem que seja necessário alterar os motores. Transesterificação, esterificação e craqueamento foram alguns dos métodos estudados para beneficiar o óleo vegetal de forma a atender as características citadas (SUAREZ E MENEGHETTI, 2007).

Biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e não-tóxico, produzido em geral por reação de transesterificação, em presença de catalisador, de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta (ALBUQUERQUE et al., 2009). Suas propriedades se assemelham ao diesel proveniente do petróleo e eles são miscíveis em quaisquer proporções (KNOTHE et al., 2010). A legislação brasileira obriga adicionar biodiesel ao diesel de petróleo desde 2009. A mistura de combustível deveria conter 4% de biodiesel a partir de julho do mesmo ano e 7% a partir de novembro de 2014 (BRASIL, 2009; 2014b). Em março de 2016, uma nova lei aprovou o aumento gradual desse valor em um ponto percentual por ano para os próximos três anos, chegando aos 10% até 2019. No entanto, em novembro de 2017 o Conselho Nacional de Política Energética aprovou a antecipação deste aumento para 2018 (BRASIL, 2017a).

Desta forma, o investimento em tecnologias de produção e uso de biodiesel proporciona o desenvolvimento de uma fonte energética limpa e sustentável tanto em aspectos ambientais, quanto em sociais e econômicos. Entre os benefícios do desenvolvimento do

biodiesel estão menores emissões de gases estufa, aumento da renda familiar dos agricultores que produzem as oleaginosas e redução da dependência do diesel importado (BRASIL, 2014b).

Os ácidos graxos presentes em óleos e gorduras possuem, na sua maioria, ligações insaturadas em cadeia, tornando-os mais susceptíveis à oxidação. O mesmo ocorre com o biodiesel, afetando diretamente sua estocagem em longo prazo e conseqüentemente sua qualidade e eficiência (CHRISTENSEN E MCCORMICK, 2014). A oxidação do biodiesel tem grande impacto econômico e técnico, uma vez que tal processo gera produtos que podem corroer as peças dos motores e formar depósitos que obstruem o sistema de injeção (BIODIESELBR, 2015).

Existem, no entanto, aditivos que são utilizados para tentar inibir e/ou retardar esse processo oxidativo. Existem vários tipos de antioxidantes, mas atualmente os sintéticos são os mais utilizados, entre eles estão o butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (PG) (GALVAN et al., 2014; SOUSA et al., 2014), como tocoferol, ácido ascórbico e carotenos que, além de biodegradáveis, não são tóxicos como a maioria dos antioxidantes sintéticos (SOUSA et al., 2014).

Dentro deste contexto surgem os extratos vegetais, os quais são ricos em compostos fenólicos que muitas vezes possuem ação antioxidante. Nesse universo pode-se citar a catequina, curcumina e quercetina, substâncias naturais com comprovado poder antioxidante com potencial para substituírem os antioxidantes sintéticos (SÁ et al., 2012; YAMAGUCHI et al., 2012; HUANG et al., 2014; SOUSA et al., 2014).

A catequina é uma substância incolor e hidrossolúvel pertencente ao grupo dos polifenóis, cuja principal fonte é o chá verde (MATSUBARA E RODRIGUEZ-AMAYA, 2006; DU et al., 2012). Ainda não foi estudada como aditivo antioxidante para biodiesel, embora tenha potencial para tal (DU et al., 2012; STEINMANN et al., 2013; HUANG et al., 2014), além de já ter sido encontrada em extratos vegetais de moringa (GOVARDHAN SINGH et al., 2013; FRANÇA et al., 2014) para serem utilizados como aditivos antioxidantes em biodiesel (FRANÇA et al., 2014).

A curcumina é um pigmento amarelo do rizoma da *Curcuma longa L.*, mais conhecida como açafrão-da-terra (BORRA et al., 2013). Tem sua origem na Índia e, devido à sua ação anti-inflamatória, cicatrizante, digestiva e antimicrobiana, possui aplicações que vão desde a culinária até a medicina. Devido à sua natureza fenólica e ao número de conjugações em sua estrutura, os curcuminoides, principalmente a curcumina, vêm sendo estudados como agentes antioxidantes em diversos sistemas, tais como medicinais e de combustíveis (SUETH-SANTIAGO et al., 2015). Apesar deste grande potencial, ainda há poucos relatos de sua utilização como aditivo antioxidante para biodiesel (SOUSA et al., 2014).

A quercetina é o flavonoide mais presente na dieta humana e ocorre naturalmente em

plantas e frutas, tais como cebola, brócolis e maçã (PARK, 2010; MLCEK et al., 2016; SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2016). Possui, entre outras propriedades, anti-inflamatória e anticâncer (PARK, 2010). Apesar de haver poucos estudos a respeito da atividade antioxidante da quercetina em biocombustíveis (LIMA et al., 2013), sua estrutura molecular se mostra promissora para tal finalidade (KOBORI et al., 2015; GERIN et al., 2016).

Alguns antioxidantes, quando utilizados em conjunto e em determinadas proporções, podem surtir efeitos diferentes do que quando utilizados separadamente, efeito chamado de sinergia (FRANKEL, 2012). O efeito sinérgico entre os antioxidantes é de extrema importância para a indústria de biodiesel, uma vez que é possível reduzir custos ao utilizar uma mistura de antioxidantes que, em menor concentração do que antioxidantes individuais, é capaz de atingir as especificações exigidas. Não é fácil, porém, determinar as proporções ideais para cada caso. Desta forma, estudos vêm sendo desenvolvidos para determinar as proporções e concentrações necessárias para atingir o grau máximo de sinergia e assim otimizar a utilização desses aditivos (MAIA et al., 2011; BORSATO et al., 2014; RAWAT et al., 2015).

Desta forma, faz-se necessário utilizar os aditivos antioxidantes adequados para cada situação, atrelando a isto o custo benefício para tornar a tecnologia viável para o mercado, tanto técnica quanto economicamente. Para tal, estudos são imprescindíveis para a correta utilização dos aditivos, sem que haja desperdício de material e capital.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito antioxidante de extratos naturais na estabilidade oxidativa no biodiesel metílico do óleo da semente de algodão para minimizar o processo oxidativo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o biodiesel da semente do algodão pela rota metanólica de forma a atender padrões estabelecidos pela Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);
- Avaliar a ação antioxidante de cada um dos aditivos separadamente e em conjuntos binários e ternários em comparação com antioxidante sintético comercial;
- Utilizar o planejamento experimental do tipo simplex centroide aumentado para verificar estatisticamente o efeito dos antioxidantes na estabilidade oxidativa;
- Verificar a existência e o tipo de sinergia entre os extratos e em quais concentrações e proporções ela ocorre;
- Determinar o modelo mais representativo da estabilidade oxidativa para cada planejamento experimental.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ALGODÃO

O algodão (*Gossypium hirsutum*) é uma oleaginosa originária do continente africano e sua domesticação ocorreu há mais de 4.000 anos no sul da Arábia. Possui mais de 50 espécies espalhadas pelo mundo, mas apenas quatro delas são domesticadas para fins industriais (ARAUJO, 2004). É uma planta que, apesar de sensível à temperatura, cresce em vários tipos de clima como tropical, subtropical e temperado, além de necessitar de muita água para seu cultivo, chegando a consumir 20.000 litros por quilo de algodão produzido (WWF GLOBAL, 2014; NETAFIM, 2016).

No Brasil, o algodão é produzido em todas as regiões, com 954,7 mil hectares de área plantada em todo o país em 2016, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (2016). O cultivo, porém, não se dá de forma homogênea por todo o território nacional, como mostra a Figura 1.

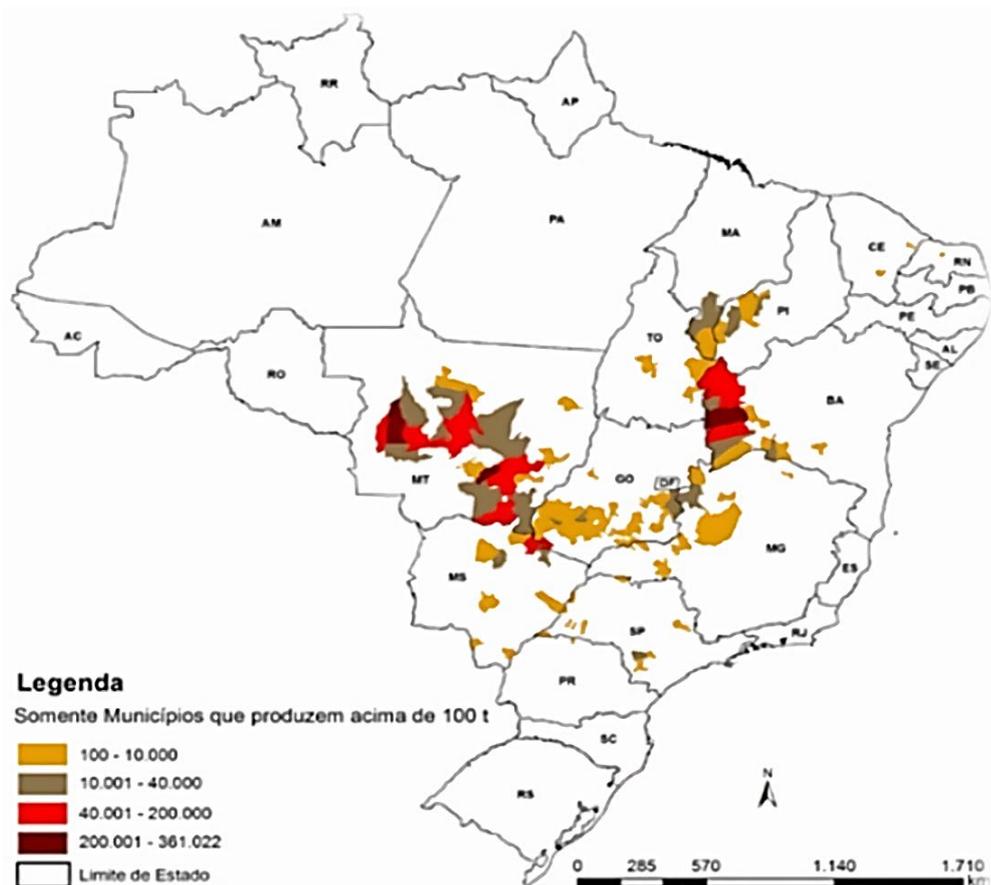


Figura 1 - Mapa de produção de algodão referente à safra 2015/2016.

Fonte: Companhia Nacional De Abastecimento (2016).

O estado do Mato Grosso é o estado com maior produção de algodão no país, chegando a produzir, na safra de 2015/2016, quase 70% de todo o algodão colhido no Brasil, conforme o Tabela 1. O Brasil é atualmente o 5º maior produtor da oleaginosa no mundo, com produção correspondendo a cerca de 7% da produção mundial e o 3º maior exportador, contribuindo com mais de 12% do total de algodão exportado no mundo (ABRAPA, 2016).

Tabela 1 - Produção estimada de algodão na safra de 2015/2016 por estado produtor.

Estados	Safra 2015/2016	Produção Estimada (mil ton)		
	Área plantada (mil ha)	Algodão em caroço	Pluma	Caroço
MT	600,8	2.201,3	880,5	1.320,8
BA	235,2	618,3	247,3	371,0
MS	29,9	124,0	49,0	75,0
GO	29,7	89,1	35,1	54,0
MA	20,9	82,5	33,0	49,5
MG	19,6	67,0	26,8	40,2
PI	5,5	6,7	2,7	4,0
SP	4,2	13,9	5,5	8,4
PR	0,9	2,0	0,7	1,2
Outros	8,0	22,2	8,9	13,3
Total	954,7	3.227,0	1.289,5	1.937,4

Fonte: Companhia Nacional De Abastecimento (2016).

O algodão é a segunda oleaginosa mais produzida no Brasil, porém, diferente da soja, o elemento de interesse não é a semente – que corresponde a 60% da planta e possui entre 16 e 26% de óleo em massa –, mas sim a fibra para ser utilizada na indústria têxtil. Para o produtor de algodão, a venda do óleo para as usinas é um bom negócio para amortizar os gastos, uma vez que o cultivo da oleaginosa é dispendioso tanto em maquinário quanto em fertilizantes (BIODIESELBR, 2006; AHMAD et al., 2012).

O óleo de algodão já integra a matriz energética brasileira e é a terceira fonte mais usada para a produção de biodiesel, atrás apenas do óleo de soja e das gorduras animais, correspondendo em 2014 a 4, 70 e 20%, respectivamente, da produção nacional do biocombustível (MATOSO, 2014; ABIOVE, 2016; LOBATO E CHIES, 2016).

Sua composição e propriedades físico-químicas estão descritas nas Tabela 2 e Tabela 3 respectivamente.

Tabela 2 - Principais ácidos graxos componentes do óleo da semente do algodão.

Ácido Graxo	Símbolo ¹	Porcentagem
Mirístico	14:0	1,0
Palmítico	16:0	25,0
Esteárico	18:0	2,8
Oleico	18:1	17,1
Linoleico	18:2	52,7
Linolênico	18:3	0,5

Fonte: Scamilhe et al. (2016).

¹O símbolo x:y corresponde ao número de carbonos constituintes do ácido (x) e ao número de ligações insaturadas presentes em sua cadeia (y).

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do óleo da semente do algodão.

Propriedade	Valor	Unidade
Índice de acidez	0,24	mg _{KOH} /g
Ácidos graxos livres	0,12	%
Índice de saponificação	187,94	mg _{KOH} /g
Índice de iodo	68,91	g/100g
Massa específica (20°C)	907,6	kg/m ³
Viscosidade cinemática (20°C)	29,22	mm ² .s ⁻¹
Teor de umidade	0,020	% m/m
Massa molar	860,86	g/mol

Fonte: Onukwuli et al. (2017); Scamilhe et al. (2016).

O algodão se mostra uma fonte promissora para obtenção de biodiesel, uma vez que agrega valor à matéria prima, que tem a fibra como produto principal e o caroço como um subproduto/rejeito.

3.2 BIODIESEL

Biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e não-tóxico, produzido geralmente por reação de transesterificação, em presença de catalisador, de óleos vegetais e gorduras animais com álcoois de cadeia curta. Suas propriedades se assemelham ao diesel proveniente do petróleo de forma que são miscíveis em quaisquer proporções (KNOTHE et al., 2010).

A legislação brasileira obriga adicionar biodiesel ao diesel de petróleo desde 2009. A mistura de combustível deveria conter 4% de biodiesel em volume a partir de julho do mesmo ano e 7% a partir de novembro de 2014 (BRASIL, 2009; 2014b). Em março de 2016, uma nova lei aprovou o aumento gradual desse valor em um ponto percentual por ano para os três anos

seguintes, chegando aos 10% até 2019. No entanto, em novembro de 2017 o Conselho Nacional de Política Energética aprovou a antecipação deste aumento para março de 2018 (BRASIL, 2017a). Para facilitar a identificação da mistura, utiliza-se a simbologia BX, em que X é a porcentagem de biodiesel presente na mistura, por exemplo, o combustível B20 contém 20% do biocombustível.

O biodiesel tem muitas vantagens quando comparado com o diesel de petróleo, entre elas (KNOTHE et al., 2010; AHMAD et al., 2012):

- Derivado de fontes renováveis, reduzindo a dependência do petróleo;
- É biodegradável;
- Tem ponto de fulgor maior, proporcionando maior segurança no manuseio e armazenagem;
- Tem boa lubricidade, muito importante principalmente depois da implantação do diesel com baixo teor de enxofre, que reduz tal propriedade. Ainda, a adição de biodiesel ao diesel de petróleo, mesmo em baixas proporções, restaura a lubricidade;
- Tem número cetano maior, o que caracteriza um melhor desempenho para o motor;
- Reduz as emissões de gases de exaustão, exceto os óxidos de nitrogênio.

A preocupação com o esgotamento das reservas de petróleo, impactos ambientais dos combustíveis fósseis e o aquecimento global são alguns dos fatores que alavancam o desenvolvimento da produção de biodiesel (EL-GALAD et al., 2015). Os custos do processo de produção, porém, são barreiras que atrapalham uma maior participação do biodiesel na matriz energética mundial.

3.2.1 Aspectos Econômicos

O fator econômico é ainda o maior obstáculo para a produção de biodiesel. Segundo Haas et al. (2006), quase 95% do custo envolvido com a produção do combustível são as matérias primas, entre elas óleo vegetal, álcool e catalisador. Ainda, apenas o óleo corresponde a mais de 85% do custo do processo inteiro.

Atualmente no Brasil, o óleo mais utilizado para a produção de biodiesel é o de soja, fato decorrente principalmente da grande produção da oleaginosa e consequente diminuição do preço. O óleo de algodão, porém, tem o custo de produção menor e tem quase a mesma disponibilidade do óleo de soja. A desvantagem do óleo de algodão em relação ao óleo de soja

reside na pureza do óleo obtido: o de algodão é mais impuro, demandando uma maior quantidade de processos de purificação e conseqüentemente aumentando o custo final (BIODIESELBR, 2006).

Apesar deste fato, a utilização do óleo de algodão para produção de biodiesel ainda é atrativa, uma vez que é a terceira matéria-prima mais utilizada para tal fim. Isto pode ser atrelado ao fato da semente ser o subproduto da planta, desta forma, a produção de biodiesel agrega valor à semente. Outro fator que afeta negativamente o desenvolvimento da produção de biodiesel é a diferença de preço em relação ao diesel de petróleo. Segundo U.S. Department of Energy (2016) o preço médio do biodiesel em julho de 2016 foi de US\$ 3,03 por galão, enquanto o diesel custou, no mesmo período, US\$ 2,46 por galão.

Por outro lado, um aspecto econômico positivo da produção de biodiesel é a diminuição da dependência da importação do diesel de petróleo, reduzindo custos para o país. A utilização de biodiesel reduz o desgaste dos motores, uma vez que possui algo grau de lubricidade, reduzindo os custos com manutenção. Ainda, com a diminuição das emissões, as indústrias e o país podem adquirir créditos de carbono e vendê-los para reduzir custos (AHMAD et al., 2012).

O governo brasileiro, no ano de 2004, implantou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com o objetivo de implementar de forma sustentável a produção e uso do biodiesel, visando principalmente a inclusão social e o desenvolvimento regional. Desta forma, além de incentivar o desenvolvimento desta tecnologia que vinha ganhando espaço pelo mundo, o PNPB também contribuiu para a geração de emprego e renda para as comunidades produtoras (BRASIL, 2017b).

3.2.2 Aspectos Sociais e Ambientais

As grandes motivações para o incentivo da produção de biodiesel são os fatores sociais e ambientais. Geração de empregos, aumento da renda dos pequenos produtores, melhoramento da saúde pública, redução das emissões de gases estufa e de derramamento de óleo são alguns dos fatores importantes a serem ressaltados.

Reduzir a poluição ambiental é hoje um objetivo mundial. O biodiesel, como fonte sustentável de energia, tem um ciclo fechado de carbono no qual o gás carbônico que ele absorve durante o plantio da matéria-prima é liberado na queima do combustível futuramente. Além de reduzir bastante as emissões de gases tóxicos e do efeito estufa, quando comparados com os combustíveis fósseis, o biodiesel é biodegradável, reduzindo o risco de contaminação

dos diversos ecossistemas.

Reis et al. (2013) constataram que o aumento da porcentagem de biodiesel misturado ao diesel reduz significativamente as emissões de monóxido e dióxido de carbono, enquanto que para misturas contendo 80% de biodiesel, emissões de enxofre foram anuladas. Também, segundo Collares (2015), para misturas contendo 20% de biodiesel, há uma redução de 70% da emissão de gases estufa.

O incentivo da produção de biodiesel possibilita também a geração de empregos de forma direta e indireta, quando promovido de forma descentralizada e não-excludente em termos de matérias-primas e rotas tecnológicas. Estudos apontam que para cada 1% de substituição do diesel comum pelo biodiesel produzido com a agricultura familiar, 45 mil empregos são gerados no campo (HOLANDA, 2004).

Ainda, segundo Saldiva (2016), o aumento de dois pontos percentuais de biodiesel no diesel, pode evitar mais de 2.000 mortes prematuras e economizar mais de R\$ 2 milhões em custo com internação hospitalar e mortalidade prematura, apenas nas regiões metropolitanas de São Paulo e do Rio de Janeiro.

3.2.3 Processos de Produção de Biodiesel

Encontrar um método que combine eficiência e custo-benefício para produção de biodiesel é um tópico de grande importância nos dias atuais, principalmente no que diz respeito à falta de sustentabilidade dos combustíveis fósseis e preservação do meio ambiente (BJÖRK et al., 2017). Existem alguns métodos para produção de tal biocombustível, uns mais difundidos que outros, cada um com suas peculiaridades, vantagens e desvantagens. Entre os principais processos pode-se citar a pirólise, a hidroesterificação e a transesterificação.

Transesterificação é a rota mais convencional e uma das mais eficientes para converter triglicerídeos, animais ou vegetais, em monoésteres de ácidos graxos (biodiesel) por meio da adição de um álcool em presença de catalisador (LUQUE et al., 2011; AZAD et al., 2015). Apesar de ter estequiometria triglicerídeo/álcool de 1:3 (Figura 2), é uma reação reversível e o excesso de álcool desloca o equilíbrio da reação a favor da formação de ésteres (AHMAD et al., 2012).

