

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓREITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

JOSÉ OSMAR CASTAGNOLLI JUNIOR

ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODEISEL DE SOJA COM ADITIVOS DE  
*Ipomoea batatas* (L.) Lam.

PONTA GROSSA

2022

JOSÉ OSMAR CASTAGNOLLI JUNIOR

ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODEISEL DE SOJA COM ADITIVOS DE  
*Ipomoea batatas* (L.) Lam.

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Bioenergia no Programa de Pós-Graduação em Bioenergia (PPG-B) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Elena Payret Arrúa

PONTA GROSSA  
2022

C346 Castagnolli Junior, José Osmar  
Estabilidade oxidativa de biodiesel de soja com aditivos de *Ipomoea batatas*  
(L.) Lam. / José Osmar Castagnolli Junior. Ponta Grossa, 2022.  
106 f.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia - Área de Concentração:  
Biocombustíveis), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elena Payret Arrúa.

1. Biocombustível. 2. Antioxidantes Naturais. 3. Batata-doce. I. Arrúa, Maria  
Elena Payret. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Biocombustíveis. III.T.

CDD: 662.8



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA

Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - Bairro Uvaranas - CEP 84030-900 - Ponta Grossa - PR -  
<https://uepg.br>

## **TERMO**

### **TERMO DE APROVAÇÃO**

**JOSÉ OSMAR CASTAGNOLLI JUNIOR**

#### **“ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE SOJA DE *Ipomoea batatas* (L.) Lam”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Elena Payret  
ArrúaUEPG/PR

Prof. Dr. Guilherme José  
Turcatel AlvesIFPR/PR

Prof. Dr. Pedro Henrique  
Weirich NetoUEPG/PR

**Ponta Grossa, 4 de outubro de 2022**



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme José Turcatel Alves, Usuário Externo**, em 04/10/2022, às 16:24, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Elena Payret Arrua, Professor(a)**, em 04/10/2022, às 16:41, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

---



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Henrique Weirich Neto, Professor(a)**, em 05/10/2022, às 10:32, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

---



A autenticidade do documento pode ser conferida no site <https://sei.uepg.br/autenticidade> informando o código verificador **1153858** e o código CRC **4AA31FB6**.

---

22.000064520-3

1153858v6

*Dedico esse trabalho a meus pais que tanto me ajudam em tudo que decido fazer. E a meus dois gatinhos que sempre estiveram comigo enquanto desenvolvi e escrevi esse trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, especialmente meu pai José e minha Mãe Maria por toda ajuda e proteção que me dedicam todos os dias.

À minha irmã maravilhosa, Gabrieli, por sempre estar disposta e ser companheira desde que éramos crianças.

À minha orientadora Prof. Dra. Maria Elena pela paciência, pela confiança e a todos os ensinamentos ao longo dos últimos 8,5 anos.

À Prof. Dra. Sandra por toda a ajuda ministrada durante minha vivência na graduação e pós-graduação.

À Prof. Dra. Natali Maidl de Souza por toda a contribuição para o trabalho.

Ao Prof. Dr. Jaime Albert Gomes por ceder parte do seu acervo de batatas-doces para realização do trabalho.

Às minhas coorientadas de Iniciação Científica Débora, Kathleen, Yohana e Vanessa por serem ótimas alunas e colegas de laboratório.

As minhas amigas da licenciatura Maisa e Rosane pelos bons momentos, risadas e conselhos.

Ao Técnico Valdeci pelas ajudas ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao Maycon Hudson Contador pelas ajudas em elaboração de análises.

Ao Thiago Mendanha Cruz pelas ajudas em elaboração com análises.

Aos integrantes do laboratório 8 por sempre serem prestativos e cordiais, especialmente à Glaucia Lorena.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao C-LABMU pelas análises efetuadas.

E a todos que contribuíram para a execução desse trabalho direta ou indiretamente.

“The Trick Is To Keep Breathing”  
(GARBAGE)



## RESUMO

O biodiesel é um biocombustível utilizado em mistura com o diesel de petróleo em todo o território brasileiro. Entretanto, considerando a sua composição química é susceptível a processos oxidativos e autoxidativos. A exposição do biodiesel ao ar, umidade e luz, durante o armazenamento e transporte compromete a qualidade do combustível. A estabilidade oxidativa do biodiesel é estabelecida, no Brasil, pelas normas da ANP, sendo o mínimo requerido de 12 horas. Portanto é necessário utilizar antioxidantes para que o biodiesel possa ser comercializado. Para atingir o limite mínimo da estabilidade oxidativa, prevista pela ANP, a indústria utiliza predominantemente antioxidantes sintéticos. Entretanto, esses aditivos são tóxicos, possuem elevado custo e são derivados de petróleo. Pelo exposto, neste trabalho se apresenta um estudo da viabilidade de utilização de aditivos naturais antioxidantes a base de extratos de cascas, polpa e ramas de um genótipo de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. Foram utilizados extratos etanólicos de cascas, polpa e ramas obtidos por meio de extração contínua em sistema Soxhlet. As medidas da estabilidade a oxidação foram realizadas de acordo com as Normas contidas na ANP com um equipamento Rancimat, a 110°C. As concentrações de antioxidantes utilizadas foram entre 0,05; 0,10; 0,15; 0,30 e 0,50% (m/m). Foram determinadas as variâncias em relação ao tempo de indução pelo teste de Tukey. Os resultados mostraram um aumento no período de indução, quando comparado ao biodiesel puro, em todas as concentrações dos extratos da polpa, cascas e ramas. O aumento mais expressivo foi obtido com o extrato de polpa na concentração de 0,50% (m/m). Pela análise de contrastes alinhados foi possível verificar que todos os extratos tiveram atividade antioxidante quando aplicados em biodiesel e pelas análises de variância foi possível verificar o comportamento dos extratos vegetais frente ao biodiesel e a influência da concentração e composição do extrato. Estes resultados indicam que os aditivos naturais podem ser utilizados como uma alternativa sustentável para aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel.

**Palavras chaves:** *Biocombustível, batata-doce, antioxidantes naturais*

## ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel used in mixture with petroleum diesel throughout the Brazilian territory. However, considering its chemical composition, it is susceptible to oxidative and autoxidative processes. Exposure of biodiesel to air, moisture and light during storage and transport compromises the quality of the fuel. The oxidative stability of biodiesel is established, in Brazil, by ANP norms, with a minimum required of 12 hours. Therefore, it is necessary to use antioxidants so that biodiesel can be commercialized. To reach the minimum limit of oxidative stability, predicted by the ANP, the industry predominantly uses synthetic antioxidants. However, these additives are toxic, expensive and derived from petroleum. Based on the above, this work presents a feasibility study of the use of natural antioxidant additives based on extracts of bark, pulp and branches of a genotype of *Ipomoea batatas* (L.) Lam. Ethanol extracts of bark, pulp and branches obtained through continuous extraction in a Soxhlet system were used. Oxidation stability measurements were carried out in accordance with the Standards contained in the ANP with Rancimat equipment at 110°C. The concentrations of antioxidants used were between 0.05; 0.10; 0.15; 0.30 and 0.50% (w/w). The variances in relation to the induction time were determined using the Tukey test. The results showed an increase in the induction period, when compared to pure biodiesel, in all concentrations of pulp, bark and branch extracts. The most expressive increase was obtained with the pulp extract at a concentration of 0.50% (m/m). By the analysis of aligned contrasts it was possible to verify that all the extracts had antioxidant activity when applied in biodiesel and by the analysis of variance it was possible to verify the behavior of the vegetal extracts against the biodiesel and the influence of the concentration and composition of the extract. These results indicate that natural additives can be used as a sustainable alternative to increase the oxidation stability of biodiesel.

**Keywords:** *Biofuel, sweet potato, natural antioxidants*

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1.	Evolução percentual da mistura biodiesel:diesel de 2008 à 2022.....	19
Gráfico 2.	Produção anual de biodiesel dos anos de 2005 à 2021.....	21
Gráfico 3.	Produção de biodiesel no Brasil por região nos anos de 2019 à 2021.....	21
Gráfico 4.	Frequência de artigos científicos publicados por países entre os anos de 2010 à 2022, segundo a base de dados Web of Science.....	23
Gráfico 5.	Frequência de artigos científicos publicados por países entre os anos de 2010 à 2022, segundo a base de dados Scopus.....	24
Gráfico 6.	Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	27
Gráfico 7.	Resultados referente a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja aditivados com os extratos vegetais.....	81
Gráfico 8.	Ánalises de regressão para cada extrato vegetal.....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Equação da reação de transesterificação alcalina de um triacilglicerol.....	29
Figura 2.	Reações envolvidas no processo de pirólise de triacilgliceróis.....	30
Figura 3.	Princípio do método do RANCIMAT®.....	36
Figura 4.	Mecanismo de oxidação catalisado pela enzima lipoxigenase.....	38
Figura 5.	Cadeia carbônica insaturada do linolenato de metila.....	39
Figura 6.	Primeira etapa do mecanismo de autoxidação.....	39
Figura 7.	Segunda etapa do mecanismo de autoxidação.....	40
Figura 8.	Terceira etapa do mecanismo de autoxidação.....	41
Figura 9.	a) representação estrutural um composto polifenólico AH (Ex.: Quercetina). b) Reações envolvidas no mecanismo de ação de antioxidantes primários.....	43
Figura 10.	Estabilização do radical antioxidante por ressonância.....	44
Figura 11.	Estruturas químicas de antioxidantes sintéticos.....	45
Figura 12.	Estrutura carbônica de um flavonoide.....	48
Figura 13.	Flavonoides existentes na natureza.....	48
Figura 14.	Estrutura molecular da clorofila a e b.....	49
Figura 15.	Estruturas moleculares de carotenos e xantofilas.....	50
Figura 16.	Estruturas moleculares de tocoferóis e tocotrienóis.....	51
Figura 17.	Espectro de RMN - <sup>1</sup> H de ésteres metílicos de ácidosgraxos...	78
Figura 18.	Estrutura molecular do linolenato de metila. Hidrogênios destacados demonstram os locais de ataque por radicais.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Artigos científicos publicados entre o ano de 2010 ao ano de 2022 e as principais áreas de pesquisa do biodiesel (algumas publicações são multidisciplinares) .....	25
Tabela 2.	Especificações do biodiesel, segundo RANP n° 45 de 2014.....	32
Tabela 3.	Classificação dos compostos fenólicos segundo seu esqueleto Básico.....	46
Tabela 4.	Reagentes utilizados.....	56
Tabela 5.	Capacidade antioxidante dos extratos vegetais obtidas por diferentes métodos.....	69
Tabela 6a.	Perfil químico dos extratos das cascas de <i>Ipomoea batatas</i> (L.) Lam (LAMA).....	72
Tabela 6b.	Perfil químico dos extratos das polpas de <i>Ipomoea batatas</i> (L.) Lam. (LAMA) .....	72
Tabela 6c.	Perfil químico dos extratos das ramas de <i>Ipomoea batatas</i> (L.) Lam. (LAMA).....	72
Tabela 7.	Parâmetros de qualidade do biodiesel de soja produzido.....	76
Tabela 8.	Perfil de ácidos graxos do biodiesel de soja.....	79
Tabela 9.	Análise de variância da modelo utilizado.....	82
Tabela 10.	Análise de variância dos períodos de indução dos extratos em contraste com o controle (B100) .....	83
Tabela 11.	Análise de variância dos extratos para cada concentração. ( $\alpha = 0,05$ ) .....	84
Tabela 12.	Resultados das variâncias obtidas pelo teste de Tukey para o biodiesel com aditivos em diferentes concentrações.....	84
Tabela 13.	Equações e coeficientes de regressão obtidas para os modelos ( $\alpha = 0,05$ ) .....	86

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1 BODIESEL .....	16
2.1.2 Histórico .....	16
2.1.3 Definição .....	19
2.1.4 Aspectos ambientais, socioeconômicos e científicos do Biodiesel no Brasil e no mundo .....	20
2.1.5 Classificação .....	25
2.1.6 Matérias-primas para Biodiesel .....	26
2.1.7 Métodos de Obtenção do Biodiesel .....	28
2.1.8 Qualidade do Biodiesel .....	32
2.1.8.1 Massa específica .....	33
2.1.8.2 Índice de Acidez .....	34
2.1.8.3 Água e sedimentos .....	34
2.1.8.4 Perfil de ácidos graxos .....	34
2.1.8.5 Teor em ésteres - Taxa de conversão em biodiesel .....	35
2.1.8.6 Viscosidade cinemática .....	35
2.1.8.7 Estabilidade Oxidativa de Biodiesel .....	35
2.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL .....	37
2.3 ANTIOXIDANTES .....	42
2.3.1 Definição .....	42
2.3.2 Classificação e mecanismos de ação .....	42
2.3.2.1 Antioxidantes Primários .....	43
2.3.2.1.1 <i>Antioxidantes Sintéticos</i> .....	44
2.3.2.1.2 <i>Antioxidantes Naturais</i> .....	46
2.3.2.2 Antioxidantes Secundários .....	51
2.3.2.3 Sinergismo, antagonismo e aditivação de antioxidantes .....	52
2.4 <i>Ipmoea batatas</i> (L.) Lam .....	53
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	55
3.1 OBJETIVO GERAL .....	55
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	55
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	56

4.1 REAGENTES .....	56
4.2 MÉTODOS .....	57
4.2.1 Preparo e secagem de cascas, polpas e ramas de <i>I. batatas</i> (L.) Lam .....	57
4.2.2 Preparo dos extratos vegetais .....	58
4.2.3 Caracterização de Extratos de <i>I. batatas</i> (L.) Lam .....	58
4.2.3.1 Capacidade antioxidante .....	58
4.2.3.1.1 <i>Determinação da Capacidade Antioxidante pelo cátion-radical ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico) - ABTS*</i> .....	58
4.2.3.1.2 <i>Determinação da Capacidade Antioxidante pela inibição do radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil - DPPH*</i> .....	59
4.2.3.1.3 <i>Determinação da Capacidade Redutora Total dos extratos vegetais</i> .....	59
4.2.3.1.4 <i>Determinação da Capacidade Antioxidante pelo Poder Antioxidante de Redução do Ferro - FRAP</i> .....	60
4.2.3.2 Composição química .....	61
4.2.3.2.1 <i>Fenólicos Totais pelo método Azul da Prússia</i> .....	61
4.2.3.2.2 <i>Determinação do teor de antocianinas monoméricas totais</i> .....	61
4.2.3.2.3 <i>Determinação do Teor em Flavonoides</i> .....	62
4.2.3.2.4 <i>Determinação do teor em Flavonóis</i> .....	62
4.2.3.2.5 <i>Determinação do teor em Clorofilas</i> .....	63
4.2.3.2.6 <i>Determinação do teor em Carotenoides</i> .....	63
4.2.3.2.7 <i>Determinação do teor de compostos orto-difenólicos</i> .....	64
4.2.4 Preparação e caracterização do Biodiesel de Soja .....	65
4.2.4.1 Reação de transesterificação .....	65
4.2.4.2 Análises de conformidade do biodiesel de soja .....	65
4.2.4.3 Aspecto .....	65
4.2.4.4 Índice de Acidez .....	65
4.2.4.5 Ponto de Fulgor .....	66
4.2.4.6 Massa específica .....	66
4.2.4.7 Perfil de ácidos graxos do biodiesel por cromatografia gasosa .....	66
4.2.4.8 Teor em ésteres .....	67
4.2.4.9 Teor em água .....	67
4.2.4.10 Viscosidade cinemática .....	67
4.2.5 Estabilidade Oxidativa .....	68

4.2.6 Delineamento estatístico .....	68
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS VEGETAIS .....	69
5.1.1 Capacidade Antioxidante .....	69
5.1.2 Perfil químico de extratos de <i>I. batatas</i> (L.) Lam. (LAMA) .....	71
5.2 ANÁLISES DE CONFORMIDADE DO BIODIESEL DE SOJA .....	76
5.2.1 Parâmetros de qualidade .....	76
5.2.2 Taxa de conversão em ésteres metílicos .....	78
5.2.3 Perfil de ácidos graxos .....	79
5.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	81
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>89</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Desde da década de 1980, discutiu-se muito sobre as problemáticas que a queima do óleo diesel causa, principalmente para o meio ambiente, como as emissões de óxidos de enxofre e óxidos nitrogênio. Todos esses fatores culminaram em pesquisas para desenvolver alternativas viáveis de substitutos do diesel. Uma dessas alternativas, felizmente, foi o biodiesel. O biodiesel é um combustível oriundo de óleos vegetais, gorduras animais ou outros materiais graxos.

Em grande parte do planeta, vários países já adotaram o biodiesel como parte de sua matriz energética, como no Brasil, e desenvolvem políticas de uso, regulamentação, comercialização e legislação pelo fato de suas contribuições ambientais como possuir uma queima limpa e não emitir compostos de enxofre; suas contribuições sociais e econômicas como geração de emprego e melhoramento da qualidade vida e suas contribuições científicas como o estudo de novas matérias-primas para a produção bem como exploração de materiais que auxiliam no processo de produção ou que melhoram a sua qualidade.

Justamente em suas propriedades físico-químicas que o biodiesel é mais sensível, pois é altamente higroscópico, seu comportamento e sua matéria-prima possuem dependência com a região e com o clima em que é produzido e sua principal fonte de matéria-prima são óleos vegetais com elevado teor em compostos insaturados, como canola e soja, fatores que o tornam suscetível a sofrer processos de degradação e oxidação. Para contornar os problemas de oxidação, são utilizadas substâncias chamadas antioxidantes. Os mais difundidos são sintéticos, todavia provem de derivados do petróleo e sua eficiência depende do perfil de ácidos graxos proveniente de cada matéria-prima. Por isso, investigam-se a ação de antioxidantes que sejam de fontes naturais, pois diversos materiais vegetais, alguns sem valores agregados, possuem em sua composição compostos que possuam atividade antioxidante igual ou superior a antioxidantes sintéticos. Dessa forma, o presente estudo analisou o comportamento da atividade antioxidante de extratos vegetais de cascas, polpa e rama de um genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. aditivados no biodiesel de soja.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

O biodiesel, além de ser conhecido pelas suas inúmeras contribuições ao meio ambiente e a sustentabilidade das gerações futuras é o segundo biocombustível líquido amplamente aplicado para a geração de energia assim como desenvolve um fundamental papel para políticas socioeconômicas, podendo atuar na geração emprego e renda em países onde adotam o biodiesel em sua matriz energética. (MALEKI, TALESHA, MANSOURIB; 2022)

#### 2.1.2 Histórico

A história do biodiesel inicia-se no final do século 19, quando um engenheiro mecânico desenvolveu um motor movido a combustão interna por compressão. Rudolf Karl Diesel, criador desse motor, tinha objetivo em desenvolver uma máquina mais eficiente levando em consideração aspectos termodinâmicos para obter uma máquina potente e com baixos custos de energia e produção (KNOTHE, 2006).

Alguns anos mais tarde, em 1900, na Feira de Paris, Rudolf expôs seu protótipo de motor em que utilizou óleo bruto de amendoim como combustível, substituindo o petróleo. A demonstração com o óleo vegetal foi um sucesso e as pesquisas em torno desse protótipo levaram ao desenvolvimento do motor que hoje é batizado com o sobrenome do seu criador, o motor diesel. (KNOTHE; RAZON, 2017) No final do século 19, os combustíveis utilizados no funcionamento das máquinas que vinham sendo desenvolvidas eram oriundos do petróleo, como óleo diesel e óleo mineral, bem como a utilização de outros tipos de óleos, como os óleos vegetais e gordura animal.

No decorrer da exposição, Rudolf elaborou testes substituindo o petróleo pelo óleo bruto de amendoim, demonstrando que o desempenho do motor com óleo vegetal como combustível foi excelente. Além disso, a utilização do óleo vegetal apresentou um rendimento energético semelhante ao do petróleo, contribuindo ainda mais para o progresso do motor. (KNOTHE, 2006)

Durante a segunda guerra mundial, o aumento descontrolado do uso de derivados do petróleo e sua possível escassez incentivaram em diversos países

(incluindo o Brasil) o desenvolvimento de estudos sobre possíveis combustíveis alternativos aos do petróleo. Dentre esses combustíveis alternativos, óleos vegetais apresentaram-se promissores. Diversos óleos vegetais foram estudados em todo mundo, como óleo de caroço de algodão, óleo de palma, óleo de milho, óleo de soja, entre outros. Assim como as misturas binárias entre os óleos vegetais e diesel (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007; DEMIRBAS, 2008).

Porém, a elevada viscosidade dos óleos vegetais (cerca de uma ordem de magnitude acima dos valores para derivados do petróleo), que causa a má atomização do combustível e consequente formação de depósitos nas partes internas do motor, o resultado energético menor e o consumo de “óleo combustível” maior que o diesel de petróleo e que a disseminação do seu uso é comprometida pelo seu custo (comparado a produtos do petróleo) foi crucial para que estudos mais avançados fossem desenvolvidos. (KNOTHE, 2006; LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009)

Em 31 de agosto de 1937, na Bélgica, data-se a primeira patente depositada (BE 422.877) sobre a transformação intitulada como *“Procédé de transformation d’huiles végétales em vue de leur utilisation comme carburants”* sobre o uso de ésteres etílicos de óleo de palma como combustível, registrada pelo pesquisador Charles George Chavanne. (COSTA, COVALESKI, ANDRADE JUNIOR e MATTOS, 2013)

Porém, foi na década de 1970 e 1980 com a crise mundial do petróleo e as discussões sobre emissões de gases poluentes, a superprodução agrícola e a produção energética que o interesse por combustíveis alternativos aos do petróleo foi intensificado. Diante desse fato, soluções alternativas foram propostas como o preparo de misturas e diluições, microemulsificação, pirolise e a transesterificação. (JAICHANDAR e ANNAMALAI, 2011)

No Brasil, a história do biodiesel tem início na década de 1920, com pesquisas elaboradas pelo Instituto Nacional de Tecnologia, visando desenvolver combustíveis renováveis, ficando restrito apenas para pesquisas com o advento da utilização do petróleo. Com a crise do petróleo, o governo regente na época buscou iniciativas para contornar a crise, criando planos de desenvolvimento e incentivo de produção nacional, como o Programa Nacional do Alcool (Pró-Ácool - 1975), programa que tinha como objetivo desenvolver álcool etílico como combustível em substituição a gasolina e o Pró-óleo (Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins Energéticos - 1975) que visava substituir o diesel de petróleo por óleos vegetais. (CÉSAR; BATALHA, 2010) Apenas o Proálcool foi bem-sucedido mundialmente enquanto o Pró-Óleo teve uma

curta duração, até meados de 1986, devido à queda do preço do petróleo. (PINHO; SUAREZ, 2017; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007)

Ambos os programas tiveram a participação do Engenheiro e Pesquisador pertencente a Universidade Federal do Ceará (UFCE), Expedito José de Sá Parente (1940-2011). Expedito afirmou que a substituição do diesel de petróleo era mais importante que a gasolina, pois o diesel é utilizado em veículos de transporte de larga escala e que a gasolina é utilizada apenas para veículos particulares. (BIODIESELBR, 2014)

Em 1977, Expedito iniciou seus primeiros estudos com oleaginosas através da reação de transesterificação. Em 1980, deposita a primeira patente do Biodiesel no Brasil PI – 8007957 intitulada “*Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas*”. (BIODIESELBR, 2014; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007)

Em 1983, o governo federal brasileiro inicia o Programa de Óleos Vegetais (OVEG) onde foram elaborados testes com o biodiesel (B100) e misturas binárias (B30) entre biodiesel e diesel de petróleo em veículos. Entretanto, os elevados custos de produção suspenderam a produção em escala industrial do biodiesel. (ABREU; VIEIRA; RAMOS, 2006)

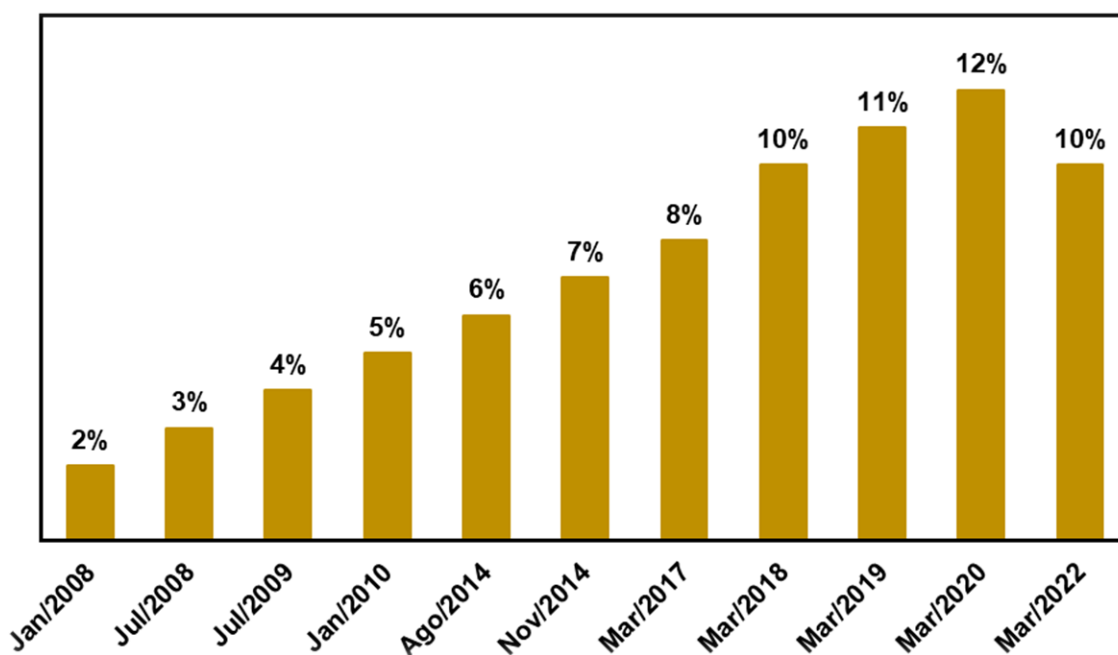
Na década de 1990, ocorreu o desenvolvimento e a expansão internacional da indústria do Biodiesel, principalmente nos Estados Unidos. Além disso, diversos eventos internacionais como a Eco92 (1992) e a criação da Agenda 21 e a assinatura do Protocolo de Kyoto (1998) (redução de emissão de gases do efeito estufa em 5,2% que nos 1990 entre 2008 - 2012) foram cruciais para o desenvolvimento de matrizes energéticas nos países com maiores percentuais em fontes renováveis de energia. (ARAÚJO; COELHO, 2013)

De 2002 a 2004, é reiterado o incentivo à produção de biodiesel, através do programa de Desenvolvimento Tecnológico de Combustíveis Alternativos (ProBiodiesel) e Implementação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), ambos do ministério de Ciência e Tecnologia, com o intuito de promover o uso da mistura diesel – biodiesel (95:5) até 2005. (OLIVEIRA e COELHO, 2017; Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022)

Em 2005, através da criação da Lei 11.097 de 2005, foi homologada a definição de biocombustíveis e inserção do Biodiesel na matriz energética brasileira. Com essa lei, destinou-se a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis (ANP) a responsabilidade pela regulamentação, comercialização e qualidade dos biocombustíveis presentes na matriz energética. Também deu início a utilização de misturas não obrigatórias de diesel-biodiesel na comercialização do combustível. Em janeiro de 2008, passou a ser obrigatório a comercialização do diesel de petróleo com a adição de 2% em biodiesel. Atualmente, o teor em Biodiesel no diesel encontra-se em 10% (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2005; ANP, 2022).