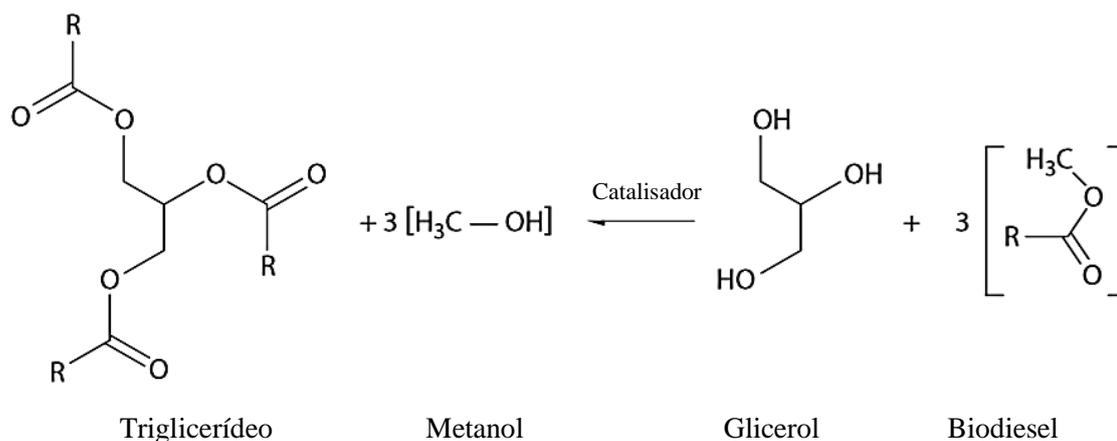


Figura 2 - Reação de transesterificação pela rota metflica.

Fonte: Ahmad et al. (2012).

A transesterificação pode ocorrer de forma convencional ou *in situ*. Enquanto que no processo convencional, os óleos são extraídos da semente para depois realizar a reação, na *in situ* a reação e a extração ocorrem de forma simultânea (HINCAPIÉ et al., 2011), de forma que o álcool funciona como solvente e reagente. O tipo de transesterificação também pode afetar algumas propriedades do biodiesel obtido, como a estabilidade oxidativa (PEREIRA et al., 2012). Como não há a etapa de extração, este tipo de transesterificação pode culminar em redução do custo de produção do biodiesel (GAMA et al., 2015).

A transesterificação *in situ*, apesar de apresentar em geral conversão maior que o processo convencional, requer um excesso de álcool muito maior, podendo chegar a mais de 200 moléculas de álcool por molécula de óleo a depender das condições de reação e da matéria prima (HINCAPIÉ et al., 2011). Por outro lado, o custo energético para a realização do processo *in situ* pode custar até metade do que o processo convencional, uma vez que no primeiro não há a necessidade de secagem da biomassa nem da extração do óleo (CHOPRA et al., 2016).

O processo e produção de biodiesel é individual para cada matéria prima, cabendo um estudo de otimização para cada caso. Desta forma, é possível determinar as variáveis do processo de forma a maximizar a conversão do óleo em ésteres. Algumas variáveis importantes são razão álcool:óleo, concentração e tipo de catalisador, temperatura reacional, tempo reacional, entre outras (ONUKWULI et al., 2017).

3.2.4 Propriedades e Especificações

Para ser comercializado, o biodiesel precisa atender a algumas especificações técnicas que, no Brasil, são definidas pela Brasil (2014a):

- Massa específica: é a relação entre a massa e o volume ocupado pelo combustível. A uma temperatura de 20°C seu valor deve estar entre 850 e 900 kg/m³.
- Viscosidade cinemática: é a resistência que o biodiesel oferece ao próprio escoamento. Esta propriedade é de extrema importância para o sistema de injeção e, desta forma, precisa ser controlada para evitar danos ao sistema. A viscosidade cinemática, a 40°C, deve estar entre 3,0 e 6,0 mm²/s (AHMAD et al., 2012).
- Ponto de fulgor: é a temperatura mínima para que, quando aquecido, o biodiesel libere uma quantidade de vapores suficiente para que haja combustão. Deve ter o valor mínimo de 100°C.
- Teor de água: a presença de água no biodiesel pode provocar o crescimento microbiano, o que pode levar à corrosão de metais e ainda o aparecimento de limo, que provoca a obstrução dos filtros e conseqüentemente danos ao motor (BÜCKER et al., 2011; FAZAL et al., 2013). O biodiesel deve conter no máximo 200,0 mg de água por kg de combustível.
- Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF): define a temperatura limite de filtrabilidade do combustível, refletindo a desempenho do mesmo em climas frios. Em temperaturas mais baixas, o biodiesel pode ficar mais viscoso de forma a não fluir como deveria, o que afeta bombas, injetores, entre outros (AHMAD et al., 2012). Os valores máximos variam de acordo com o estado e o mês do ano e estão descritos na Tabela 4. Se não especificado, deve ser 19°C:

Tabela 4 - Valores máximos para o PEFF de acordo com cada estado e mês do ano.

Estados	Limite Máximo (°C)											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP, MG, MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF, MT, ES, RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR, SC, RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: Brasil (2014a).

- Índice de acidez: é a medida da quantidade de KOH necessária para neutralizar o ácido presente no combustível. Essa medida é indicativa da idade do combustível, uma vez que a oxidação produz ácidos que podem causar corrosão no motor e tanque de combustível

(ENGINEERS EDGE, 2016). O valor máximo não pode ultrapassar 0,5 mg de KOH por grama de biodiesel.

- Índice de iodo: mede o teor de insaturação do biodiesel e, conseqüentemente, é também uma medida de susceptibilidade à oxidação (AHMAD et al., 2012).
- Enxofre total: mede a concentração de enxofre no combustível. Como é provindo de óleo vegetal, o biodiesel não contém quantidades significativas de enxofre. Pela legislação o biodiesel não pode ultrapassar 10 mg de enxofre por quilograma de biodiesel.
- Número cetano: mede a facilidade da ocorrência da ignição e a suavidade da combustão e afeta a performance, estabilidade, barulho e emissão de monóxido de carbono do motor. Quanto mais alto esta propriedade, melhor o combustível é em propriedades de ignição (AHMAD et al., 2012).
- Metanol/Etanol máximo: é a quantidade de álcool reagente que não reagiu e após purificação do biodiesel, continua no combustível. Seu valor limite é 0,20% em massa.

3.2.5 Oxidação e Estabilidade Oxidativa

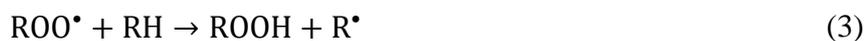
O biodiesel está susceptível à oxidação quando exposto a oxigênio, afetando diretamente a qualidade do combustível, fenômeno mais conhecido com auto-oxidação. Esse fenômeno indesejado tem grande impacto econômico e técnico, uma vez que tal processo gera produtos que podem corroer as peças dos motores e formar borras que obstruem o sistema de injeção (BIODIESELBR, 2015). A causa de tal processo está relacionada à presença de ligações duplas na cadeia dos diversos ácidos graxos constituintes do biodiesel e do local em que elas se encontram, de tal forma que as posições bis-alfáticas são mais susceptíveis a auto-oxidação do que as ligações alíficas (KNOTHE et al., 2010).

O processo oxidativo é geralmente dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação (SIMIC, 1981):

- Iniciação: ocorre a formação do radical livre devido à retirada de um átomo de hidrogênio da molécula por um oxigênio atômico, um estado excitado ou um radical livre (X). Em seguida, ocorre a adição de O₂ aos radicais livres:



➤ Propagação: os radicais formados continuam com a abstração de hidrogênio, dando continuidade à reação em cadeia com formação de mais radicais livres e dos produtos primários de oxidação, os hidroperóxidos:



➤ Terminação: os radicais começam a reagir entre si. Este tipo de reação é bastante eficiente e leva ao desaparecimento dos radicais livres:



Em que R é um radical orgânico.

Durante o início do processo oxidativo, a concentração dos produtos de oxidação (ROOH) permanece baixa até um certo tempo, até que a reação se desencadeia e a concentração desses componentes cresce rapidamente. Este tempo é denominado período de indução (PI) (PULLEN E SAEED, 2012). No Brasil, a ANP, na resolução número 45 de agosto de 2014, determina que o PI mínimo de um biodiesel B100 é de 8 horas, assim como a norma europeia EN14112, enquanto a norma americana ASTM D6751 é de 3 horas para biodiesel que será misturado ao diesel, todos pelo método Rancimat (BRASIL, 2014a; COMITÉ EUROPEU PARA PADRONIZAÇÃO, 2016; SOCIEDADE AMERICANA PARA TESTES E MATERIAIS, 2016).

Existem alguns métodos para quantificar essa propriedade, e entre os mais usados estão o método de aumento da condutividade térmica utilizando o equipamento Rancimat, e o método da diminuição de oxigênio, utilizando o equipamento PetroOXY:

➤ Rancimat: uma corrente de ar seco é borbulhada pela amostra, que está mantida sob aquecimento (110°C de acordo com a EN 14112), e em seguida passa para um recipiente contendo água deionizada, arrastando os ácidos graxos voláteis produtos do processo de oxidação. Esses produtos se solubilizam e promovem o aumento da condutividade elétrica. O PI é caracterizado como o valor máximo da segunda derivada na curva Condutividade (μS/cm) vs Tempo (h) (Figura 3).

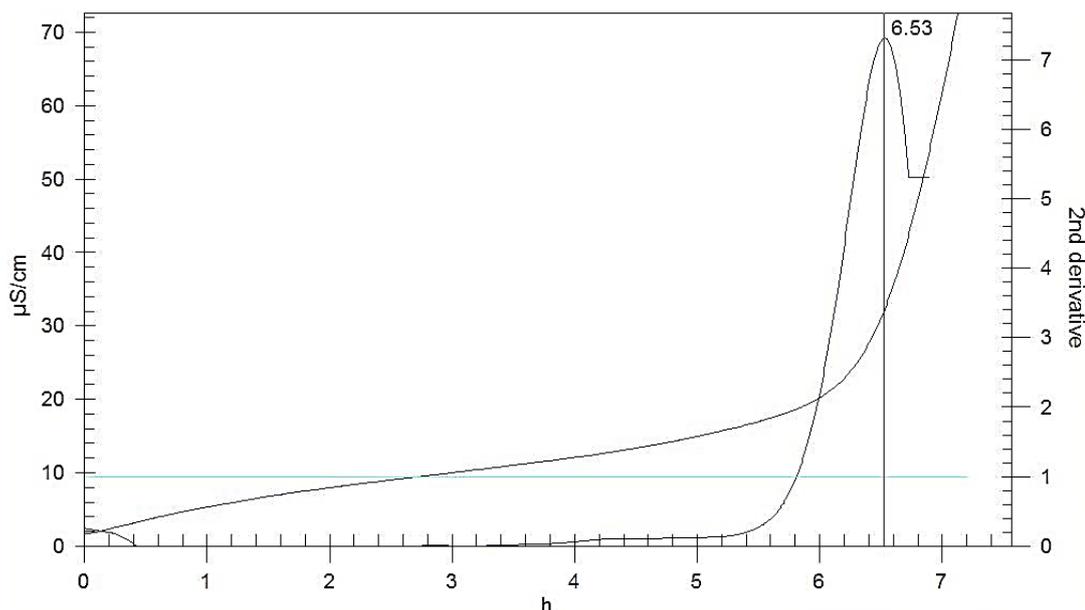


Figura 3 - Exemplo de gráfico gerado pelo equipamento Rancimat.

Fonte: Elaborado pelo autor

➤ PetroOXY (ASTM): uma amostra de 5 mL é colocada em um reator com atmosfera de oxigênio a 700 kPa e aquecido até 140°C, desencadeando o processo oxidativo. À medida em que a oxidação ocorre, o oxigênio é consumido, reduzindo a pressão do reator. O final da medição é caracterizado quando há uma queda de pressão igual a 10% do valor da pressão máxima (BOTELLA et al., 2014) .

O método PetroOXY tem algumas vantagens quando comparado com o Rancimat. Ele fornece o resultado do teste em menos tempo, o que é muito importante quando se está desenvolvendo novos aditivos; ainda, enquanto o método Rancimat contabiliza na análise apenas os produtos de oxidação voláteis, o PetroOXY leva em consideração tanto os voláteis quanto os não-voláteis, fornecendo assim resultados mais reais (BOTELLA et al., 2014). No entanto, tanto a legislação brasileira quanto a europeia requerem que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja mensurada pelo método Rancimat.

A utilização de agentes químicos denominados antioxidantes auxilia na diminuição ou inibição do fenômeno, evitando a propagação da reação em cadeia. Desta forma, diversos estudos têm sido feitos com o intuito de melhorar cada vez mais a ação destas substâncias e consequentemente melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel (GALVAN et al., 2014; ANDRADE et al., 2016).

3.3 ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são compostos fenólicos adicionados ao biodiesel com o intuito de reduzir ou inibir o processo oxidativo. Sua estrutura fenólica com substituintes específicos é imprescindível para sua ação antioxidante. A presença de grupos doadores de elétrons na posição *orto* ou *para* em relação ao grupo hidroxila do fenol aumenta a atividade antioxidante do composto por efeito indutivo. Assim, a presença de um segundo radical hidroxila nestas posições aumenta ainda mais a atividade antioxidante. Por outro lado, grupos alquila ramificados na posição *orto* diminui a atividade antioxidante da substância, uma vez que aumenta a chance da molécula criar uma estrutura de ressonância estável, dificultando a participação dos radicais do antioxidante na etapa de propagação (WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005).

Os antioxidantes podem ser classificados em primários e secundários (WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009):

➤ Primários: são substâncias fenólicas que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados pela reação, por meio da doação de átomos de hidrogênio, de forma a inibir ou retardar a etapa de iniciação ou interromper a etapa de propagação:



Em que ROO^{\bullet} e R^{\bullet} são radicais livres, HA é o antioxidante com um átomo de hidrogênio, RH é uma espécie inativa e A^{\bullet} é um radical estabilizado por ressonância e que não desencadeia reações oxidativas. Os antioxidantes primários podem ser:

- Sintéticos: Têm alta ação antioxidante e são os mais utilizados comercialmente. BHA, BHT, TBHQ, PG são alguns exemplos.
- Biológicos: substâncias que podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos de um sistema alimentício. Enzimas como glucose oxidase e catalase são exemplos de antioxidantes biológicos.
- Antioxidantes mistos: incluem substâncias provenientes de plantas e animais que

têm sido amplamente estudados com antioxidantes para a indústria alimentícia. Alguns exemplos são as proteínas hidrolisadas, os flavonoides.

➤ Secundários: Os antioxidantes secundários não convertem radicais livres em espécies estáveis, eles apresentam outros mecanismos que retardam o processo oxidativo. Possuem ação quelante em agentes pró-oxidantes e íons de metais, fornecem hidrogênio para antioxidantes primários, decompõem peróxido em espécies não radicais, absorvem radiação ultravioleta ou agem como removedores de oxigênio. Frequentemente eles atuam de forma a aumenta a ação antioxidante de antioxidantes primários.

○ Sinergistas: são compostos com pouca ou nenhuma ação antioxidantes que, quando em proporções adequadas, podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários. Ainda, alguns antioxidantes primários podem atuar sinergicamente em determinadas proporções.

○ Removedores de oxigênio: compostos que, por meio de reações químicas estáveis, capturam o oxigênio do meio, impedindo que o mesmo atue como propagador da auto-oxidação. O ácido ascórbico, juntamente com seus isômeros e derivados são exemplos deste tipo de antioxidante.

○ Agentes quelantes/sequestrantes: são substâncias possuem um par de elétrons não compartilhados em sua estrutura, promovendo a complexação dos íons metálicos, que catalisam o processo oxidativo. São exemplos: ácido cítrico e fosfatos.

Grande parte dos antioxidantes utilizados atualmente são compostos fenólicos, cuja ação é de fundamental importância para a inibição/redução do processo oxidativo. Tais compostos atuam de forma a neutralizar ou sequestrar os radicais livres tanto na etapa de iniciação quanto na propagação, formando intermediários mais estáveis e consequentemente reduzindo o processo oxidativo (SOUSA et al., 2007).

Os antioxidantes podem ter origem natural ou podem ser sintetizados em laboratório. Cada tipo possui vantagens e desvantagens em seus usos.

Os antioxidantes de origem sintética possuem, em geral, alto poder de inibição do processo oxidativo, uma vez que tal aditivo é sintetizado apenas com a substância que possui a ação antioxidante. Devido à não biodegradabilidade e toxicidade desses compostos, seu uso tem algumas limitações, principalmente na indústria alimentícia. Na Europa e no Canadá, por

exemplo, a utilização do TBHQ (Figura 4) em alimentos é proibida. No Brasil, as concentrações permitidas são controladas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e variam de acordo com o antioxidante: 200 mg/kg para o BHA, BHT e TBHQ e 100 mg/kg para o PG (Figura 4) (BRASIL, 2006).

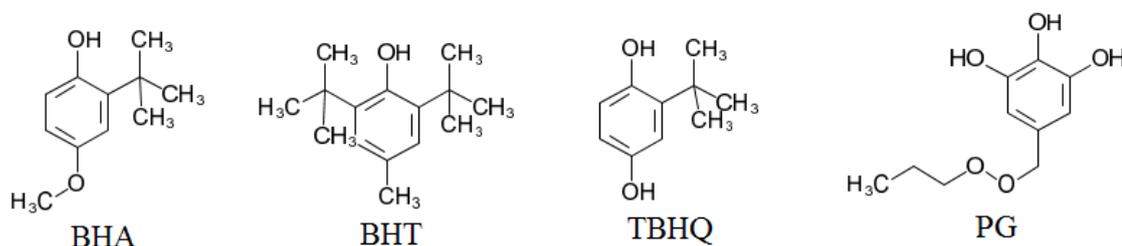


Figura 4 - Estrutura molecular de alguns antioxidantes sintéticos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na indústria de combustível, antioxidantes sintéticos são largamente utilizados em biodiesel para aumentar sua estabilidade oxidativa e conseqüentemente sua qualidade. Muitos estudos vêm sendo feitos a fim de determinar a menor concentração de antioxidantes nos mais diversos tipos de biodiesel e assim reduzir a utilização destes componentes, diminuindo custos com produção e tornando esta fonte de energia ainda mais sustentável.

Fernandes et al. (2012) avaliaram a ação antioxidante do TBHQ na estabilidade oxidativa do biodiesel da semente do algodão com concentrações de 300, 600 e 1000 ppm. Foi utilizado o Rancimat modelo 873 para medir tal propriedade. Eles constataram que o aumento da concentração influenciou positivamente no PI do biodiesel, com comportamento linear. Porém, a adição de 300 mg de antioxidante para cada quilograma de biodiesel já é suficiente para atingir as especificações técnicas.

Dwivedi e Sharma (2016) estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de pongamia (*Pongamia pinata*), um óleo não comestível, utilizando o antioxidante sintético pirogalol (PY) (GOPY E CREIGHTON, 2010) nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 500 ppm. Eles utilizaram o método Rancimat 873 para determinar o PI das amostras. Eles descobriram que, apesar do biodiesel de pongamia ter baixa estabilidade oxidativa, a adição do antioxidante PY aumentou significativamente sua estabilidade, de forma que, para atender às especificações da EN 14112, a concentração mínima de antioxidante foi de 200 ppm, o que provocou um aumento no PI de 1,83 h para 6,5 h.

As limitações do uso dos antioxidantes sintéticos estimulam o desenvolvimento de pesquisas com antioxidantes de origem natural para otimizar seu uso e produção (BORRA et al., 2013). Nesse contexto, os antioxidantes naturais, como tocoferóis, ácido ascórbico e carotenos,

apresentam-se como possíveis alternativas mais sustentáveis e econômicas. Além de biodegradáveis, os antioxidantes naturais não são tóxicos como a maioria dos sintéticos (PEREIRA et al., 2012; SOUSA et al., 2014). Alguns exemplos estão ilustrados na Figura 5.

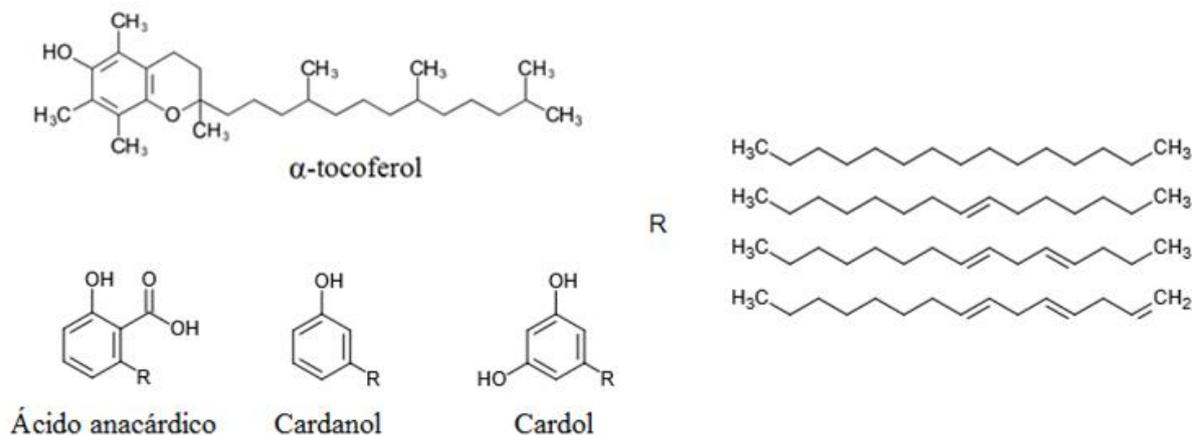


Figura 5 - Estrutura molecular de alguns antioxidantes naturais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma barreira para a utilização dos antioxidantes naturais é o fato de tais substâncias se apresentarem associados a outros componentes, de forma que as concentrações são baixas e, conseqüentemente, têm efeito menor que o desejado. Desta forma, uma melhor alternativa é utilizar os componentes antioxidantes isolados, com um maior grau de pureza. O processo de purificação encareceria o antioxidante, portanto, faz-se necessário a realização de estudos para otimizar o uso desses aditivos naturais. Entre os antioxidantes naturais pode-se citar a catequina, a curcumina e a quercetina.

3.3.1 Catequina

A catequina (CAT) é um composto incolor e hidrossolúvel pertencente ao grupo dos polifenóis com poderosa ação antioxidante e sequestrante de metais livres (MATSUBARA E RODRIGUEZ-AMAYA, 2006; DU et al., 2012). Existem cinco tipos de CAT – catequina simples (CS), epicatequina (EC), epigalocatequina (EGC), epicatequina galato (ECG) e epigalocatequina galato (EGCG) – (Figura 6), mas todas possuem uma estrutura química semelhante que as torna capazes de estabilizar radicais livres, ou seja, de atuar como antioxidantes. Sua principal fonte é o chá verde, contendo cerca de 120 mg por 100 g de chá. Outras fontes são chocolate amargo, amora e chá preto, contendo respectivamente 50, 40 e 25 mg por 100 gramas de alimento (SFGATE, 2017).

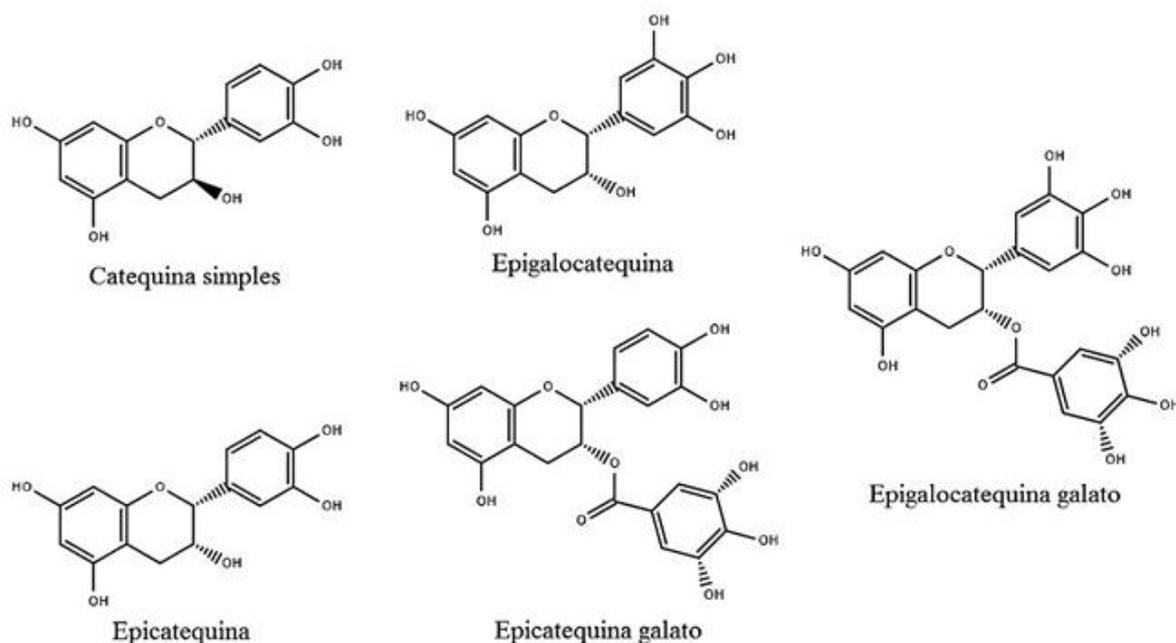


Figura 6 - Estrutura molecular da CS, EC, EGC, ECG e EGCG.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como sua principal fonte, o chá verde vem sendo investigado como fonte de antioxidantes para utilização principalmente em benefício da saúde. Devido a suas propriedades anti-inflamatórias, antioxidantes e anticarcinogênicas, suas aplicações vão desde tratamentos para perda de peso a tratamento de câncer de colo de útero (DU et al., 2012; STEINMANN et al., 2013; HUANG et al., 2014).

No âmbito dos biocombustíveis, a utilização de CAT como aditivo ainda é escassa. Estudos já reportaram sua presença em extratos vegetais de moringa (GOVARDHAN SINGH et al., 2013; FRANÇA et al., 2014) para serem utilizados como aditivos antioxidantes em amostras de biodiesel (FRANÇA et al., 2014). No entanto, apesar da identificação de tais substâncias nos extratos vegetais e de seu alto potencial antioxidante, ainda não foi reportada na literatura a utilização de CAT como inibidor do processo oxidativo em biodiesel.

Diante do exposto, as catequinas se mostram substâncias com grande potencial antioxidante e, desta forma, faz-se necessário realizar estudos para comprovar sua eficácia na inibição da oxidação em biodiesel, sendo possivelmente uma alternativa promissora para substituir antioxidantes sintéticos e assim tornar o biodiesel uma fonte de energia ainda mais sustentável e menos poluente.

3.3.2 Curcumina

A curcumina (CUR) é um pigmento amarelo que ocorre naturalmente na *Curcuma longa L.*, mais especificamente em seus rizomas, que são as ramificações horizontais da raiz. Em sua forma em pó, a *Curcuma longa L.* é mais conhecida como açafrão-da-terra (BORRA et al., 2013). Tem sua origem na Índia e, devido à sua ação anti-inflamatória, cicatrizante, digestiva e antimicrobiana, possui aplicações que vão desde a culinária até a medicina (SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

Este pigmento representa cerca de 2% do rizoma, mas em laboratório é possível obter um extrato de curcuminoides com pureza maior que 96%, cujo componente majoritário é a CUR (59-71%), seguida pela desmetoxicurcumina (DMC) (25-29%) e por fim pela bisdesmetoxicurcumina (BDMC) (4-12%) (PÉRET-ALMEIDA et al., 2008) (Figura 7). Estes são os componentes com ação antioxidante presentes na cúrcuma.

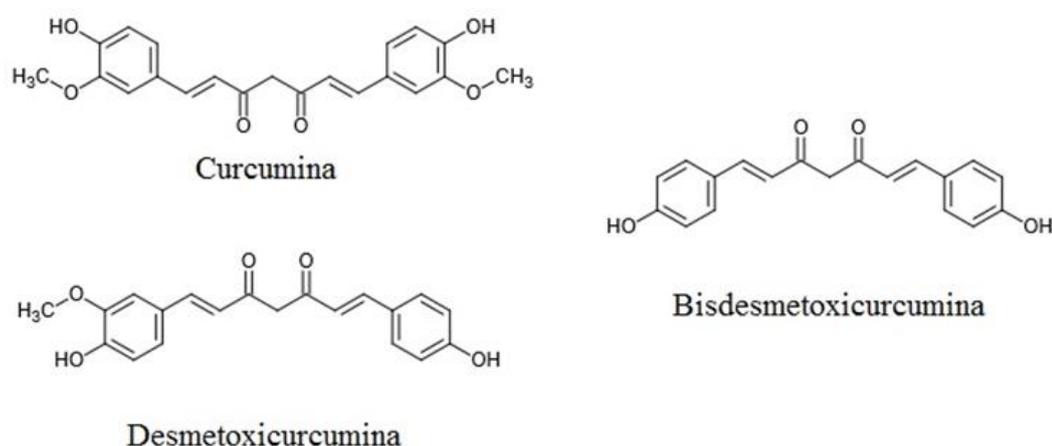


Figura 7 - Estrutura molecular da CUR, DMC e BDMC.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido à sua natureza fenólica e ao número de conjugações em sua estrutura, os curcuminoides, principalmente a curcumina, vêm sendo estudados como agentes antioxidantes em diversos sistemas (SUETH-SANTIAGO et al., 2015), tais como medicinais e de combustíveis.

Sousa et al. (2014) avaliaram a ação antioxidante da CUR e do β -caroteno no biodiesel de soja estocado por 180 dias utilizando o método 2,2-difenil-1-picrilidrazila (DPPH) para determinar a capacidade antioxidante dos compostos estudados. O método consiste no acompanhamento da mudança de cor da DPPH, que é adicionada à mistura de biodiesel com o aditivo, devido à ação de redução do antioxidante. O antioxidante TBHQ foi utilizado como padrão de teste. Os resultados mostraram que a ação antioxidante da CUR foi equivalente à do

TBHQ, conseguindo abstrair 90% dos radicais da DPPH, o que pode ser relacionado com o fato de os dois componentes terem em sua estrutura compostos fenólicos, que atuam como receptores de radicais e sequestrantes de metais e agem tanto na iniciação quanto na propagação do processo oxidativo. Já o β -caroteno não se mostrou tão eficiente, conseguindo capturar apenas 15% dos radicais da DPPH, o que pode ser atribuído ao fato deste componente não possuir grupos hidroxila e aromáticos, que são mais efetivos na captura dos radicais do que ligações duplas conjugadas.

3.3.3 Quercetina

A quercetina (QUE) (Figura 8) é um flavonoide que ocorre naturalmente em plantas e frutas, conferindo a tais alimentos cor e sabor (PARK, 2010) e um dos mais presentes na dieta humana (cerca de 95%). Pode ser encontrada em diversos alimentos, tais como cebola, brócolis e maçã (MLCEK et al., 2016; SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2016).

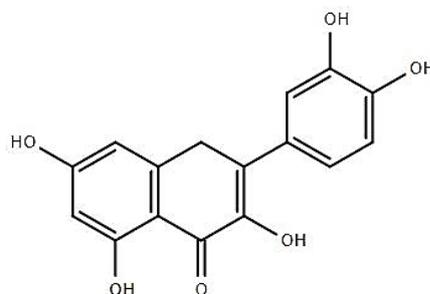


Figura 8 - Estrutura molecular da QUE.

Fonte: Elaborado pelo autor

Este flavonoide tem sido utilizado em pesquisas em saúde e têm mostrado que a utilização da quercetina tem efeitos benéficos ao corpo humano e animal, tais como: anti-inflamatório, anticâncer; além de auxiliar no tratamento de doenças cardiovasculares, diabetes, má formação óssea e disfunções cognitivas (PARK, 2010).

Sua natureza fenólica lhe confere grande potencial antioxidante, tendo quatro hidroxilas substituintes distribuídos em seus anéis aromáticos (Figura 8). Apesar de haver poucos estudos a respeito da atividade antioxidante da QUE em biocombustíveis (LIMA et al., 2013), sua estrutura molecular se mostra promissora para tal finalidade. Mais um fator que respalda tal inferência é o fato de muitos estudos apontarem sua ação antioxidante em organismos vivos (KOBORI et al., 2015; GERIN et al., 2016). Alguns estudos usam a QUE como

padrão de atividade antioxidante (SÁ et al., 2012; YAMAGUCHI et al., 2012), chegando em alguns casos a 80% de atividade antioxidante, contra 35% para alguns antioxidantes sintéticos (SÁ et al., 2012).

Estudos feitos utilizando extratos vegetais já reportaram sua presença em extratos de moringa e rabanete (DEVARAJ et al., 2011; GOVARDHAN SINGH et al., 2013), e sua utilização para inibir o processo oxidativo em óleos vegetais (KOWALSKI, 2010). No entanto, sua utilização como antioxidante para biodiesel ainda não foi explicitamente documentada.

Desta forma, apesar da carência de estudos na área, a quercetina mostra-se como potencial aditivo antioxidante para biodiesel. Faz-se necessário, porém, estudos mais aprofundados com o objetivo de determinar os reais efeitos de tal componente no comportamento do biodiesel e sua real eficácia.

3.3.4 Sinergia

Sinergia, por definição, é a ação conjunta de forças para a realização de uma determinada função (MICHAELIS, 2016). Em relação à estabilidade oxidativa de biodiesel, sinergia positiva é um fenômeno que pode ocorrer em sistemas com mais de um antioxidante, em que um reforça a ação do outro, de forma que a ação conjunta entre os dois aditivos é maior que a ação individual de cada antioxidante. O efeito sinérgico é de fato alcançado quanto tanto a etapa de iniciação quanto a etapa de propagação são inibidas (FRANKEL, 2012). A sinergia pode se dar de forma positiva, negativa ou aditiva, de forma que:

➤ Sinergia positiva: ocorre quando o efeito combinado dos antioxidantes no PI do biodiesel é maior do que a soma dos efeitos individuais de cada antioxidante:

$$\Delta PI_{\text{mistura}} > \Delta PI_1 + \Delta PI_2 \quad (7)$$

A sinergia pode acontecer quando, ao invés de atuar somente na inibição do processo oxidativo, um antioxidante regenera outro mais forte presente no meio (WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005).

➤ Sinergia aditiva: ocorre quando o efeito combinado dos antioxidantes no PI do biodiesel é igual à soma dos efeitos individuais de cada antioxidante:

$$\Delta PI_{\text{mistura}} = \Delta PI_1 + \Delta PI_2 \quad (8)$$

➤ Sinergia negativa: ocorre quando o efeito combinado dos antioxidantes no PI do biodiesel é menor do que a soma dos efeitos individuais de cada antioxidante:

$$\Delta PI_{\text{mistura}} < \Delta PI_1 + \Delta PI_2 \quad (9)$$

Baseado nos estudos de Frankel (2012), é possível quantificar o efeito sinérgico a partir da comparação da amostra aditivada com a amostra sem antioxidantes, de acordo com a equação a seguir.

$$\%_{\text{Sinergia}} = \frac{\Delta PI_{\text{mistura}} - (\Delta PI_1 + \Delta PI_2)}{\Delta PI_1 + \Delta PI_2} \cdot 100 \quad (10)$$

Em que ΔPI_i é a diferença entre o PI da amostra e o PI do biodiesel isento de antioxidantes, como mostra a equação abaixo.

$$\Delta PI_i = PI_{\text{amostra}} - PI_{\text{biodiesel puro}} \quad (11)$$

Maia et al. (2011) estudaram o efeito sinérgico dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja puro para diferentes temperaturas. Eles testaram a ação dos antioxidantes individualmente, combinados dois a dois e os três em conjunto, sempre em proporções iguais, sendo que a concentração total de antioxidantes na amostra foi de $6,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Os resultados mostraram que os três antioxidantes foram eficazes quando empregados individualmente com a seguinte ordem para o nível de ação: BHT < BHA < TBHQ, o que pode ser atribuído ao fato do TBHQ possuir dois grupos hidroxila, enquanto o BHA e BHT possuem apenas um. O BHA mostrou-se melhor devido à sua maior estabilidade térmica e consegue suportar melhor as condições de trabalho do método. Ainda, o BHA e o BHT juntos tiveram efeito negativo no PI, mostrando que há sinergia negativa entre eles. Houve decréscimo no PI com o aumento da temperatura para todos os casos estudados e, para a maior temperatura, a melhor ação foi a do BHA sozinho, devido ao seu efeito estérico, que é menor que o do BHT e, como a molécula é menor, tem mais chances de atuar na inibição do processo oxidativo. Ainda, a análise dos dados mostrou que há uma interação positiva entre os três antioxidantes, devido principalmente à presença conjunta de BHA e TBHQ. Eles constataram que o efeito sinérgico entre os antioxidantes é dependente da temperatura. Por fim, foi observado que o

BHA e o TBHQ, combinados ou individualmente, tem maior eficiência do que o BHT.

Borsato et al. (2014) estudaram o efeito da ação de quatro antioxidantes – BHA, BHT, TBHQ e PG – na estabilidade oxidativa do biodiesel obtido a partir de uma mistura de óleo de soja (90%) e banha de porco (10%), para as temperaturas 110°C, 115°C, 120°C e 125°C utilizando o método Rancimat. A concentração utilizada dos antioxidantes não passou de $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\pm 0,1\% \text{ m/m}$), exceto para o PG, cuja concentração utilizada foi $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\pm 0,1\% \text{ m/m}$). Os testes foram feitos para os aditivos individualmente, em combinação binária, ternária e quaternária, sempre em iguais proporções. Os resultados mostraram que todos os antioxidantes aumentaram o PI do biodiesel, quando comparado com a amostra controle, com nível de ação na seguinte ordem $\text{BHT} < \text{BHA} < \text{TBHQ} < \text{PG}$. Eles atrelaram a maior eficácia de PG à sua estrutura química, que é mais susceptível a doar radical hidrogênio, devido à maior estabilização do radical formado pelos substitutos aromáticos. Entre todas as condições testadas, a melhor foi quando utilizada uma mistura de PG e TBHQ, sendo o PI foi quase 6 horas a mais que o segundo melhor resultado, o que revela uma sinergia positiva entre os dois antioxidantes.

Sousa et al. (2014) testaram o efeito sinérgico da curcumina e do β -caroteno no biodiesel de soja, de forma que o efeito antioxidante da mistura foi reduzido em todas as concentrações testadas quando comparado com o efeito de cada antioxidante individual, o que revela um efeito sinérgico negativo entre os dois componentes.

Desta forma, observa-se a influência positiva da adição de antioxidantes na estabilidade oxidativa de biodiesel, uma vez que estes por si só, na maioria das vezes, não atingiriam o valor mínimo estabelecido em norma. Ainda, a utilização de mais de um aditivo pode trazer melhores resultados devido a possíveis efeitos sinérgicos positivos.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA

A mistura de dois ou mais componentes nem sempre irá resultar em aditivismo, ou seja, nem sempre as propriedades resultantes da mistura serão uma média ponderada das propriedades individuais de cada componente de acordo com as quantidades adicionadas. A mistura também pode resultar em efeito complementar, no qual uma ou mais propriedades são maiores que a média das propriedades dos componentes individuais, ou em efeito negativo, que resulta no contrário (CORNELL, 2011).

O planejamento de mistura foi concebido com o objetivo de facilitar a realização de

experimentos de modo a maximizar a quantidade de informação que pode ser obtida com um dado número de experimentos (NIST/SEMATECH, 2013). É normalmente empregado quando a propriedade resposta depende da proporção dos componentes adicionados e não de suas quantidades (GOUPY E CREIGHTON, 2010).

Chama-se simplex o universo experimental que compreende todas as combinações possíveis para um determinado número de componentes estudados. É representado, no caso de três componentes, por um triângulo equilátero (Figura 9a) em que cada vértice representa um componente puro, as arestas representam as combinações binárias e o interior da figura representa as combinações ternárias. Para quatro componentes, o simplex é representado por um tetraedro (Figura 9b), no qual cada vértice corresponde a cada componente puro, as arestas as combinações binárias, as faces combinações ternárias e o interior do tetraedro representa as combinações quaternárias.

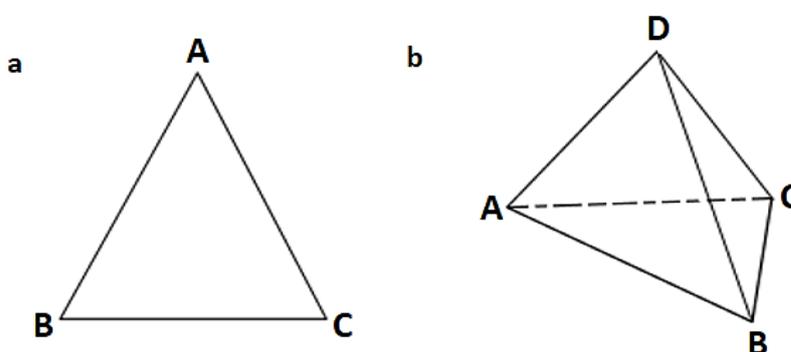


Figura 9 - Representação do simplex para a) três componentes e b) quatro componentes.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Entre os planejamentos de mistura mais utilizados estão o simplex lattice e o simplex centroide com seus respectivos modelos. Este fato decorre da facilidade que tais planejamentos proporcionam em planejar os experimentos e realizar os cálculos envolvidos (CORNELL, 2011).

O planejamento do tipo simplex lattice consiste em pontos experimentais igualmente espaçados dentro do universo experimental e é normalmente utilizado quando o polinômio de resposta é de grau elevado. Sua representação é dada por $\{m, q\}$, em que m representa o grau do polinômio que representaria a região estudada e q é o número de componentes, como mostra a Figura 10. O número de pontos experimentais, N_{SL} , neste tipo de planejamento é definido pela Equação (12) (CORNELL, 2011; NIST/SEMATECH, 2013).