Gráfico 1 - Evolução percentual da mistura biodiesel:diesel de 2008 à 2022.



Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2022)

### 2.1.3 Definição

Do ponto de vista químico, o biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos, oriundos de triacilgliceróis ou outros materiais graxos passíveis de serem transformados em ésteres monoalquílicos (PINTO *at al.*, 2005). Outras definições de biodiesel, levam em consideração processo em que se obtém, as novas tecnologias de obtenção da matéria-prima e até mesmo o sistema onde possa ser aplicado.

A American Society for Testing and Materials (ASTM) define o biodiesel em "*combustível composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designados B100*" (ASTM, 2008).

Na União Europeia o biodiesel é *“um combustível adequado para uso em motores de ignição por compressão (motor do cliço diesel), feito de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de óleos ou gorduras produzidos biologicamente, incluindo óleos vegetais, gorduras animais e óleos de microalgas”* (EN 14214, 2014).

No Brasil, a LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005 define que o biodiesel é um *“biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”*

#### 2.1.4 Aspectos ambientais, socioeconômico e científicos do Biodiesel no Brasil e no mundo

Desde sua consolidação como um biocombustível, o biodiesel vem ganhando notoriedade por diversos fatores relacionados as suas contribuições no meio ambiente, em âmbito econômico, científico e social no Brasil e no mundo. Algumas das principais premissas do uso do biodiesel consiste em substituir parcial ou totalmente o diesel de petróleo por ser um combustível biodegradável, oriundo de fontes renováveis e contribuir para melhoria na qualidade do ar e redução da emissão de gases do efeito estufa e outros poluentes atmosféricos como materiais particulados, óxidos de enxofre, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio. (WAHYONO *at al.*, 2022)

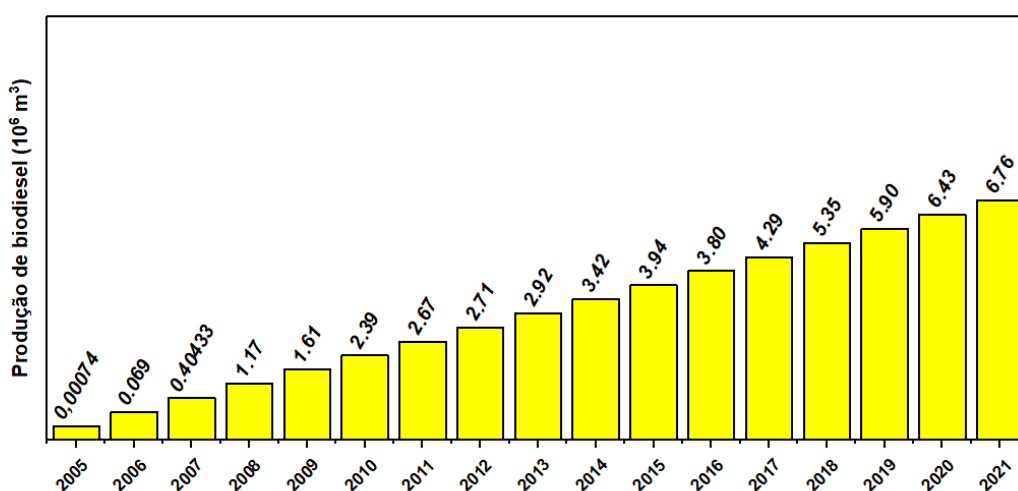
Entre 2005 e 2021 (gráfico 2) a produção de biodiesel no Brasil, foi crescente, totalizando 53,82 milhões de metros cúbicos, sendo em 2021 seu recorde de produção com 6,77 milhões de m<sup>3</sup> (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022; ABIOVE; 2022). A nível mundial, o Brasil é o 4º maior produtor mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, Alemanha e Argentina. (Biodiesel Production by Country, 2022)

A maior região produtora de biodiesel (gráfico 3) no Brasil é a região sul do país (3,18 milhões de m<sup>3</sup>), seguida da região centro-oeste (2,56 milhões de m<sup>3</sup>), nordeste (0,45 milhões de m<sup>3</sup>), sudeste (0,42 milhões de m<sup>3</sup>) e norte (0,14 milhões de m<sup>3</sup>). Os estados com maiores índices de produção são Rio Grande do Sul (1,855 milhões de m<sup>3</sup>), Paraná (1,224 milhões de m<sup>3</sup>) e Mato Grosso (1,221 milhões de m<sup>3</sup>),

nessa ordem, respectivamente (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022; ABIOVE, 2022).

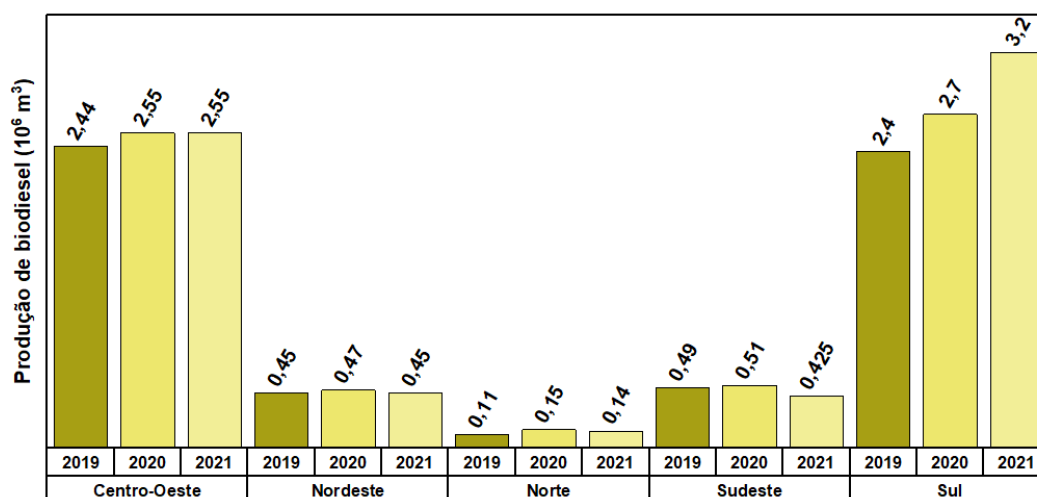
Como consequências dessa produção, houve grande diminuição da importação de diesel de petróleo, estimando-se que o percentual da mistura B10 evitaria a emissão de 10,2 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, quantidade equivalente ao plantio de 74 milhões de árvores em uma área de 4,9 milhões de hectares (UBRABIO, 2018). Estudos demonstram que no ano de 2020 o uso do biodiesel evitou a emissão 18,1 milhões de toneladas de dióxido de carbono e em 2021 a emissão de 12,8 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (EPE, 2021; UBRABIO, 2020).

Gráfico 2 - Produção anual de biodiesel dos anos de 2005 à 2021



Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022; ABIOVE, 2022

Gráfico 3 - Produção de biodiesel no Brasil por região nos anos de 2019 à 2021.



Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022; ABIOVE, 2022

No Brasil, segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, até junho de 2021, existiam cerca de 50 instalações de produção de biodiesel. Essas unidades de produção, até o ano de 2021, empregaram formalmente mais de 19 mil pessoas de forma direta apenas na produção do biodiesel, possibilitando que o salário fosse até 16% a mais que a média salarial dos empregos da agroindústria e outros setores.

Ainda no quesito de produção, em 2021, o PIB gerado foi de R\$ 7,5 bilhões e massa média salarial de R\$ 1,2 bilhão, representando cerca de 1,5% de toda a agroindústria brasileira. A elevação de B10 para B14 resultaria em aumento de PIB de R\$ 19,8 bilhões representando cerca de 2,0% do PIB da agroindústria. Além disso, Brinkman *at al.* (2018), estimam uma contribuição de US\$ 2,6 bilhões no PIB brasileiro e a geração de 53 mil empregos até 2030 no Brasil (ABIOVE, 2022; FILHO; BUAINAIN; CUNHA, 2021).

Outra contribuição da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira para o setor socioeconômico foi a inclusão do número de famílias de baixa renda que habitam na zona rural, elevando sua renda mensal através da agricultura familiar, sendo um dos eixos sociais do Plano Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) (ALVES *at al.* 2008; SLUSZZ; MACHADO, 2022).

O intuito do Programa de Agricultura Familiar visa que as famílias atuem como fornecedoras de matérias-primas para usinas de produção de biodiesel (ABIOVE, 2022; FILHO; BUAINAIN; CUNHA, 2021). Dados disponibilizados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) apontam que 74 mil famílias (cerca de 300 mil pessoas) de agricultores estão integradas na cadeia de produção, fornecendo matéria-prima no setor de produção (SAMPAIO, 2021; Brasil, 2021).

O incentivo à inclusão de agricultores se dá através do Selo Combustível Social (SCS), que exige que as usinas produtoras comprem um percentual mínimo de matéria-prima da agricultura familiar, de forma contratual que ofereçam serviços de assistência técnica e meios necessários para que os produtores possam cumprir todas as cláusulas do contrato (SAMPAIO, 2021; RODRIGUES, 2021; LEITE *at al.*, 2015).

Em 2020, estimam-se que as vendas por parte da agricultura familiar ficassem em torno de R\$ 5,9 bilhões às usinas. Além disso, dados apontam que cerca de 80%



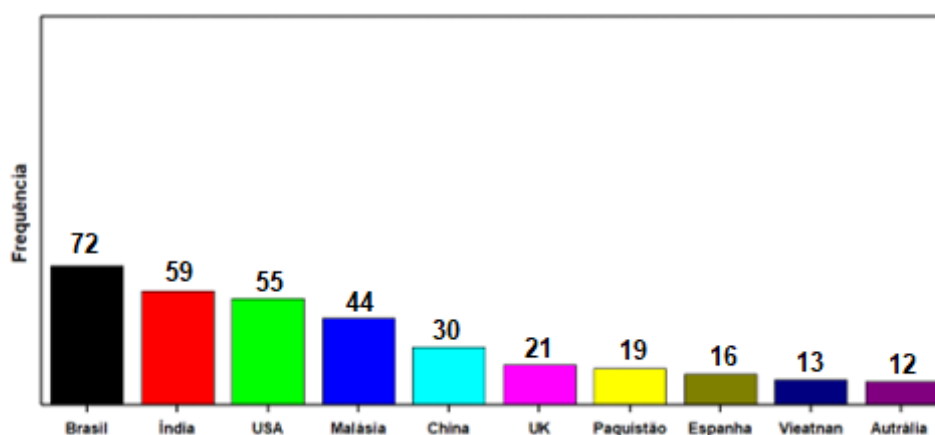
da produção de biodiesel de 2005 a 2020 é oriunda de matéria-prima detentora do selo Biocombustível Social (SAMPAIO, 2021, Brasil, 2021).

Segundo Rodrigues (2021) e Filho, Buainain e Cunha (2021) o teor de biodiesel poderá chegar em 15% em 2023, que possibilitará uma expansão da demanda de biodiesel para 9 bilhões de litros em 2024, sendo necessárias melhorias no processamento da soja, para não ocorrer às custas do aumento do desmatamento e da agricultura familiar.

O biodiesel também apresenta grandes avanços no meio científico e tecnológico (LAU *at al.* 2022). Em relação a produção de artigos científicos que envolvem o tema “biodiesel”, o Brasil é um dos países que mais se destaca, conforme o gráfico 4 (Web of Science) e gráfico 5 (Scopus). Este fato pôde ser corroborado por uma análise bibliométrica desenvolvida através da ferramenta digital chamada Bibliometrix, entre os períodos de 2010 a 2022, utilizando a plataforma de dados Web of Science e Scopus.

Outros países como Índia, Malásia, China, Estados Unidos e alguns países do oriente médio, que já integraram o biodiesel em sua matriz energética, também então presentes como grandes estudiosos e centros de publicações científicas em relação ao tema. Nas duas principais bases de dados científicos escolhidas, Scopus e Web Of Science, utilizando somente a palavra-chave “biodiesel”, num período de busca entre 2010 a 2022, verifica-se um montante de 46.781 e 44.140 artigos científicos publicados em cada plataforma, respectivamente, como demonstrado na tabela 1, até agosto de 2022.

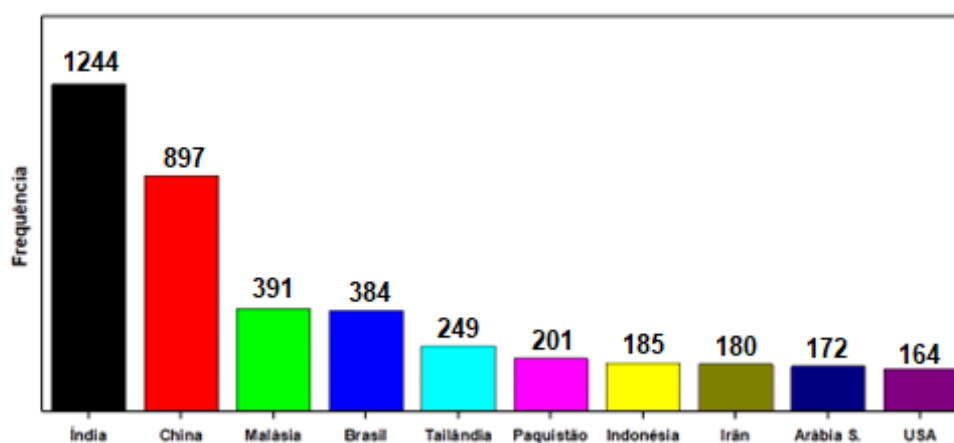
Gráfico 4 - Frequência de artigos científicos publicados por países entre os anos de 2010 à 2022, segundo a base de dados Web of Science.



Fonte: O autor. Cores fantasia.

Além disso, constata-se que as principais áreas que publicam em relação ao tema biodiesel no período mencionado são: energia, engenharia química, química, ciências ambientais, ciências biológicas, ciências agrárias, microbiologia, genética e ciências sociais, visualizadas em ambas as bases científicas. O biodiesel é um tema bastante amplo, presente em diversas áreas da ciência, como demonstrado em algumas das principais áreas presentes na tabela 1.

Gráfico 5 - Frequência de artigos científicos publicados por países entre os anos de 2010 à 2022, segundo a base de dados Scopus.



Fonte: O autor. Cores fantasia.

Muitos artigos científicos tem demonstrado a importância de desenvolver novos estudos em relação aos processos de produção do biodiesel, como observado os valores das publicações a área de engenharia (17.564 e 15.541 artigos científicos), como o estudo do potencial de novas matérias primas alternativas e que buscam alcançar outras gerações de biocombustíveis, a busca por desenvolver novos catalisadores, ou aprimoramento de processos e até mesmo utilização de produtos sem valor agregado ou o desenvolvimento de produtos com maiores rendimento mássico, energético e econômico, os problemas relacionados a qualidade do biodiesel, a sua estabilidade e seu armazenamento, bem como sua importância na sociedade, política e economia dos países que adotam o biodiesel em sua matriz energética, entre outros.

Tabela 1 - Artigos científicos publicados entre o ano de 2010 ao ano de 2022 e as principais áreas de pesquisa do biodiesel (algumas publicações são multidisciplinares).

	Base de dados	
	Scopus	Web of Science
<b>Total em publicações</b>	33.249	44.564
<b>Áreas</b>		
Energia	18.190	17.900
Engenharias	27.920	15.541
Ciências Ambientais	11.992	5.896
Química	10.600	7.297
Ciências Biológicas e Agrárias	5.407	1.500
Bioquímica, microbiologia e genética	5.129	7.080
Ciências dos materiais	3.243	1.913
Ciências Sociais	981	-

Fonte: o autor.

\*Nota: Dados obtidos nas plataformas Scopus e Web of Science.

### 2.1.5 Classificação

O biodiesel pode ser classificado, dependendo da sua matéria-prima, em primeira, segunda, terceira e quarta geração (SINGH *at al.*, 2020).

O biodiesel de primeira geração é produzido utilizando matérias primas comestíveis, como por exemplo óleo de soja, óleo de coco, óleo de milho, entre outros. Esses óleos vegetais possuem limitações em sua capacidade de atingir as metas de produção de biodiesel pois seu uso para produzir o biocombustível pode causar competição com o mercado de óleos comestíveis, causando elevação dos custos do óleo vegetal e do biodiesel (AHMAD; MAT YASIN; DERECK; LIM; 2011; GUI; LEE; BHATIA, 2008)

O biodiesel de segunda geração é produzido a partir de matérias-primas não comestíveis e totalmente oriundo de fontes renováveis como por exemplo óleo de *Azadiracta indica* (neem), óleo de Karanja, óleo de *Jatropha curcas*, óleo de *Mahua indica* (SINGH *at al.*, 2020; JAFARIHAGHIGHI, *at al.* 2022, JAFARIHAGHIGHI, *at al.* 2021). Este tipo de matéria-prima é utilizado visando novas tecnologias, bem como alternativas com baixo valor agregado para produzir biodiesel desde que sejam econômicas e energeticamente favoráveis buscando suprir e manter a terra de plantio com níveis de nutrição necessários para não causarem erosão do solo e outros problemas agrícolas (BASTOS *at al.*, 2015).

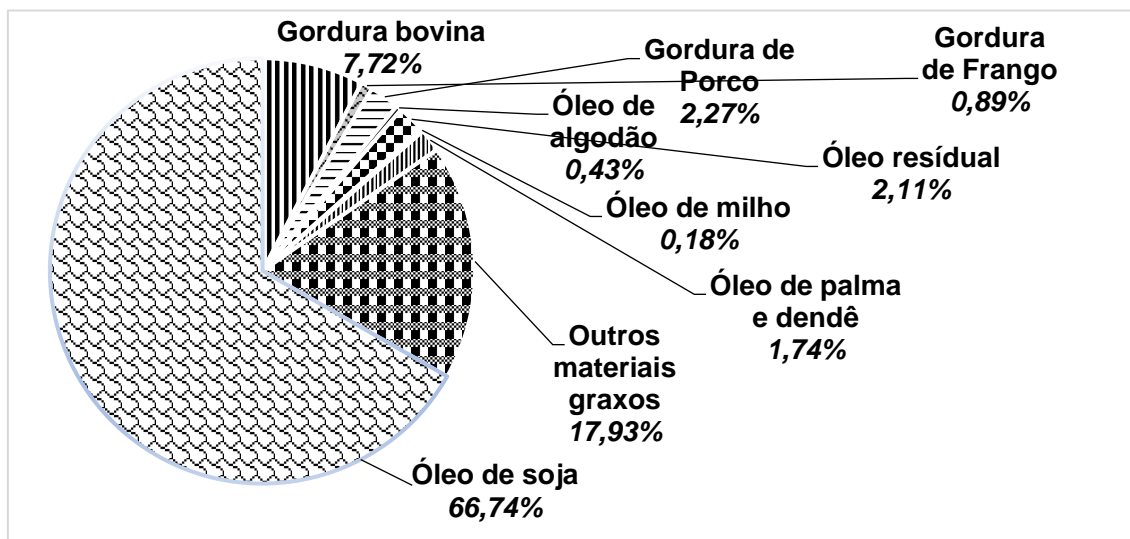
O biodiesel de terceira geração caracteriza-se pelo uso de óleos extraídos de microalgas como alga *Dunaliella salina*, *Chlorella vulgaris*, *Botryococcus braunii*, óleos fixos, gordura animal, óleo residuais de frituras e, processo de pirólise de biomassa (LIU; LYN; MAY; 2013; THIRUVENKATACHARI *at al.*, 2022; BREDA *at al.*, 2020; SINGH *at al.*, 2020; JACOB, 2021). O biodiesel de terceira geração pode eliminar problemas enfrentados pelas gerações anteriores que influenciam a cadeia alimentar, biodisponibilidade, flexibilidade com parâmetros ambientais e sua viabilidade econômica. (SINGH *at al.*, 2020; MATA, MARTINS; CAETANO, 2010)

O biodiesel de quarta geração utiliza-se de biomassa cultivada e ferramentas desenvolvidas pela biologia sintética valendo-se da energia solar, com o intuito de transformá-la em energia química, pela fixação de CO<sub>2</sub>. Para a produção de biodiesel de quarta geração utilizam-se algas ou outros microrganismos geneticamente modificados, a partir de fontes inesgotáveis, baratas e amplamente disponíveis: água, luz solar e dióxido de carbono. (SINGH *at al.* 2020; ARO, 2015)

#### 2.1.6 Matérias-primas para Biodiesel

Em 2021, no Brasil, a maior parte da matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel comercial são óleos vegetais comestíveis como óleo de soja (66,74%), milho (0,18%), algodão (0,43%), de palma e dendê (1,74%) e não-comestíveis como óleo residuais (2,11%), como mostra o gráfico 6.

Gráfico 6 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em 2021.



Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2022).

Por muito tempo, a soja vem sendo a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil e a segunda matéria-prima mais utilizada no mundo (ATLAS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS, 2021). No Brasil, a soja é uma matéria-prima com maior disponibilidade e viabilidade econômica para as indústrias, pois é uma das maiores culturas de grãos produzida no país (EMBRAPA, 2022; Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022). As demais culturas possuem disponibilidade dependendo da região, como por exemplo, estados do norte e nordeste do Brasil, como Pará, Amapá e Bahia são produtores de óleo de dendê e óleo de palma (RAMOS *et al.*, 2017). Outras matérias-primas, como gordura animal, óleos vegetais não-comestíveis e óleos residuais vem ganhando espaço ao longo dos últimos anos.

Algumas fontes alternativas para biodiesel, também podem ser citadas como por exemplo, os óleos residuais (óleos de descarte, vísceras de peixe) gordura animal e os óleos oriundos de algas. (TAPANES *et al.*, 2013; RAMOS *et al.*, 2017, HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012).

Ao longo dos últimos 13 anos, diversas matérias-primas estão sendo exploradas para a produção de biocombustíveis de segunda, terceira e até mesmo quarta geração. (SUAREZ *et al.*, 2009) Conceição *et al.* (2013) verificou o potencial do óleo oriundo da macaúba para a produção de biodiesel, sendo ótima matéria-prima para produção de biocombustíveis de segunda geração, bem como Moreira *et al.*

(2013) demonstrou o potencial do biodiesel obtido do óleo dos frutos de *sygrus romanzoffiana*.

Koreti, Kosre, Jadhav e Chandrawanshi (2022), relatam que principal desvantagem do biodiesel de primeira e segunda geração consiste no custo do processamento da matéria-prima cabendo a bactérias e outros microrganismos serem adotados como matérias-primas promissoras, pois bactérias podem possuir cerca de 20% de sua biomassa celular em lipídeos, algumas são capazes de fixar carbono, além de inúmeras vantagens como fácil cultivo e altas taxas de crescimento, com diversos substratos para crescimento além de serem passíveis de sofrerem modificações genéticas e metabólicas.

Outros materiais sem finalidades econômicas, causadores de poluição ou com pouca serventia também estão sendo estudados como possíveis fonte de lipídeos. É o caso do estudo elaborado por Alsaedi *at al.* (2022), a partir do lodo do esgoto municipal cidade Penang, na Malásia, onde conseguiram cerca de 26% a 27% em lipídeos, após extrações com álcool metílico, valor acima da quantidade de óleo presente em matérias-primas como a soja, segundo Peñalvo *at al.* (2004), contém de 18% a 20% em lipídeos.

Outro estudo são acerca de bio-óleos obtidos a partir da pirólise de resíduos de pneus. A transesterificação desse material levou a formação de um biodiesel parâmetros de qualidade com valores dentro dos limites estipulados pela ASTM e o Comitê de Normas Europeias (EN) (WANG *at al.*, 2022; OKORO, IWUAJOKU e SANNI, 2020).

### 2.1.7 Métodos de Obtenção do Biodiesel

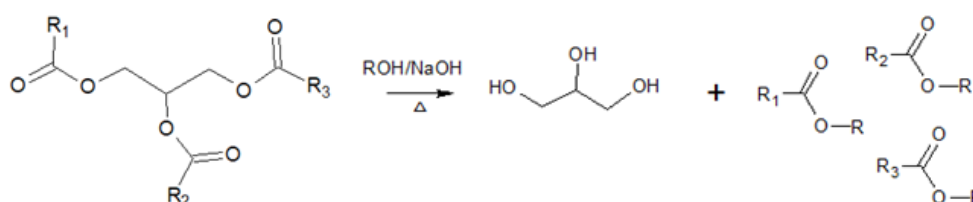
Historicamente, o biodiesel surgiu como uma modificação da composição química do óleo, buscando alterar uma propriedade físico-química específica dos óleos: a viscosidade. Esse fato foi concretizado a partir da reação de transesterificação, que atualmente é o método mais utilizado para a produção de biodiesel. (KNOTHE, 2006; HEIDARI; MADEIRA, 2022)

Existem outros métodos para a obtenção de biodiesel, que dependem do estado, composição da matéria-prima e do método catalítico adotado para o processo de produção. Dessa forma, podem ser citadas a transesterificação catalítica ou não catalítica de óleos vegetais, o craqueamento térmico ou pirólise de biomassa, técnicas

de microemulsificação com solventes orgânicos, hidroesterificação e transesterificação por ultrassom (HEIDARI; MADEIRA, 2022; ROICK; OKONYE; DIANKANUA; JOSHUA; 2022). Segundo Garg, Dwivedi, Baredar e Jain (2022), o processo de transesterificação pode ocorrer sob a presença de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo, ou ainda sem catalisador utilizando metanol ou etanol supercrítico. O processo de transesterificação supercrítico ocorre pela reação direta de óleos vegetais com álcool em condições de elevada temperatura e pressão, proporcionando altas taxas de conversão e excelente qualidade do biocombustível obtido, entretanto, esta metodologia eleva o gasto energético do processo e os custos do equipamento apropriados para o processo.