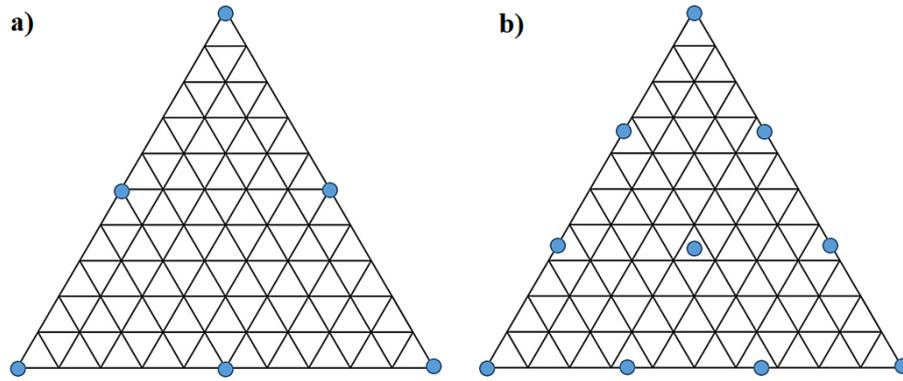


Figura 10 - Representação dos pontos experimentais no planejamento experimental Simplex Lattice dos tipos **a)** {2,3} e **b)** {3,3}.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$N_{SL} = \frac{(q + m - 1)!}{(m! (q - 1)!)} \quad (12)$$

No planejamento simplex centroide, o número de pontos experimentais, N_{SC} , é dado pela Equação (13), em que p é o número de componentes (Figura 11a). Neste tipo de planejamento, as frações de cada componente são sempre equivalentes para cada experimento, com exceção dos vértices que representam cada componente de forma individual. É utilizado quando se quer determinar qual dos componentes da mistura tem maior efeito na variável estuada. No entanto, para obter um maior detalhamento da região central do simplex, é recomendado aumentar o número de pontos internos, podendo-se usar nesse caso o planejamento do tipo Simplex Centroide Aumentado (Figura 11b) (CORNELL, 2011; NIST/SEMATECH, 2013), o que permite também a utilização de um modelo resposta mais complexo.

$$N_{SC} = 2^p - 1 \quad (13)$$

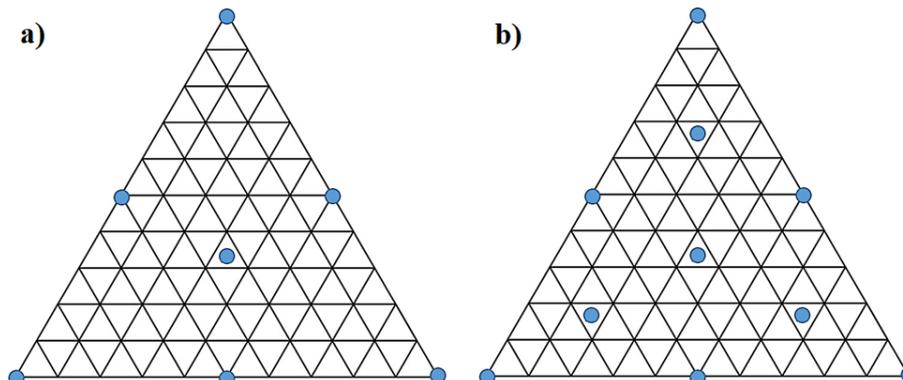


Figura 11 - Representação dos pontos experimentais no planejamento experimental **a)** Simplex Centroide e **b)** Simplex Centroide Aumentado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO BIODIESEL

As condições adotadas para a síntese do biodiesel do óleo da semente do algodão foram baseadas nas descritas no trabalho de Onukwuli et al. (2017), considerando as condições otimizadas em seu estudo. O óleo de algodão utilizado foi obtido no comércio local, da marca Flor.

Para a reação de transesterificação convencional utilizou-se uma razão molar metanol/óleo de algodão de 6:1 com catalisador KOH a 0,6% em massa. Inicialmente o metanol e o KOH foram misturados sob agitação constante até que todo o catalisador fosse solubilizado, formando o metóxido de potássio. Em seguida, a mistura foi adicionada lentamente ao óleo da semente de algodão já sob agitação (300rpm) a uma temperatura de 55°C.

Decorrida uma hora de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação para que houvesse a separação das fases. Esta etapa procedeu até que a interface ficasse nítida, com a fase mais escura (glicerina) no fundo e a fase clara (biodiesel) no topo. Após a separação, o biodiesel foi lavado com água deionizada a 90°C para retirar o catalisador e o álcool residual. O processo de lavagem foi realizado várias vezes até que a água da lavagem ficasse com o pH igual à água deionizada utilizada.

Para retirar o excesso de umidade resultante do processo de lavagem, o biodiesel foi submetido à secagem em estufa a 100°C por 3 horas. O biodiesel resultante foi armazenado em geladeira em frascos âmbar para utilização posterior.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A caracterização do biodiesel foi realizada por meio da medição de algumas propriedades e métodos descritos na Resolução ANP N° 45 de 2014.

4.2.1 Viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática foi analisada segundo a norma ASTM D445. As análises foram realizadas em um viscosímetro cinemático, utilizando um capilar do tipo Cannon Fenske. Cerca de 10 gramas de amostra foram colocados no capilar e mantida no banho termostatizado

do viscosímetro a uma temperatura de 40°C. Esperou-se cerca de cinco minutos para que a amostra atingisse a temperatura do banho. Com o auxílio de um pipetador, a amostra foi succionada até que passasse do menisco superior. Quando a pressão do pipetador é liberada, a amostra começa a descer. Mede-se, então, o tempo necessário para que a amostra escoe do menisco superior ao inferior. A viscosidade cinemática é calculada pela Equação (14).

$$v = k \times t \quad (14)$$

Em que v é a viscosidade cinemática, k é a constante do capilar e t é o tempo medido (em segundos).

4.2.2 Teor de água

O teor de água do biodiesel foi medido de acordo com a ASTM D6304. Uma alíquota da amostra foi injetada no frasco de titulação de um aparelho Karl Fischer Coulométrico 831 do fabricante Metrohm. O equipamento realiza uma titulação da amostra utilizando o reagente de Karl Fisher como titulante a fim de determinar a quantidade de água presente na mesma. Determinado o volume gasto na titulação, o teor de água é calculado pela Equação (15).

$$\text{Teor de Água(EKF)} = \frac{5,6 \times VKF \times 100}{m} \quad (15)$$

Em que EKF corresponde ao equivalente em água do reagente de Karl Fisher, VKF é o volume do reagente de Karl Fisher utilizado na titulação, em mL, e m é a massa de amostra adicionada, em g. A constante 5,6 corresponde à massa de água padronizada para cada 1 mL de reagente Karl Fischer, em mg.

4.2.3 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)

A análise de PEFF foi realizada de acordo com a ASTM D6371, utilizando um analisador automático de PEFF do fabricante ISL modelo FPP 5Gs. Inicialmente, a amostra foi colocada no tubo do equipamento até a marca indicada (cerca de 45 mL), o qual é acoplado a um filtro, um termômetro, uma pipeta e uma bomba de vácuo. O aparato é imerso em uma jaqueta que está resfriada a -34 °C. Quando a temperatura da amostra atinge a temperatura de

teste, a bomba de vácuo é acionada, succionado a amostra que passa pelo filtro e enche a pipeta. Caso o volume da pipeta seja completado em menos de 60 segundos, a amostra é devolvida para o tubo, onde será resfriada para um grau a menos que a temperatura anterior, repetindo o processo. Essas etapas são realizadas até que o volume da pipeta não seja completado até 60 segundos, sinal que o filtro pelo qual a amostra passa entupiu, caracterizando o PEFF.

4.2.4 Índice de acidez

A análise foi realizada de acordo com a NBR 14448. A amostra para titulação foi preparada misturando 5 g do biodiesel com 30 mL de uma solução tolueno:etanol 1:1 (v/v). Em seguida a amostra foi titulada com uma solução de KOH 0,1M, utilizando fenolftaleína como indicador. O índice de acidez é dado pela Equação (16).

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{v \times f \times 5,61}{m} \quad (16)$$

Em que o índice de acidez é dado em $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{biodiesel}}$, v é o volume gasto de solução de KOH 0,1M na titulação (mL), f é o fator de correção da padronização da solução de KOH, m é a massa de biodiesel (g) e a constante 5,61 é a massa referente à solução de KOH 0,1M.

4.2.5 Estabilidade à oxidação a 110°C

Os testes de estabilidade oxidativa foram feitos em um equipamento Rancimat modelo 873 fabricado pela empresa Metrohm seguindo a metodologia da norma europeia EN 14112. O procedimento experimental consiste em borbulhar uma corrente de ar seco a 10 L.h^{-1} em uma amostra de 3 gramas de biodiesel, a qual é mantida sob aquecimento a uma temperatura de 110°C. A corrente arrasta os ácidos graxos voláteis (produtos de oxidação) para um recipiente contendo água deionizada. Os ácidos graxos se solubilizam e promovem o aumento da condutividade elétrica da água. O próprio *software* do equipamento faz a leitura e fornece o dado de estabilidade oxidativa em termos do PI (em horas).

4.2.6 Teor de éster

O teor de éster foi determinado de acordo com a norma EN 14103, utilizando

cromatógrafo gasoso, modelo GC 2010 da SCHIMADZU, equipado com detector de ionização de chama (FID) de capacidade de 250°C. Para a separação dos compostos foi utilizada uma coluna capilar de polietilenoglicol (RTX-WAX) com 30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. Para a preparação da amostra, 100 mg da amostra foram pesados em um balão volumétrico de 10 mL, completando-se em seguida o volume com heptano. O passo seguinte foi transferir 100 µL dessa solução para um balão volumétrico de 1 mL, contendo 50 µL da solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 250 mg/L), também seguido pela completação do volume com heptano, sendo então transferida para o vial de análise cromatográfica. Apenas 1 µL da amostra foi injetada no cromatógrafo. A temperatura inicial da análise foi de 120°C, sendo mantida por 2 minutos. A seguir, houve um aquecimento de 10°C por minutos durante 3 minutos até atingir a temperatura de 180°C, para então modificar a taxa de aquecimento para 5°C por minuto durante 11 minutos até a temperatura de 230°C.

4.3 ANTIOXIDANTES

Para este estudo foram utilizadas três substâncias extraídas de vegetais como aditivos antioxidantes: catequina, curcumina e quercetina, todas da empresa Florien. As três substâncias foram obtidas por meio de manipulação em farmácias locais. A CAT utilizada neste estudo foi na forma do GreenSelect® (Figura 12b), um produto registrado da empresa Florien, cujo teor de catequinas é de 72,7%, dos quais 52,6% são EGCG. A CUR (Figura 17c) é proveniente do extrato seco da cúrcuma longa, de forma que, do material, 96,68% são curcuminoides. O extrato seco de QUE (Figura 12a) tem 97,22% de pureza.

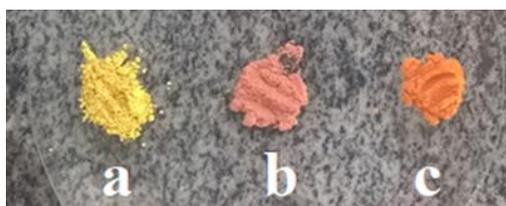


Figura 12 - Extratos vegetais utilizados na pesquisa: **a)** QUE, **b)** CAT e **c)** CUR.

Para uma avaliação simplificada do custo, será utilizado, para os extratos, o valor de mercado obtido nas farmácias de manipulação, de forma que a CAT, por ser a mais cara, servirá de base para os outros dois extratos. A avaliação será feita apenas entre os extratos, uma vez que, como eles ainda não são produzidos para uso industrial, seu preço ainda é mais alto que antioxidantes sintéticos comerciais, como o BHA.

4.4 TESTES DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

O procedimento experimental descrito na seção 4.2.5 foi realizado para o biodiesel puro e aditivado com cada antioxidante estudado e suas misturas binárias e ternárias, seguindo o planejamento experimental para as concentrações de 1000, 2000 e 3000 ppm de aditivos no biodiesel. Para efeito de comparação, os resultados individuais foram comparados com o antioxidante sintético BHA.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A aditivação do biodiesel foi realizada de acordo com um planejamento experimental de mistura Simplex Centroides Aumentado com triplicata no ponto central. Foram realizados três planejamentos com variação na concentração total de antioxidantes, de forma a atingir 1.000, 2.000 e 3.000 ppm de antioxidantes na amostra de biodiesel. Para cada concentração foram testados os aditivos individualmente e em conjuntos binários e ternários com variação das proporções. As condições experimentais estão descritas na Tabela 5 ilustradas na Figura 13, de forma que as frações mássicas representam a fração de cada antioxidante na concentração total de aditivos no biodiesel e os pontos 11 e 12 representam as replicatas do ponto central, necessárias para a análise estatística e determinação do erro.

Tabela 5 - Matriz planejamento com as frações mássicas de cada antioxidante na amostra.

Ponto	Frações mássicas			
	CAT	CUR	QUE	
Individuais	1	1	0	0
	2	0	1	0
	3	0	0	1
Binários	4	1/2	1/2	0
	5	0	1/2	1/2
	6	1/2	0	1/2
Ternários	7	2/3	1/6	1/6
	8	1/6	2/3	1/6
	9	1/6	1/6	2/3
Pontos centrais	10	1/3	1/3	1/3
	11	1/3	1/3	1/3
	12	1/3	1/3	1/3

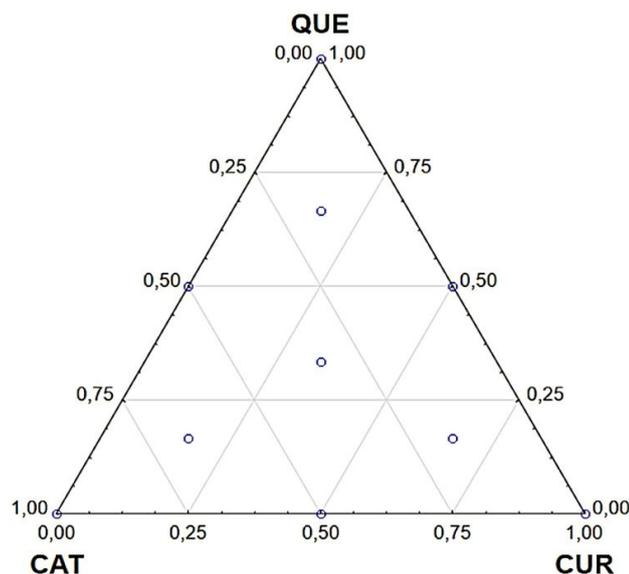


Figura 13 - Diagrama ternário da mistura de antioxidantes com condições experimentais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para que fosse possível determinar a porcentagem de sinergia de cada ponto, foi necessário realizar experimentos para determinar o efeito antioxidante individual dos aditivos para cada fração de concentração do planejamento. Desta forma, além dos experimentos individuais com concentrações de 1000, 2000 e 3000 ppm, também foi necessário fazer experimentos com as frações de cada planejamento, correspondendo a 166,67, 333,33, 500, 666,67, 1333,33 e 1500 ppm de cada extrato individualmente.

O objetivo do planejamento experimental foi obter superfícies de respostas para o período de indução e sinergia de forma a determinar as proporções ótimas para cada concentração testada.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram analisados utilizando o *software* Statistica versão 10.0 utilizando a análise para planejamento experimental do tipo simplex centroide aumentado. A análise foi feita utilizando um nível de confiança de 95%. Os resultados foram analisados em termos de gráfico de Pareto, superfície de resposta, curvas de nível e análise de variância.

Para cada planejamento foram obtidos os modelos de resposta linear, quadrático e cúbico de forma a determinar qual melhor se adequa aos resultados experimentais, levando em consideração parâmetros estatísticos e técnicos. Desta forma, o modelo cúbico, representado pela Equação (17) é o mais completo e leva em consideração todas as interações entre os

aditivos (binárias e ternárias), o modelo quadrático, representado pela Equação (18), leva em consideração apenas as interações binárias e o modelo linear, representado pela Equação (19), desconsidera todas as interações.

$$f_{linear} = I_1x + J_1y + K_1z \quad (17)$$

$$f_{quadrático} = I_2x + J_2y + K_2z + L_2xy + M_2xz + N_2yz \quad (18)$$

$$f_{cúbico} = I_3x + J_3y + K_3z + L_3xy + M_3xz + N_3yz + O_3xyz \quad (19)$$

De forma que, x , y e z representam a fração dos aditivos adicionados ao biodiesel e I_i , J_i , $K_i...$ são os coeficientes de cada termo.

A fim de testar a representatividade dos modelos obtidos, um ponto na região de máximo PI foi testado para cada planejamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Os resultados da caracterização do biodiesel metílico do óleo da semente de algodão sintetizado estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado da caracterização do biodiesel sintetizado.

Propriedade	Valor Obtido	Especificação (BRASIL, 2014a)	Unidade
Viscosidade cinemática a 40°C	5,52	3,0 - 6,0	mm ² /s
Índice de Acidez	0,23	0,5 (máx)	mgKOH/g _{biodiesel}
Teor de água	6,80	200 (máx)	ppm
Teor de ésteres	92,01	96,5 (mín)	%
Estabilidade à oxidação	5,16	8 (mín)	h
PEFF	5	Ver Tabela 4	°C

Observa-se que a viscosidade cinemática do biodiesel sintetizado está dentro da faixa estabelecida pela norma número 45/2014 da ANP, assim como outras amostras de biodiesel sintetizado reportados na literatura (ROVEDA et al., 2016; RAWAT et al., 2018). A não conformidade desta propriedade afeta sua atomização na injeção na câmara de combustão, sendo de fundamental importância para os combustíveis de forma geral. Além disso, quanto maior a viscosidade, maior a tendência de formação de depósitos nas partes internas do motor, podendo afetar o sistema de injeção (GONDIM, 2009; LÔBO et al., 2009).

O índice de acidez do combustível sintetizado apresentou um resultado abaixo do valor máximo estabelecido na legislação, com valor similar a outros tipos de biodiesel sintetizados apresentados na literatura (ONUKWULI et al., 2017; RAWAT et al., 2018). O nível de acidez é uma característica importante do biodiesel, estabelecendo uma relação com sua idade, uma vez que, quanto mais velho o biodiesel, maior o nível de ácidos produzidos pelo processo oxidativo, os quais podem causar corrosão no motor e tanque de combustível (ENGINEERS EDGE, 2016). Esta é mais uma propriedade que os aditivos antioxidantes influenciam.

O biodiesel sintetizado apresentou teor de água bem menor que o valor estipulado na legislação, inclusive menor que outros tipos de biodiesel reportados na literatura (RAWAT et al., 2018). Esta baixa concentração é de suma importância para o biodiesel, uma vez que a água pode ocasionar hidrólise, reação indesejada, e produzir ácidos graxos livres, podendo acarretar danos ao motor (SILVA, 2011). Além disso, a água acelera o processo oxidativo no

biocombustível, que pode danificar o sistema de injeção devido à formação de depósitos (BIODIESELBR, 2015).

Com relação ao teor de ésteres, apesar do resultado não estar dentro das especificações exigidas na legislação da ANP, o resultado foi semelhante e até maior a outros tipos biodiesel sintetizados reportados na literatura (ALI E TAY, 2013; ANDRADE et al., 2015), uma vez que a legislação diz respeito às especificações para comercialização de biodiesel e não sua experimentação em laboratório. Por outro lado, é necessário otimizar as condições experimentais para atingir o valor mínimo exigido para este parâmetro, uma vez que o óleo que não converte em biodiesel altera as propriedades do biocombustível, tais como estabilidade oxidativa, PEFF, acidez, entre outras.

A estabilidade oxidativa do biodiesel sintetizado apresentou um resultado abaixo do valor mínimo requerido pela legislação, o que já era esperado. Este fato deve-se principalmente às ligações insaturadas presentes nos ácidos graxos constituintes do biocombustível, que são provenientes do óleo de vegetal que lhe deu origem. Devido à baixa estabilidade oxidativa, é necessário utilizar aditivos antioxidantes para melhorar tal propriedade. Por outro lado, apesar de não estar na especificação requerida, a estabilidade oxidativa do biodiesel sintetizado ainda é maior que biodiesel de outras fontes como soja, karanja (*Pongamia pinnata*) e jatropa (*Jatropha curcas L.*) (RAWAT et al., 2015; DWIVEDI E SHARMA, 2016; ROVEDA et al., 2016) e até de outras amostras de biodiesel de algodão reportados na literatura (SERQUEIRA et al., 2014; SERQUEIRA et al., 2015).

Para o PEFF, o valor obtido também está de acordo com a legislação específica, sendo ainda melhor do que outros tipos de biodiesel, tais como de mahua (*Shorea robusta*) e palma (*Elaeis guineenses*) por exemplo (ACHARYA et al., 2017; SIERRA-CANTOR E GUERRERO-FAJARDO, 2017). Mesmo estando a baixo do PEFF de outros tipos de biodiesel, tais como coco e milho (RASIMOGLU E TEMUR, 2014; SIERRA-CANTOR E GUERRERO-FAJARDO, 2017), o biodiesel sintetizado pode ser utilizado em todos os períodos do ano em todos os estados do Brasil, mesmo na região sul, cujo valor máximo do PEFF (5 °C) é o menor entre todos os outros. Este resultado garante que desempenho do biocombustível não será comprometido, mesmo em sua utilização nos estados brasileiros mais frios.