A transesterificação para a produção de biodiesel, segundo Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998), consiste na reação de um triacilglicerol com um álcool, geralmente de cadeia curta, como metanol ou etanol, sob a ação de um catalisador homogêneo, heterogêneo ou enzimático, gerando uma mistura de ésteres de ácidos graxos monoalquílicos (o biodiesel) e glicerol como coproduto. A reação está representada na figura 1.

Figura 1 – Equação da reação de transesterificação alcalina de um triacilglicerol.



Sendo: R1, R2 e R3 cadeias carbônicas insaturadas e/ou saturadas.

Fonte: O autor.

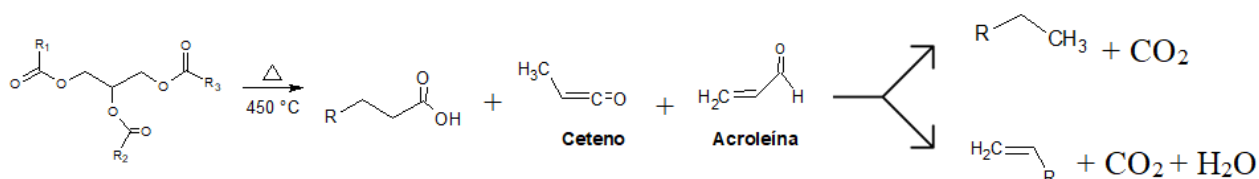
Os álcoois adotados para a transesterificação são geralmente metanol ou etanol, pois são mais polares, e, portanto, mais reativos que outros álcoois de cadeia maior. O metanol é ainda mais reativo que etanol, e oferece vantagens como um menor tempo de reação e separação das fases, requer menor temperatura além de não necessitarem de processos para secagem pois consistem em cerca de 100 ppm de água enquanto o etanol possui cerca de 7000 ppm em água (CONCEIÇÃO *at al.*, 2005).

Lobo, Cruz e Ferreira (2009) afirmam que o etanol, também considerado um biocombustível e com larga escala de produção consolidada no Brasil, oferece diversas vantagens para a produção do biodiesel como maior lubrificidade e maior número de cetano (indicativo adimensional da qualidade de ignição de um combustível diesel) (KNOTHE, 2006). Entretanto, o biodiesel etílico apresenta desvantagem durante o processo de produção, sendo na separação da glicerina da mistura de ésteres, devido às fortes interações entre as cadeias da glicerina e do étoxido do éster, causam maior dispersão da glicerina entre os ésteres.

Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos, básicos e enzimáticos. Geralmente os catalisadores básicos, NaOH, KOH e alcóxidos são adotados para a transesterificação pois oferecem vantagens como eficiência na taxa de conversão, promovem um tempo de reação menor quando comparado com catalisadores ácidos e/ou heterogêneos, promovem a formação de glicerina com grau de pureza elevado, levam à formação de um combustível com elevada qualidade (menor percentagem em impurezas, aliado a qualidade da matéria-prima adotada) e os custos benefícios são bem maiores (PAN *at al.* 2022).

O craqueamento térmico ou pirólise de materiais graxos, se define como a conversão de uma substância em outra, por aquecimento em temperaturas acima de 450 °C, em determinadas condições de pressão e/ou ausência de ar ou oxigênio (WIGGERS *at al.*, 2009), como é demonstrada na figura 2.

Figura 2 - Reações envolvidas no processo de pirólise de triacilgliceróis.



Onde R representa uma cadeia carbônica

Fonte: Adaptado de WIGGERS *at al.* (2009)

Dessa forma, ocorre a decomposição do óleo, levando à formação de alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetenos e acroleínas. Os dois últimos, por serem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, outros ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos, ocorrendo em seguida a



decomposição térmica dos ácidos carboxílicos e formação de compostos monoalquílicos com ou sem insaturações. (SUAREZ, 2007)

Técnicas de microemulsificação consistem em dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, opticamente transparentes, de baixa viscosidade, constituídos por gotículas de tamanho nanométrico dispersas em uma fase contínua de um solvente imiscível com a fase dispersa, geralmente formadas por óleo, água, surfactante e geralmente uma molécula pequena anfifílica, chamada co-surfactante. (HEIDARI; WOODY, 2022) Microemulsões com álcoois superiores como butanol, hexanol e octanol permanecem dentro da faixa limite das propriedades do combustível para motores diesel. Porém, diversos autores afirmam que esse método traz diversos inconvenientes tais como combustão incompleta, formação de coque e diversos problemas no desempenho do motor. (Da SILVA *at al.*, 2015)

Hidroesterificação é uma alternativa de produção do biodiesel pois favorece a utilização de matérias-primas que possuam elevado índice de acidez e umidade como óleos de plantas oleaginosas, óleos residuais e gordura animal. O processo envolve uma etapa de hidrólise seguida de uma reação de esterificação, sob ação de catalisadores homogêneos ou enzimáticos. (DARIO, 2006; POURZOLRFAGHA; ABNISA; WAN DAUD; AROUA, 2016)

Após a hidrólise, os ácidos graxos resultantes podem ser esterificados. A esterificação gera então biodiesel e água. Há estudos que viabilizam o coproduto, água, reutilizando no processo de hidrólise, evitando a formação de ácidos graxos livres no biodiesel e teores residuais de glicerina, tornando o processo mais econômico e sustentável. Estima-se que o biodiesel por hidroesterificação gera um combustível com elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem evitando o uso de outros reagentes químicos. (POURZOLRFAGHAR; ABNISA; WAN DAUD; AROUA, 2016; MACHADO *at al.*, 2016)

Outro processo que vem sendo estudado para a produção de biodiesel é a transesterificação utilizando ultrassom. O Ultrassom é uma onda mecânica contida no intervalo de frequência mínimo de 20 kHz a um limite superior não estabelecido. As vantagens que este método proporciona são a redução do tempo de reação, o consumo de energia, a quantidade de solventes, o aumento do rendimento da reação e a obtenção de produtos mais limpos e livres de impurezas indesejáveis. (KUMORO e SAEED, 2022; ROCKEMBACH *at al.*, 2014)

## 2.1.8 Qualidade do Biodiesel

As especificações de qualidade do biodiesel dependem de cada país. No Brasil a fiscalização fica a cargo da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Os parâmetros de qualidade e suas faixas de valores para o biodiesel dispostos pela Resolução nº 45 de 2014 estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Especificações do biodiesel, segundo RANP nº 45 de 2014.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica à 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
			15554		EN 14108 (5)
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15555 15553 15556	-	EN 14109 (5) EN 14538 (5)
			15553		EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN ISO 2160
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 5165
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-9	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
			15771	6584 (5)	EN 14105 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15908 (5)	-	EN 14106 (5)
			-		
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908 (5) 15342 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15344 15908 (5) 15342 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15344		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15908 (5) 15342 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15344		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN 14110 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	hora	12	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2022)

Notas: (1) Limpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes. (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação. (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor. (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol. (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

Após o processo de transesterificação, podem conter pequenas quantidades de mono, di e tri-glicerídeos que não foram convertidos em ésteres ou foram convertidos parcialmente. Além destes, outras substâncias podem ficar dispersas no biodiesel, como glicerol livre, ácidos graxos, álcoois e catalisadores residuais que podem contaminar e prejudicar a qualidade do biodiesel final, sendo, segundo Knothe (2006), a determinação da qualidade do combustível um aspecto de grande importância para o sucesso da comercialização do biodiesel.

A partir da perspectiva de qualidade e segurança de materiais graxos para biodiesel, é de suma importância a determinação prévia dos parâmetros físico-químicos visando à sua utilização para preparação do biocombustível. Os óleos vegetais não possuem uma normativa a ser seguida para a produção de biodiesel, entretanto há necessidade de investigar o teor de fósforo em óleos, massa específica, viscosidade cinemática, teor em água, o perfil de ácidos graxos e seu índice de acidez (FABA; FERRERO; DIAS; EIMER, 2019). As especificações das propriedades físico-químicas de biodiesel no Brasil são mostradas na tabela 2.

Os ensaios de qualidade devem ser efetuados mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN). Os parâmetros físico-químicos são essenciais para verificação da qualidade do biodiesel. Alguns deles serão discutidos adiante.

#### 2.1.8.1 Massa específica

A massa específica do biodiesel está ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Lobo, Ferreira e Cruz (2009) colocam que o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico está proporcionalmente relacionada a massa específica, pois quanto maior a cadeia carbônica, maior será o valor da massa específica. Porém, o número de insaturações presentes na molécula diminui este valor. A presença de impurezas também poderá influenciar na massa específica do biodiesel como, por exemplo, o álcool, ácidos graxos livres ou substâncias adulterantes. (KNOTHE, 2006)

#### 2.1.8.2 Índice de Acidez

É uma das mais importantes análises para se assegurar a qualidade do biodiesel, o índice de acidez determina a quantidade de ácidos graxos livres na amostra. Em condições de transporte e estocagem e, em presença de elevada humidade, os ésteres metílicos sofrem hidrólise, formando ácidos graxos livres modificando, desta forma, as propriedades do biodiesel. (LÔBO, FERREIRA, CRUZ, 2009; KNOTHE, 2006).

#### 2.1.8.3 Água e sedimentos

Segundo Knothe (2006), de forma geral a água pode estar presente no biodiesel de duas formas: livre ou dissolvida. A água dissolvida pode afetar a estabilidade do combustível, devido à formação de ácidos graxos livres enquanto a água livre no combustível pode favorecer processos de corrosão do motor bem como a proliferação de microrganismos.

#### 2.1.8.4 Perfil de ácidos graxos

A cromatografia é uma técnica físico-química de separação de componentes de uma matriz com 2 ou mais substâncias, onde os constituintes da amostra a serem separados e determinados devam possuir afinidades distintas entre a fase estacionária e a fase móvel.

É a fase estacionária a qual vai determinar o método a ser utilizado. A fase estacionária pode ser sólida ou líquida. Já a fase móvel consiste em um fluido que arrasta a amostra, com pouca interação e sem qualquer tipo de reação. Dessa forma a fase móvel pode ser líquida, gás ou supercrítica. E assim, dependendo da fase móvel tem-se a cromatografia líquida, a cromatografia gasosa e a cromatografia por fluido supercrítico.

As técnicas cromatográficas são utilizadas com frequência para a determinação do perfil de ácidos graxos do biodiesel. A mais utilizada é cromatografia gasosa, sugerida pela norma *EN 14103: Determination of Total FAMES (fatty acid methyl esters) and Linolenic Methyl Ester (C18:3)*.

Existem diversos detectores, porém os mais utilizados para a determinação do perfil de ácidos graxos são o detector FID (Flame Ionization Detection) e o MS (Mass spectrometry). As respostas obtidas geram o cromatograma, que consistem em um conjunto de picos referentes a cada compostos sendo identificados com auxílio de padrões.

#### 2.1.8.5 Teor em ésteres – Taxa de conversão em biodiesel

O teor mínimo em ésteres no biodiesel exigido pela resolução nº 45 de ANP de 2014 é de 96,5%. A metodologia convencional para determinação desse parâmetro é a partir da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RNM –  $^1\text{H}$ ). Esse método baseia-se em um cálculo realizado a partir dos valores óbitos integração das áreas de picos específicos de cada biodiesel. Vários métodos cromatográficos tem sido estudados afim de se também determinar o valor em massa da quantidade ésteres presentes no biocombustível bem como obter um controle de estocagem eficiente (LÔBO; FERREIRA; CRUZ; 2009; MONTEIRO *at al.*, 2008, KNOTHE, 2001).

#### 2.1.8.6 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática do biodiesel é uma propriedade importante do combustível, pois afeta a atomização do combustível na câmara de combustão, durante o processo de injeção de combustível. Esse parâmetro expressa a resistência oferecida por um líquido ao escoamento e é afetada pela sua composição molecular pois a viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com número e isomeria de instaurações presente na mistura do biodiesel. Valores elevados de viscosidade para o biodiesel podem proporcionar baixa lubricidade nas peças do motor e formação de incrustações, prejudicando a o desempenho do biodiesel (KNOTHE, 2006).

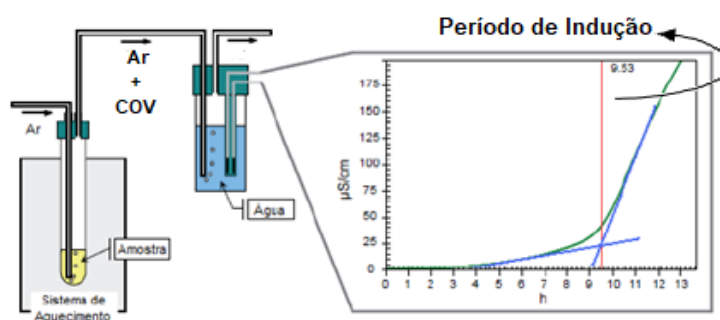
#### 2.1.8.7 Estabilidade Oxidativa de Biodiesel

Um dos maiores problemas do biodiesel é sua susceptibilidade à oxidação quando exposto ao ar, calor e humidade, o que afeta a sua qualidade (KNOTHE, 2006). Em função disso, a estabilidade à oxidação, ou estabilidade oxidativa, tem sido

tema de inúmeras pesquisas. Para determinar a conformidade do biodiesel, no que diz respeito à estabilidade oxidativa, a ANP sugere a utilização das normas europeias, EN 14213 e EN 14214. Pela norma EN 14214, o equipamento para avaliar a estabilidade oxidativa é o Rancimat (KNOTHE, 2006).

A amostra de biodiesel a ser analisado é submetida à oxidação acelerada em temperatura de 110°C e taxa de injeção de ar de 10 L h<sup>-1</sup>. À medida que a reação de oxidação do biodiesel ocorre, são formados compostos primários e secundários ao término da reação. Os compostos secundários de oxidação são produtos provenientes de rearranjos de radicais livres formados, assim geram compostos orgânicos voláteis (COV) que são direcionados à célula eletroquímica contendo água deionizada com a condutividade previamente determinada. À medida que esses compostos chegam à célula, alteram a condutividade da água, cujos dados são coletados em relação ao tempo como demonstrado na Figura 3.

Figura 3 – Princípio do método do RANCIMAT®.



Fonte: Metrohm - adaptado (2007).

A medição contínua da condutividade institui uma curva de oxidação, na qual o ponto de inflexão dessa curva é conhecido como período de indução, que vem a ser tempo até o aumento súbito na condutividade. Após o período de indução, a taxa de oxidação, índice de peróxido, absorção de oxigênio e formação de compostos voláteis (CARVALHO *at al.*, 2013). Quanto maior for o período de indução, maior será a estabilidade a oxidação (ZHOU; XIONG; LIU, 2017).

## 2.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

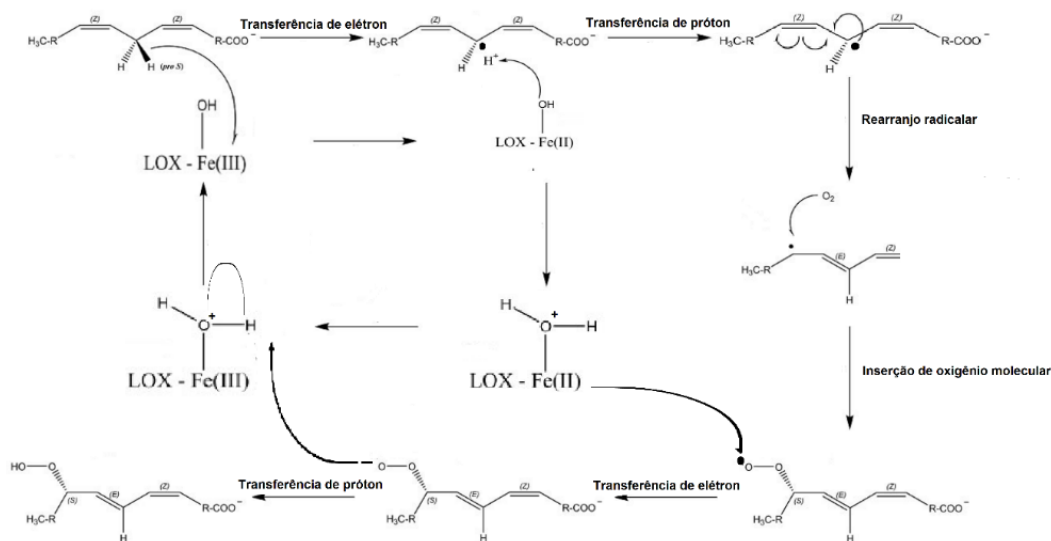
A estabilidade do combustível reside na resistência de um combustível a processos de degradação que podem alterar as propriedades do combustível e formar espécies indesejáveis (PULLEN; SAEED, 2012). O biodiesel é suscetível a sofrer degradações oxidativas sob algumas condições, no que se refere a qualidade da matéria-prima e do biodiesel obtido, até sobre as condições de armazenamento (KNOTHE, 2005; KNOTHE *at al.* 2005).

O biodiesel tende a ser menos resistente à oxidação do que o diesel de petróleo e a degradação por oxidação produz produtos de oxidação que comprometem a qualidade do combustível, prejudicando o desempenho do combustível no motor. Dessa forma, a estabilidade oxidativa é importante para a pesquisa da qualidade e comercialização do biodiesel. Portanto, torna-se necessário compreender quais condições facilitam o processo e os seus mecanismos (PULLEN; SAEED, 2012). Em geral, as condições que contribuem para o processo de oxidação do biodiesel são, luz, calor, temperatura, humidade, metais e presença de microrganismos. Dessa forma, juntamente com o oxigênio presente no ar, quatro formas de degradação foram determinadas como a autooxidação pela presença do oxigênio a longo prazo, degradações fotolíticas, degradações hidrolíticas e degradações enzimáticas, sendo que esses processos podem refletir diretamente em sua qualidade.

O mecanismo de oxidação enzimática de ésteres ou ácidos graxos ocorre através de enzimas, como as lipoxigenases (figura 4). As enzimas atuam sobre os ésteres poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio, tendo como resultado a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas com subseqüentes reações degradativas (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

A presença de metais surge devido a presença de enzimas ativadas ou alguns produtos de sua decomposição, entrando no biodiesel durante o processo de produção. A presença de metais como Fe, Mn, Cu, Co, pode acelerar a velocidade de oxidação mesmo em baixas concentrações. Dessa forma, metais, possuindo dois ou mais estados de oxidação são agentes oxidantes fortes, que podem acelerar o processo de oxidação do biodiesel (AMRAN; BELLO; RUSLAN, 2022; SONAM; GULERIA, 2017).

Figura 4 – Mecanismo de oxidação catalisado pela enzima lipoxigenase.



Fonte: Adaptado de HAJEYAH *at al.* (2020)

Outro processo de degradação que ocorre no biodiesel é a degradação hidrolítica, devido a presença de água (KNOTHE, 2006). A reação de degradação hidrolítica também é catalisada por enzimas, como as lipases, além de ser afetada por condições como calor e umidade durante o seu armazenamento, com consequente formação de ácidos graxos livres (RAMALHO; JORGE, 2006), elevando o índice de acidez e comprometendo a qualidade do biodiesel (KNOTHE, 2006)

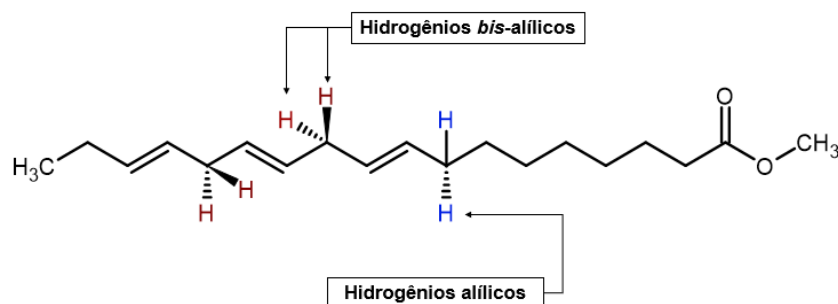
O biodiesel, quando exposto à radiação ultravioleta, sofre degradação foto-oxidativa e, isto se deve à presença de insaturações nas cadeias alquílicas dos ésteres. Na presença de fotossensibilizadores, como a clorofila, mioglobina e outros compostos associados a íon metálicos a oxidação é favorecida (RAMALHO; JORGE, 2006; SILVA; BORGES; FERREIRA, 2009). Os fotossensibilizadores absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ( $^3O_2$ ), gerando o estado singlete ( $^1O_2$ ). O oxigênio singlete então reage diretamente com as ligações duplas por adição. Os produtos gerados são hidroperóxidos instáveis, que se decompõem com posterior formação de aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. (RAMALHO; JORGE, 2006; BERGER; HAMILTON, 1995)).

O principal processo de oxidação que ocorre em biodiesel é a autooxidação pelo contato com oxigênio presente no ar atmosférico (ROMOLA *at al.* 2021). As cadeias insaturadas, que constituem o biodiesel, contêm sítios suscetíveis de ataques



radicais, como os hidrogênios alílicos e bis-alílicos presentes na molécula de linolenato de metila por exemplo (figura 5) (SUI *at al.* 2021).

Figura 5 - Cadeia carbônica insaturada do linolenato de metila

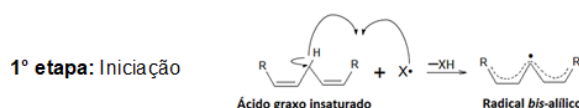


Fonte: O autor.

O mecanismo da reação de autoxidação dos ésteres insaturados sugere que a reação em cadeia ocorre pela presença de radicais livres formando produtos primários e secundários de oxidação. A reação em cadeia se dá em três etapas: iniciação, propagação e terminação (LANJEKAR; DESHMUKH 2016; KNOTHE, 2007). Como mencionado anteriormente, os hidrogênios ligados ao carbono metilênico são passíveis de serem abstraídos por espécies reativas ativadas (YAAKOB *at al.* 2014). A reação de autoxidação ocorre em diferentes velocidades, dependendo do número e das insaturações, onde os sítios alílicos estão localizados (LANJEKAR; DESHMUKH 2016; KUMAR, 2017).

A etapa de iniciação ocorre quando um radical ativado abstrai um hidrogênio alílico, formando um novo radical, alílico ou bis-alílicos, como mostrado na figura 6.

Figura 6 - Primeira etapa do mecanismo de autoxidação.



Fonte: Adaptado de Rizwanul Fattah *at al.* (2014)

Segundo Pullen e Saeed (2012) os radicais iniciadores são formados por diversos mecanismos, que inclui:

a) Dissociação térmica de hidroperóxidos (ROOH)



b) Decomposição catalisada por íons metálicos

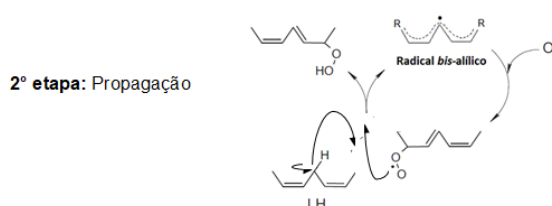


c) A oxidação catalisada pela exposição a luz ultravioleta.

A etapa de iniciação mais provável que possa ocorrer é a decomposição de hidroperóxidos catalisada por íons metálicos, pois traços de metais elevam a velocidade da reação e são extremamente difíceis de eliminar. Outros fatores, como a fotoxidacão, é improvável que seja significativo, pois requer luz ultravioleta e presença de agentes fotossensibilizadores, visto que o biodiesel é armazenado em locais ao abrigo da luz (PULLEN; SAEED, 2012; LAPUERTA; RODRÍGUEZ-FERNANDES; RAMOS; ÁLVAREZ, 2012; AMRAN; BELLO; RUSLAN, 2022)

A etapa de propagação tem início quando o radical formado na etapa de iniciação reage com oxigênio molecular para formar um radical peróxido, como demonstrado na figura 7. O radical peróxido formado é instável e logo reage com novos hidrogênios alílicos de outras cadeias carbônicas presentes, formando novamente um radical alílico e repetindo o mecanismo sucessivamente. (PULLEN; SAEED, 2012; LAPUERTA; RODRÍGUEZ-FERNANDES; RAMOS; ÁLVAREZ, 2012)

Figura 7 – Segunda etapa do mecanismo de autoxidação.

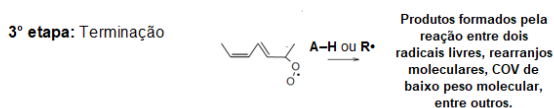


Fonte: Adaptado de Fattah *at al.* (2014)

Durante a etapa inicial de oxidação, a concentração de ROOH é muito baixa, com avanço da reação, ocorre o aumento dessa concentração por um período de tempo, muitas vezes referido como o "período de indução (IP)". Nessa etapa do mecanismo de oxidação tem-se uma reação em cadeia, ocorrendo lentamente no início, e com maior velocidade após um "período de indução" inicial ter decorrido (PUILLEN; SAEED, 2012, YAKOOB *at al.* 2014), ocorrendo mais amplamente, formando hidroperóxidos como produtos primários da oxidação. A disponibilidade de hidrogênios alílicos fracamente ligados na cadeia carbônica e a relativa facilidade com que eles reagem com radicais determinam o grau de suscetibilidade à autooxidação (PULLEN; SAEED, 2012; KUMAR; 2017).

A última etapa do mecanismo (figura 8) é a etapa de terminação. Nessa etapa, a reação em cadeia termina quando dois radicais livres se encontram e formam uma espécie química estável e não reativa. Essa etapa acontece quando a concentração de espécies radicais é suficiente para que os radicais consigam colidir (YAKOOB *at al.* 2014).

Figura 8 – Terceira etapa do mecanismo de autooxidação.



Fonte: Adaptado de Rizwanul Fattah *at al.* (2014)

Uma vez formados os hidroperóxidos, eles podem se decompor e formar diversos compostos orgânicos voláteis (COV) e de baixo massa molecular, chamados de produtos de oxidação secundária, como aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos de cadeia curta e oligômeros de alto peso molecular (KUMAR, 2017).

Vários autores buscam estudar soluções alternativas que também sejam viáveis econômica e ambientalmente para contornar os problemas de oxidação. Os óleos vegetais, matérias primas do biodiesel, possuem antioxidantes naturais como tocoferóis, tocotrienóis, ácido ascórbico, polifenóis, carotenoides, clorofilas e lignina, oferecendo resistência contra ataques oxidativos. No entanto, esses antioxidantes são degradados durante o processamento prévio da matéria-prima pelos processos de

branqueamento, desodorização e destilação de óleos vegetais e as etapas de purificação envolvidos na produção de biodiesel.

## 2.3 ANTIOXIDANTES

### 2.3.1 Definição

Antioxidantes são compostos que inibem ou retardam a autoxidação, impedindo a geração de oxidantes ou barrando a reação de radicais através de diferentes mecanismos, como a eliminação das espécies que instituem a peroxidação, destruição de peróxidos, quelação por íons metálicos para retardar a propagação, estabilizando o oxigênio singlete para evitar geração de peróxidos e inibindo uma reação em cadeia de radicais (AMRAN; BELLO; RUSLAN, 2022).

A adição e escolha de um antioxidante para o biodiesel depende de vários fatores como: o perfil de ácidos dos ésteres metílicos, a solubilidade, o tipo de estrutura química, a energia de ativação, a posição dos grupos hidroxila e os potenciais de redução que muitas vezes determinam suas forças para resistir às condições de armazenamento, como luz, calor, ar e íons metálicos (AMRAN; BELLO; RUSLAN, 2022; LIU *at al.*, 2014).

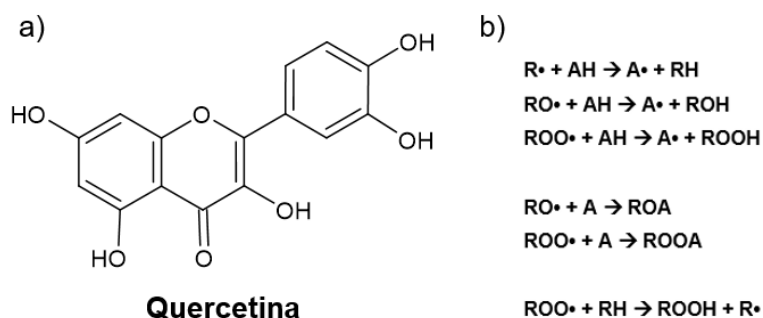
### 2.3.2 Classificação e mecanismos de ação

Segundo Hosseinzadeh-Bandbafha *at al.* (2020), os antioxidantes podem ser classificados em dois mecanismos de ação diferentes: antioxidantes primários e antioxidantes secundários. Os antioxidantes primários atuam diretamente na estabilização de radicais livres, especialmente o radical peroxi. Os antioxidantes secundários atuam na decomposição de hidroperóxidos ou impedindo a etapa de iniciação da reação em cadeia, como os removedores de oxigênio, biológicos (proteínas) e agentes quelantes (AMRA; BELLO; RUSLAN, 2022; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA *at al.* 2020).

### 2.3.2.1 Antioxidantes Primários

Os antioxidantes primários são representados por compostos fenólicos, polifenólicos (ex. quercetina, representado na figura 9 a) ou aminas aromáticas secundárias. Esses antioxidantes podem atuar, baixas concentrações (200 - 1000 ppm), pelas reações HAT (transferência de hidrogênio), SET (transferência de elétron) e SPLET (transferência simultânea de próton e elétron) (MARKOVIC *at al.* 2012). Esses compostos são capazes de inibir a formação de radicais formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação. A reação simplificada dos antioxidantes primários por transferência de hidrogênio é representada pelas reações na figura 9 b.

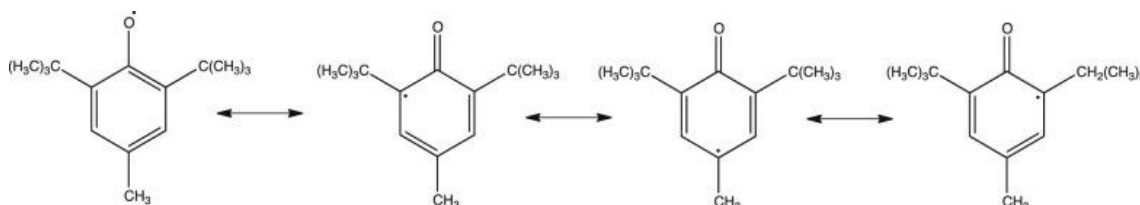
Figura 9 – a) representação estrutural um composto polifenólico AH (Ex.: Quercetina). b) Reações envolvidas no mecanismo de ação de antioxidantes primários.



Fonte: Adaptado de Romola *at al.* (2021)

As espécies resultantes são mais estáveis termodinamicamente e menos disponíveis para promover o mecanismo de oxidação (AMRAN; BELLO; RUSLAN, 2022). O radical fenoxila é estabilizado pela deslocalização de seu elétron desemparelhado ao redor do anel aromático e também pode interferir nas reações de propagação em cadeia, como mostra os híbridos de ressonância do di-*terc*-butil metil fenol (BHT) na figura 10 (FATTAH, 2012).

Figura 10 – Estabilização do radical antioxidante por ressonância.



Fonte: SHAHIDI; AMBIGAIPALAN, 2015

A capacidade antioxidante desses compostos está atribuída a energia de ligação hidrogênio-oxigênio (fenóis) ou hidrogênio-nitrogênio (aminas) e poder ser influenciada pela presença de grupos doadores de elétrons aos fenóis e aminas que diminui a energia de ligação e favorece que esses compostos possam reagir com radicais. Além disso, a presença de grupos alquila na posição *orto*- e *para*- aumentam a densidade eletrônica na hidroxila do anel por efeito indutivo, sendo esse fator primordial para que os radicais capturem esses hidrogênios e não os hidrogênios alílicos do éster (SHAHIDI; AMBIGAIPALAN; 2015; FATTHA, *at al.* 2014).

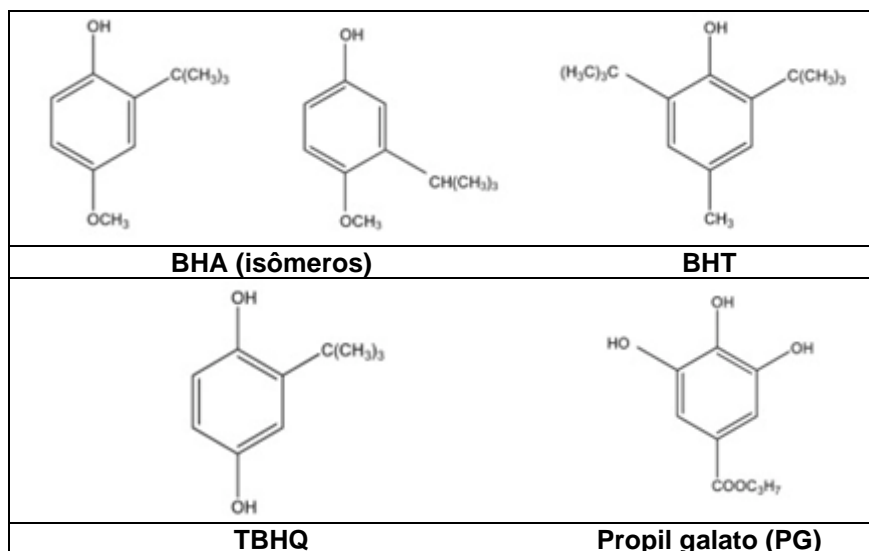
A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos também depende da quantidade e posição de substituintes no anel aromático. A presença de grupos doadores de elétrons em posições *orto*- e *para*- ajudam a estabilizar o radical antioxidante e elevam a atividade antioxidante. Grupos volumosos na posição *orto*- também auxiliam na estabilização do radical fenoxi. Fattah (2014) afirma que esses substituintes intensificam o impedimento estérico, diminuindo a velocidade de possíveis reações de propagação (FATTHA, *at al.* 2014).

Segundo Sharidi e Ambigaipan (2015) os antioxidantes fenólicos podem ser divididos em duas classes principais: antioxidantes sintéticos e antioxidantes naturais.

#### 2.3.2.1.1 Antioxidantes sintéticos

Os principais antioxidantes sintéticos (figura 11) utilizados em biodiesel são *terc*-butil-hidroxianisol (BHA), *di-terc*-butil-hidroxitolueno (BHT), *terc*-butil hidroquinona (TBHQ), galato de propila (PG) e pirogallol (PY). O TBHQ é o antioxidante sintético mais utilizado e eficaz em biodiesel a base de óleo vegetais. A capacidade antioxidante desses compostos em biodiesel pode ser classificada como TBHQ > PG > BHA > BHT (RYU, 2010).

Figura 11 - Estruturas químicas de antioxidantes sintéticos



Fonte: FATTHA, *at al.* 2014

Segundo Romola *at al.* (2022), valores obtidos de estabilidade oxidativa de biodiesel aditivado com BHT e TBHQ, mostraram eficientes apenas em biodiesel oriundo de gordura animal, biodiesel de óleo de soja residual e biodiesel com períodos de indução baixos. Yang *at al.* (2013) obtiveram resultados satisfatórios em concentrações acima de 3000 ppm de TBHQ em biodiesel de soja. Ryu (2010) que demonstrou que o período de indução de biodiesel de soja foi elevado 1,36 h para 6,0 em concentração de 100 ppm de TBHQ. Estudos elaborados por Scherer *at al.* (2011) com biodiesel de soja aditivado com BHT, somente foram satisfatórios em 1300 ppm para atender as demandas europeias da EN 14 2014 (6,0 h até 2014) enquanto no biodiesel de gordura animal o período de indução alcançou 15,88 h em concentração de 1000 ppm.

Os antioxidantes sintéticos são facilmente obtidos em grandes quantidades, entretanto, possuem baixa estabilidade térmica, solubilidade parcial em biodiesel, alta toxicidade, tendência em volatilizar, elevados custos de produção e utilizam produtos derivados do petróleo para sua síntese (AMRAN, BELLO; RUSLAN, 2022).

### 2.3.2.1.2 Antioxidantes Naturais

Segundo Carvalho, Gosmann e Schenkel (2007) os compostos fenólicos podem ser classificados segundo o tipo de cadeia carbônica principal, como apresentado na tabela 3.

Tabela 3 - Classificação dos compostos fenólicos segundo seu esqueleto básico.

<b>Cadeia carbônica</b>	<b>Classe de compostos fenólicos</b>
<b>C6</b>	Fenóis simples, benzoquinonas
<b>C6-C1</b>	Ácidos fenólicos
<b>C6-C2</b>	Acetofenona e ácidos fenilacéticos
<b>C6-C3</b>	Fenilpropanóides, ácido cinâmico, fenilprenos, cumarinas, isocumarinas e cromonas
<b>C6-C4</b>	Naftoquinonas
<b>C6-C1-C6</b>	Xantonas
<b>C6-C2-C6</b>	Estilbenos, antraquinonas
<b>C6-C3-C6</b>	Flavonoides e isoflavonoides
<b>(C6-C3)<sub>2</sub></b>	Lignanas
<b>(C6-C3-C6)<sub>2</sub></b>	Diflavonoides
<b>(C6)<sub>n</sub></b>	Melaninas vegetais
<b>(C6-C3)<sub>n</sub></b>	Ligninas
<b>(C6-C1)<sub>n</sub></b>	Taninos hidrolisáveis
<b>(C6-C3-C6)<sub>n</sub></b>	Taninos condensáveis

Nota: **C6** indica uma molécula de benzeno e CX representa a cadeia substituinte e X é o número de átomos de carbono. Fonte: CARVALHO, GOSMANN E SCHENKEL (2007)

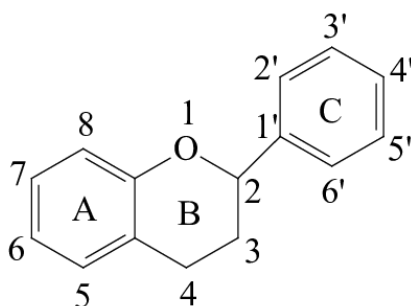
Diversas espécies vegetais existentes na natureza produzem metabólitos secundários capazes de atuarem como antioxidantes. Entre estes podem ser citados vários compostos fenólicos como flavonóides, carotenóides, quercetina, tocoferóis, ácido ascórbico, curcumina, vanilina, licopeno, ácido cinâmico, entre outros. Estes metabólitos secundários podem estar presentes em frutas, vegetais, sementes e raízes, entre outros, em várias espécies de plantas.

Os compostos fenólicos podem ser formados a partir de duas rotas biogênicas: pela via do ácido chiquímico e a partir de carboidratos com formação de compostos fenólicos simples, ou pela via do acetato-polimalato que inicia com a Acetil-coenzima A e malonil-coenzima A com formação de flavonoides, taninos. A via do ácido chiquímico origina compostos com grupo hidroxila na posição *orto*- e a via do acetato-polimalato origina compostos com grupos hidroxilas em *meta*- (CARVALHO; GOSMANN; SCHENKEL, 2007):



- a) Ácidos fenólicos: os ácidos fenólicos são divididos em três grupos. O primeiro é composto pelos ácidos benzóicos, que possuem sete átomos de carbono (C6-C1) e são os ácidos fenólicos mais simples encontrados na natureza. O segundo é formado pelos ácidos cinâmicos, que possuem nove átomos de carbono (C6-C3), sendo sete os mais comumente encontrados no reino vegetal. As cumarinas são derivadas do ácido cinâmico por ciclização da cadeia lateral do ácido o-cumárico. Os ácidos fenólicos, além de se apresentarem sob sua forma natural, podem também se ligar entre si ou com outros compostos. A combinação mais importante destes ácidos ocorre com o ácido caféico, o qual, associado a um álcool-ácido cíclico, denominado ácido quínico, origina o ácido clorogênico;
- b) Flavonoides: são sintetizados a partir da via biosintética dos fenilpropanoides. Representam um dos grupos mais importante e diversificados entre os produtos de origem natural. Pode-se encontrar flavonoides em diversas formas estruturais. Entretanto, a maioria dos compostos dessa classe possui 15 átomos de carbono em seu núcleo fundamental, constituídos de duas fenilas ligadas por uma cadeia de três carbonos entre elas.
- São conhecidos mais de 4.200 flavonoides. As suas funções nas plantas consistem em proteção dos vegetais contra a incidência de luz ultravioleta e contra insetos, atração de animais para a polinização, controle de ação de hormônios vegetais, agentes alelopáticos, inibidores de enzimas, queladores de metais e antioxidantes naturais (CARVALHO; GOSMANN; SCHENKEL, 2007).
- A estrutura carbônica de um flavonoide está representada na figura 12. A molécula consiste em 3 anéis. Cada anel recebe uma designação A, B e C e os átomos de carbono recebem a numeração com números para os núcleos A e B e representação com apostrofe para os átomos de carbono do núcleo C. Os flavonoides de origem natural apresentam-se oxigenados e um grande número ocorre ligados a açúcares, chamados de heterosídeos (FERREIRA; COLOMBO, 2011).

Figura 12 - Estrutura carbônica de um flavonoide

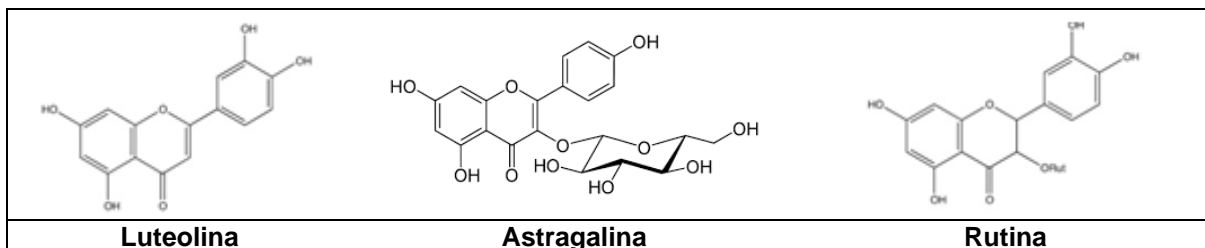


Fonte: FERREIRA; COLOMBRO (2011)

Algumas das maiores classes de flavonoides são mostradas na figura 13. Dentre os flavonoides mais importantes encontrados na natureza estão a quercetina, as antocianinas e catequinas (NUNES; GRANATO, 2016);

Figura 13 - Flavonoides existentes na natureza.

<b>Isoflavona</b>	<b>Flavanona</b>	<b>Flavona</b>
<b>Flavonol</b>	<b>Flavanonol</b>	<b>Flavan-3-ol (Catequina)</b>
<b>Antocianidina</b>	<b>Cianidina</b>	<b>Quercetina</b>
<b>Hesperitina</b>	<b>Kaempferol</b>	<b>Naringenina</b>

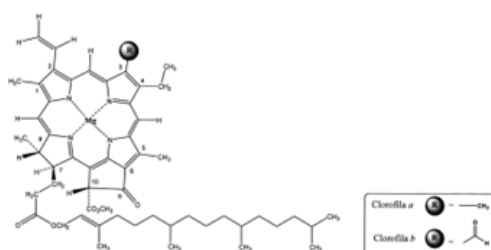


Fonte: SHAHIDI e AMBIGAIPALAN (2015)

c) Clorofilas, carotenoides, tocoferóis e tocotrienóis: os óleos vegetais brutos são ricos em antioxidantes naturais apolares como clorofilas, carotenos, tocoferóis e tocotrienóis que são perdidos durante o processo de refino do óleo e do biodiesel. Outras classes de compostos com que podem atuar como antioxidantes são as clorofilas, os carotenoides e os tocoferóis, também conhecidos como antioxidantes lipofílicos (STREIT *at al.* 2005).

As clorofilas são pigmentos responsáveis pelas capturas de luz solar, produção de oxigênio e açúcares através da fotossíntese. Possui coloração verde intensa, derivada da absorção de luz da região do azul do espectro eletro magnético e apresentam atividade antioxidante em baixas concentrações (MAESTRIN, 2009). São encontradas geralmente em dois tipos: a clorofila *a* e a clorofila *b*, sendo a clorofila *a* mais abundante. A fórmula molecular da clorofila *a* é  $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$  e difere da clorofila *b* pela presença de um grupo funcional aldeído ao invés de um grupo metila (figura 14) (STREIT *at al.* 2005).

Figura 14 - Estrutura molecular da clorofila a e b.



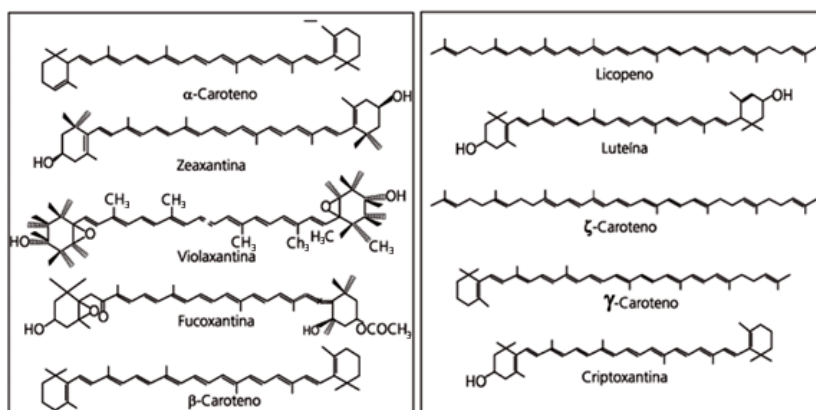
Fonte: Streit *at al.* (2005)

A clorofila *a* é mais suscetível à degradação oxidativa e isomerização que o  $\beta$ -caroteno na presença de biodiesel, durante aquecimento. As moléculas de clorofilas possuem duplas ligações conjugadas as quais reagem facilmente com

oxigênio e luz. Tais moléculas reagem facilmente com oxigênio molecular sob luz formando espécies de oxigênio ativas (fotoxidação), que auxiliam no processo de oxidação. Por isso, sua ação antioxidante dá-se em baixas concentrações, caso contrário, a elevada concentração de clorofilas pode induzir o processo de oxidação (STREIT *at al.* 2005).

Os carotenoides (figura 15), conhecidos como vitamina a, são pigmentos naturais, encontradas em diversas espécies de plantas. São tetraterpenoides de 40 átomos de carbono possuindo coloração amarela, laranja ou vermelha. Podem ser classificados em dois grupos: os carotenos e as xantofilas (RAMALHO; JORGE, 2006).

Figura 15 - Estruturas moleculares de carotenos e xantofilas



Fonte: Ambrósio; Campos; Faro (2006)

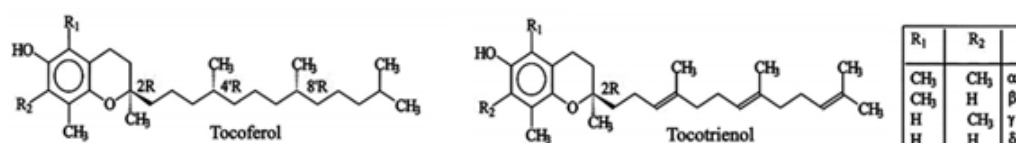
Os carotenos são polienos com vários graus de insaturação. As xantofilas são derivadas dos carotenos através de reações de epoxidação e hidroxilação das duplas ligações. Em decorrência da presença das insaturações, os carotenoides são sensíveis à luz, temperatura, acidez, bem como reações de oxidação. São compostos hidrofóbicos, lipofílicos, insolúveis em água e solúveis em solventes, como acetona, álcool e clorofórmio. Os mais comuns carotenos encontrados são β-caroteno e o licopeno enquanto a luteína e a zeaxantina são xantofilas (AMBRÓSIO; CAMPOS; FARO, 2006).

Assim como as clorofilas, os carotenoides só possuem atividade antioxidante em biodiesel em baixas concentrações. Em concentrações elevadas, o b-caroteno, bastante presente em óleos vegetais brutos, pode atuar como pro-oxidante, devido a falta de grupos hidroxila o que afeta diretamente a sua capacidade antioxidante (SOUSA; MOURA; OLIVEIRA; MOURA, 2014).

Os tocoferóis e tocotrienóis são fenólicos com uma elevada cadeia de polienos ligado ao anel cromanol (figura 16). Os óleos vegetais brutos são ricos em clorofilas, carotenos, tocoferóis e tocotrienóis. Mas esses compostos são perdidos durante o processo de refino do óleo e do biodiesel. Tocoferóis e tocotrienóis encontrados em diversas espécies de plantas como germe de trigo, sementes oleaginosas, frutos e vegetais folhosos. Tocoferóis e tocotrienóis ocorrem na natureza com uma variedade de isômeros que diferem na estrutura de acordo com a estrutura do anel cromanol. Os isômeros mais abundantes da classe dos tocos é o  $\gamma$ - e o  $\alpha$ -.

A ação antioxidante da classe dos compostos da classe dos tocos é a mais forte quando comparada com clorofilas e  $\beta$ -caroteno, sendo a seguinte ordem decrescente: licopeno >  $\beta$ -caroteno > zeaxantina >  $\alpha$ -caroteno >  $\beta$ -criptoxantina > luteína > a-tocoferol > capsaicina > clorofila a > clorofila b > astaxantina > cantaxantina. Dentre os isômeros identificados, aponta-se que os isômeros com maior atividade antioxidante são c- e d-.

Figura 16 - Estruturas moleculares de tocoferóis e tocotrienóis



Fonte: Guinazi, Sant'Ana e Chaves (2009).

### 2.3.2.2 Antioxidantes Secundários

Como mencionado no início da seção 2.3.2, os antioxidantes secundários funcionam promovendo a degradação dos produtos primários da oxidação que são conhecidos por criar um ambiente fortemente oxidante (HOSSEINZADEH-BANDBAFHA *at al.* 2020) desacelerando a velocidade de formação de radicais. Existem três mecanismos de ação que podem ocorrer em biodiesel:

a) *Antioxidantes removedores de oxigênio*: atuam capturando oxigênio presente no sistema reacional, tornando-os indisponíveis para promover o processo de autoxidação, como o ácido ascórbico e seus isômeros (RAMALHO; JORGE, 2006).

b) *Antioxidantes biológicos*: são caracterizados por enzimas, essas substâncias podem atuar removendo oxigênio ou compostos altamente reativos, como a albumina (RAMALHO; JORGE, 2006).

c) *Antioxidantes quelantes*: atuam como queladores de metais, como cobre e ferro, devido a possuir pares de elétrons livres capazes de coordenar metais, sendo o ácido cítrico, fosfatos e EDTA os mais comuns (AMRAN; BELLO; RUSLAN, 2022; RAMALHO; JORGE, 2006).

### 2.3.2.3 Sinergismo, antagonismo e aditivação de antioxidantes

Os antioxidantes podem atuar de forma sinérgica ou antagônica quando usados em determinadas concentrações com outros compostos antioxidantes. Podem elevar ou diminuir a atividade antioxidante dependendo da mistura. Segundo Olszowy-Tomczyk (2020) sinergismo é uma ação coordenada ou correlacionada de duas ou mais espécies, agentes ou processos fisiológicos de modo que a ação combinada seja maior que a soma de cada um agindo separadamente.

Alguns antioxidantes primários quando combinados podem atuar sinérgicamente. Misturas de antioxidantes primários foram relatadas como a ação sinérgica como a mistura ácido ascórbico e  $\alpha$ -tocoferol (NIKI *at al.* 1995; SATO *at al.* 1990; YEUM *at al.* 2009; JACOB 1995), quercetina e  $\alpha$ -tocoferol (PEDRIELLI e SKIBSTED, 2002), ácido cafeico e resveratrol (SKROZA *at al.*, 2015), catequina e reveratol (SKROZA *at al.* 2015), catequina e malvidina-3-O-glicosídeo (ROSSETO *at al.* 2002).

A ação dos antioxidantes em uma mistura também pode causar efeitos negativos na capacidade antioxidante total. O antagonismo químico pode ocorrer entre duas ou mais espécies químicas em combinação e como resultado têm um efeito total menor que a soma de seus efeitos individuais, ou seja, quando a soma dos efeitos é menor que a soma matemática que seria prevista a partir de componentes individuais (WANG *at al.* 2011; OLSZOWY-TOMCZYK, 2020). As combinações quercetina e resveratrol (SKROZA *at al.* 2015), catequina e rutina (LACOINI *at al.*, 2008), catequina e ácido cafeico (MEYER *at al.* 1998) e  $\alpha$ -tocoferol e ácido cafeico e  $\alpha$ -tocoferol e ácido rosmarínico (PEYRAT-MILLARD *at al.* 2003) são exemplos de antagonismo químico que ocorrem entre antioxidantes. Entretanto, os antioxidantes

naturais podem melhorar a estabilidade à oxidação e aumentar o componente não tóxico e biodegradável do biodiesel (SOUZA *at al.*, 2014).