5.2 EFEITO ANTIOXIDANTE DOS ADITIVOS INDIVIDUAIS

A Tabela 7 apresenta o período de indução do biodiesel aditivado com os quatro antioxidantes separadamente.

Tabela 7 - Valores de PI para os antioxidantes utilizados individualmente. O biodiesel puro apresentou PI igual a 5,16 h.

Aditivo	Concentração (ppm) / PI (h)									
	0	166,67	333,33	500	666,67	1000	1333,33	1500	2000	3000
CAT	5,16	5,14	5,31	7,18	7,87	12,00	14,86	16,24	19,79	26,04
CUR		5,85	6,80	7,15	7,19	7,60	8,56	8,86	9,39	10,63
QUE		6,55	6,95	6,99	8,04	10,06	10,70	11,20	12,54	13,92
BHA		-	-	-	-	8,75	-	-	10,97	11,80

Observa-se que o aumento da concentração promoveu o aumento da estabilidade oxidativa para todos os aditivos utilizados. A CAT, apesar de ter apresentado, de forma geral, maior aumento no período de indução, se mostrou menos eficiente que os outros aditivos até a concentração de 666,67 ppm. Ainda, exceto pela CUR, todos os aditivos alcançaram o valor mínimo da estabilidade oxidativa exigidos pela ANP (BRASIL, 2014a) na concentração de 1000 ppm. Entretanto, enquanto o BHA ficou quase 10% acima do limite mínimo, a QUE ultrapassou mais de 25% e a CAT ultrapassou 50% do mínimo requerido na legislação. Este resultado mostra que são necessárias quantidades menores que 1000 ppm de CAT e QUE em comparação ao BHA para atingir o valor mínimo de estabilidade oxidativa, principalmente para a CAT, o que interfere diretamente no custo final do biodiesel. Tal inferência é confirmada com o aumento da concentração dos aditivos. A CUR, por outro lado, atingiu o valor mínimo da estabilidade na concentração de 1333,33 ppm e seu resultado foi coerente com o trabalho de Sousa et al. (2014) para as mesmas concentrações testadas que, apesar de ter utilizado biodiesel de soja, a estabilidade oxidativa do biocombustível puro foi próxima.

De forma geral, os resultados são coerentes com a estrutura química dos aditivos (Figura 4, Figura 6, Figura 7 e Figura 8), uma vez que a ação antioxidante é diretamente proporcional ao número de hidroxilas ligadas aos anéis aromáticos e à facilidade de liberação destes hidrogênios. A presença de grupos ativadores (doadores de elétrons) na posição *orto* ou *para* em relação ao grupo hidroxila do anel aromático aumenta a atividade antioxidante do composto por efeito indutivo. Desta forma, quanto mais eletronegativo for o substituinte, maior o efeito indutivo em favor da ação antioxidante (Figura 14). Por outro lado, grupos alquila ramificados na posição *orto* diminuem a atividade antioxidante da substância, uma vez que aumenta a chance da molécula criar uma estrutura de ressonância estável, dificultando a participação das hidroxilas do antioxidante na etapa de propagação do processo oxidativo (WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005). Assim, além do BHA ter o menor número de hidroxilas do

que a CAT e a QUE, esse possui um radical alquil ramificado na posição *orto* (Figura 4), reduzindo sua ação antioxidante. A catequina, por outro lado, além de ter o maior número de hidroxilas ligadas ao anel aromático, possui algumas dessas hidroxilas em posição *orto* (Figura 6), aumentando sua ação antioxidante. Com relação à CUR, esta possui radical desativador na posição *para* (Figura 7), fato que pode justificar sua menor ação antioxidante quando comparada com o BHA.

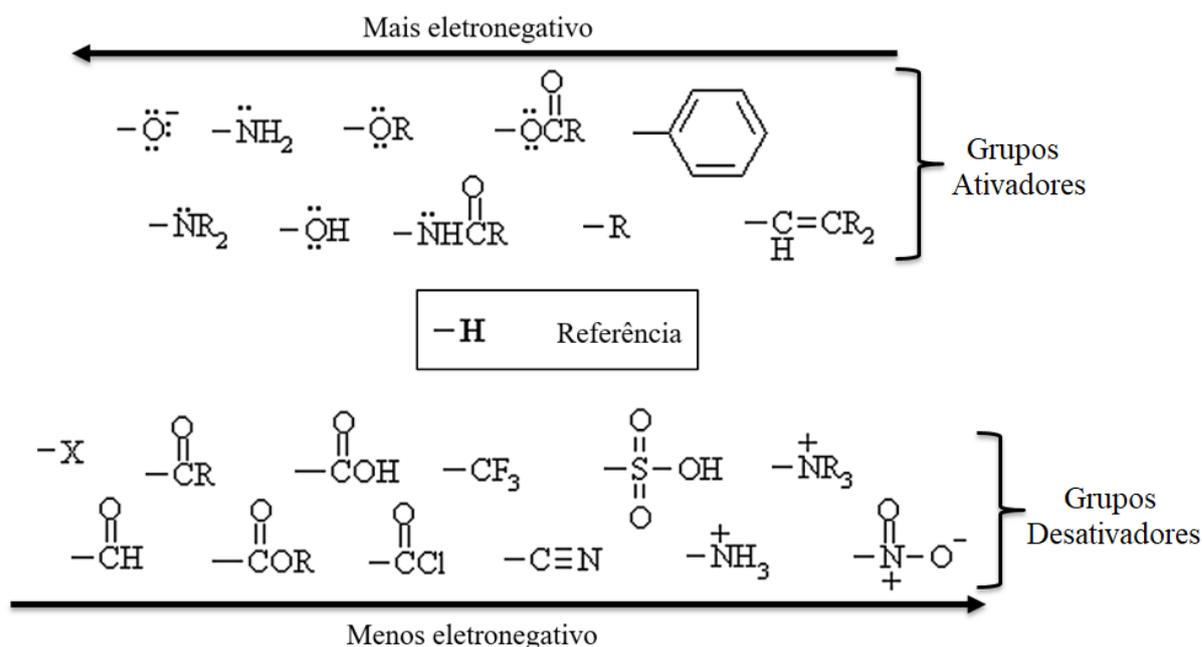


Figura 14 - Alguns grupos substituintes em ordem de eletronegatividade.

Fonte: Adaptado de Carey e Giuliano (2010).

Desta forma, comprova-se que a ação antioxidante da CAT, CUR e QUE, a qual já foi comprovada em estudos com organismos vivos e em extratos naturais para aplicação em biocombustíveis (HUANG et al., 2014; KOBORI et al., 2015; SUETH-SANTIAGO et al., 2015; GERIN et al., 2016; FRANÇA et al., 2017), também se aplica para o biodiesel metílico do óleo da semente de algodão, mostrando potencial para uso comercial e possível substituição de antioxidantes sintéticos.

Com relação aos custos, a CAT, apesar de ter maior efeito antioxidante, foi a que apresentou o valor de compra mais elevado, sendo 1,52 vezes mais cara que a CUR e 3,28 vezes mais cara que a QUE. A CUR, apesar de ter sido 2,16 vezes mais cara que a QUE, não teve desempenho tão bom quanto esta. Ainda, o custo com aditivos em relação ao custo do BHA foi 19,56 vezes maior para a CAT, 12,87 vezes maior para a CUR e 5,96 vezes maior para a QUE. Apesar do custo mais elevado, dois fatores precisam ser levados em consideração: uma vez que os extratos naturais estudados não possuem produção em larga escala para utilização comercial,

seu preço é esperado que seja mais elevado, podendo o custo ser diminuído com o aumento da produção para tal fim; ainda, o uso de aditivos naturais no biodiesel contribui para reduzir os impactos ao meio ambiente uma vez que, ao contrário do BHA, os extratos em questão não apresentam características de toxicidade e não biodegradabilidade por serem derivados de fontes naturais.

A utilização combinada de dois, ou até mesmo dos três extratos, pode incorrer em efeito sinérgico benéfico ao PI, possibilitando a utilização de menos aditivos para chegar a um resultado parecido ou até igual. Desta forma, faz-se necessário um estudo mais aprofundado para verificar em quais condições (concentração e proporção) tal fenômeno é mais propício a ocorrer, como será descrito nos tópicos a seguir.

5.3 EFEITO ANTIOXIDANTE DOS ADITIVOS COMBINADOS

Para este estudo foram testadas, além de cada extrato individualmente, combinações binárias e ternárias dos aditivos, de forma a determinar as proporções e concentrações cujo efeito antioxidante fosse maximizado. Para a análise estatísticas os extratos serão identificados como A, B e C para CAT, CUR e QUE, respectivamente.

5.3.1 Planejamento de 1000 ppm

Os resultados obtidos com o planejamento experimental de 1000 ppm de concentração total de aditivos no biodiesel estão apresentados na Tabela 8. A sinergia (%) foi calculada de acordo com a Equação (10). Vale ressaltar que os pontos 11 e 12 são replicatas do ponto 10 (ponto central do planejamento), necessárias para a análise correta do planejamento experimental. Dos efeitos combinados, apenas os pontos 4 e 5 não atingiram o resultado mínimo para o PI estabelecido na legislação. Esses também foram os pontos que apresentaram as menores sinergias. Ainda, apenas os pontos com efeito individual e sinergia positiva tiveram resultado melhor que o do antioxidante sintético BHA (8,75 h), com exceção da CUR. Ambos os fatos apontam para a importância na escolha dos aditivos e suas frações utilizadas no biocombustível, a fim de otimizar suas propriedades. Nos casos citados, o custo com extratos foi 7,39 vezes maior para o ponto 9 e 12,80 vezes maior para os pontos centrais. Vale também destacar a boa reprodutibilidade dos experimentos, como pode ser observados pelos resultados próximos das replicatas do ponto central.

Tabela 8 - Valores do PI e da sinergia para o planejamento de 1000 ppm.

Ponto	Frações mássicas			PI (h)	Sinergia (%)
	CAT	CUR	QUE		
Individuais	1	1	0	12,00	-
	2	0	1	7,60	-
	3	0	0	10,06	-
Binários	4	1/2	1/2	6,29	-71,88
	5	0	1/2	7,41	-41,15
	6	1/2	0	8,84	-4,29
Ternários	7	2/3	1/6	8,59	-28,35
	8	1/6	2/3	8,25	-9,00
	9	1/6	1/6	10,30	45,26
Pontos centrais	10	1/3	1/3	9,98	34,83
	11	1/3	1/3	9,71	27,27
	12	1/3	1/3	9,86	31,47

Ainda, observa-se que, para as três combinações binárias (pontos 4, 5 e 6), houve sinergia negativa, com destaque para as combinações CAT-CUR (ponto 4) e QUE-CUR (ponto 5). Neste caso, pode-se inferir que a CUR está atuando como agente pro-oxidante, uma vez que ela está presente nos dois sistemas. Resultado semelhante foi observado por Sousa et al. (2014), em que o β -caroteno teve seu potencial reduzido em 15% quando utilizado em associação com CUR. Os pontos 7 e 8 também apresentaram sinergia negativa, com destaque para o ponto 7, cuja quantidade de CAT foi a maior entre os pontos citados, indicando que o efeito da CAT quando em combinação com os outros extratos pode ser oposto ao desejado para esta concentração. Ainda, para os pontos 9 e 10, em que houve sinergia positiva, a QUE estava em maior quantidade no ponto 9 e em quantidade equivalente aos outros componentes no ponto 10. Estudos já reportaram o efeito sinérgico positivo da QUE em outros sistemas (PEDRIELLI E SKIBSTED, 2002; LIU et al., 2017), indicando que ela pode ter contribuído para tal resultado. Ainda, um fator que pode contribuir para a sinergia positiva é a regeneração de um antioxidante pelo outro, fenômeno no qual o antioxidante com menor ação restaura os hidrogênios doados pelo antioxidante mais eficaz, o que aumenta o efeito desejado (RAWAT et al., 2018).

Com a análise estatística foi possível regredir os dados para três superfícies de resposta: linear, quadrática e cúbica para assim testar a adequação dos pontos experimentais ao modelo. Os modelos cujo valor de p é menor que 0,05 possuem significância estatística, já o R^2 representa o grau de ajuste do modelo aos dados experimentais: quanto mais próximo da unidade, mais ajustado o modelo é. A Tabela 9 apresenta os dados relativos à análise de variância do planejamento de 1000 ppm para os modelos linear, quadrático e cúbico.

Tabela 9 - Análise de variância do planejamento de 1000 ppm considerando os modelos linear, quadrático e cúbico de resposta.

Parâmetro	Modelo		
	Linear	Quadrático	Cúbico
Soma quadrática do efeito	11,3079	3,2042	10,1990
Graus de liberdade do efeito	2	3	1
Média quadrática do efeito	5,6540	1,0681	10,1990
Soma quadrática do erro	15,2435	12,0393	1,8403
Graus de liberdade do erro	9	6	5
Média quadrática do erro	1,6937	2,0066	0,3681
$F_{\text{calculado}}$	3,3382	0,5323	27,7110
p	0,0823	0,6767	0,0033
R^2	0,4259	0,5466	0,9307

Observa-se, que o modelo cúbico foi o que apresentou melhor significância estatística ($p = 0,0033$), com ajuste relativamente alto ($R^2 = 0,9307$). O valor de p menor que 0,05 indica que o PI do biodiesel estudado de fato sofre alteração dentro do intervalo escolhido das variáveis, indicando a significância estatística (95%). Além disso, o modelo cúbico representa relativamente bem os dados experimentais, como pode ser observado na Figura 15 pela baixa dispersão dos pontos experimentais em relação à diagonal desse modelo.

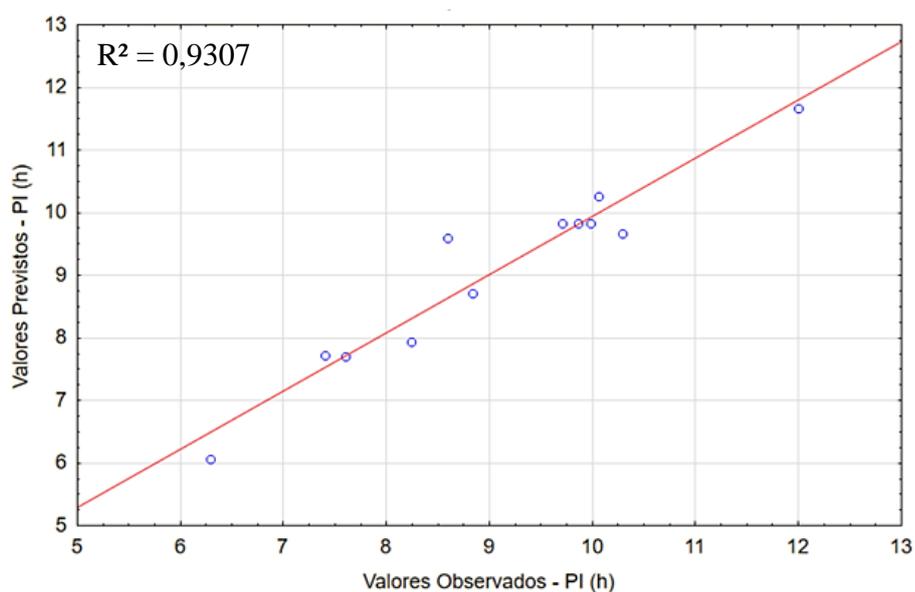


Figura 15 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 1000 ppm considerando modelo cúbico de resposta.

Com a análise estatística foi possível também construir o gráfico de Pareto (Figura 16), o qual mostra por barras horizontais, de forma qualitativa, a intensidade dos efeitos de cada

componente e de suas combinações (FERREIRA, 2015). As barras que ultrapassam a linha vermelha indicam significância estatística para o nível de confiança utilizado (95%).

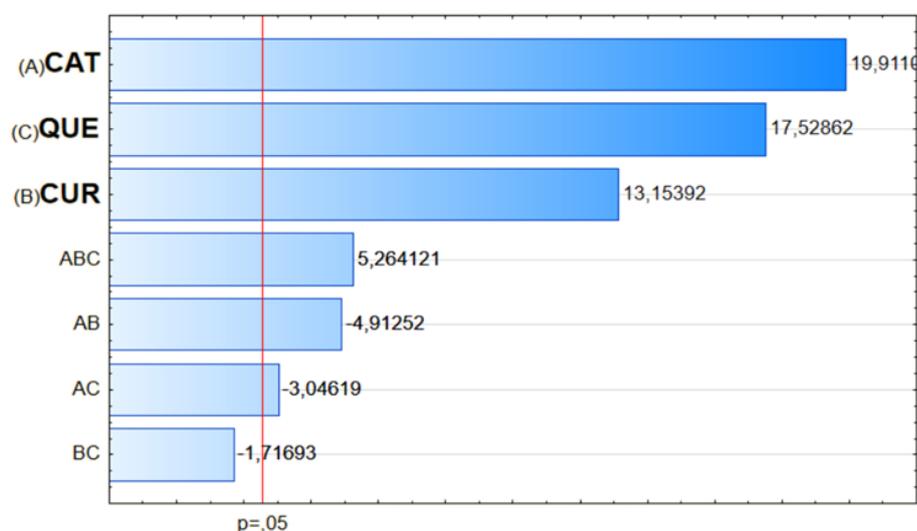


Figura 16 - Gráfico de Pareto para o planejamento de 1000 ppm.

Observa-se que o efeito individual dos três extratos no PI é positivo e estatisticamente significativo, tendo a CAT o efeito mais pronunciado, seguida pela QUE e por último pela CUR. Esse resultado já era esperado devido ao número de hidroxilas ligadas ao anel aromático, os substituintes e suas respectivas posições, como já explanado na seção 5.2 (WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005). Para os efeitos combinados estatisticamente significantes, observa-se que a mistura dos três extratos teve efeito positivo no PI; por outro lado, as interações CAT-CUR e CAT-QUE possuem efeito negativo no PI. A combinação CUR-QUE não apresentou significância estatística. Essas interações indicam o efeito sinérgico, positivo ou negativo, entre os extratos. É importante salientar que, embora o mecanismo do efeito antioxidante seja bem conhecido, a forma como se dá o fenômeno sinérgico, suas causas e mecanismos ainda é muito pouco explicado, inclusive com observações contraditórias reportadas na literatura (BECKER et al., 2007).

A superfície de respostas do modelo cúbico, definido pela Equação (20), e as curvas de nível estão apresentados na Figura 17.

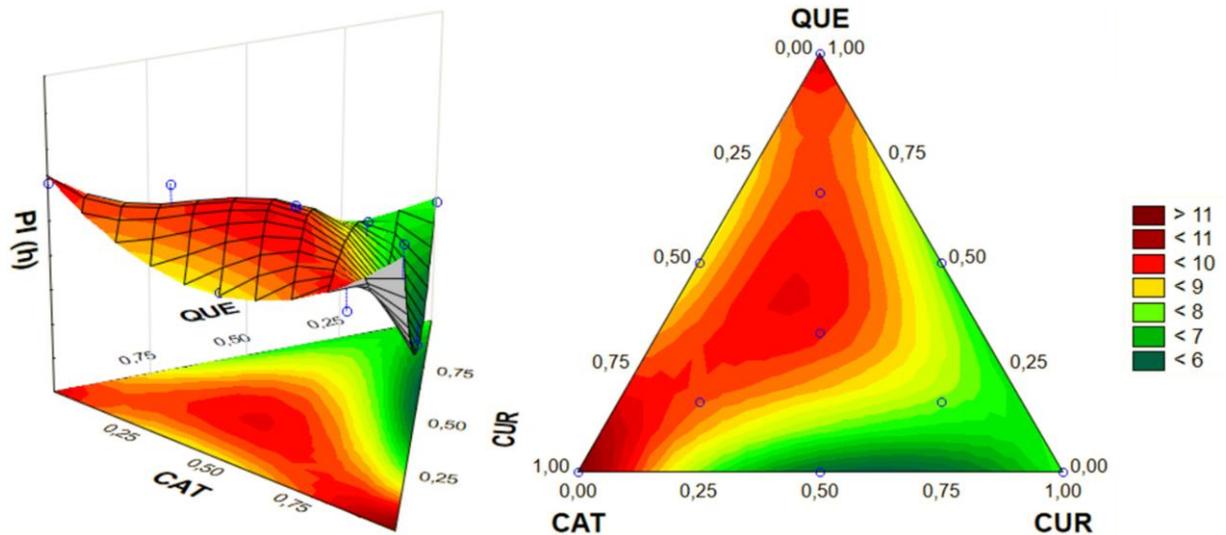


Figura 17 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo cúbico para o planejamento de 1000 ppm.

$$PI_{1000}(h) = 11,666A + 7,707B + 10,270C - 14,494AB - 8,987AC - 5,066BC + 84,485ABC \quad (20)$$

Observa-se que a região do modelo com maior período de indução é o limite superior de concentração de CAT. No entanto, tanto a região central da superfície quanto o limite superior de concentração de QUE também atingem valores elevados para o PI. A depender da utilização, é possível, ao invés de utilizar apenas CAT, extrato mais caro, utilizar QUE ou uma combinação dos extratos a fim de diminuir os custos com esse tipo de aditivo.