Os antioxidantes também podem não possuir nenhum tipo de interação entre si, quando no mesmo sistema, ou seja, não atuam sinergicamente e nem antagonicamente. Esse efeito é chamado de efeito aditivo e sua ação ocorre independentemente do outro, e nenhum dos antioxidantes presentes interfere na capacidade antioxidante do outro. E seu efeito é medido pela soma individual e conjunta de cada um deles. A mistura, rutina e quercetina é um dos grandes exemplos de mistura que contém efeito de “antioxidantes aditivos”. Supõem-se que a justificativa para esse fato pode decorrer da pouca ou nenhuma interação entre os antioxidantes examinados o que faz com que essas substâncias se comportem da mesma forma na mistura e ocorram individualmente (OLSZOWY-TOMCZYK, 2020).

#### 2.4 *Ipomoea batatas* (L.) Lam.

*Ipomoea batatas* (L.) Lam. é o nome científico para a batata-doce, também chamada batata-da-terra, batata-da-ilha, entre outros. É um tubérculo da família das Convolvulaceae, produzida e consumida de forma ampla no Brasil e no mundo (LEBOT, 2010). A batata-doce é originária dos Andes e, se espalhou pelos trópicos e subtropicais de todo o mundo. Suas hastes são longas e rastejantes, com folhas de lóbulos ou sem lóbulos variando a forma (PETRUZZELLO, 2016).

O Brasil como produtor de commodities agrícolas e animais, também produz elevada quantidade de resíduos e dejetos que podem ser utilizados como matéria-prima crucial para a bioeconomia circular. Assim, biorrefinarias de resíduos alimentares estão se tornando viável economicamente, dentre as matérias-primas que vem sendo utilizadas está a batata-doce para produção de etanol. São utilizadas batatas-doces bem maduras, resíduos e as batatas-doces que são consideradas impróprias para comercialização (WEBER *at al.*, 2020).

As batatas-doces, de um modo geral, contém altos teores de amido desta forma, é uma excelente fonte de energia na alimentação tanto humana como animal (SILVA JÚNIOR *at al.*, 2020). Além disso possui expressivas quantidades de nutrientes e metabólitos secundários bioativos. Dentre estes, podem ser citados os carotenoides, antocianinas e compostos fenólicos (FROND *at al.*, 2019; GRÜNEBERG *at al.*, 2015, SHEKHAR *at al.*, 2015).

Os metabólitos secundários podem atuar na saúde humana, sobretudo na prevenção de doenças devido à sua atividade antioxidante (ZHANG *at al.*, 2016; KIBE *at al.*, 2017).

A presença de substâncias coloridas como os carotenoides e as antocianinas favorecem as colorações das polpas e cascas dos tubérculos. As cores podem variar entre brancas, amarelas, roxas e laranja, entre outras (RITSCHHEL; HUAMÁN, 2002; VARGAS *at al.*, 2018)

Diversas pesquisas têm sido realizadas no que tange à composição química de substâncias antioxidantes presentes em *Ipomoea batatas* (L.) Lam.

Torres *at al.* (2019) determinou a presença de ácido cafeico e seus derivados, antocianinas, flavonoides e fenólicos totais presente em extratos de folhas de batata-doce de acessos do México. As análises tanto para o teor de fenólicos como para flavonoides apresentaram uma elevada variação das concentrações. (54,41 a 284,64 mg Fenólicos Totais g<sup>-1</sup> de material seco e 10,01 a 40,17 mg Flavonoides Totais g<sup>-1</sup> de material seco). Já os valores encontrados para o conteúdo de antocianinas total foi de 0,05 a 0,98 mg Antocianinas Totais g<sup>-1</sup> material seco. Jung *at al.* analisaram extratos das folhas, caules e tubérculos de acessos de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. de países asiáticos e constataram que as folhas continham quantidades maiores de compostos derivados do ácido cafeico do que as outras partes da planta.

Mateus *at al.*, (2017) relataram estudos efetuados com extratos aquosos de cascas de batata doce. Investigaram as propriedades antioxidantes desses extratos, para tanto determinaram o teor de fenóis e açúcares. Foram encontrados ácidos fenólicos, como: cloregênico, cafeico, cumárico e ácido ferúlico e, também observaram que o extrato aquoso das cascas de batata doce apresentou atividade antioxidante 3.5 vezes maior que o antioxidante sintético BHT, o que indica boa concentração de ácido gálico e conseqüentemente atividade antioxidante.

Krochmal-Marczak *at al.*, (2021) analisaram extratos aquosos de tubérculos de três cultivares de batata-doce (Beauregard, Purple e Carmen Rubin) quanto ao conteúdo de fenólicos Total e conteúdo de flavonoides total. Sendo que os valores para o teor de fenólicos variaram entre 38,43 mg g<sup>-1</sup> de AG a 14,37 mg g<sup>-1</sup> de AG. Os valores relatados para teor de flavonoides variaram de 4,58 mg g<sup>-1</sup> Quercetina a 2,24 mg g<sup>-1</sup> Quercetina. Os autores ressaltaram as diferenças intercultivares no que se refere ao conteúdo de metabólitos secundários com capacidade antioxidante.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento de extratos vegetais obtidos de casca, polpa e ramas do genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA) como aditivos antioxidantes para biodiesel de soja.

#### 3.2 Objetivos específicos

Obter extratos vegetais de casca, polpa e rama do genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA).

Caracterizar os extratos vegetais, de casca, polpa e rama de diferentes genótipos de espécies de *I. batatas* (L.) Lam. quanto à sua capacidade antioxidante.

Determinar o perfil químico dos extratos vegetais, de casca, polpa e rama de diferentes genótipos de *I. batatas* (L.) Lam.

Verificar a atividade antioxidante dos extratos vegetais, de casca, polpa e rama de diferentes genótipos de *I. batatas* (L.) Lam. em diferentes concentrações, em biodiesel de soja.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados durante a execução do trabalho estão listados na tabela 4.

Tabela 4. Reagentes utilizados.

Reagente	Nome	Marca
Ácido clorogênico	1,4,5-Trihidroxíciclohexanocarboxílico-Ácido-3-(3,4-diidroxicinamato)	Sigma Aldrich
TPTZ	2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina	Sigma Aldrich
Rutina	3,3',4',5,7-Pentahidroflavona-3-rutinoside	Sigma Aldrich
CH <sub>3</sub> COONa	Acetato de sódio	Dinâmica
ABTS	Ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)	Sigma Aldrich
Ácido gálico	Ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico	Sigma Aldrich
Trolox	Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico	Sigma Aldrich
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético glacial 98%	Merck
HCl	Ácido clorídrico 37%	Sigma
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico 98%	Química moderna
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Álcool Etilico 96% P.A	Dinâmica
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Álcool isobutílico P.A.	Química Moderna
CH <sub>3</sub> OH	Álcool metílico HPLC	Merck
CH <sub>3</sub> OH	Álcool metílico P. A.	Química Moderna
Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Arseniato de sódio dibásico hepta-hidratado	Química moderna
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato de sódio	Química Moderna
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sódio anidro	Química Moderna

Reagente	Nome	Marca
$\text{AlCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de alumínio hepta-hidratado	Synth
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de ferro hexahidratado	Dinâmica
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Ferrocianeto de Potássio	Química moderna
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Glucose anidra	Dinâmica
$\text{NaOH}$	Hidróxido de sódio	Merck
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Molibdato de amônio tetra-hidratado	Synth
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Molibdato de sódio diidratado	Synth
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	<i>n</i> -hexano HPLC	Merck
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	<i>n</i> -hexano P.A	Química moderna
$\text{NaNO}_2$	Nitrito de sódio	Synth
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato de potássio	Vetec
Reagente de Folin-Ciocalteu 2 N		Sigma Aldrich
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobre penta-hidratado	Dinâmica
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfato de sódio anidro	Dinâmica
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tartarato de sódio e Potássio tetra-hidratado	Dinâmica

Fonte: O autor.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Preparo e secagem de cascas, polpas e ramas de *I. batatas* (L.) Lam

Um genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA), contendo raiz tuberosa e parte aérea, foi cedido pelo Laboratório de Mecanização Agrícola da Universidade Estadual de Ponta Grossa (LAMA).

As ramas do genótipo foram retiradas das raízes tuberosas de forma manual. Em seguida, foram secas em estufa de circulação de ar na temperatura entre 35 °C - 45 °C por um período de sete dias.

As cascas da raiz tuberosa foram retiradas manualmente da polpa, com auxílio de descascador. Em seguida, as cascas e a polpa foram secas em estufa de circulação de ar na temperatura entre 35 °C - 45 °C por um período de sete dias. Após esse período, cascas, polpas e ramas secas foram trituradas em liquidificador e guardadas em local seco, ao abrigo de luz e umidade.

#### 4.2.2 Preparo dos extratos vegetais

Os extratos vegetais das cascas, polpa e ramas de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA) foram obtidos por extração contínua com aparelho de Soxhlet, utilizando álcool etílico 96,0% como solvente, por 8,0 horas. Os extratos obtidos foram refrigerados por 24 h. Após esse período, cada extrato foi filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Por fim, a massa seca do extrato foi re-suspendida em álcool metílico em balão volumétrico de 250 ml e determinada a sua concentração em gramas por litro ( $\text{g L}^{-1}$ ).

#### 4.2.3 Caracterização de Extratos de *I. batatas* (L.) Lam.

Os extratos produzidos foram caracterizados quanto à sua capacidade antioxidante e seu perfil químico.

##### 4.2.3.1 Capacidade antioxidante

###### 4.2.3.1.1 Determinação da Capacidade Antioxidante pelo cátion-radical ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico) – ABTS<sup>•+</sup>

A determinação da capacidade antioxidante pelo cátion-radical ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico) (ABTS<sup>•+</sup>) foi realizada segundo metodologia proposta por Re *et al.* (1999) e Chan, Cheng, Nigam e Owusu-Apenten (2016). Em microplacas de 96 poços, adicionaram-se 10  $\mu\text{L}$  de amostra previamente diluída (1:10 V:V em álcool etílico). Em seguida, 280  $\mu\text{L}$  da solução do cátion-radical ABTS<sup>•+</sup> foram adicionadas em cada poço, e após 6 minutos em local escuro, foi

realizada a leitura da absorbância em  $\lambda = 734 \text{ nm}$ , com leitor de microplacas, marca Biotek, modelo Epoch.

A quantificação da capacidade antioxidante pelo cátion-radical ABTS<sup>+</sup>• foi realizada a partir da construção de uma curva padrão de calibração ( $R^2 = 0,9971$ ), utilizando Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) como padrão na faixa de concentração de  $5,0 - 250 \text{ mg L}^{-1}$ . As análises foram feitas em quadruplicata e os resultados expressos em miligramas equivalentes de Trolox por grama de extrato seco ( $\text{mg ET g}^{-1}$ ).

#### *4.2.3.1.2 Determinação da Capacidade Antioxidante pela inibição do radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil - DPPH•*

A determinação da capacidade antioxidante pelo radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH•) foi realizada segundo metodologias propostas por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) e Herald, Gadgil e Tilley (2012) adaptado para sistema de microplacas.  $40 \mu\text{l}$  de amostra previamente diluída (1:100 V:V em álcool etílico) foram colocados em microplacas de 96 poços. Em seguida,  $260 \mu\text{l}$  de solução do radical DPPH•  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  foram adicionados em cada amostra. Após 30 minutos de reação em local escuro, a absorbância das amostras foi lida em  $\lambda = 525 \text{ nm}$ , utilizando um leitor de microplacas, marca Biotek, modelo Epoch.

A quantificação da capacidade antioxidante pelo radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH•) foi realizada a partir de uma curva de calibração ( $R^2 = 0,9990$ ) utilizando como padrão Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) como padrão na faixa de concentração de  $2,0 - 13,5 \text{ mg L}^{-1}$ . As análises foram elaboradas em triplicata e os resultados expressos em miligramas equivalentes de ácido ascórbico por grama de extrato ( $\text{mg ET g}^{-1}$  de extrato).

#### *4.2.3.1.3 Determinação da Capacidade Redutora Total dos extratos vegetais*

A determinação da capacidade redutora total, partindo-se do reagente de Folin-Ciocalteu modificado, foi realizada segundo metodologia proposta por Berker *et al.* (2013) e Nunes e Granato (2016). Inicialmente, o reagente de Folin-Ciocalteu foi diluído em isobutanol (1:2 V/V). Uma alíquota de  $50 \mu\text{l}$  da amostra previamente diluída

(1:100 V/V em álcool etílico) foi colocada em tubo de ensaio e em seguida, adicionaram-se 75 µl do reagente de Folin-Ciocalteu. Após 2 minutos, adicionaram-se 875 µl de uma solução de hidróxido de sódio (0,10 mol L<sup>-1</sup>) e após 2 minutos, adicionou-se 1,50 ml de água ultrapura. Após 20 minutos, 250 µl da mistura de cada amostra foi colocada em uma microplaca e a absorbância foi lida em  $\lambda = 665$  nm, utilizando leitor de microplacas, marca Biotek, modelo Epoch.

A capacidade redutora total foi determinada a partir da construção de uma curva de calibração, utilizando-se como padrão ácido gálico 98% ( $R^2 = 0,9965$ ) na faixa de concentração de 50 – 400 mg L<sup>-1</sup>. O experimento foi realizado em quadruplicata e os resultados expressos em miligramas equivalentes de ácido gálico por grama de extrato seco (mg EAG g<sup>-1</sup>).

#### 4.2.3.1.4 Determinação da Capacidade Antioxidante pelo Poder Antioxidante de Redução do Ferro – FRAP

A determinação da capacidade antioxidante pelo método Poder Antioxidante de Redução do Ferro - FRAP (do inglês *Ferric reducing ability of plasma* ou também *Ferric ion reducing antioxidant power*) (SINGH, PATRA e SINGH; 2020) foi realizada segundo metodologia proposta por Benzie e Strain (1996) e modificado por la Torre, Henderson, Nigam e Owusu-Apenten (2015) para uso em sistema de microplacas. Em 20 µl de amostra previamente diluída (1:100 V/V em álcool etílico) adicionaram-se 280 µl do reagente de FRAP 10 mmol L<sup>-1</sup>, tampão acetato de sódio (CH<sub>3</sub>COONa) 300 mmol L<sup>-1</sup> em pH = 3,6 (mensurado e corrigido em pHmetro) e solução de Cloreto de ferro (III) hexaidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) 20 mmol L<sup>-1</sup>. Após o preparo das amostras, a microplaca foi incubada em banho de água à 37 °C por 30 minutos. Após esse período, a absorbância das amostras foi lida em  $\lambda = 593$  nm em leitor de microplacas Biotec, modelo Epoch.

A capacidade antioxidante pelo método FRAP foi quantificada a partir de uma curva de calibração ( $R^2 = 0,9959$ ) utilizando como padrão ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) na faixa de concentração de 5,0 – 300 mg L<sup>-1</sup>. As análises foram feitas em quadruplicata e os resultados expressos em miligramas equivalentes de Trolox por grama de extrato seco (mg ET g<sup>-1</sup>).

#### 4.2.3.2 Composição química

##### 4.2.3.2.1 Fenólicos Totais pelo método Azul da Prússia

O teor em fenólicos totais dos extratos vegetais foi determinado utilizando o método Azul da Prússia, sugerido por Price e Butler (1977) e modificado para o uso em microplacas, segundo metodologia proposta por Margraf e Granato (2015). Adicionou-se uma alíquota de 100 mL do extrato previamente diluído (1:100 V/V em álcool metílico) nas microplacas de 96 poços. Em seguida, adicionaram-se 100 mL de solução ácida de cloreto de ferro (III) 0,5 mmol L<sup>-1</sup> em HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Após 5 minutos de reação, adicionou-se solução de hexacianoferrato de potássio (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) 0,5 mmol L<sup>-1</sup> e agitada por 15 segundos. Após 15 minutos de reação em local escuro, a absorbância foi medida em  $\lambda = 725$  nm utilizando um leitor de microplacas da marca Biotec, modelo Epoch.

Para a quantificação do teor em fenólicos totais, uma curva analítica com ácido gálico foi preparada ( $R^2 = 0,9955$ ) na faixa de concentração de 5,0 – 25 mg L<sup>-1</sup>. O experimento foi realizado em quadruplicada e os resultados expressos em miligramas de ácido gálico equivalente por grama de extrato seco (mg EAG g<sup>-1</sup>)

##### 4.2.3.2.2 Determinação do teor de antocianinas monoméricas totais

A determinação de antocianinas monoméricas totais foi realizada pelo método do pH diferencial, segundo metodologia proposta por Lee *at al.* (2005). A análise foi elaborada a partir de dois sistemas tampões diferentes. A solução tampão em pH = 1 foi preparada a partir de uma mistura de solução de cloreto de potássio (0,025 mol L<sup>-1</sup>) com ácido clorídrico concentrado (18 mol L<sup>-1</sup>). A solução tampão em pH = 4,5 foi preparada a partir da solução de acetato de sódio (0,40 mol L<sup>-1</sup>) e ácido clorídrico concentrado (18 mol L<sup>-1</sup>) até o referido pH. Então, 5 ml da amostra foram misturas, separadamente em dois tubos, com 0,5 ml de cada tampão. Após 30 minutos, 300 mL de cada amostra em pH = 1 e pH = 4,5 foram adicionadas em microplacas de poços as absorbâncias foram lidas em  $\lambda = 520$  nm e  $\lambda = 700$  nm em um leitor de microplacas, marca Biotec, modelo Epoch.

A determinação do teor de antocianinas monoméricas totais foi realizada, segundo a equação:

$$\text{Antocianinas monoméricas totais (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{\mathbf{A} \times \mathbf{M} \times \mathbf{F} \times 1000}{\varepsilon}$$

Onde:

**A** é a diferença entre as absorvâncias no mesmo pH, como demonstra a equação:

$$\mathbf{A} = (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}=1} - (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}=4,5}$$

**M** é a massa molar da antocianina padrão de referência (malvidina-3-glicosídeo: 493,20 g mol<sup>-1</sup>)

**F** é o fator de diluição

$\varepsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar da antocianina (28.000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> para a malvidina-3-glicosídeo)

O experimento foi realizado em quadruplicata e os resultados expressos em mg de antocianinas por grama de extrato vegetal (mg g<sup>-1</sup>).

#### 4.2.3.2.3 Determinação do Teor em Flavonoides

O teor em flavonoides foi determinado segundo metodologia proposta por Herald (2012) utilizando microplacas. Adicionou-se uma alíquota de 25 mL da amostra previamente diluída (1:100 v/v em álcool metílico) juntamente com 100 mL de água e 10 mL de solução de nitrito de sódio 0,725 mol L<sup>-1</sup>. Após 5 minutos de reação, adicionaram-se 15 mL de solução de cloreto de alumínio hexahidratado 0,414 mol L<sup>-1</sup>. Após 6 minutos de reação, adicionaram-se 50 mL de solução de hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> e 50 mL de água ultrapura. A placa foi agitada por 10 segundos e a absorvância foi determinada em  $\lambda = 525$  nm.

Para a quantificação do teor em flavonoides, uma curva analítica com rutina foi preparada (R<sup>2</sup> = 0,9961) na faixa de concentração de 10,0 – 100,0 mg L<sup>-1</sup>. O experimento foi realizado em quadruplicata e os resultados expressos em miligramas de rutina equivalente por grama de extrato seco (mg ER g<sup>-1</sup>).

#### 4.2.3.2.4 Determinação do teor em Flavonóis

O teor em flavonóis foi determinado segundo metodologia proposta por Granato e Nunes (2016), utilizando microplacas, com algumas modificações.



Adicionou-se uma alíquota de 80  $\mu\text{l}$  da amostra previamente diluída (1:100 v/v em álcool metílico) juntamente com 80  $\mu\text{l}$  de solução etanólica de cloreto de alumínio hexahidratado 0,008 mol L<sup>-1</sup> seguida de 120  $\mu\text{l}$  de acetato de sódio 6,1 mol L<sup>-1</sup> e a placa foi agitada por 10 segundos. Após 2,5 horas de incubação em temperatura ambiente a absorbância foi determinada em  $\lambda = 440$  nm utilizando um leitor de microplaca, marca Biotec, modelo Epoch.

Para a quantificação do teor em flavonóis, uma curva de calibração com rutina como padrão foi preparada ( $R^2 = 0,9927$ ) na faixa de concentração de 10,0 – 90,0 mg L<sup>-1</sup>. O experimento foi realizado em quadruplicada e os resultados expressos em miligramas de rutina equivalente por grama de extrato seco (mg ER g<sup>-1</sup>).

#### 4.2.3.2.5 Determinação do teor em Clorofilas

A determinação do teor em clorofilas totais foi realizada segundo metodologia proposta por Lichtenthaler e Wellburn (1983) e Parniakov *at al.* (2015) com algumas modificações. Alíquotas de 300  $\mu\text{l}$  das amostras dos extratos vegetais previamente diluídos (1:100 V:V em álcool metílico) foram colocadas em microplacas de 96 poços. Em seguida, as absorbâncias máximas das clorofilas *a* ( $A_c^a$ ) e clorofilas *b* ( $A_c^b$ ) foram medidas em 666 nm e 653 nm respectivamente. A quantificação total é dada pela equação:

$$\text{Clorofilas Totais (mg g}^{-1} \text{ de extrato)} = 4,44 A_c^a + 19,71 A_c^b$$

Onde:

$A_c^a$  absorbância em 666 nm

$A_c^b$  absorbância em 653 nm

O experimento foi realizado em quadruplicada e os resultados expressos em miligramas de clorofila por grama de extrato seco (mg clorofila g<sup>-1</sup> de extrato).

#### 4.2.3.2.6 Determinação do teor em Carotenoides

A determinação do teor de carotenoides dos extratos vegetais foi realizada segundo metodologia proposta por Lichtenthaler e Wellburn (1983) e Kumar, Ramakritinan e Kumaraguru (2010) com algumas modificações. Alíquotas de 300  $\mu\text{l}$

das amostras dos extratos vegetais previamente diluídos (1:100 V:V em álcool metílico) foram colocadas em microplacas de 96 poços. Em seguida a absorbância da solução foi lida em  $\lambda = 470$  nm. A partir dos valores obtidos para o teor total em clorofila a ( $C_a$ ) e clorofila b ( $C_b$ ), a determinação do teor em carotenoides é dada pela equação:

$$\text{Teor em carotenoides (mgL}^{-1}\text{)} = \frac{1000A_{470} - 2.86C_a - 129,2C_b}{245}$$

Onde:

$A_{470}$  é a absorbância em 470 nm

$C_a$  é a concentração total em clorofila a, dada por  $C_a = 15,65A_{c^a} - 7,34A_{c^b}$

$C_b$  é a concentração total em clorofila b, dada por  $C_b = 27,05A_{c^b} - 11,21A_{c^a}$

O experimento foi realizado em quadruplicada e os resultados expressos em miligramas de carotenoides por grama de extrato seco ( $\text{mg g}^{-1}$  de extrato).

#### 4.2.3.2.7 Determinação do teor de compostos orto-difenólicos

A determinação do teor de *orto*-difenólicos foi realizada segundo metodologia proposta por Durán *at al.* (1991) e Granato *at al.* (2015). Em microplaca de 96 poços, adicionou-se 50 mL de amostra previamente diluída (1:100 V/V em álcool metílico). Em seguida, adicionou-se 200 mL de solução alcoólica de molibdato de sódio diidratado ( $0,207 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após 25 minutos, a absorbância foi lida em  $\lambda = 370$  nm em leitor de microplacas, marca Biotec, modelo epoch.

Para a quantificação do teor de *orto*-difenólicos, foi construída uma curva de calibração ( $R^2 = 0,9905$ ) utilizando como padrão ácido clorogênico na faixa de concentração de 20 – 70  $\text{mg L}^{-1}$ . As análises foram realizadas em triplicata e os resultados foram expressos em miligramas equivalente em ácido clorogênico por grama de extrato ( $\text{mg EAC g}^{-1}$ ).

## 4.2.4 Preparação e caracterização do Biodiesel de Soja

### 4.2.4.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada com álcool metílico e óleo de soja comercial utilizando catalisador homogêneo de NaOH. Utilizou-se uma proporção de 2:1 (v:v) de óleo:metanol e 0,5% (m/v) hidróxido de sódio. A mistura reacional foi mantida por uma hora, com agitação constante e aquecimento de 65 °C. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação até a separação total das fases. A fase da glicerina foi coletada e o produto da reação foi lavado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, água destilada e seco com sulfato de sódio anidro, posteriormente foi filtrado e rotoevaporado para retirada do solvente.

### 4.2.4.2 Análises de conformidade do biodiesel de soja

O biodiesel preparado foi analisado quanto sua conformidade segundo normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas: aspecto visual, índice de acidez, massa específica, ponto de fulgor, perfil de ácidos graxos, teor em ésteres, teor em água e viscosidade cinemática.

### 4.2.4.3 Aspecto

Consiste em um método de ensaio visual. Não existe normas específicas para esse parâmetro, porém a ANP estabelece que apresente aparência límpida, sem traços de impurezas visíveis a olho nú.

### 4.2.4.4 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado segundo a norma proposta pela ANP 14448, que segue a EN 14104, utilizando uma solução alcoólica de KOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>, previamente padronizada com padrão primário. Pesou-se 3,0000 g de biodiesel e dissolveu-se em 50 mL de éter etílico com fenolftaleína como indicador. Em seguida,

titulou-se com a solução metanólica de KOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados foram expressos em mg KOH kg<sup>-1</sup> de biodiesel.

#### 4.2.4.5 Ponto de Fulgor

O Ponto de Fulgor do biodiesel foi determinado de acordo com a metodologia NRB 7974 e ASTM D 56, utilizando o aparelho de ponto de fulgor tipo Pensky – Martens, vaso fechado, Tiegel Apparat Geschlossenem, com termômetro aferido (ASTM E1). 50 mL de biodiesel foi colocado na cuba de ensaio com a tampa fechada, foi aquecida lentamente, com uma taxa de elevação de temperatura constante. Uma fonte de ignição foi direcionada para dentro do recipiente em intervalos regulares. O ponto de fulgor foi corrigido de acordo com a pressão barométrica, conforme a fórmula: Ponto de fulgor corrigido = °C + 0,0033 (760mmHg).

#### 4.2.4.6 Massa específica

A massa específica foi determinada, segundo a norma ABNT NBR 7148 e EN 14214, á 20 °C pelo método do picnômetro, previamente calibrado. Os resultados foram expressos em mg de kg m<sup>-3</sup> de biodiesel.