Ainda, analisando a superfície de resposta da Figura 17, observa-se que toda a área verde (menores PIs) parte da CUR, com destaque para a região binária CUR-QUE que apresentou o valor mínimo do modelo. Esse comportamento aponta mais uma vez para o efeito negativo da interação CUR-CAT e principalmente CUR-QUE, o que está de acordo com a inferência anteriormente explanada que também corrobora os estudos de Sousa et al. (2014).

A equação do modelo (20) permite calcular o valor do PI teórico de acordo com o modelo e assim determinar o erro relativo para cada ponto. Os cálculos estão descritos na Tabela 10 juntamente com o erro relativo médio e o desvio padrão.

Tabela 10 - Erros relativos referentes ao planejamento de 1000 ppm.

Ponto	PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
1	12,00	11,67	2,82
2	7,60	7,71	1,39
3	10,06	10,27	2,05
4	6,29	6,06	3,66
5	7,41	7,72	4,11
6	8,84	8,72	1,36
7	8,59	9,59	10,41
8	8,25	7,94	3,90
9	10,30	9,68	6,40
10	9,98	9,84	1,44
11	9,71	9,84	1,30
12	9,86	9,84	0,22
Erro Relativo Médio (%)			3,25
Desvio Padrão (%)			2,82

O baixo erro relativo médio do planejamento (3,25%) está de acordo com o bom ajuste do modelo representado pelo valor R^2 (0,9307). Vale salientar que a maioria dos pontos apresentou erro relativo inferior a 3%, com destaque para o ponto 12 com erro de 0,22%. Por fim, para testar a preditividade e ajuste do modelo cúbico, foi realizado um experimento adicional na região ternária que sugere o resultado de máximo PI. As frações de antioxidantes utilizadas neste experimento estão descritas na Tabela 11 com seus respectivos resultados de PI experimental, PI teórico, e erro relativo.

Tabela 11 - Experimento de representatividade do modelo cúbico para o planejamento de 1000 ppm.

Frações			PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
CAT	CUR	QUE			
1/3	1/6	1/2	9,44	9,93	4,93

O resultado apresentado na Tabela 11 evidencia que o planejamento simplex centroide aumentado utilizando um modelo cúbico pode ser considerado preditivo, uma vez que o erro relativo foi satisfatório (< 5%). Este resultado corrobora com o valor encontrado para o R^2 , mostrando que o modelo de fato se ajusta bem aos dados e é preditivo para o PI do biodiesel metílico de algodão com 1000 ppm de concentração total de aditivos.

5.3.2 Planejamento de 2000 ppm

Os resultados obtidos com o planejamento experimental de 2000 ppm de concentração

total de aditivos no biodiesel estão apresentados na Tabela 12. Todos as combinações testadas neste planejamento atingiram o valor mínimo da estabilidade oxidativa estabelecido na resolução, através na norma, muito embora, exceto para o ponto 6, todos as condições apresentaram sinergia negativa, com magnitude, de forma geral, menor que para o planejamento de 1000 ppm. Ainda, dos efeitos combinados, apenas o ponto 8 apresentou PI menor que o antioxidante sintético BHA (10,97 h), com destaque para o ponto 6, que, além de apresentar sinergia positiva, resultou em um PI quase duas vezes maior que o do BHA. Desta forma, apesar da CAT individual apresentar o maior efeito antioxidante, é possível atingir praticamente o mesmo resultado utilizando uma combinação de CAT e QUE em iguais proporções. Para este caso, o custo com extratos foi 12,81 vezes maior que o custo com BHA, porém com o resultado muito mais satisfatório, o que aumenta a vida útil do combustível e melhora sua qualidade. Mais uma vez as replicatas do ponto central indicam a reprodutibilidade dos experimentos.

Tabela 12 - Valores do PI e da sinergia para o planejamento de 2000 ppm.

Ponto	Frações mássicas			PI (h)	Sinergia (%)	
	CAT	CUR	QUE			
Individuais	1	1	0	0	19,79	-
	2	0	1	0	9,39	-
	3	0	0	1	12,54	-
Binários	4	1/2	1/2	0	14,21	-2,43
	5	0	1/2	1/2	11,43	-14,58
	6	1/2	0	1/2	18,54	14,02
Ternários	7	2/3	1/6	1/6	15,08	-24,42
	8	1/6	2/3	1/6	9,39	-20,71
	9	1/6	1/6	2/3	11,72	-10,45
Pontos centrais	10	1/3	1/3	1/3	12,11	-8,61
	11	1/3	1/3	1/3	11,75	-13,35
	12	1/3	1/3	1/3	12,03	-9,67

Yin et al. (2012), em consonância com o trabalho de Jia et al. (1998), descobriram que compostos de catequina, principalmente a EGCG, quando utilizada em associação com α -tocoferol, atua de forma a impedir a degeneração deste, atribuindo este fato a uma possível regeneração do radical α -tocoferoxil pela EGCG. Processo semelhante pode ter ocorrido para ocasionar a sinergia positiva entre CAT e QUE. Tal efeito sinérgico positivo implica em uma redução de quase 40% do custo com aditivos antioxidantes, considerando as relações de custo descritas na seção 5.2. Este fato indica que, não apenas os extratos podem ser utilizados individualmente, mas também em conjunto; no entanto, a fim de maximizar seu efeito associado

à redução de custos, é necessária uma análise econômica mais aprofundada, levando em consideração valores comerciais para o mercado industrial.

Seguindo para a análise estatística, a análise de variância foi realizada para o experimento de 2000 ppm a fim de verificar a significância estatística e a preditividade dos modelos. Os dados para esta análise estão descritos apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Análise de variância do planejamento de 2000 ppm para os modelos linear, quadrático e cúbico de resposta.

Parâmetro	Modelo		
	Linear	Quadrático	Cúbico
Soma quadrática do efeito	95,6710	7,0938	10,2016
Graus de liberdade do efeito	2	3	1
Média quadrática do efeito	47,8355	2,3646	10,2016
Soma quadrática do erro	20,2177	13,1238	2,9222
Graus de liberdade do erro	9	6	5
Média quadrática do erro	2,2464	2,1873	0,5844
$F_{\text{calculado}}$	21,2942	1,0811	17,4553
p	0,0004	0,4256	0,0087
R^2	0,8255	0,8868	0,9748

Da Tabela 13 observa-se que todos os modelos apresentaram valor de R^2 maior que 0,8 e tanto o modelo cúbico quanto o modelo linear foram estatisticamente significantes. Porém, três fatos contribuem para a escolha do modelo cúbico para representar os dados experimentais: o valor de R^2 do modelo cúbico é 15,31% maior que o modelo linear, indicando um melhor ajuste dos dados; além disso, a utilização do planejamento experimental simplex centroide do tipo aumentado permite utilizar um modelo de resposta mais complexo devido ao maior detalhamento do universo experimental quando comparado com o planejamento simplex centroide convencional; por fim, o modelo cúbico, diferente do modelo linear, permite observar as interações binárias e ternárias entre os extratos, cabendo uma análise mais detalhada.

O gráfico de Pareto para o PI do planejamento de 2000 ppm (Figura 18) mostrou que, assim como no planejamento de 1000 ppm, os três extratos estudados de fato apresentam efeito positivo no PI do biodiesel, com significância estatística. Mais uma vez a CAT apresentou o maior efeito significativo, indicando seu grande potencial antioxidante, seguida pela QUE e depois CUR, estando também de acordo com a explicação de Wanasundara e Shahidi (2005) para o potencial antioxidante das espécies baseado em sua estrutura química. Já para os efeitos combinados, enquanto para o planejamento de 1000 ppm apenas uma interação binária não foi significativa, para os resultados para 2000 ppm de aditivos apenas o conjunto ternário apresentou significância estatística, porém, significativamente negativo no PI. Ainda, a

magnitude dos efeitos combinados foi, de forma geral, menor que par ao planejamento de 1000 ppm, o que está de acordo com os valores de sinergia apresentados nas Tabela 8 e Tabela 12.

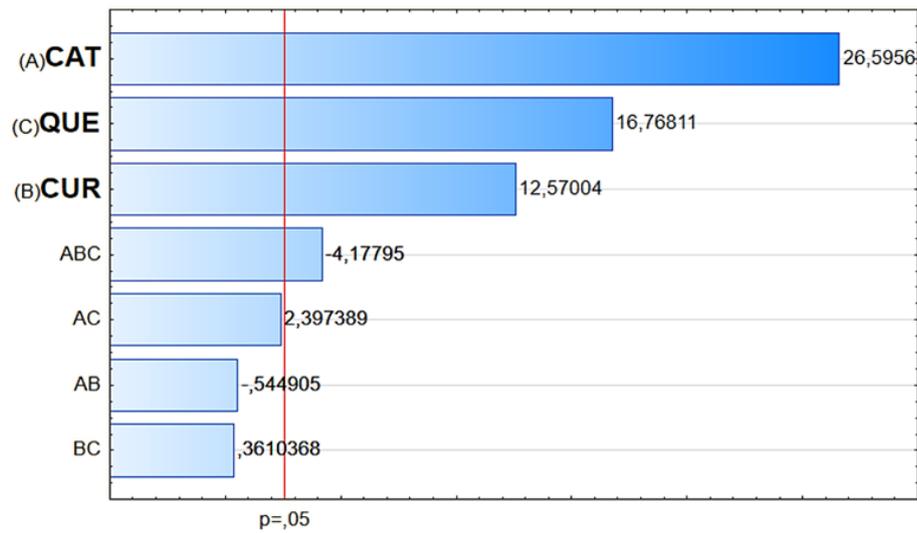


Figura 18 - Gráfico de Pareto para o planejamento de 2000 ppm para o modelo cúbico de resposta.

A superfície de respostas do modelo cúbico, definido pela Equação (21), e as curvas de nível para o PI estão apresentados na Figura 19.

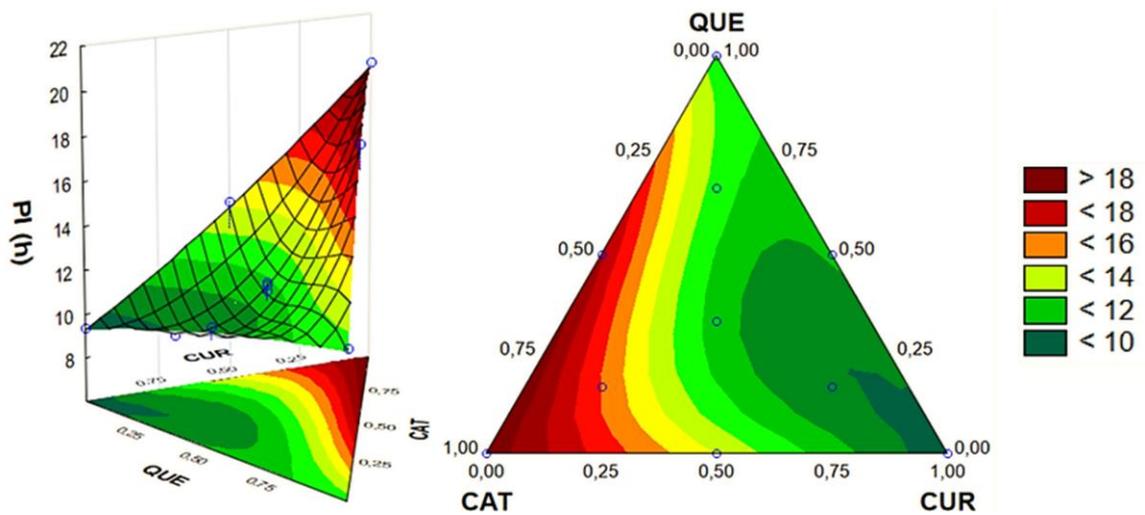


Figura 19 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo cúbico para o planejamento de 2000 ppm.

$$PI_{2000,cúb}(h) = 19,636A + 9,281B + 12,380C - 2,026AB + 8,913AC + 1,342BC - 84,496ABC \quad (21)$$

Diferente do gráfico de Pareto (Figura 18), a análise da equação do modelo (21) permite identificar quantitativamente a contribuição no PI de cada espécie e combinação a partir

dos coeficientes de A, B e C (CAT, CUR e QUER respectivamente) e suas combinações. Ainda, a equação está de acordo com o gráfico de Pareto, uma vez que, além da ordem de ação antioxidante ser a mesma (CAT > QUE > CUR), as combinações que não foram estatisticamente significantes apresentaram coeficiente baixo na equação do modelo (21), indicando o efeito com baixa significância frente aos outros termos.

A equação do modelo (21) foi utilizada para calcular os valores teóricos do PI para cada ponto experimental e assim determinar o erro relativo pontual e médio, os quais estão descritos na Tabela 14. O ajuste do modelo foi tal que a maioria dos pontos apresentou erro relativo menor que 2%, com o valor total médio menor que 4%, o que corrobora com o valor de R^2 para este planejamento, evidenciando mais uma vez o ajuste do modelo cúbico aos dados experimentais.

Tabela 14 - Erros relativos referentes ao planejamento de 2000 ppm para o modelo de resposta cúbico.

Ponto	PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
1	19,79	19,64	0,76
2	9,39	9,28	1,18
3	12,54	12,38	1,25
4	14,21	13,95	1,85
5	11,43	11,17	2,36
6	18,54	18,24	1,66
7	15,08	15,94	5,39
8	9,39	10,13	7,31
9	11,72	12,59	6,96
10	12,11	11,55	4,84
11	11,75	11,55	1,73
12	12,03	11,55	4,15
Erro Relativo Médio (%)			3,29
Desvio Padrão (%)			2,34

Graficamente, pela Figura 20, é possível observar o bom ajuste dos dados (PI experimental) ao modelo (PI teórico) e conclui-se que o comportamento experimental pode ser considerado preditivo utilizando o modelo cúbico.

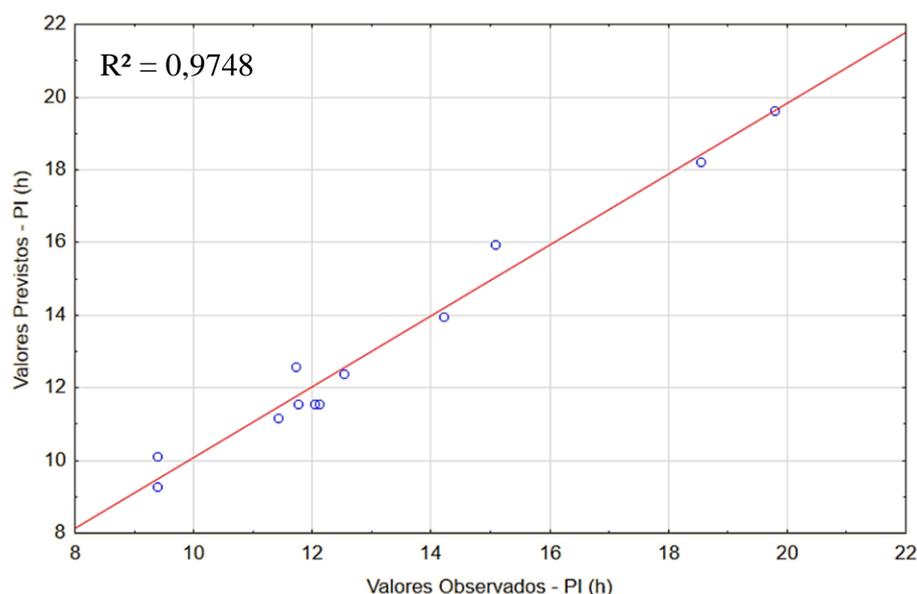


Figura 20 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 2000 ppm levando em consideração modelo de resposta cúbico.

Para comprovar a preditividade e ajuste do modelo escolhido, tomou-se um ponto na região binária CAT-QUE de máximo PI para realizar um experimento adicional. As frações de antioxidantes utilizadas neste experimento estão descritas na Tabela 15 com seus respectivos resultados de PI experimental, PI teórico, e erro relativo.

Tabela 15 - Experimento de representatividade do modelo cúbico para o planejamento de 2000 ppm.

Frações			PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
CAT	CUR	QUE			
1/3	0	2/3	14,37	16,78	14,36

O experimento apresentou resultado pouco satisfatório para predição do modelo, com erro relativo superior a 14%. Este resultado indica que o modelo escolhido, apesar de ser estatisticamente significativo e apresentar coeficiente de correlação alto, não é preditivo para as condições testadas. Todavia, o modelo linear também apresentou significância estatística, porém, com R^2 não tão alto. Este modelo desconsidera as interações entre os antioxidantes, de modo que a sinergia entre eles fosse nula, com efeito puramente aditivo. Esta consideração também é válida, uma vez que, além do gráfico de Pareto do modelo cúbico (Figura 18) mostrar que, a maioria dos efeitos combinados não tiveram significância estatística, o valor de p do modelo linear foi quase 21 vezes menor o do modelo cúbico. Desta forma, é válido testar o modelo linear para verificar a preditividade do mesmo. A superfície de respostas do modelo linear, definido pela Equação (22), e as curvas de nível estão apresentados na Figura 21.

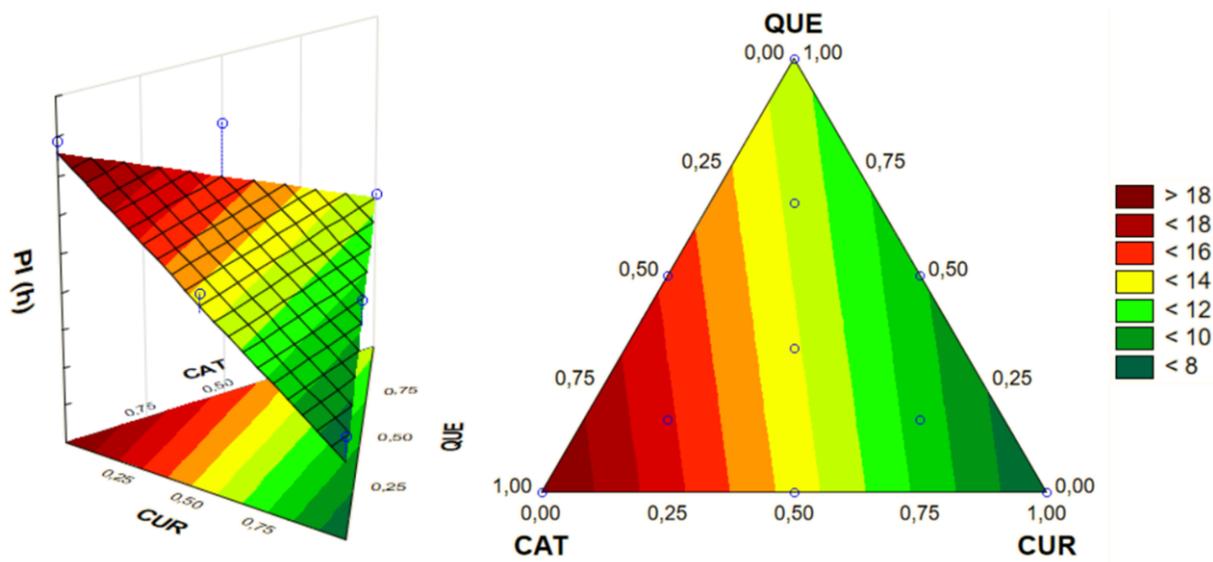


Figura 21 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo linear para o planejamento de 2000 ppm.

$$PI_{2000,lin}(h) = 19,1897A + 7,9932B + 12,3082C \quad (22)$$

Apesar do modelo linear desconsiderar as interações entre os aditivos, os coeficientes da Equação (22) foram muito próximos dos coeficientes dos extratos individuais da Equação (21). Este fato respalda a ideia do efeito aditivo entre os antioxidantes utilizados para a concentração de 2000 ppm. Com a equação do modelo (22) foi possível calcular o erro relativo para cada ponto e assim determinar o erro relativo médio do planejamento para o modelo de resposta linear.

Tabela 16 - Erro relativo referente ao planejamento de 2000 ppm para o modelo de resposta linear.

Ponto	PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
1	19,79	19,19	3,10
2	9,39	7,99	17,47
3	12,54	12,31	1,84
4	14,21	13,59	4,55
5	11,43	10,15	12,60
6	18,54	15,75	17,72
7	15,08	16,18	6,78
8	9,39	10,58	11,23
9	11,72	12,74	8,02
10	12,11	13,16	8,00
11	11,75	13,16	10,74
12	12,03	13,16	8,61
Erro Relativo Médio (%)			9,22
Desvio Padrão (%)			5,06

Observa-se na Tabela 16 que o erro relativo médio do modelo linear foi maior que o do modelo cúbico (Tabela 14), esse comportamento já era esperado devido ao menor valor de R^2 , como também pode ser observado pela maior dispersão dos pontos da Figura 22 em relação à diagonal do modelo.