#### 4.2.4.7 Perfil de ácidos graxos do biodiesel por cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi utilizada para determinar o perfil dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) constituintes do biodiesel de soja. Utilizou-se um cromatógrafo a gás da marca Perkin-Elmer modelo Clarus 580 com detector de ionização de chama (FID) munido de coluna tipo Elite-Wax (fase estacionária polietilenoglicol), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e com a fase estacionária de 0,5 µm de espessura. Utilizou-se uma rampa de aquecimento com temperatura inicial de 190 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 230 °C, permanecendo nesta por 20 minutos. Tanto o injetor quanto o detector possuem temperatura fixa de 230 °C durante toda a análise. O volume de injeção da amostra é de 1,0 µL. A calibração do método foi feita utilizando um padrão mix de 37 ácidos graxos diferentes, identificando os mesmos pelo tempo de retenção.

#### 4.2.4.8 Teor em ésteres

A determinação do teor em ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) foi realizada segundo as normas ABNT NBR 15764. A análise foi realizada por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN –  $^1\text{H}$ ) em equipamento da marca Bruker, modelo Ascend, 400 MHz, utilizando clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente. Os espectros de RMN –  $^1\text{H}$  foram tratados no software TopSpin 3.6 com licença acadêmica.

A determinação do teor em ésteres foi elaborada a partir das integrais relativas dos picos, segundo a equação.

$$\text{Teor em ésteres (\%)} = 100 \times \frac{2 \times (I_{\text{O-CH}_3})}{3 \times (I_{\alpha\text{-CH}_2})}$$

Onde

$I_{\text{O-CH}_3}$  é a integral relativa da área do sinal em  $\delta = 3,6$  ppm referente aos hidrogênios metoxílicos.

$I_{\alpha\text{-CH}_2}$  é a integral relativa da área do sinal em  $\delta = 2,3$  ppm  $\alpha$ -metílicos adjacentes a carbonila do éster metílico.

#### 4.2.4.9 Teor em água

O teor de água para o biodiesel foi determinado segundo norma EN ISO 12937, utilizando um titulador Karl Fischer KF-1000. Utilizou-se 1,0 mL de amostra de biodiesel B100. As determinações foram realizadas em quadruplicata e os resultados expressos em  $\text{mg g}^{-1}$  de biodiesel.

#### 4.2.4.10 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática para biodiesel foi realizada segundo a norma ABNT NBR 10441, em banho viscosímetro cinemático marca Atlantic, modelo PD 300, com termômetro calibrado à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  de. Utilizou-se o capilar Ubbelohde,

correspondente à faixa de viscosidade de 6 a 30 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. As análises foram elaboradas em triplicata e os resultados expressos em mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

#### 4.2.5 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel de soja foi realizada segundo a norma EN 14112, em um equipamento RANCIMAT®, modelo 893, marca Metrohm. Nesse método, 3,0 gramas de biodiesel foram submetidos ao processo de oxidação a temperatura de 110,0 °C e taxa de injeção ar contínua de 10,0 L h<sup>-1</sup>. As determinações foram elaboradas para o biodiesel puro (B100) e aditivado com os extratos vegetais nas concentrações de 0,050%, 0,10%, 0,15%, 0,30% e 0,50% (m/m). As análises foram elaboradas em quadruplicata e os resultados determinados a partir do Período de Indução (PI), em horas, a partir do máximo obtido pela segunda derivada da curva de estabilidade.

#### 4.2.6 Delineamento estatístico

Os resultados obtidos durante a execução trabalho foram expressos com a média seguida do desvio padrão amostral (média ± desvio padrão). O delineamento experimental realizado para estudo da estabilidade oxidativa com os extratos foi inteiramente aleatorizado com esquema fatorial 3 x 5, onde o primeiro fator correspondeu à partição da planta (casca, polpa, rama) e o segundo fator à concentração do extrato (0,05 (% m/m); 0,10 (% m/m); 0,15 (% m/m); 0,3 (% m/m) e 0,05 (% m/m)). Os dados foram submetidos a teste de normalidade de distribuição de resíduos (Shapiro-Wilk) e de homogeneidade de variâncias (Hartley). Na sequência, foi realizada análise de variância, onde os efeitos significativos para o fator partição foram submetidos ao teste de Tukey e para os efeitos do fator concentração à análise de regressão. Como análise complementar, os resultados promissores obtidos foram comparados com o controle (sem adição de antioxidante), utilizando contrastes ortogonais, aplicando teste de t.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS VEGETAIS

Os extratos vegetais da casca, polpa e rama do genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA) foram inicialmente analisados quanto a seu perfil químico e subsequentemente sua capacidade antioxidante. Os resultados serão discutidos separadamente nas subseções seguintes.

#### 5.1.1 Capacidade Antioxidante

Os extratos vegetais de casca, polpa e ramos do genótipo de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. (LAMA) foram analisados quanto a sua capacidade antioxidante pelos métodos DPPH, ABTS, FRAP e Capacidade redutora total. Os resultados  $\pm$  desvio padrão estão expressos na tabela 5.

Tabela 5 - Capacidade antioxidante dos extratos vegetais obtidas por diferentes métodos

<b>Extrato</b>	<b>ABTS (mg ET g<sup>-1</sup>)</b>	<b>CRT (mg EAG g<sup>-1</sup>)</b>	<b>DPPH (mg EAA g<sup>-1</sup>)</b>	<b>FRAP (mg ET g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Casca</b>	14,237 $\pm$ 1,02	76,283 $\pm$ 2,45	24,449 $\pm$ 1,79	40,510 $\pm$ 2,26
<b>Polpa</b>	4,909 $\pm$ 0,73	607,309 $\pm$ 23,02	133,871 $\pm$ 1,31	281,254 $\pm$ 6,82
<b>Rama</b>	41,021 $\pm$ 2,33	348,348 $\pm$ 9,22	15,480 $\pm$ 1,35	104,463 $\pm$ 9,23

Fonte: O autor.

Pelos resultados obtidos na tabela 5, observa-se que os extratos apresentaram atividade antioxidante variada, dependendo do método empregado, porém todos resultados satisfatórios quanto a atividade antioxidante. Os resultados mais expressivos foram para o extrato da polpa, nos ensaios de atividade antioxidante em DPPH, FRAP e capacidade redutora total. Entretanto, a capacidade antioxidante pelo método ABTS foi baixa para esse extrato, quando comparada com outros extratos relatados na literatura.

A capacidade antioxidante empregando a determinação pelo método do cátion radical ABTS<sup>•+</sup> para cascas polpas e ramas foi  $14,237 \pm 1,02 \text{ mg ET g}^{-1}$ ,  $4,909 \pm 0,73 \text{ mg ET g}^{-1}$  e  $41,021 \pm 2,33 \text{ mg ET g}^{-1}$ , respectivamente, sendo um resultado com valores diferenciados entre os extratos obtidos de cada parte. Kuan, Thoo e Siow (2016) realizaram estudos sobre a capacidade antioxidante de extratos obtidos de farinhas de polpas com cascas de *I. batatas* (L.) Lam., onde obtiveram  $9,90 \text{ mg ET g}^{-1}$ . Salientado por Schaich e Xie (2015), outro fator que interfere no ensaio é o mecanismo de ação envolvido. As reações que ocorrem primeiramente entre o antioxidante e o cátion-radical são devidas a transferência de elétrons (SET), pois são reações mais rápidas que as reações que ocorrem por transferência de átomos de hidrogênio (HAT). Esse mecanismo é afetado pela estrutura molecular e a concentração de antioxidantes. O impedimento estérico do cátion radical impede o acontecimento da reação HAT com antioxidantes com estruturas complexas como de flavonoides poli-hidroxilados. Dessa forma, é possível concluir que o extrato da polpa possui atividade antioxidante influenciada pela presença de flavonoides poli-hidroxilados. Luo, Mo e Sun (2021), obtiveram para extrato hidroetanólico das folhas de batata-doce cerca 60,6% em ácidos fenólicos oriunda de espécie de polpa branca não identificada. Já, Anastácio, Silva e Carvalho (2016) para extratos aquosos de cascas obtiveram ABTS e  $46,35 \pm 3,08 \text{ mg TE g}^{-1}$  para batata-doce de polpa roxa. Dessa forma, a capacidade antioxidante pelo ensaio com o cátion radical ABTS<sup>•+</sup> pode ser justificada pelos elevados teores em fenólicos simples, justificando a atividade antioxidante do extrato das ramas ser o mais alto, seguido das cascas e polpa. De fato, as ramas possuem maiores teores de ácidos fenólicos simples, o que justifica sua maior atividade antioxidante frente ao cátion radical ABTS.

A grande diferença entre as análises realizadas para a atividade antioxidante é o meio no qual a reação ocorre. O meio pode influenciar na atividade antioxidante quando aplicados em determinados sistemas, como no caso do biodiesel. A metodologia empregada para determinação da atividade antioxidante em DPPH foi satisfatória, como observado na tabela 5, pois foi utilizado um meio com pH próximo da neutralidade e com menor polaridade como é utilizado em metodologias convencionais.

Dessa forma, procurou-se realizar o estudo da capacidade antioxidante num meio com polaridade e pH's mais próximo do biodiesel, que forma um meio apolar. Tal fato é comprovado devido a composição dos extratos. Certamente, os extratos de



materiais que são oriundos das raízes (casca e polpa), possuem valores suficientes em carotenoides e flavonoides poli-hidroxilados. Por serem estruturas maiores, mais impedidas e menos polares que ácidos fenólicos simples, sua junção proporcionou que os resultados obtidos em inibição por DPPH em meio neutro fossem elevados, quando comparados aos demais extratos. Outra grande contribuição foi da atividade antioxidante por FRAP. Apesar dessa análise ser realizada em meio ácido, denota-se que o extrato pode atuar em presença de íons metálicos, sugerindo-se atuar como antioxidante secundário e principalmente em biodiesel com elevado teor índice de acidez.

Estima-se que capacidade antioxidante obtida pelo ensaio com o cátion radical ABTS<sup>•+</sup> seja afetada pela presença de compostos lipofílicos, como carotenoides. As capacidades redutoras totais dos extratos foram  $607,309 \pm 23,02$  mg EAG g<sup>-1</sup> para a polpa,  $348,348 \pm 9,22$  mg EAG g<sup>-1</sup> para as ramas e  $76,283 \pm 2,45$  mg EAG g<sup>-1</sup> para as cascas.

A capacidade redutora total é um método que proporciona a verificação da ação de antioxidantes de compostos hidrofílicos e lipofílicos como carotenoides, tocoferóis, tocotrienóis e terpenoides. Como visualizado na seção anterior, o teor em carotenoides para o extrato da polpa foi  $3,764 \pm 0,20$  mg g<sup>-1</sup>, sendo possível inferir que a capacidade redutora do extrato da polpa é elevada pela presença de compostos lipofílicos que possuem atividade antioxidante, visto que os valores obtidos para flavonoides foi o mais baixo em relação aos demais extratos.

#### 5.1.2 Perfil químico de extratos de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA)

Os resultados obtidos para o perfil químico dos extratos vegetais de casca, polpa e rama do genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA) estão nas tabelas 6a, 6b e 6c, respectivamente. Os resultados foram expressos como a média  $\pm$  desvio padrão. As determinações foram definidas em decorrência de levantamentos de componentes individuais existentes de outros genótipos já relatados na literatura com o intuito de verificar a sua influência na estabilidade oxidativa de biodiesel como aditivo antioxidante.

Algumas espécies de batata-doce com polpas e parte aérea de coloração roxa apresentam elevados teores em antocianinas monoméricas totais. Jia *et al.* (2022) estudaram os teores em antocianinas na em cada parte da rama em 11 genótipos

codificados em metodologia de extração não mencionada, particionando em broto, folha, pecíolo e caule constatando que espécies que apresentam coloração roxa, como o genótipo ziyang (partes roxas) possuem  $0,02514 \pm 0,85$ ,  $0,8291 \pm 0,0268$ ,  $0,2735 \pm 0,92$  e  $0,1388 \pm 0,99$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente. Já o genótipo GSC-2 (coloração verde) apresentou baixos teores em antocianinas, sendo  $0,0175 \pm 0,08$ ,  $0,0373 \pm 0,06$ ,  $0,0088 \pm 0,01$  e  $0,0036 \pm 0,11$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Ainda que, antocianinas são pigmentos naturais com elevada capacidade antioxidante, nos extratos de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA) não foram detectadas.

Tabela 6a - Perfil químico do extrato das cascas de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. (LAMA)

Análise	Unidade	Extrato Vegetal
		Casca
Antocianinas monoméricas Totais	$\text{mg g}^{-1}$	-
Carotenoides Totais	$\text{mg g}^{-1}$	$0,788 \pm 0,02$
Clorofilas Totais	$\text{mg g}^{-1}$	-
Fenólicos Totais	$\text{mg EAG g}^{-1}$	$15,130 \pm 0,48$
Flavonoides Totais	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$55,277 \pm 3,00$
Flavonóis	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$114,985 \pm 3,81$
Orto-difenólicos	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$15,787 \pm 1,4$

Tabela 6b - Perfil químico do extrato da polpa de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. (LAMA)

Análise	Unidade	Extrato Vegetal
		Polpa
Antocianinas monoméricas Totais	$\text{mg g}^{-1}$	-
Carotenoides Totais	$\text{mg g}^{-1}$	$3,764 \pm 0,2$
Clorofilas Totais	$\text{mg g}^{-1}$	-
Fenólicos Totais	$\text{mg EAG g}^{-1}$	$7,540 \pm 0,86$
Flavonoides Totais	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$42,403 \pm 0,40$
Flavonóis	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$38,706 \pm 1,97$
Orto-difenólicos	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$24,706 \pm 2,45$

Tabela 6c - Perfil químico dos extratos das ramas de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. (LAMA)

Análise	Unidade	Extrato Vegetal
		Rama
Antocianinas monoméricas Totais	$\text{mg g}^{-1}$	-
Carotenoides Totais	$\text{mg g}^{-1}$	$0,0765 \pm 0,001$
Clorofilas Totais	$\text{mg g}^{-1}$	$0,063 \pm 0,001$
Fenólicos Totais	$\text{mg EAG g}^{-1}$	$67,523 \pm 1,97$
Flavonoides Totais	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$112,414 \pm 0,692$
Flavonóis	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$74,784 \pm 3,52$
Orto-difenólicos	$\text{mg ERut g}^{-1}$	$84,574 \pm 6,70$

Nota: EAG: equivalentes em Ácido Gálico. ERut: equivalentes em Rutina. Fonte: O autor.

O teor em carotenoides observado para os extratos das cascas, polpa e rama do genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA) foram  $0,788 \pm 0,02 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $3,764 \pm 0,2 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0,0765 \pm 0,001 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Observou-se que os extrato etanólico da polpa e casca são detentores apreciáveis de carotenoides acordo sendo o extrato da polpa o resultado com maior teor em carotenoides, seguido das cascas enquanto na folha o teor foi mínimo para a metodologia de extração empregada. Carvalho *at al.* (2016), mencionam que espécies de batata-doce de polpa amarela e laranjada são detentoras de teores carotenoides na faixa de 5,4 - 7,2 mg 100 g<sup>-1</sup>, especialmente β-caroteno. Ainda segundo Carvalho *at al.* (2016), o valor do teor de carotenoides em massa seca é melhor quando a polpa é seca em estufa. Fridrianny, Windyaswari e Wirasutisna (2013) determinaram o teor de carotenoides presentes em folhas secas de cinco acessos de batatas-doces (não identificados) em extratos com polaridades variadas, encontrando valores compreendidos na faixa de 5 - 250 mg EBT g<sup>-1</sup> (miligramas equivalentes em β-caroteno por grama de extrato). Para o extrato etanólico das 5 espécies de folhas encontraram de 5 - 110 mg EBT g<sup>-1</sup>.

Como esperado, para os extratos alcoólicos da casca e da polpa do genótipo não foi detectada a presença de clorofilas. Entretanto, para o extrato das ramas, o teor de clorofilas totais observado foi de  $0,063 \pm 0,001 \text{ mg g}^{-1}$ . Motsa *et al.* (2015) realizaram estudos com ramas de três acessos de batata-doce de polpa amarela não identificados em diferentes regiões. Determinaram concentrações de clorofilas na faixa de  $3800,0 \pm 100,0 \text{ mg g}^{-1}$  a  $44700,0 \pm 60,0 \text{ mg g}^{-1}$ . Hossain *at al.* (2019) determinaram o teor de clorofilas e carotenoides de folhas e polpas de batatas em diferentes épocas de colheita. Não detectaram clorofilas nas raízes (Polpa + casca). Porém, as folhas apresentaram teores variáveis ao longo do tempo. Os valores iniciaram entre  $0,1458 \pm 0,0014 \text{ g g}^{-1}$  a  $0,2376 \pm 0,0056 \text{ cg g}^{-1}$  e após 120 dias a faixa de valores determinada para os genótipos decaiu ficando entre  $0,0246 \pm 0,0009 \text{ g g}^{-1}$  a  $0,0771 \pm 0,0013 \text{ g g}^{-1}$ . As clorofilas também são pigmentos naturais, assim como carotenoides e antocianinas, encontrados em uma infinidade de vegetais, especialmente os vegetais com coloração verde. São agentes fotossensibilizadores e em sistemas lipídicos podem atuar como pró-oxidante caso sejam expostos a luz. Seu teor nos extratos vegetais depende da metodologia empregada para extração e ao longo do tempo sua concentração diminui devido a sua sensibilidade a luz e condições de armazenamento.

Os teores de fenólicos totais foram determinados para os extratos vegetais. O extrato etanólico das ramas de *I. batatas* (L.) Lam. (LAMA) apresentou o maior valor ( $67,523 \pm 1,97$  mg EAG g<sup>-1</sup>) seguido pelo extrato da casca ( $15,130 \pm 0,48$  mg EAG g<sup>-1</sup>) e polpa ( $7,540 \pm 0,86$  mg EAG g<sup>-1</sup>). Huan, Lin, Chen e Lin (2004) encontraram para o extrato aquoso das folhas de um genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. não identificado  $2,50$  mg ECat g<sup>-1</sup> (equivalente em catequina por grama). Jia *at al.* (2022) determinaram o teor em compostos fenólicos em brotos, folhas, pecíolos e caule (partes das ramas separadas) sendo  $0,193 \pm 0,02$  mg EAG g<sup>-1</sup>,  $0,123 \pm 0,04$  mg EAG g<sup>-1</sup>,  $0,022 \pm 0,01$  mg EAG g<sup>-1</sup> e  $0,023 \pm 0,05$  mg EAG g<sup>-1</sup>, respectivamente, da variedade Ziyang e para outras 10 variedades. Segundo Jia *at al.* (2022) os compostos fenólicos presentes no extrato são advindos, em grande parte, das folhas das ramas. Entretanto, as demais partes também possuem baixas quantidades em compostos fenólicos que contribuem na composição do extrato. A composição de compostos fenólicos também pode variar nas ramas dependendo das condições de cultivo das espécies e da metodologia, preparo e condições adotadas para o preparo e armazenamento do extrato.

O extrato das cascas do genótipo estudado apresentou teores maiores em compostos fenólicos como relatado por Anastácio e Carvalho (2013) que encontraram teores de fenólicos para extratos obtidos de casca de *I. batatas* (L.) Lam. (adquiridas do comercio local) numa faixa de  $1,02 \pm 0,20$  mg EAG g<sup>-1</sup> a  $6,21$  mg g<sup>-1</sup>. Gabilondo, Corbino, Chludil e Malec (2022) encontraram valores de  $1,34 \pm 0,10$  mg ECat g<sup>-1</sup> e  $4,40$  mg ECat g<sup>-1</sup> para teor em fenólicos totais de extratos de cascas de cultivares de *I. batatas* (L.) Lam. beauregard e colorado INTA utilizando metanol 80% (v/v) como solvente para extração. Kim *at al.* (2014) em extratos etanólicos 70% (v/v) de casca de batata doce não identificados obtiveram  $0,541$  mg EQ g<sup>-1</sup> (miligramas equivalentes em quercetina por grama extrato seco). Por fim, a polpa do genótipo apresentou o valor mais baixo em fenóis totais. Todavia, Donado-Pestana *at al.* (2012) apresentaram  $1,17 \pm 0,20$  mg EAG g<sup>-1</sup>,  $1,00 \pm 0,03$  mg EAG g<sup>-1</sup>,  $0,96 \pm 0,17$  mg EAG g<sup>-1</sup> e  $1,56 \pm 0,20$  mg EAG g<sup>-1</sup> para 4 variedades de *I. batatas* (L.) Lam.

Para empregar os extratos vegetais como aditivos antioxidantes em biodiesel, necessita um notável teor em compostos fenólicos. O extrato etanólico de *Moringa oleífera* realizado por Franca *at al.* (2017) apresentou  $24,89$  mg EAG g<sup>-1</sup> compostos fenólicos. Já o extrato etanólico de *Lantana montevidensis* elaborado por Franca *at al.* (2017) por apresentou  $325,8$  mg EAG g<sup>-1</sup>.

Os fenólicos presentes nos extratos podem ser classificados em duas classes: fenóis simples (derivados de ácido cinâmico e ácido benzoico) e os flavonoides. O maior teor em flavonoides determinado nos extratos vegetais foi nas ramas ( $112,414 \pm 0,692$  mg ERut  $g^{-1}$ ), seguido das cascas ( $55,277 \pm 3,00$  mg ERut  $g^{-1}$ ) e polpa ( $42,403 \pm 0,40$  mg ERut  $g^{-1}$ ). Relatos na literatura, como apontados por Hue *at al.* (2012), demonstram teores em flavonoides para extratos alcoolicos na faixa de  $0,096$  mg ECat  $g^{-1}$  a  $0,263$  g ECat  $g^{-1}$  para folhas de diversas variedades. O extrato das cascas apresentou valor próximo ao encontrado por Althwab, Moussa, El-Zaha e Zaher (2019) de  $50,26$  mg ERut  $g^{-1}$  utilizando extrato etanólico 80%. O teor de flavonoides encontrado na polpa é variável, segundo Kourouma, Mu, Zang e Sun (2020). Extratos etanólicos realizados em ultrassom, à  $50$  °C de polpas de 25 variedades, entre amarelas e alaranjadas, podem compreender valores entre  $0,23 \pm 0,02$  mg ERut  $g^{-1}$  e  $2,54 \pm 0,00$  mg ERut  $g^{-1}$ . Observa-se que o extrato de polpa do genótipo apresentou teores em flavonoides acima dos observados por Kourouma, Mu, Zang e Sun (2020).

Os teores de flavonóis foram determinados para os extratos de *I. batatas* (L.) Lam. O extrato das cascas apresentou o maior valor em flavonóis ( $114,985 \pm 3,81$  mg ERut  $g^{-1}$ ), seguido do extrato das ramas ( $38,706 \pm 1,97$  mg ERut  $g^{-1}$ ) e da polpa ( $74,784 \pm 3,52$  mg ERut  $g^{-1}$ ). Krochmal-Marczak *at al.* (2020) estudaram 9 extratos de folhas de cultivares de *I. batatas* (L.) Lam. com coloração variadas. Constataram que os genótipos contêm grande quantidade de flavonóis como quercetina, quercetina-3-O-galactósido e quercetina-3-O-glucósido. Dentre as variedades, a variedade “trinfo branco” teve  $0,1869$  mg  $g^{-1}$ ,  $3,945$  mg  $g^{-1}$  e  $4,132$  mg  $g^{-1}$  em quercetina, quercetina-3-O-galactósido e quercetina-3-O-glucósido. Outros autores também relatam a presença de quercetina e outros flavonóis com elevada atividade antioxidante como mirecetina e kaempferol em polpas (com casca) e folhas de 9 acessos de *I. batatas* (L.) Lam., dentre eles o acesso Beuregard, Hernandez e Vardaman apresentam  $2,2$  mg  $g^{-1}$ ,  $9,8$  mg  $g^{-1}$  e  $0,27$  mg  $g^{-1}$  em quercetina;  $0,0001$  mg  $g^{-1}$ ,  $0,0004$  mg  $g^{-1}$  e  $0,0006$  mg  $g^{-1}$  em mirecetina; e  $0,0001$  mg  $g^{-1}$  em kaempferol. possuem atividade antioxidante elevada, tanto quanto a inibição de radicais quanto quelar metais. Segundo Wang *at al.* (2006) a atividade antioxidante de flavonoides é dependente de suas estruturas químicas, pois a posição e o grau de hidroxilação são importantes na sua ação como antioxidante. Wang *at al.* (2006) e Soufi, Romero e Hayette (2014) ainda relatam uma importante constatação: quercetina, mirecetina e fisetina, que possuem hidroxilas na

posição *orto*- (3'-4'-di-OH) no anel do catecol (Figura 9b) são excelentes antioxidantes com capacidade de eliminação de radicais. Levando em consideração esse fato, determinou-se o perfil em *o*-difenólicos nos extratos de *I. batatas* (L.) Lam. O extrato das ramas apresentou  $84,574 \pm 6,70$  mg EAC  $g^{-1}$ , sendo o maior valor. Os extratos referentes a casca e a polpa apresentaram  $15,787 \pm 1,4$  mg EAC  $g^{-1}$  e  $24,706 \pm 2,45$  mg EAC  $g^{-1}$ . O perfil em *orto*-difenólicos também leva em consideração os ácidos fenólicos (fenólicos simples) presentes nos extratos vegetais. Os resultados em relação ao perfil *orto*-difenólicos serão aprofundados na seção “capacidade antioxidante”.

De modo geral, observou-se que a metodologia de extração empregada para extração de fenólicos da casca, polpa e rama foi eficiente tal qual metodologias relatadas na literatura, quando comparado aos valores listados.

## 5.2 ANÁLISES DE CONFORMIDADE DO BIODIESEL DE SOJA

### 5.2.1 Parâmetros de qualidade

O biodiesel de soja produzido foi caracterizado quanto aos seus parâmetros de qualidade segundo Resolução nº 45 de 2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os resultados constam na tabela 7. Pelo exposto, pode-se observar que o biodiesel produzido se apresentou límpido e isento de impurezas. Essa análise consiste em um ensaio visual e tem por objetivo verificar a presença de materiais particulados e sedimentos (LÔBO, FERREIRA e CRUZ. 2009).

Tabela 7. Parâmetros de qualidade do biodiesel de soja produzido

Parâmetros	Unidade	Limite	Resultados
Aspecto	-	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica à 20° C	Kg $m^{-3}$	850 a 900	885,4
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	150,0
Índice de acidez, máx.	mg KOH $g^{-1}$	0,5	0,27
Viscosidade Cinemática a 40°C	$mm^2 s^{-1}$	3,0 - 6,0	4,29
Teor de água, máx.	mg $kg^{-1}$	200,0	123,77

Fonte: O autor.

O Índice de Acidez, se encontra em consonância com os limites estipulados pela ANP. O índice de acidez pode indicar uma não total conversão dos triacilglicerídeos (óleo) ou ainda a presença de água. Esse parâmetro é importante, pois níveis elevados de acidez podem ocasionar a corrosão do motor (KNOTHE, 2006) e são atrelados à presença excessiva de água.

O teor em água determinado se encontra abaixo do limite estipulado pela ANP. A presença de água acima do valor estipulado pode favorecer o processo de degradação hidrolítica do biodiesel, pela reação de hidrólise dos ésteres a ácidos carboxílicos, elevando o índice de acidez do biodiesel. Knothe e Steidley (2018) encontraram para biodiesel de óleo soja de óleo comercial  $0,0135 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,13 \text{ mg de KOH kg}^{-1}$  para teor em água e índice de acidez respectivamente. Hass e Scott (2007) encontraram para o teor em água  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$  e para índice de acidez  $0,09 \text{ mg de KOH kg}^{-1}$ . Esses valores demonstram que o biodiesel produzido está em conformidade com resultados já relatados na literatura.

Os demais parâmetros como viscosidade cinemática, massa específica e ponto de fulgor também estão em acordo com os valores limites especificados pela ANP. Valores adequados de massa específica refletem na qualidade, de armazenamento, combustão e fragmentação das moléculas constituintes do combustível. (LOBO, FERREIRA e CRUZ, 2009; KNOTHE, 2006) O valor determinado para a massa específica foi  $885,4 \text{ kg m}^{-3}$  e o ponto de fulgor de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , valores semelhantes aos encontrados por Borsato *et al.* (2014) de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A viscosidade cinemática determinada para o biodiesel de óleo de soja comercial foi de  $4,29 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Alptekin e Canakci (2008) determinaram para a viscosidade cinemática a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $3,98 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  de biodiesel de óleo de soja comercial. Souza, Moura e Moura (2021) também determinaram para a viscosidade cinemática do biodiesel de soja  $4,11 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . A faixa de viscosidade aceita para o biodiesel é estreita, mas atribui valores abaixo da viscosidade de óleos vegetais ( $40 - 60 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) pois favorece a atomização e pulverização na câmara de combustão em motores.

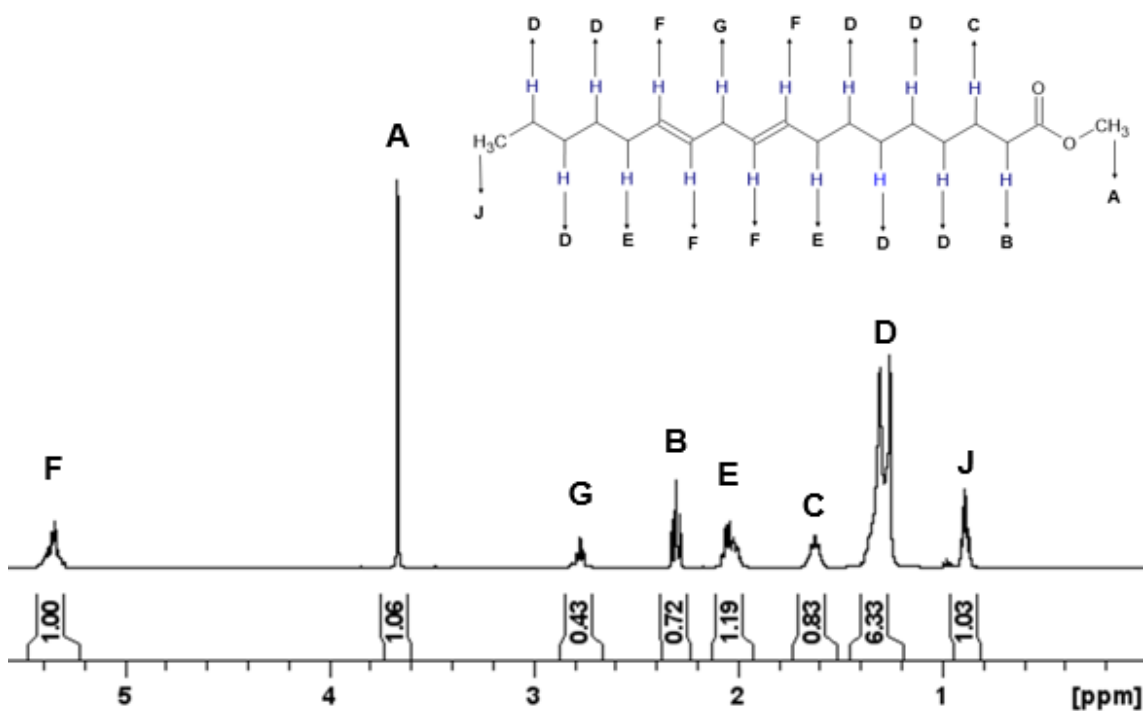
Além disso, a faixa de viscosidade está diretamente relacionada à taxa de conversão em ésteres metílicos. Segundo Vechiato (2012), taxas de conversão em ésteres acima de  $96,5\%$  conferem ao biodiesel valores de viscosidade dentro da faixa limite  $3,0 - 6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Valores de viscosidade fora dos limites determinados, reduzem a eficiência da atomização e promove a contaminação do óleo lubrificante,

causando a formação de fumaças escuras (KNOTHE, 2006). Valores elevados de viscosidade podem estar relacionados com a presença de contaminantes como mono, di e triglicerídeos, sabões residuais e produtos da oxidação do biodiesel (LOBO, CORREIA e CRUZ, 2009).

### 5.2.2 Taxa de conversão em ésteres metílicos

O teor em ésteres (% em massa) foi determinado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -  $^1\text{H}$ ). O teor em ésteres indica a conversão dos ésteres dos triacilgliceróis em ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel). Pela análise do espectro de ressonância mostrado na figura 17, podem observados os picos correspondentes aos hidrogênios presentes na molécula de éster metílico de ácidos graxos, que supostamente correspondem ao biodiesel.

Figura 17 - Espectro de RMN -  $^1\text{H}$  de ésteres metílicos de ácidos graxos



Fonte: O autor.



Foi determinado o teor de ésteres comparando os valores da integral da área dos picos referente aos sinais dos hidrogênios metoxílicos ( $\text{OCH}_3$ ) em  $\delta = 3,6$  ppm (**A**), dos hidrogênios metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos  $\delta = 2,3$  ppm (**B**).

O valor obtido foi de 97,8% (em massa), valor acima do estipulado pela RANP nº 45 de 2014, de 96,5% (massa), confirmando então a obtenção de biodiesel.

Os outros sinais também confirmam a formação de biodiesel metílico de soja, quando comparado com o espectro obtido por Ruschel *at al.* (2016). Além disso, é possível verificar que não há sinais referentes a presença de mono, di ou triglicerídeos entre os sinais em  $\delta = 4,1$  ppm e  $\delta = 4,3$  pertencente aos hidrogênios metilênicos do glicerol ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) e o sinal em  $\delta = 5,3$  ppm pertencente ao hidrogênio glicerólico ( $-\text{CH}$ ).

### 5.2.3 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do biodiesel de soja obtido está na tabela 8.

Tabela 8 – Perfil de ácidos graxos do biodiesel de soja.

Ácido graxo	Carbono:insaturações	Biodiesel de soja (%)
<i>Palmítico</i>	16:0	11,06
<i>Estearico</i>	18:0	4,69
<i>Oleico</i>	18:1	28,51
<i>Linoleico</i>	18:2	50,76
<i>Linolênico</i>	18:3	4,55
Saturados		15,75
Insaturados		83,82
<b>Total</b>		<b>99,57</b>

Fonte: O autor.

Os ésteres metílicos encontrados para o biodiesel foram palmitato de metila (11,6 %), estearato de metila (4,69 %), oleato de metila (28,51 %), linoleato de metila (50,76 %) e linolenato de metila (4,55 %). A determinação do perfil de ácidos graxos para o biodiesel também é uma forma de verificar a qualidade do biodiesel obtido e estimar a composição individual de cada um dos ésteres metílicos constituintes da mistura, pois o biodiesel pode ser proveniente de várias matérias-primas com

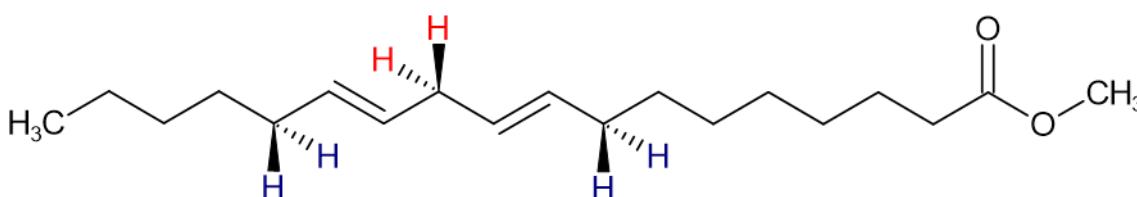
diferentes perfis de ácidos graxos podendo apresentar propriedades particulares em decorrência dessa composição.

O perfil de ácidos graxos determina o teor em ésteres metílicos saturados e insaturados que o biodiesel apresenta. A percentagem em ésteres metílicos saturados foi de 15,75 % e a percentagem em ésteres metílicos insaturados foi de 83,82 %. Candeia *at al.* (2009) encontraram para o biodiesel de soja a percentagem de 80,13 % em compostos insaturados e 19,13 em compostos saturados.

A composição de ácidos graxos do biodiesel é o fator mais importante que afeta suas propriedades, principalmente no que se refere a sua estabilidade oxidativa. A presença de compostos insaturados ou poli-insaturados no biodiesel, torna-o suscetível de sofrer processo de autoxidação pelo contato com o oxigênio do ar. Como observado na tabela 8, o principal componente do biodiesel de soja é o linolenato de metila. Sua estrutura molecular facilita o ataque de radicais livres, pois sua estrutura molecular apresenta 3 sítios de ataque radicalar, como demonstrado na figura 18.

Outro fator que eleva a diminuição da estabilidade é a presença de hidrogênios bis-alílicos. A presença desses hidrogênios favorece ao ataque de radicais. O Intermediário radical formado é capaz de ser estabilizados por ressonância com outros dois carbonos adjacentes ao carbono do radical.

Figura 18 - Estrutura molecular do linolenato de metila. Hidrogênios destacados demonstram os locais de ataque por radicais.



Fonte: O autor.

Knothe e Dunn (2003) estudaram as taxas relativas de oxidação de alguns ésteres metílicos dentre eles oleato de metila, linolenato de metila e linolenato de metila, ambos insaturados. Constataram que a velocidade da reação de oxidação é influenciada pela quantidade de duplas ligações existentes na molécula. Para tanto, propuseram que a taxa de velocidade de oxidação desses ésteres seria: 1 para

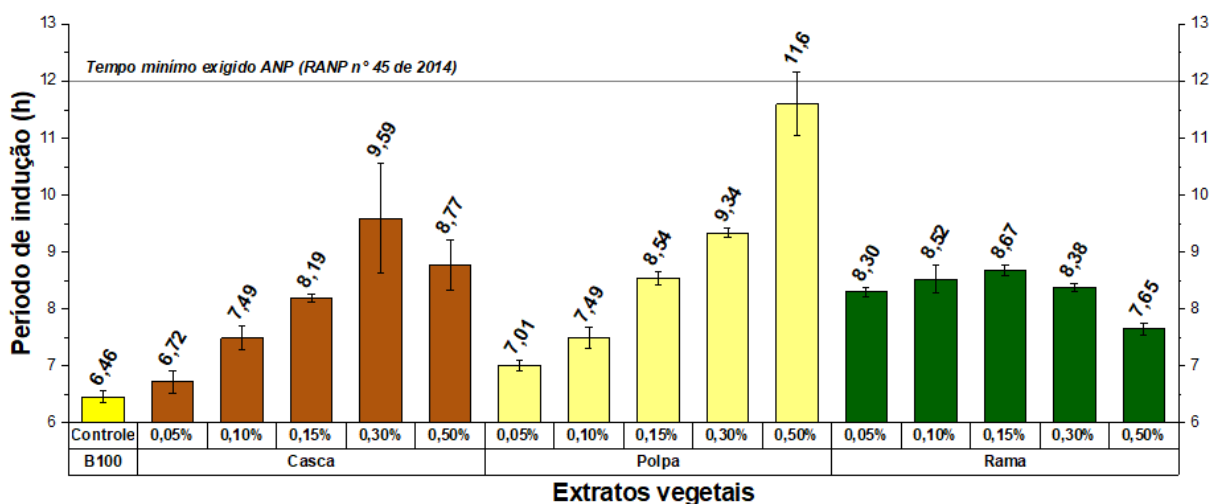
oleatos, 41 para lionoleatos e 98 para linolenatos. Knothe (2005) também menciona que pequenas quantidades de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados possuem elevado efeito na aceleração da reação de autoxidação.

### 5.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Foram realizados em ensaios de estabilidade oxidativa nas concentrações de 0,00 (% m/m - B100), 0,05 (% m/m), 0,10 (% m/m), 0,15 (% m/m), 0,30 (% m/m) e 0,50 (% m/m). A estabilidade oxidativa do biodiesel, com os aditivos estudados neste trabalho, está relacionada com a capacidade antioxidante dos extratos (tabela 5). Esta estabilidade está diretamente relacionada com o período de indução obtido pelo método Rancimat.

Os resultados de estabilidade oxidativa obtidos para os extratos de polpa, casca e rama, nas diferentes concentrações, estão demonstrados no gráfico 7.

Gráfico 7 - Resultados referente a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja aditivados com os extratos vegetais.



Fonte: O autor.

É possível observar, pelo gráfico 7, o comportamento dos extratos em diferentes concentrações e para cada parte da planta. Em decorrência disso, foram elaborados testes estatísticos para verificar com veemência e robustez os resultados mais significativos e todas as interações que ocorrem entre cada extrato vegetal, cada grupo de concentrações e sua ação antioxidante em biodiesel.

Observa-se pela análise de variância do modelo estatístico dos contrastes que o p-valor obtido é menor que o nível de significância adotado ( $\alpha = 0,05$ ), indicando que existem efeitos significativos entre as tratamentos. Os dados referentes a análise de variância do modelo estão na tabela 9.

No modelo adotado, utilizou-se uma classificação simples inteiramente casualizado com 15 tratamentos com 4 repetições cada amostra. Observa-se que o coeficiente de variação (%) ficou apenas em 3,91%, indicando “os resultados dos experimentos se aproximam da média estatísticas. Os resultados referentes a análise de variância para os contrastes testados estão dispostos na tabela 10.

Tabela 9 - Análise de variância da modelo utilizado.

<b>Fv</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>Fc</b>	<b>Pr &gt; Fc</b>
<b>Tratamento</b>	15	93,20706	6,21	58,965	<0,0001
<b>Erro</b>	48	5,058325	0,105382		
<b>Total corrigido</b>	63	98,26539			
<b>CV (%) =</b>	3,91				
<b>Média geral</b>	8,294531			<b>Número de observações: 64</b>	

Fonte: O autor.

De modo geral, quase todos os extratos diferiram do controle, pois o p-valor < 0,0001 para cada contraste. Entretanto, o único contraste que não foi significativo foi do extrato vegetal da casca na concentração de 0,05 %. Esse fato pode ser justificado pela baixa concentração de extrato adicionado ao biodiesel, o qual não teve efeito significativo quando contrastado com o controle. Portanto, é possível afirmar que os extratos vegetais possuem atividade antioxidante quando aplicados em biodiesel, porém em diferentes proporções.

Para explorar o comportamento dos extratos de cada parte da planta com as suas concentrações e sua influência no período de indução do biodiesel, realizou-se outro procedimento estatístico para averiguar tal fato e procurar determinar o comportamento de cada extrato do biodiesel com a elevação da concentração de extrato.

O procedimento consistiu num delineamento experimental totalmente aleatorizado com esquema fatorial 3 x 5, tendo como fatores a concentração a o extrato da planta. Dessa forma foram averiguadas as interações entre cada extrato

vegetal e a concentração e por fim foram analisados os efeitos da concentração em cada extrato, ambos aplicados em biodiesel. A análise de variância para o modelo é demonstrada na tabela 11.

Pela análise de variância (tabela 11, após realização do teste de normalidade Shapiro-Wilk a partir dos quadrados dos resíduos, onde  $p > 0,0001$  e de homogeneidade de variâncias a partir do teste de Hartley) observa-se que todos os efeitos de interação entre cada concentração e o extrato vegetal foi significativo pois  $p\text{-valor} < \alpha = 0,05$ . Então, para verificar os efeitos significativos de interação foi realizado teste de tukey. Os resultados estão dispostos na tabela 12.

Tabela 10 - Análise de variância dos períodos de indução dos extratos em contraste com o controle (B100).

Extrato vegetal	Contraste		<i>p</i> -valor ( $\alpha = 0,05$ )
	Concentração (%)	Controle	
<b>Casca</b>	0,05 (+1)	B100 (-1)	0,245
	0,10 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,15 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,30 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,50 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
<b>Polpa</b>	0,05 (+1)	B100 (-1)	0,019
	0,10 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,15 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,30 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,50 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
<b>Rama</b>	0,05 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,10 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,15 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,30 (+1)	B100 (-1)	<0,0001
	0,50 (+1)	B100 (-1)	<0,0001

Fonte: O autor.

Tabela 11 - Análise de variância dos extratos para cada concentração. ( $\alpha = 0,05$ )

	<b>Fv</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>Fc</b>	<b>Pr &gt; Fc</b>
<b>Concentração*Casca</b>		4	19,598150	4,899538	43,867	0,0000
<b>Concentração*Polpa</b>		4	52,250330	13,062583	116,95	0,0000
<b>Concentração*Rama</b>		4	2,479970	0,619993	5,551	0,0010
<b>Erro</b>		45	5,02605	0,11169		

Fonte: O autor

Tabela 12 – Resultados das variâncias obtidas pelo teste de Tukey para o biodiesel com aditivos em diferentes concentrações.

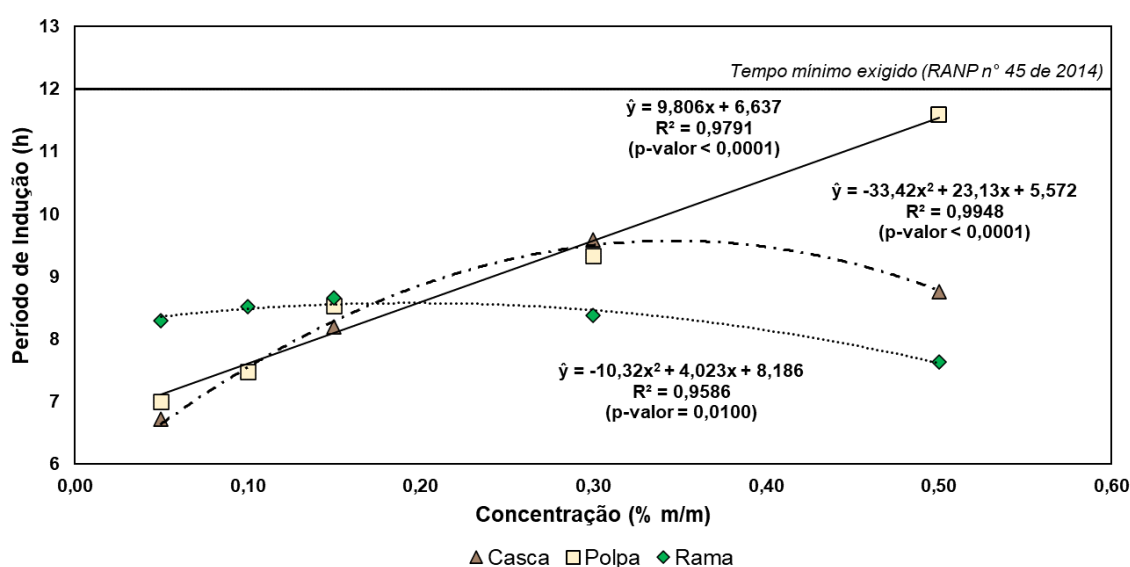
		<b>Período de indução (h)</b>				
		<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,15</b>	<b>0,30</b>	<b>0,50</b>
<b>Concentração (% m/m)</b>						
<b>Extrato vegetal</b>	<b>Casca</b>	6,72a	7,49a	8,2	9,58b	8,76 <sup>a</sup>
	<b>Polpa</b>	7,01a	7,48a	8,54	9,34b	11,59b
	<b>Rama</b>	8,29b	8,52b	8,68	8,38a	7,64c

Nota: letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p$ -valor < 0,05). Letras iguais na mesma linha não possuem correlação. Colunas sem letras indicam que as interações não foram significativas ( $p$ -valor > 0,05). Fonte: O autor.

Ao comparar os resultados obtidos pelo teste de tukey ( $p$ -valor < 0,05) mostrados na Tabela 12, nota-se que entre a casca e polpa não ocorre diferença significativa nas concentrações mais baixas, em 0,05 % (m/m), 0,10 % (m/m) e 0,30 % (m/m). Na concentração de 0,15 % (m/m) não houveram interações significativas. Em concentração mais elevada, de 0,50% (m/m) o comportamento foi o mais significativo e reflete a composição do extrato vegetal. Dessa forma, é possível que haja existência de algum composto oriundo da periderme do genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. que

possa atuar de forma antagônica em concentrações acima de 0,30% m/m. O mesmo ocorre no extrato vegetal das ramas. Ao analisar a composição do extratos, verifica-se que o extratos das ramas possui clorofilas. São relatados na literatura que em sistemas biológicos, as clorofilas possuem atividade antioxidante. Mas, como demonstrado, o extrato etanólico das ramas apresentou desempenho relativamente baixo. Apesar do seu alto teor em compostos fenólicos, alguns relatos na literatura demonstram que seu teor em flavonoides é baixo. Os compostos fenólicos simples, como derivados de ácidos cinamico e ácido benzoico, tem menor solubilidade em biodiesel, quando comparado com flavonoide. Aliado a esse fato, está o alto teor em clorofilas. Como demonstrada na figura 14, a estrutura molecular das clorofilas é volumosa e possui alta solubilidade em óleos vegetais e biodiesel. Devido a esse fato, as clorofilas podem impedir que flavonoides consigam atuar como antioxidantes primários. Para contemplar a discussão em relação a atividade antioxidante dos extratos, realizou-se a ultima análise do comportamento dos extratos. Os resultados para o estudo de cada extrato com a variação da concentração foram submetidos análises de regressão. Os valores obtidos são demonstradas no gráfico 8. As equações obtidas para modelo experimental gerado são disposta na tabela 13.

Gráfico 8 - Análises de regressão para cada extrato vegetal.



Fonte: O autor.

Aliado ao estudo anterior, a influência da composição do extrato pode ser observada pelos comportamentos dos extratos quando aplicados em biodiesel e o período de indução resultante.

Tabela 13 - Equações e coeficientes de regressão obtidas para os modelos ( $\alpha = 0,05$ ).

	Coeficientes de regressão ( $R^2$ )	p-valor
$\hat{y} = 9,806x + 6,637$	0,9791	<0,0001
$\hat{y} = -33,42x^2 + 23,13x + 5,572$	0,9948	<0,0001
$\hat{y} = -10,32x^2 + 4,023x + 8,186$	0,9586	0,0100

Fonte: O autor.

O extrato das ramas do genótipo apresentou atividade antioxidante em biodiesel, porém não suficiente para atender as normas da ANP. Além disso, à medida que a concentração do extrato aumentou, sua atividade antioxidante foi diminuindo gradativamente, tendo um máximo (calculado pela derivada da curva) apresentado pela melhor regressão obtida, compreendido na concentração de 0,19% (m/m).

O extrato das cascas também apresentou um máximo de atividade antioxidante obtido pelo máximo da curva derivada a equação de regressão, em 0,33% (m/m). A composição do extrato das cascas não apresentou teores em clorofilas e possui melhor atividade antioxidante em biodiesel quando comparada com as folhas. Portanto a limitação do extrato em biodiesel pode estar atrelada a efeitos antagônicos de compostos oriundo das da periderme do genótipo, com mencionado anteriormente. Por fim, o extrato com melhor atividade antioxidante foi o extrato da polpa. O valor de estabilidade obtido para a concentração de 0,5% (m/m) ficou próximo o Período de Indução estipulado pela Agência nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 12h de estabilidade. Observou-se que o comportamento do extrato foi crescente à medida que a concentração aumenta. Esse fato deve ser levado em consideração, visto que o biodiesel utilizado é produzido a partir de óleo vegetal de soja, o qual possui elevado teor em compostos insaturados, tornando-o suscetível de sofrer oxidação. Portanto, destaca-se que nessa faixa de valores de concentração adotado (0,05% m/m - 0,50% m/m), o extrato vegetal da polpa teve um comportamento linear.



De forma geral, os extratos de casca, polpa e rama do genótipo de *I. batatas* (L.) Lam. apresentaram maiores resultados de Período de Indução quando comparados com B100. Porém poucos resultados excederam um percentual de 50% de elevação do período de indução. Dessa forma, para elucidar as limitações dos extratos vegetais de *I. batatas* (L.) Lam. são necessários estudos sobre a determinação de compostos presentes bem como sua composição. Pois, foi possível verificar que a composição do extrato vegetal possui uma faixa de valores limites de atividade antioxidante e essa pode ser influenciada pela presença de compostos, como pigmentos naturais e ácidos fenólicos simples.