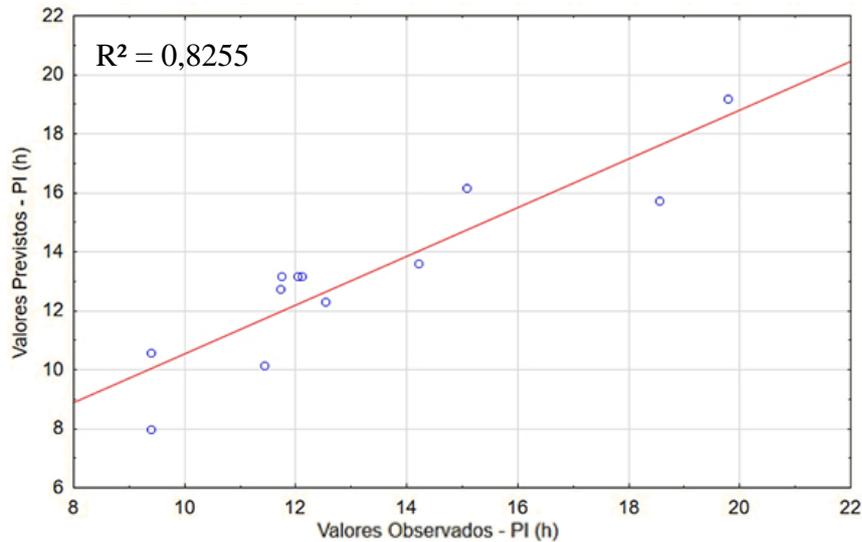


Figura 22 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 2000 ppm levando em consideração modelo de resposta linear.

O resultado para o erro relativo médio do modelo linear igual a 9,22%, embora maior que do modelo cúbico, ainda é menor que 10%, ou seja, uma margem de erro aceitável no universo da engenharia. Faz-se necessário testar também a preditividade do modelo, como foi feito anteriormente para o modelo cúbico. Para o experimento de representatividade do modelo linear, foram utilizadas as mesmas frações descritas anteriormente. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Experimento de representatividade do modelo linear para o planejamento de 2000 ppm.

Frações			PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
CAT	CUR	QUE			
1/3	0	2/3	14,37	14,60	1,59

Observa-se na Tabela 17 que para o modelo linear, o experimento de representatividade apresentou resultado bastante satisfatório, com erro relativo menor que 2%, embora o valor de R^2 não tenha sido tão alto ($R^2 = 0,8255$). Este resultado indica que, apesar do ajuste do modelo aos dados reais não ser tão satisfatório, para a região testada (região de

interesse), o modelo linear, representado pela Equação (22), é de fato preditivo. Desta forma, tem-se que, para a concentração total de 2000 ppm de aditivos antioxidantes no biodiesel metílico do óleo da semente de algodão, o modelo linear representa de forma satisfatória a região de interesse da propriedade estabilidade oxidativa.

5.3.3 Planejamento de 3000 ppm

Os resultados obtidos com o planejamento experimental de 3000 ppm de concentração total de aditivos no biodiesel estão apresentados na Tabela 18. Nota-se na Tabela 18 que, assim como os outros dois planejamentos, a adição dos extratos causou o aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel estudado. Todas as combinações atingiram o valor mínimo estabelecido em norma para esta propriedade, muito embora a maioria dos casos tenha resultado em sinergia negativa. Além disso, observa-se que a magnitude da sinergia foi menor que os experimentos anteriores, desta forma é possível inferir que o aumento da concentração de aditivos reduz em módulo o efeito sinérgico, seja positivo ou negativo. Ainda, todas as condições testadas neste planejamento apresentaram resultados em geral bastante superiores que o antioxidante sintético BHA (11,80 h), com destaque para os pontos 6 e 7 com PI duas vezes maior com custo 12,81 e 16,18 vezes maior respectivamente. A reprodutibilidade do experimento mais uma vez foi satisfatória ao observar os resultados das replicatas do ponto central.

Tabela 18 - Valores do PI e da sinergia para o planejamento de 3000 ppm.

Ponto	Frações mássicas			PI (h)	Sinergia (%)	
	CAT	CUR	QUE			
Individuais	1	1	0	0	26,04	-
	2	0	1	0	10,63	-
	3	0	0	1	13,92	-
Binários	4	1/2	1/2	0	18,89	-7,08
	5	0	1/2	1/2	12,75	-22,09
	6	1/2	0	1/2	21,86	-2,42
Ternários	7	2/3	1/6	1/6	24,66	5,75
	8	1/6	2/3	1/6	13,72	5,94
	9	1/6	1/6	2/3	15,98	-4,92
Pontos centrais	10	1/3	1/3	1/3	18,33	-7,09
	11	1/3	1/3	1/3	17,97	-9,63
	12	1/3	1/3	1/3	18,21	-7,94

Com relação à análise estatística, assim como para os planejamentos anteriores, foi realizada a análise de variância a fim de verificar a significância estatística e a preditividade dos modelos. Os dados para esta análise estão descritos apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Análise de variância do planejamento de 3000 ppm para os modelos linear, quadrático e cúbico de resposta.

Parâmetro	Modelo		
	Linear	Quadrático	Cúbico
Soma quadrática do efeito	236,2580	4,5702	0,0016
Graus de liberdade do efeito	2	3	1
Média quadrática do efeito	118,1290	1,5234	0,0016
Soma quadrática do erro	8,7529	4,1826	4,1810
Graus de liberdade do erro	9	6	5
Média quadrática do erro	0,9725	0,6971	0,8362
$F_{\text{calculado}}$	121,4644	2,1853	0,0019
p	0,0000	00,1907	0,9666
R^2	0,9643	0,9829	0,9829

Observa-se na Tabela 19 que, embora os valores de R^2 dos modelos quadrático e cúbico tenham sido maiores que o do modelo linear, apenas este apresentou significância estatística. Este resultado evidencia que as interações entre os extratos investigados, seja binária ou ternária, não são significantes, o que está de acordo com o gráfico de Pareto do planejamento (Figura 23). Tal fato mostra que o efeito da combinação dos extratos é puramente aditivo. Esse fenômeno ocorre quando há pouco ou nenhum efeito de interação entre os aditivos, de tal forma que eles atuam somente a fim de regenerar os radicais formados pela doação do hidrogênio da hidroxila das moléculas originais (JESUS et al., 2017). Ainda que os cálculos da sinergia não apresentem resultados em nulidade como prevê o aditivismo, observa-se que, com exceção do ponto 5, todos os valores oscilaram de -10 a 6%, o que pode ser considerado baixo para de fato caracterizar o efeito sinérgico.

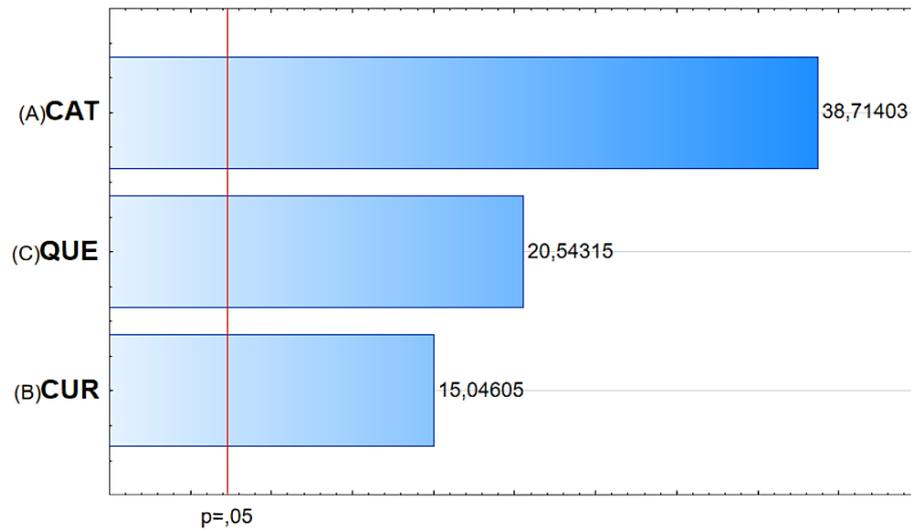


Figura 23 - Gráfico de Pareto para o planejamento de 3000 ppm do modelo linear.

Ainda na Tabela 19, note-se que o coeficiente de correlação do modelo linear apresentou um valor consideravelmente alto ($R^2 = 0,9643$), mostrando o bom ajuste do modelo aos dados experimentais, como pode ser observado pela proximidade dos pontos à diagonal do modelo representada na Figura 24. Este resultado indica que o modelo é preditivo, todavia, são necessários testes adicionais para confirmar tal inferência. A superfície de respostas do modelo linear, definido pela Equação (23), e as curvas de nível estão apresentadas na Figura 25.

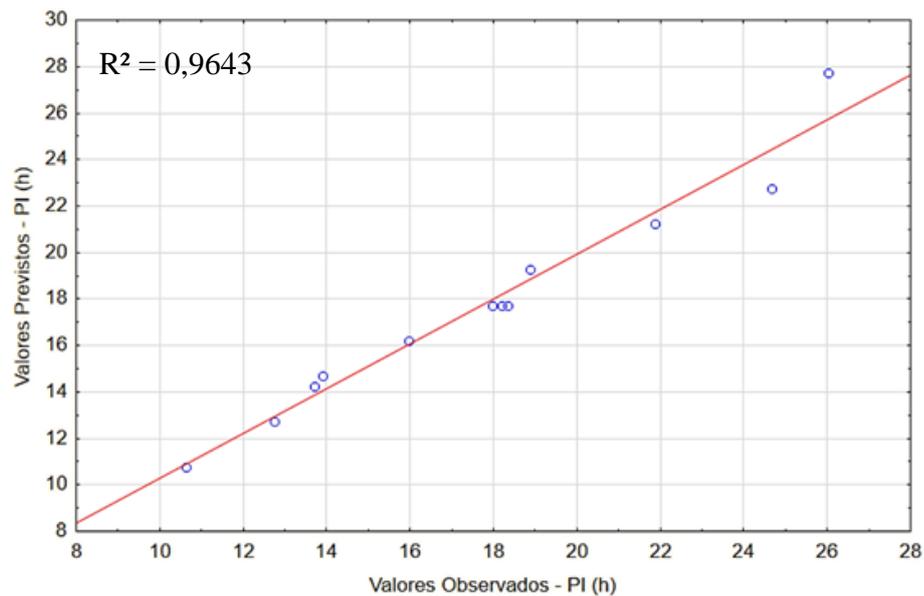


Figura 24 - Valores previstos vs valores observados para o planejamento de 3000 ppm considerando modelo linear de resposta.

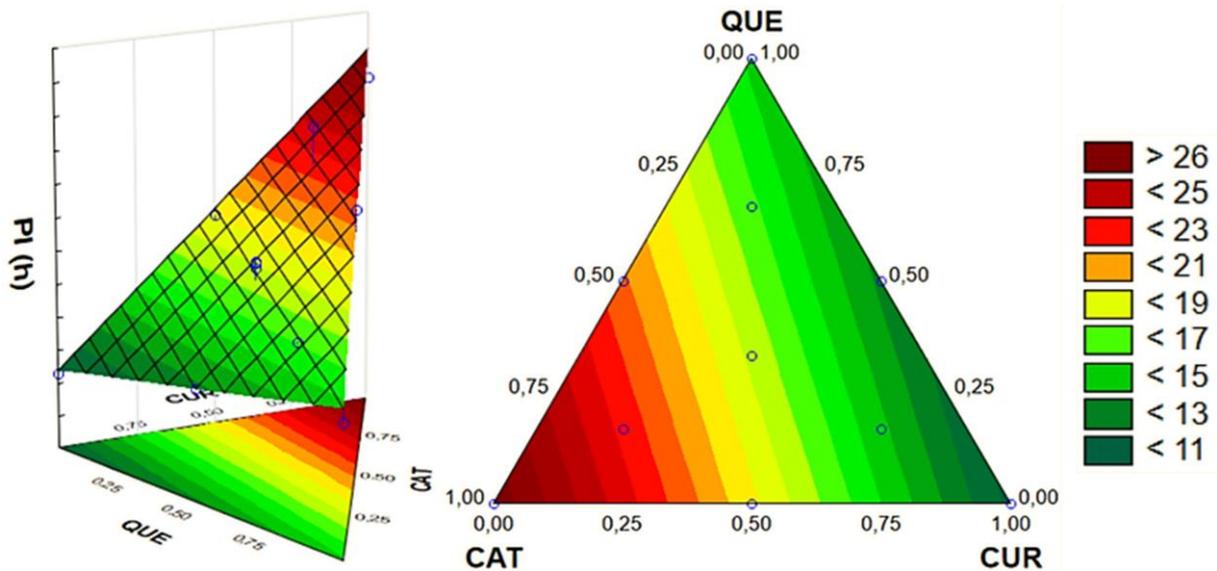


Figura 25 - Superfície resposta e curvas de nível do modelo linear para o planejamento de 3000 ppm.

$$PI_{3000}(h) = 27,736A + 10,780B + 14,718C \quad (23)$$

A equação do modelo (23) foi utilizada para calcular os erros relativos pontuais do planejamento experimental, os quais estão apresentados na Tabela 20. De forma geral, os valores dos erros foram baixos, com maioria menor que 4% e destaque para o ponto 5 que se aproximou da nulidade. Vale salientar que esses resultados já eram esperados devido ao bom ajuste do modelo como apresentado anteriormente.

Tabela 20 - Erros relativos referentes ao planejamento de 3000 ppm para o modelo linear.

Ponto	PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
1	26,04	27,74	6,13
2	10,63	10,78	1,39
3	13,92	14,72	5,42
4	18,89	19,26	1,94
5	12,745	12,749	0,03
6	21,86	21,23	2,98
7	24,66	22,74	8,44
8	13,72	14,26	3,84
9	15,98	16,23	1,58
10	18,33	17,74	3,30
11	17,97	17,74	1,27
12	18,21	17,74	2,62
Erro Relativo Médio (%)			3,25
Desvio Padrão (%)			2,40

Finalmente, a preditividade e ajuste do modelo foram testadas por meio de um experimento adicional na região ternária que sugere máximo PI. As frações de cada extrato

utilizadas neste experimento estão descritas na Tabela 21 com seus respectivos resultados de PI experimental, PI teórico, e erro relativo.

Tabela 21 - Experimento de representatividade do modelo linear para o planejamento de 3000 ppm.

Frações			PI Experimental (h)	PI Teórico (h)	Erro Relativo (%)
CAT	CUR	QUE			
$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{2}{9}$	22,74	22,96	0,95

Nota-se que Tabela 21 que o resultado obtido com o experimento de representatividade do modelo cúbico para o planejamento de 3000 ppm, alcançou resultado satisfatório, com menor erro relativo entre os três planejamentos investigados. O valor inferior a 1% está de acordo com o alto resultado de R^2 , além de mostrar que o modelo de fato representa o fenômeno e indicar que o PI pode ser modelado nas condições estudadas com a utilização do planejamento experimental do tipo simplex centroide aumentado.

5.3.4 Avaliação geral

A comparação dos três planejamentos permite observar que o aumento da concentração total reduziu a sinergia entre os aditivos, como pode ser observado tanto pelos dados da Tabela 8, Tabela 12 e Tabela 18 como pelos gráficos de Pareto de cada modelo. Contudo, para o planejamento de 1000 ppm apenas uma interação não foi significativa, somente uma interação apresentou significância para o planejamento de 2000 ppm e nenhuma para o planejamento de 3000 ppm. Estes resultados também mostram, que as interações entre os extratos dependem não só da proporção em que foram adicionados, mas também da concentração total no meio.

Apesar dos resultados terem sido satisfatórios para o aumento do PI, a quantidade de extratos adicionada ao biodiesel deve ser estudada a fim de evitar custos desnecessários, a exemplo do ocorrido no ponto 6 do planejamento de 2000 ppm, em que o custo com aditivos foi cerca de 40% menor que o ponto 1 para atingir praticamente o mesmo resultado. Outro fator a ser levado em consideração é a ação antioxidante e degradação dos aditivos com o tempo, desta forma, um estudo de armazenamento seria necessário a fim de determinar o potencial antioxidante de cada extrato e suas combinações ao longo dos meses de estocagem.

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho avaliou a ação antioxidante individual e conjunta da CAT, CUR e QUE no biodiesel metílico do óleo da semente de algodão sintetizado. O biodiesel apresentou valores satisfatórios para as propriedades mensuradas e no geral dentro do requerido em legislação. O PI ficou abaixo do estabelecido na norma como já esperado, evidenciando a necessidade da utilização de antioxidantes. Com relação à ação antioxidante dos extratos, todos os três apresentaram ação antioxidante para o biodiesel estudado. O aumento da concentração de extratos aumentou o PI do biodiesel para todos os casos. A CAT foi a que mostrou maior poder antioxidante, seguida pela QUE e por último pela CUR. Em comparação com o BHA, a CAT e a QUE foram mais eficazes no combate ao processo oxidativo do biodiesel, enquanto a CUR foi equivalente ao antioxidante sintético. Esses resultados mostram que os extratos de fato têm ação antioxidante e apresentam viabilidade técnica para utilização comercial.

Neste estudo, o fenômeno sinérgico foi representado como as interações dos extratos no meio. Verificou-se o fenômeno sinérgico mais pronunciado para concentrações menores. Para as concentrações maiores a sinergia não foi tão pronunciada, podendo até ser negligenciada, como pode ser observado para os planejamentos de 2000 e 3000 ppm. Na análise estatística, a sinergia foi avaliada de forma qualitativa por meio do gráfico de Pareto, evidenciando que o aumento da concentração total de aditivos no biodiesel reduziu a magnitude do fenômeno. Este fato mostra que a sinergia é função não apenas das proporções de aditivos adicionadas, mas também da concentração total. Observou-se efeito sinérgico negativo para as combinações CAT-CUR e CUR-QUE, o que mostra que a CUR pode se tornar um problema quando em conjunto com outros antioxidantes. A sinergia positiva foi observada na combinação CAT-QUE e nas combinações ternárias com maiores concentrações de QUE. Tais resultados mostram que a QUE, além de ter custo bem menor que os outros extratos, contribui para a ocorrência da sinergia positiva.

Com relação aos planejamentos experimentais e análise estatística, observou-se que, o modelo representativo de cada caso depende da existência ou não de sinergia. Para o planejamento de 1000 ppm, apenas uma interação não teve significância estatística, de forma que o modelo cúbico foi o que melhor representou os dados. Para o modelo cúbico do planejamento de 2000 ppm, apenas uma interação foi significativa, no entanto verificou-se que tal modelo não é preditivo apesar do valor relativamente alto do coeficiente de correlação. Para este planejamento, testou-se o modelo linear que, embora apresentado o valor de R^2 menor que

do modelo cúbico e erro relativo maior, o experimento de representatividade mostrou que o modelo é preditivo para a região de interesse. Desta forma, o planejamento de 2000 ppm foi melhor representado pelo modelo linear. Já para o planejamento de 3000 ppm, nenhuma das interações entre os extratos foram significantes, cabendo o modelo linear que apresentou ajuste e preditividade satisfatórios. A utilização do modelo linear para os planejamentos de 2000 e 3000 ppm mostram o efeito reduzido da sinergia para essas concentrações, de forma que ela pode ser negligenciada.

De forma geral, a combinação dos extratos teve melhor efeito do que sua utilização de forma individual. Para a concentração total de 1000 ppm, o ponto 9 (1/6 CAT, 1/6 CUR e 2/3 QUE) foi o que apresentou maior PI; para 2000 ppm, o ponto 6 (1/2 CAT e 1/2 QUE) apresentou praticamente o mesmo resultado da CAT pura (maior PI), porém com a redução de cerca de 40% no custo de aditivos; e, para 3000 ppm, os pontos 6 e 7 (2/3 CAT, 1/6 CUR e 1/6 QUE) apresentaram resultados semelhantes à CAT pura (maior PI), porém com redução no custo de aditivos. No entanto, entre as três concentrações, não é possível indicar qual o melhor resultado, uma vez que são necessários estudos de armazenamento para determinar a estabilidade de cada combinação no biodiesel ao longo do tempo e assim analisar se realmente é necessário a utilização de maiores quantidades de aditivo.

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se o teste de armazenamento para os três extratos para verificar a preservação da ação antioxidante ao longo do tempo. Além de testar os extratos individualmente, também pode-se verificar a ação antioxidante de suas combinações durante o armazenamento e assim definir a concentração de aditivos necessária para atingir o valor especificado em legislação para o PI após um determinado tempo. Desta forma, evita-se o uso excessivo de antioxidantes e, conseqüentemente, reduz-se os custos.

7 REFERÊNCIAS

- ABIOVE. ABIOVE: Produção de biodiesel, no Brasil, cresceu 15% em 2015. 2016. Disponível em: < <http://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/soja/168451-abiove-producao-de-biodiesel-no-brasil-cresceu-15-em-2015.html#.WCcqzoWcGhc> >. Acesso em: 11 novembro 2016.
- ABRAPA. Dados. 2016. Disponível em: < <http://www.abrapa.com.br/Paginas/Dados.aspx> >. Acesso em: 10 novembro 2016.
- ACHARYA, N.; NANDA, P.; PANDA, S.; ACHARYA, S. Analysis of properties and estimation of optimum blending ratio of blended mahua biodiesel. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 20, n. 2, p. 511-517, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.12.005>.
- AHMAD, M.; KHAN, M.; ZAFAR, M.; SULTANA, S. **Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties**. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. 152 p.
- ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE JR, E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 857-859, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.07.006>.
- ALI, E. N.; TAY, C. I. Characterization of Biodiesel Produced from Palm Oil via Base Catalyzed Transesterification. **Procedia Engineering**, v. 53, p. 7-12, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.02.002>.
- ANDRADE, L. C. T.; CABRAL, V. B. L.; FRANÇA, F. R. M.; RAMOS, A. L. D.; SILVA, G. F. Avaliação da influência antioxidante do biodiesel produzido a partir da moringa oleífera lam durante o armazenamento. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 1. 2015, Campina Grande. *Anais do 1 CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS*. Campina Grande: Editora Realize; c2015.
- ANDRADE, L. C. T.; FRANÇA, F. R. M.; RAMOS, A. L. D.; SILVA, G. F. Avaliação da estabilidade do biodiesel produzido a partir da Moringa Oleífera lam. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1-7, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2016.054206>.
- ARAUJO, A. E. **Algodão: o produtor pergunta, a Embrapa responde. E-book**. ed. Brasília: Embrapa, 2004. 265 p. ISBN 85-7383-278-9. Disponível em: < <http://mais500p500r.sct.embrapa.br/view/pdfs/90000001-ebook-pdf.pdf> >. Acesso em: 10 nov. 2016.
- AZAD, A. K.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; SHARMA, S. C.; ISLAM, R. Prospect of Moringa Seed Oil as a Sustainable Biodiesel Fuel in Australia: A Review. **Procedia Engineering**, v. 105, p. 601-606, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.037>.
- BECKER, E. M.; NTOUMA, G.; SKIBSTED, L. H. Synergism and antagonism between quercetin and other chain-breaking antioxidants in lipid systems of increasing structural organisation. **Food Chemistry**, v. 103, n. 4, p. 1288-1296, 2007. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.10.034>.

BIODIESELBR. Algodão. 2006. Disponível em: < <https://www.biodieselbr.com/plantas/algodao/algodao.htm> >. Acesso em: 10 novembro 2016.

_____. Moringa pode virar aditivo antioxidante para biodiesel. 2015. Disponível em: < <https://www.biodieselbr.com/noticias/pesquisa/moringa-pode- virar-aditivo-antioxidante-biodiesel-150615.htm> >. Acesso em: 1 november 2016.

BJÖRK, E. M.; MILITELLO, M. P.; TAMBORINI, L. H.; CONEO RODRIGUEZ, R.; PLANES, G. A.; ACEVEDO, D. F.; MORENO, M. S.; ODÉN, M.; BARBERO, C. A. Mesoporous silica and carbon based catalysts for esterification and biodiesel fabrication—The effect of matrix surface composition and porosity. **Applied Catalysis A: General**, v. 533, p. 49-58, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.007>.

BORRA, S. K.; GURUMURTHY, P.; MAHENDRA, J.; JAYAMATHI, K. M.; CHERIAN, C. N.; CHAND, R. Antioxidant and free radical scavenging activity of curcumin determined by using different in vitro and ex vivo models. **Journal of Medicinal Plant Research**, v. 7, n. 36, p. 2680-2690, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.5897/JMPR2013.5094>.

BORSATO, D.; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; ORIVES, J. R.; ANGILELLI, K. G.; COPPO, R. L. Kinetic and thermodynamic parameters of biodiesel oxidation with synthetic antioxidants: simplex centroid mixture design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1984-1992, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140182>.

BOTELLA, L.; BIMBELA, F.; MARTÍN, L.; ARAUZO, J.; SÁNCHEZ, J. L. Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, p. 43, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2014.00043>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento Técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos óleos e gorduras - subcategoria creme vegetal e margarinas. Resolução RDC nº 23, de 15 de fevereiro de 2006.

_____. Ministério de Minas e Energia. Mistura de 4% de biodiesel ao diesel começa a valer em 1º de julho. 2009. Disponível em: < <https://goo.gl/MFYc8p> >. Acesso em: 29 outubro 2016.

_____. Agência Nacional do Petróleo. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Resolução n. 45, de 28 de agosto de 2014. 2014a.

_____. Agência Nacional do Petróleo. Introdução. 2014b. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?pg=17680&m=5%> >. Acesso em: 21 setembro 2016.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Cm voto do Mapa, Conselho de Política Energética antecipa aumento do uso de biodiesel. 2017a. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/noticias/com-voto-do-mapa-conselho-de-politica-energetica-antecipa-aumento-do-uso-de-biodiesel> >. Acesso em: 4 janeiro 2018.

_____. Ministério de Minas e Energia. Biodiesel: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. 2017b. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel> >. Acesso em: 27 outubro 2017.

BÜCKER, F.; SANTESTEVAN, N. A.; ROESCH, L. F.; SEMINOTTI JACQUES, R. J.; PERALBA, M. D. C. R.; CAMARGO, F. A. D. O.; BENTO, F. M. Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, p. 172-178, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.09.008>.

CAREY, F. A.; GIULIANO, R. M. **Organic Chemistry**. ed. McGraw-Hill Higher Education, 2010. p. ISBN 9780070170438.

CHOPRA, J.; DINESHKUMAR, R.; BHAUMIK, M.; DHANARAJAN, G.; KUMAR, R.; SEN, R. Integrated in situ transesterification for improved biodiesel production from oleaginous yeast: a value proposition for possible industrial implication. **RSC Advances**, v. 6, n. 74, p. 70364-70373, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA14003C>.

CHRISTENSEN, E.; MCCORMICK, R. L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 339-348, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.045>.

COLLARES, D. Biodiesel reduz em 70% a emissão de Gases do Efeito Estufa. 2015. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2723697/biodiesel-reduz-em-70-a-emissao-de-gases-do-efeito-estufa> >. Acesso em: 16 novembro 2016.

COMITÊ EUROPEU PARA PADRONIZAÇÃO. **Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**. **CSN EN 14112**. Europa, 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de grãos: Décimo segundo levantamento. 2016. Disponível em: < http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_09_09_15_18_32_boletim_12_sete_mbro.pdf >. Acesso em: 11 novembro 2016.

CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data**. ed. Wiley, 2011. p. ISBN 9781118150498.

DEVARAJ, V. C.; KRISHNA, B. G.; VISWANATHA, G. L. Simultaneous determination of quercetin, rutin and kaempferol in the leaf extracts of *Moringa oleifera* Lam. and *Raphanus sativus* Linn. by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Zhong Xi Yi Jie He Xue Bao**, v. 9, n. 9, p. 1022-30, 2011.

DU, G. J.; ZHANG, Z.; WEN, X. D.; YU, C.; CALWAY, T.; YUAN, C. S.; WANG, C. Z. Epigallocatechin Gallate (EGCG) Is the Most Effective Cancer Chemopreventive Polyphenol in Green Tea. **Nutrients**, v. 4, n. 11, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/nu4111679>.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Investigation of Oxidation stability of Pongamia Biodiesel and its blends with diesel. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 15-20, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.005>.

EL-GALAD, M. I.; EL-KHATIB, K. M.; ZAHER, F. A. Economic feasibility study of

biodiesel production by direct esterification of fatty acids from the oil and soap industrial sector. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, n. 4, p. 455-460, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.002>.

ENGINEERS EDGE. Acid Value Number or Neutralization Number of Oil. 2016.

Disponível em: <

http://www.engineersedge.com/lubrication/acid_number_neutralization_number.htm >.

Acesso em: 29 november 2016.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, v. 67, p. 50-59, 2013. doi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.006>.

FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; PORTELA, F. M.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MUNOZ, R. A. A.; TERRONES, M. G. H. Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658-661, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.067>.

FERREIRA, V. **Estatística Básica**. 1 ed. Rio de Janeiro: SESES, 2015. 200 p.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Os Antioxidantes**. 6: 16-23 p. 2009. Disponível em: <

<http://www.revista-fi.com/materias/83.pdf> >. Acesso em: 21 novembro 2016.

FRANÇA, F. R. M.; DOS SANTOS FREITAS, L.; 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. doi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.020>.

FRANÇA, F. R. M.; MENEZES, D. S.; MOREIRA, J. J. S.; SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Potencial da Moringa oleifera Lam (Moringaceae) como fonte de antioxidante natural para biocombustível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10th. 2014, Florianópolis. *Anais do 10th CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*. c2014. p. 1-8.

FRANKEL, E. N. **Lipid oxidantion**. 2 ed. Filadélfia: Woodhead Publishing, 2012. 488 p.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. **Química Nova**, v. 37, p. 244-248, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140042>.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Transesterificação "In Situ" de Sementes de Girassol Via Catálise Homogênea e Heterogênea. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32nd. 2015, Campinas. *Anais do 32nd REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA*. c2015.

GERIN, F.; SENER, U.; ERMAN, H.; YILMAZ, A.; AYDIN, B.; ARMUTCU, F.; GUREL, A. The Effects of Quercetin on Acute Lung Injury and Biomarkers of Inflammation and Oxidative Stress in the Rat Model of Sepsis. **Inflammation**, v. 39, n. 2, p. 700-705, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10753-015-0296-9>.

GONDIM, A. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. 2009. 247 f. Tese (Doutorado em Química) -

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2009.

GOUPY, J.; CREIGHTON, L. Mixture Designs. In: GOUPY, J. e CREIGHTON, L. (Ed.). **Introduction to Design of Experiments with JMP Examples**. Cary: SAS Publishing, 2010. cap. 10, p.287-306. ISBN 978-1-59994-422-7.

GOVARDHAN SINGH, R. S.; NEGI, P. S.; RADHA, C. Phenolic composition, antioxidant and antimicrobial activities of free and bound phenolic extracts of Moringa oleifera seed flour. **Journal of Functional Foods**, v. 5, n. 4, p. 1883-1891, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2013.09.009>.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 671-678, 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.039>.

HINCAPIÉ, G.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1618-1623, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.027>.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. ed. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 202 p. Disponível em: < <http://www2.camara.leg.br/a-camara/altosestudios/pdf/biodiesel-e-inclusao-social/biodiesel-e-inclusao-social> >. Acesso em: 18 nov. 2016.

HUANG, J.; WANG, Y.; XIE, Z.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; WAN, X. The anti-obesity effects of green tea in human intervention and basic molecular studies. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 68, n. 10, p. 1075-1087, 2014. doi: <https://dx.doi.org/10.1038/ejcn.2014.143>.

JESUS, M. R.; SOARES, T. D. C.; SILVA, P. R. M.; ROMEIRO, G. A.; FONSECA, M. G.; BATISTA, L. N. Carbon-based materials as heterogeneous antioxidants for biodiesel: efficiency and synergy with soluble antioxidants. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 1, n. 1, p. 56-61, 2017. doi: <https://doi.org/10.1039/C6SE00017G>.

JIA, Z.-S.; ZHOU, B.; YANG, L.; WU, L.-M.; LIU, Z.-L. Antioxidant synergism of tea polyphenols and [small alpha]-tocopherol against free radical induced peroxidation of linoleic acid in solution. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 4, p. 911-916, 1998. doi: 10.1039/A706691K.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAJL, J. **The Biodiesel Handbook**. ed. Campaign: AOCS Press, 2010. 501 p. ISBN 978-1-893997-62-2

KOBORI, M.; TAKAHASHI, Y.; AKIMOTO, Y.; SAKURAI, M.; MATSUNAGA, I.; NISHIMURO, H.; IPOUSHI, K.; OIKE, H.; OHNISHI-KAMEYAMA, M. Chronic high intake of quercetin reduces oxidative stress and induces expression of the antioxidant enzymes in the liver and visceral adipose tissues in mice. **Journal of Functional Foods**, v. 15, p. 551-560, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.04.006>.

KOWALSKI, R. Changes of linoleic acid concentration during heating of some plant-origin oils with polyphenol addition. **Journal of Food Quality**, v. 33, n. 3, p. 269-282, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4557.2010.00295.x>.

LIMA, I. R.; PEDROSA, M. R. G.; PEREIRA, C. B. Avaliação do potencial antioxidante de

produtos naturais em diferentes biodieséis submetidos ao aquecimento. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO QUÍMICA, 11th. 2013, Terezina. *Anais do 11th SIMPÓSIO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO QUÍMICA*. c2013.

LIU, D.; LI, Y.; QIAN, Y.; XIAO, Y.; DU, S.; QIU, X. Synergistic Antioxidant Performance of Lignin and Quercetin Mixtures. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 9, p. 8424-8428, 2017. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02282.

LOBATO, B.; CHIES, V. Embrapa apresenta tecnologias na PecBrasília 2016. 2016. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/web/portal/busca-de-noticias/-/noticia/17346895/embrapa-apresenta-tecnologias-na-pecbrasil-2016> >. Acesso em: 12 novembro 2016.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>.

LUQUE, R.; LIN, C. S. K.; WILSON, K.; CLARK, J. **Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies**. ed. Duxford: Woodhead Publishing, 2011. 659 p. ISBN 978-1-84569-679-5

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. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.028>.

MATOSO, F. Governo federal anuncia aumento no percentual de biodiesel no óleo diesel. 2014. Disponível em: < <http://g1.globo.com/economia/noticia/2014/05/governo-federal-anuncia-aumento-no-percentual-de-biodiesel-no-oleo-diesel.html> >. Acesso em: 15 novembro 2016.

MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Teores de catequinas e teaflavinas em chás comercializados no Brasil. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 26, p. 401-407, 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612006000200024>.

MICHAELIS. Sinergia. Dicionário Brasileiro da Língua Portuguesa. 2016. Disponível em: < <http://michaelis.uol.com.br/busca?r=0&f=0&t=0&palavra=sinergia> >. Acesso em: 22 novembro 2016.

MLCEK, J.; JURIKOVA, T.; SKROVANKOVA, S.; SOCHOR, J. Quercetin and Its Anti-Allergic Immune Response. **Molecules**, v. 21, n. 5, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules21050623>.

NETAFIM. Algodão. 2016. Disponível em: < <https://www.netafim.com.br/crop/cotton> >. Acesso em: 10 novembro 2016.

NIST/SEMATECH. e-Handbook of Statistical Methods. 2013. Disponível em: < <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> >. Acesso em: 2017 maio 22.

ONU KWULI, D. O.; EMEMBOLU, L. N.; UDE, C. N.; ALIOZO, S. O.; MENKITI, M. C. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 103-110, 2017. doi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.001>.

PARK, J. B. Quercetin. In: COATES, P. M.; BETZ, J. M., *et al* (Ed.). **Encyclopedia of Dietary Supplements**. 2nd ed. London: CRC Press, 2010. p.920. ISBN 9781439819289.

PEDRIELLI, P.; SKIBSTED, L. H. Antioxidant Synergy and Regeneration Effect of Quercetin, (-)-Epicatechin, and (+)-Catechin on α -Tocopherol in Homogeneous Solutions of Peroxidating Methyl Linoleate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 24, p. 7138-7144, 2002. doi: 10.1021/jf0204371.

PEREIRA, D. F.; SILVA, A. P. D.; VASCONCELOS, V. M.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. F. D. Avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel a partir da moringa. **Revista Tecnologia**, v. 33, n. 2, p. 156-164, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.5020/2318-0730.2012.V33.2.156-164>.

PÉRET-ALMEIDA, L.; NAGHETINI, C. D. C.; NUNAN, E. D. A.; JUNQUEIRA, R. G.; GLÓRIA, M. B. A. Atividade antimicrobiana in vitro do rizoma em pó, dos pigmentos curcuminóides e dos óleos e dos essenciais da *Curcuma longa* L. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, p. 875-881, 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542008000300026>.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>.

RASIMOGLU, N.; TEMUR, H. Cold flow properties of biodiesel obtained from corn oil. **Energy**, v. 68, n. Supplement C, p. 57-60, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.048>.

RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; LAMBA, B. Y.; TIWARI, A. K.; KUMAR, P. The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of *Jatropha* and *Karanja* biodiesels. **Energy**, v. 84, p. 643-655, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.024>.

RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; PANDEY, J. K.; LAMBA, B. Y.; KUMAR, P. Algal biodiesel stabilization with lower concentration of 1:3 ratios of binary antioxidants – Key factors to achieve the best synergy for maximum stabilization. **Fuel**, v. 214, p. 471-479, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.056>.

REIS, E. F.; CUNHA, J. P. B.; MATEUS, D. L. S.; DELMOND, J. G.; COUTO, R. F. Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 565-571, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662013000500015>.

ROVEDA, A. C.; COMIN, M.; CAIRES, A. R. L.; FERREIRA, V. S.; TRINDADE, M. A. G. Thermal stability enhancement of biodiesel induced by a synergistic effect between conventional antioxidants and an alternative additive. **Energy**, v. 109, p. 260-265, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.111>.

SÁ, P. G. S.; GUIMARÃES, A. L.; OLIVEIRA, A. P.; FILHO, J. A. D. S.; FONTANA, A. P.; DAMASCENO, P.; BRANCO, C. R. C.; BRANCO, A.; ALMEIDA, J. R. G. S. Total phenols, total flavonoids and antioxidant activity of *Selaginella convoluta* (Arn.) spring (Selaginellaceae). **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 33, n. 4, p.

561-566, 2012.

SALDIVA, P. H. N. Biodiesel e saúde humana. Folha de São Paulo, Caderno Tendências/Debates. 2016. Disponível em: <
<http://www1.folha.uol.com.br/opiniao/2016/02/1743336-biodiesel-e-saude-humana.shtml> >. Acesso em: 19 novembro 2016.

SCAMILHE, E. P.; PIMENTA, L. S.; RÓS, P. M.; PEREIRA, E. B. Etanolise de fontes oleaginosas por catálise enzimática. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v. 3, n. 5, p. 88-99, 2016.

SERQUEIRA, D. S.; DORNELLAS, R. M.; SILVA, L. G.; DE MELO, P. G.; CASTELLAN, A.; RUGGIERO, R.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Tetrahydrocurcuminoids as potential antioxidants for biodiesels. **Fuel**, v. 160, p. 490-494, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.104>.

SERQUEIRA, D. S.; FERNANDES, D. M.; CUNHA, R. R.; SQUISSATO, A. L.; SANTOS, D. Q.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**, v. 118, p. 16-20, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.028>.

SFGATE. Foods High in Catechins. 2017. Disponível em: <
<http://healthyeating.sfgate.com/foods-high-catechins-4512.html> >. Acesso em: 04 april 2017.

SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. Supplement C, p. 774-790, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.077>.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 133 f. Tese (Doutorado em Química) - PPQUI, Universidade Feeral de Uberlândia, Uberlândia. 2011.

SIMIC, M. G. Free radical mechanisms in autoxidation processes. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 2, p. 125-131, 1981. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ed058p125>.

SOCIEDADE AMERICANA PARA TESTES E MATERIAIS. **Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**. ASTM D6751. Estados Unidos, 2016.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química Nova Interativa - Quercetina. 2016. Disponível em: <
http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=6NuC9uLNPgID7hAidXH8Q11vow3lBbwociTinYJvz60jIaFjMH8EPPds5i7BO5NDxBRUmAGjRhWKEcm4mDXSQQ== >. Acesso em: 28 march 2017.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR., G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, p. 351-355, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200021>.

SOUSA, L. S.; MOURA, C. V. R.; OLIVEIRA, J. E.; MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.007>.

STEINMANN, J.; BUER, J.; PIETSCHMANN, T.; STEINMANN, E. Anti-infective properties of epigallocatechin-3-gallate (EGCG), a component of green tea. **British Journal of Pharmacology**, v. 168, n. 5, p. 1059-1073, 2013. doi: <https://dx.doi.org/10.1111/bph.12009>.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000800046>.

SUETH-SANTIAGO, V.; MENDES-SILVA, G. P.; DECOTÉ-RICARDO, D.; LIMA, M. E. F. Curcumina, o pó dourado do açafrão-da-terra: Introspecções sobre química e atividades biológicas. **Química Nova**, v. 38, p. 538-552, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150035>.

TAKETA, T. B.; FERREIRA, T. B.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C. Influência da temperatura, razão molar (óleo de soja/etanol) e tipo de óleo de soja na reação de transesterificação. **Revista Tecnológica**, v. 22, p. 75-82, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.4025/revtecnol.v22i1.10719>

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Alternative Fuels Data Center. 2016. Disponível em: < <http://www.afdc.energy.gov/fuels/prices.html> >. Acesso em: 17 novembro 2016.

WANASUNDARA, P. K. J. P. D.; SHAHIDI, F. Antioxidants: Science, Technology, and Applications. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil & fats products**. 6. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. cap. 11, p.431-489.

WWF GLOBAL. Cotton: a water wasting crop. 2014. Disponível em: < http://wwf.panda.org/about_our_earth/about_freshwater/freshwater_problems/thirsty_crops/cotton/ >. Acesso em: 10 novembro 2016.

YAMAGUCHI, K. K. L.; ALCÂNTARA, J. M.; VEIGA JUNIOR, V. F. Investigação do potencial antioxidante e anticolinesterásico de 20 espécies da família Lauraceae. **Acta Amazonica**, v. 42, p. 541-546, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672012000400012>.

YIN, J.; BECKER, E. M.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Green tea extract as food antioxidant. Synergism and antagonism with α -tocopherol in vegetable oils and their colloidal systems. **Food Chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2195-2202, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.025>.