## 6 CONCLUSÃO

O extrato etanólico das cascas, ramas e polpa do genótipo de *Ipomoea batatas* (L.) Lam. (LAMA) aumentou a estabilidade à oxidação do biodiesel produzido a partir de soja. Os extratos contêm compostos o-difenolicos, flavonóides, açúcares redutores, flavonóis e carotenoides, que refletem nos valores da capacidade antioxidante dos extratos obtidos, sendo que a polpa do genótipo LAMA foi a que apresentou maior capacidade antioxidante, de acordo com os métodos utilizados. Devido à presença de quantidades variáveis desses antioxidantes, presentes nas cascas, polpa e ramas da LAMA houve um aumento no tempo de indução do biodiesel de soja com os respectivos extratos etanólicos, sendo o maior aumento de 79,9% para o extrato da polpa na concentração de 0,50%, que apresentou um período de indução médio de 11,59 h.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; VIEIRA, J. N. de S.; RAMOS, S. Y. Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel: diretrizes, desafios e perspectivas. **Revista de Política Agrícola**, n. 3, p.5-18, 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. Portaria nº 45, de 25 de agosto de 2014. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em 20 de ago. de 2022.
- AHMAD, A.L.; YASIN, N.H. Mat; DEREK, C.J.C.; LIM, J.K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 584-593, jan. 2011.
- AHMED, M.; AHMAD, K. A.; VO, D. N.; YUSUF, M.; HAQ, A.; ABDULLAH, A.; ASLAM, M.; PATLE, D. S.; AHMAD, Z.; AHMAD, E. Recent trends in sustainable biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts: function of supports, promoters, synthesis techniques, reaction mechanism, and kinetics and thermodynamic studies. **Energy Conversion And Management**, v. 280, p. 116821, mar. 2023.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, n. 12, p. 2623-2630, dez. 2008.
- ALSAEDI, A. A.; HOSSAIN, Md. S.; BALAKRISHNAN, V.; SHAAH, M. A. H.; MAKHTAR, M. M. Z.; ISMAIL, N.; NAUSHAD, M.; BATHULA, C. Extraction and separation of lipids from municipal sewage sludge for biodiesel production: kinetics and thermodynamics modeling. **Fuel**, v. 325, p. 124946, out. 2022.
- ALTHWAB, S.; MOUSA, H. M.; EL-ZAHA, K. M; ZAHER, A. M. A. Protective Effect of Sweet Potato Peel against Oxidative Stress in Hyperlipidemic Albino Rats. **Food And Nutrition Sciences**, v. 10, n. 05, p. 503-516, 2019.
- ALVES, J. M. A.; SOUZA, A. A.; SILVA, S. R. G.; LOPES, G. N.; SMIDERLE, O. J.; UCHOA, S. C. P. Pinhão-manso: uma alternativa para a produção de biodiesel na agricultura familiar da Amazônia Brasileira. **Agroambiente On-line**, v. 2, p. 57-68, 2008.
- AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. de A. C. S.; FARO, Z. P. de. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, v. 19, n. 2, p. 233-243, abr. 2006.
- AMERICAN Society for Testing and Materials - ASTM. Disponível em: <https://www.astm.org/>. Acesso em: 1 de ago. de 2022.
- AMRAN, N. A.; BELLO, U.; RUSLAN, M. S. H. The role of antioxidants in improving biodiesel's oxidative stability, poor cold flow properties, and the effects of the duo on engine performance: a review. **Heliyon**, v. 8, n. 7, p. 1-5, jul. 2022.

ANASTÁCIO, A.; CARVALHO, I. S. Spotlight on PGI Sweet Potato from Europe: study of plant part, time and solvent effects on antioxidant activity. **Journal Of Food Biochemistry**, v. 37, n. 5, p. 628-637, 3 fev. 2013.

ANASTÁCIO, A.; SILVA, R.; CARVALHO, I. S. Phenolics extraction from sweet potato peels: modelling and optimization by response surface modelling and artificial neural network. **Journal Of Food Science And Technology**, v. 53, n. 12, p. 4117-4125, dez. 2016.

ANJEKAR, R.D.; DESHMUKH, D. A review of the effect of the composition of biodiesel on NO<sub>x</sub> emission, oxidative stability and cold flow properties. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1401-1411, fev. 2016.

ARAÚJO, L.; COELHO, M. J. Energy and environment public policies: towards a sustainable country. **Sociologia, Problemas e Práticas**, n. 72, p. 145-158, 2013.

ARO, E. From first generation biofuels to advanced solar biofuels. **Ambio**, v. 45, n. 1, p. 24-31, 14 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO brasileira das indústrias de óleos vegetais - ABIOVE. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas/>. Acesso em: 20 de ago. de 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441: Produtos de petróleo — Líquidos transparentes e opacos — Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica**. Rio de Janeiro, p. 1-22. 2014

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14448: Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel — Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica**. Rio de Janeiro, p. 1-22. 2013

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148: Petróleo e derivados de petróleo — Determinação da massa específica, densidade relativa e °API — Método do densímetro**. Rio de Janeiro, p. 1-11. 2013

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7974: Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado Tag**. Rio de Janeiro, p. 1-17. 2014.

ATHAR, M.; ZAIDI, S. Biodiesel Production Technologies. **Biodiesel Technology And Applications**, p. 241-265, 18 jun. 2021.

BASTOS, R. K.; FRIGO, E. P.; SANTOS, R. F.; MARTINEZ, D. G.; MOREIRA, M. C. L.; ALVES, H. Biodiesel de Segunda Geração. J. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.4, p. 120-131, 2015.

BENZIE, I. F.F.; STRAIN, J.J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": the frap assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70-76, jul. 1996.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice?. **Developments In Oils And Fats**, p. 192-203, 1995.

BERKER, K. I.; OLGUN, F. A. O.; OZYURT, D.; DEMIRATA, B.; APAK, R. Modified Folin–Ciocalteu Antioxidant Capacity Assay for Measuring Lipophilic Antioxidants. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 61, n. 20, p. 4783-4791, 13 maio 2013.

BIODIESEL Production by Country. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/energy/?product=biodiesel&graph=production&display=rank>. Acesso em: 5 de ago. de 2022.

BIODIESELBR. Revista. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/revista/promo/edicoes-anteriores>. Acesso em: 01 de ago. de 2022.

BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. **Temas Selectos en Aceites y Grasas**. São Paulo: Blucher, 2012.

BRADSHAW, J. E. **Root And Tuber Crops**. 1. ed. Springer, 2010.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.e.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lwt - Food Science And Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BRASIL. Lei nº11.097 de 13 de janeiro de 2005. Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. 13 de jan. 2005. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF., 13 de jan. 2005.

BRASIL. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br>. Acesso em: 05 de agosto de 2022.

BRASIL. Ministério de minas e energia. Disponível:< <https://www.gov.br/mme/pt-br>>. Acesso em: 10 de julho de 2022.

BRÊDA, G. C.; AGUIEIRAS, E. C.G.; CIPOLATTI, E. P.; GRECO-DUARTE, J.; COLLAÇO, A. C. de A.; CAVALCANTI, E. D. C.; CASTRO, A. M. de; FREIRE, D. M.G. Current approaches to use oil crops by-products for biodiesel and biolubricant production: focus on biocatalysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101030, jun. 2022.

BRINKMAN, M L. J.; HILST, F. D.; FAAIJ, A. P. C.; WICKE, B. Low-ILUC-risk rapeseed biodiesel: potential and indirect ghg emission effects in eastern romania. **Biofuels**, v. 12, n. 2, p. 171-186, 17 maio 2018.

CANDEIA, R.A.; SILVA, M.C.D.; CARVALHO FILHO, J.R.; BRASILINO, M.G.A.; BICUDO, T.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 738-743, abr. 2009.

CARVALHO, A. L.; SANTANA, S. M. F.; SILVA, C. S. Evaluation of the oxidative stability of biodiesel blends from soybean, tallow and castor bean using experimental mixture design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1373–1379, 2013

CARVALHO, J. C. T.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P.; SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P., *at al.* (Eds.). **Farmacognosia**: da planta ao medicamento. 6. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.

CARVALHO, L. M. J. de; ORTIZ, G. M. D.; CARVALHO, J. L. V. de; SMIRDELE, L.; CARDOSO, F. de S. N. Carotenoids in Yellow Sweet Potatoes, Pumpkins and Yellow Sweet Cassava. **Carotenoids**, p. 1-5, 14 jun. 2017.

CAVALCANTE FILHO, P. G.; BUAINAIN, A. M.; CUNHA, M. P. da. Avaliação dos impactos socioeconômicos da cadeia produtiva do Biodiesel na agricultura familiar brasileira. **Estudos Econômicos**, v. 51, n. 3, p. 493-527, set. 2021.

CAVALCANTE, F. T. T.; SIMAO NETO, F.; FALCÃO, I. R. de A.; SOUZA, J. Erick da S.; MOURA JUNIOR, L. S. de; SOUSA, P. da S.; ROCHA, T. G.; SOUSA, I. G. de; GOMES, P. H. de L.; SOUZA, M. C. M. de. Opportunities for improving biodiesel production via lipase catalysis. **Fuel**, v. 288, p. 119577, mar. 2021.

CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O. Biodiesel production from castor oil in Brazil: a difficult reality. **Energy Policy**, v. 38, n. 8, p. 4031-4039, ago. 2010.

CHAN, Y.; CHENG, N.; NIGAM, P.; OWUSU-APENTEN, R. Effect of pH on the Radical Quenching Capacity of Tea Infusions Using the ABTS•+ Assay. **Journal Of Applied Life Sciences International**, v. 6, n. 2, p. 1-8, 10 jan. 2016.

CHOZHAVENDHAN, S.; SINGH, M. V. P.; FRANSILA, B.; KUMAR, R. P.; DEVI, G. K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research In Green And Sustainable Chemistry**, v. 1-2, p. 1-6, fev. 2020.

CONCEIÇÃO, L. R. V.; CARNEIRO, L. M.; RIVALDI, J. D. ; CASTRO, Heizir F. de. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops And Products**, v. 89, p. 416-424, out. 2016.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R.A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B; FERNANDES, V. J; SOUZA, A. G. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. **Energy e Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 8 jul. 2005.

CORRENTE, J. E.; NOGUEIRA, M. C. S.; COSTA, B. M. Contrastes ortogonais na análise do controle de volatilização de amônia em compostagem. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 2, p. 407-412, jun. 2001.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel** a realistic fuel alternative for diesel engines. 1. ed. London: Springer, 2008.

DONADO-PESTANA, C. M.; SALGADO, J. M.; RIOS, A. de O.; SANTOS, P. R. dos; JABLONSKI, A. Stability of Carotenoids, Total Phenolics and In Vitro Antioxidant Capacity in the Thermal Processing of Orange-Fleshed Sweet Potato (*Ipomoea*

batatas Lam.) Cultivars Grown in Brazil. **Plant Foods For Human Nutrition**, v. 67, n. 3, p. 262-270, 17 jul. 2012.

DURÁN, A; SHAW, J; MOL, P C; BOWERS, B; SILVERMAN, S J; VALDIVIESO, M H; CABIB, E. The function of chitin synthases 2 and 3 in the *Saccharomyces cerevisiae* cell cycle. **Journal Of Cell Biology**, v. 114, n. 1, p. 111-123, 1 jul. 1991.

EMPRESA brasileira de pesquisa agropecuária - EMBRAPA. Disponível em: <https://www.embrapa.br/>. Acesso em: 14 de ago. de 2022

EMPRESA de pesquisa energética - epe. dados abertos. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/dados-abertos>. Acesso em: 15 de ago. de 2022.

EUROPEAN STANDARD EN 14112: **Derivados de gordura e óleo - Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) - Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada)** - Esta Norma Europeia especifica um método para a determinação da estabilidade à oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) a 110 °C, por meio da mensuração do período de indução até 48 h. República Tcheca, 2012.

EUROPEAN STANDARD EN 14214: **Produtos líquidos de petróleo. Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) para uso em motores a diesel e aplicações de aquecimento.** República Tcheca, 2012.

EYRAT-MAILLARD, M. N.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Antioxidant activity of phenolic compounds in 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (AAPH)-induced oxidation: synergistic and antagonistic effects. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1007, out. 2003.

FABA, E. M. S.; FERRERO, G. O.; DIAS, J. M.; EIMER, G. A. Alternative Raw Materials to Produce Biodiesel through Alkaline Heterogeneous Catalysis. **Catalysts**, v. 9, n. 8, p. 690, 15 ago. 2019.

FATTAH, I.M. R.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; HAZRAT, M.A.; MASUM, B.M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A.M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356-370, fev. 2014.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, fev. 2005.

FIDRIANN, I.; WINDYASWARI, A. S.; WIRASUTISNA, K. R. Antioxidant Capacities of Various Leaves Extract from Five Colors Varieties of Sweet Potatoes Tubers Using ABTS, DPPH Assays and Correlation with Total Flavonoid, Phenolic, Carotenoid Content. **Research Journal of Medicinal Plants**, 7: 130-140. 2013.

FIDRIANNY, I.; WINDYASWAR, A. S.; WIRASUTISN, K. R. Antioxidant Capacities of Various Leaves Extract from Five Colors Varieties of Sweet Potatoes Tubers Using ABTS, DPPH Assays and Correlation with Total Flavonoid, Phenolic, Carotenoid Content. **Research Journal Of Medicinal Plant**, v. 7, n. 3, p. 130-140, 1 mar. 2013.

FOTOUO-M, H.; VORSTER, J.; DUTOIT, E.s.; ROBBERTSE, P.J. The effect of natural long-term packaging methods on antioxidant components and malondialdehyde content and seed viability Moringa oleifera oilseed. **South African Journal Of Botany**, v. 129, p. 17-24, mar. 2020.

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

FRANÇA, Giselle de L. **Análise da estabilidade oxidativa de biodiesel de soja com aditivos naturais antioxidantes**. 2020. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2020.

FRANCISCO, E. C.; FRANCO, T. T.; MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. Produção de biodiesel de terceira geração a partir de microalgas. **Ciência Rural**, v. 45, n. 2, p. 349-355, fev. 2015.

FROND, A.D.; IUHAS, C. I.; STIRBU, I.; LEOPOLD, L.; SOCACI, S.; ANDREEA, S.A.; AYVAZ, H.; ANDREEA, S.; MIHAI, S.; DIACONEASA, Z.A.; SOCACIU, C. Phytochemical Characterization of Five Edible Purple-Reddish Vegetables: Anthocyanins, Flavonoids, and Phenolic Acid Derivative. **Molecules**, 24, p.1536, 2019.

GABILONDO, J.; CORBINO, G.; CHLUDIL, H.; MALEC, L. Bioactive compounds of two orange-fleshed sweet potato cultivars (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) in fresh, stored and processed roots. **Applied Food Research**, v. 2, n. 1, p. 100061, jun. 2022.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 0-1, 2014.

GRANATO, D.; MARGRAF, T.; BROTZAKIS, I.; CAPUANO, E.; VAN RUTH, S. M. Characterization of Conventional, Biodynamic, and Organic Purple Grape Juices by Chemical Markers, Antioxidant Capacity, and Instrumental Taste Profile. **Journal Of Food Science**, v. 80, n. 1, p. 55-65, 19 dez. 2014.

GRANATO, D.; NUNES, D. S.; **Análises químicas, propriedades funcionais e controle da qualidade de alimentos e bebidas** – Uma abordagem teórica e prática. **Elsevier**, 2016.

GRÜNEBERG, W. J.; MA, D.; MWANGA, R. O. M.; CAREY, E. E.; HUAMANI, K.; DIAZ, F.; EYZAGUIRRE, R.; GUAF, E.; JUSUF, M.; KARUNIAWAN, A. Advances in sweetpotato breeding from 1992 to 2012. *Potato And Sweetpotato In Africa: transforming the value chains for food and nutrition security*, p. 3-68, jan. 2015. GUI, M.M.; LEE, K.T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, nov. 2008.

GUINAZ, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.



GUL, M.; MUJTABA, M.A.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; ZULKIFLI, N.W.M. Methods for Biodiesel Production. **Biodiesel Technology And Applications**, p. 267-283, 18 jun. 2021.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M. Moisture Removal Substantially Improves the Efficiency of in Situ Biodiesel Production from Soybeans. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 2, p. 197-204, 19 dez. 2006.

HAJEYAH, A. A.; GRIFFITHS, W. J.; WANG, Y.; FINCH, A. J.; O'DONNELL, Valerie B. The Biosynthesis of Enzymatically Oxidized Lipids. **Frontiers In Endocrinology**, v. 11, p. 0-2, 19 nov. 2020.

HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: a review. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 3, p. 709-732, maio 2012.

HEIDARI, S.; WOOD, D. A. **Biodiesel: Production Methods and Feedstocks**. 1. ed. India: Scrivener Publishing, 2021.

HEINONEN, I. M.; MEYER, A. S.; FRANKEL, E. N. Antioxidant Activity of Berry Phenolics on Human Low-Density Lipoprotein and Liposome Oxidation. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4107-4112, 12 set. 1998.

HERALD, T. J.; GADGIL, P.; TILLEY, M. High-throughput micro plate assays for screening flavonoid content and DPPH-scavenging activity in sorghum bran and flour. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, v. 92, n. 11, p. 2326-2331, 14 mar. 2012.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; KUMAR, D.; SINGH, B.; SHAHBEIG, H.; LAM, S. S.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M. Biodiesel antioxidants and their impact on the behavior of diesel engines: a comprehensive review. **Fuel Processing Technology**, v. 232, p. 107-264, jul. 2022

HOUHAN, S.; SHARMA, K.; ZHA, J.; GULERIA, S.; KOFFAS, M. A. G. R. Advances in the Recombinant Biosynthesis of Polyphenols. **Frontiers In Microbiology**, v. 8, p. 1-10, 16 nov. 2017.

HUE, S. M.; BOYCE, A. N.; SOMASUNDRAM, C. Antioxidant activity, phenolic and flavonoid contents in the leaves of different varieties of sweet potato (*Ipomoea batatas*). **Australian Journal of Crop Science**. n. 6. v. 3. p. 375-380, 2012.

IM, Y. R.; KIM, I.; LEE, J. Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Purple Sweet Potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.): varietal comparisons and physical distribution. **Antioxidants**, v. 10, n. 3, p. 462, 16 mar. 2021.

JACOB, A.; ASHOK, B.; ALAGUMALAI, A.; CHYUAN, O. H.; LE, P. T. K. Critical review on third generation micro algae biodiesel production and its feasibility as future bioenergy for IC engine applications. **Energy Conversion And Management**, v. 228, p. 113655, jan. 2021.

JAFARIHAGHIGHI, F.; BAHRAMI, H.; ARDJMAND, M.; MIRZAJANZADEH, M. Combustion, performance, emission and fatty acid profiles analysis of third generation

biodiesels obtained from a recycle and fresh feedstock: a comparative assessment. **International Journal Of Sustainable Engineering**, v. 14, n. 6, p. 2114-2125, 4 ago. 2021.

JAFARIHAGHIGHI, F.; BAHRAMI, H.; ARDJMAND, M.; MIRZAJANZADEH, M.; HAGHIGHI, B. J.; MAHDAVI, A. Comparing among second, third, and fourth generations (genetically modified) of biodiesel feedstocks from the perspective of engine, exhaust gasses and fatty acid: comparative assessment. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 2, p. 100025, jun. 2022.

JAICHANDAR, S; ANNAMALAI, K. The Status of Biodiesel as an Alternative Fuel for Diesel Engine – An Overview. **Journal of Sustainable Energy & Environment**. n. 2 p.71-75, (2011).

JEYAKUMAR, N.; NARAYANASAMY, B.; BALASUBRAMANIAN, D.; VISWANATHAN, K. Characterization and effect of Moringa Oleifera Lam. antioxidant additive on the storage stability of Jatropha biodiesel. **Fuel**, [S.L.], v. 281, p. 118614, dez. 2020.

JIA, R.; TANG, C.; CHEN, J.; ZHANG, X.; WANG, Z. Total Phenolics and Anthocyanins Contents and Antioxidant Activity in Four Different Aerial Parts of Leafy Sweet Potato (*Ipomoea batatas* L.). **Molecules**, v. 27, n. 10, p. 3117, 12 maio 2022.

JUNG, J.K., LEEM S.U., KOZUKUE, N., LEVIN, C.E. and FRIEDMAN, M. Distribution of phenolic compounds and antioxidative activities in parts of sweet potato (*Ipomea batatas* L.) plants and in home processed roots. **J. Food Comp. Anal.**24: 29–37. 2011.

KEERA, S.T.; SABAGH, S.M. El; TAMAN, A.R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal Of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 979-984, dez. 2018.

KIBE, N.J., GUKA, S.K.G., OLOO, M.O., KATHURE, D., WANGARI, P.M. THE ROLE OF PHYTOCHEMICALS IN PREVENTION AND CONTROL OF CHRONIC DISEASES. **International Journal of Current Research**. v. 9, n.12, pp.62540-62543, 2017.

KIEFER, W. F. S.; SALGADO, Y. C. de S.; CASTAGNOLLI JUNIOR, J. O.; ARRUA, M. E. P.; ANTUNES, S. R. M. Avaliação da atividade antioxidante do extrato de *Euphorbia tirucalli linneau* na produção do biodiesel de soja. **Engenharia Sanitária e Ambiental: Tecnologias para a Sustentabilidade 2**, p. 75-90, 11 abr. 2019.

KIL, E.-J.; KIM, J.; BYUN, H.-S.; KWAK, H.-R.; KIM, M.-K.; CHOI, H.-S.; CHUNG, M.-N.; LEE, S. First Report of Sweet potato golden vein associated virus Infecting Sweet Potato in Korea. **Plant Disease**, v. 98, n. 8, p. 1163-1163, ago. 2014.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, jun. 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p.669-677, jul. 2007.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10500, p.1021-1026, Illinois, 2003.

KNOTHE, G.; KENAR, J. A.; DUNN, R. O.; RYAN, T. W.; MATHEAUS, A. Physical properties of oleochemical carbonates. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 3, p. 201-205, mar. 2005.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress In Energy And Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, jan. 2017.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059-1065, jun. 2005.

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

KNOTHE, G.; VAN GARPEN, J; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. 1. ed. AOCS Press, Champaign: Estados Unidos, 2006.

KORETI, D.; KOSRE, A.; JADHAV, S. K.; CHANDRAWANSHI, N. K. A comprehensive review on oleaginous bacteria: an alternative source for biodiesel production. **Bioresources And Bioprocessing**, v. 9, n. 1, p. 25-30, 22 abr. 2022.

KOUROUMA, V.; MU, T.; ZHANG, M.; SUN, H. Comparative study on chemical composition, polyphenols, flavonoids, carotenoids and antioxidant activities of various cultivars of sweet potato. **International Journal Of Food Science & Technology**, v. 55, n. 1, p. 369-378, 7 out. 2020.

KROCHMAL-MARCZAK, B.; CEBULAK, T.; KAPUSTA, I.; OSZMIAŃSKI, J.; KASZUBA, J.; ŚUREK, N. The Content of Phenolic Acids and Flavonols in the Leaves of Nine Varieties of Sweet Potatoes (*Ipomoea batatas* L.) Depending on Their Development, Grown in Central Europe. **Molecules**, v. 25, n. 15, p. 3473, 30 jul. 2020.

KROCHMAL-MARCZAK, B.; SAWICKA, B.; KRZYSZTOFIK, B.; DANILČENKO, H.; JARIENE, E. The Effects of Temperature on the Quality and Storage Stability of Sweet Potato (*Ipomoea batatas* L. [Lam]) Grown in Central Europe. **Agronomy**, v. 10, n. 11, p. 1665, 28 out. 2020.

KROCHMAL-MARCZAKA, B., MICHALAKC, M., KIEŁTYKA-DADASIEWICZ, A. Comparative assessment of phenolic content, cellular antioxidant, antityrosinase and protective activities on skin cells of extracts from three sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) cultivars . **Journal of King Saud University – Science**, v. 33, n. 6, p.101532, 2021.

KROZA, Danijela; MEKINIĆ, Ivana Generalić; SVILOVIĆ, Sandra; HMAT, Vida; KATALINIĆ, Višnja. Investigation of the potential synergistic effect of resveratrol with other phenolic compounds: a case of binary phenolic mixtures. **Journal Of Food Composition And Analysis**, v. 38, p. 13-18, mar. 2015.

KUAN, L.; THOO, Y.; SLOW, L.. Bioactive components, ABTS radical scavenging capacity and physical stability of orange, yellow and purple sweet potato (*Ipomoea batatas*) powder processed by convection- or vacuum-drying methods. **International Journal Of Food Science & Technology**, v. 51, n. 3, p. 700-709, 13 jan. 2016.

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

KUMORO, A. C.; SAEED, M. T. M. N. Ultrasound-assisted transesterification of tropical goat fat – Palm oil blend for biodiesel synthesis. **Energy Conversion And Management: X**, v. 14, p. 100213, maio 2022.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; RAMOS, Á.; ÁLVAREZ, B. Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels. **Fuel**, v. 93, p. 391-396, Mar. 2012.

LATORRE, A. A. S. B. de; HENDERSON, T.; NIGAM, P. S.; OWUSU-APENTEN, Richard K. A universally calibrated microplate ferric reducing antioxidant power (FRAP) assay for foods and applications to Manuka honey. **Food Chemistry**, v. 174, p. 119-123, maio 2015.

LAU, C. H.; GAN, S.; LAU, H. Lik N.; LEE, L. Y.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; NG, H. K. Insights into the effectiveness of synthetic and natural additives in improving biodiesel oxidation stability. **Sustainable Energy Technologies And Assessments**, v. 52, p. 102296, ago. 2022.

LEE, J.; WROLSTAD, R. E.; DURST, R. W. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. **Trends In Food Science & Technology**, v. 16, n. 9, p. 423-428, set. 2005.

LEITE, G. B.; PARANJAPE, K.; ABDELAZIZ, A. E. M.; HALLENBECK, P. C. Utilization of biodiesel-derived glycerol or xylose for increased growth and lipid production by indigenous microalgae. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 123-130, maio 2015.

LIU, Z.; LIU, C.; HOU, Y.; CHEN, S.; XIAO, D.; ZHANG, J.; CHEN, F. Isolation and Characterization of a Marine Microalga for Biofuel Production with Astaxanthin as a Co-Product. **Energies**, v. 6, n. 6, p. 2759-2772, 29 maio 2013.

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

LOGINOVA, K.V.; VOROBIEV, E.; BALS, O.; LEOVKA, N.I. Pilot study of countercurrent cold and mild heat extraction of sugar from sugar beets, assisted by pulsed electric fields. **Journal Of Food Engineering**, v. 102, n. 4, p. 340-347, fev. 2011.

MACHADO, G.D.; SOUZA, T.L. de; ARANDA, D.A.G.; PESSOA, F.L.P.; CASTIER, M.; CABRAL, V.F.; CARDOZO-FILHO, L. Computer simulation of biodiesel production by hydro-esterification. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, v. 103, p. 37-45, maio 2016.

MAESTRIN, A. P. J.; NERI, C. R.; OLIVEIRA, K. T. de; SERRA, O. A.; IAMAMOTO, Y. Extração e purificação de clorofila a, da alga *Spirulina maxima*: um experimento para os cursos de química. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1670-1672, 2009.

MALDONADE, I. R.; CARVALHO, P. G. B. de; FERREIRA, N. A. Protocolo para determinação de açúcares redutores pelo método de Somogyi-Nelson. **EMBRAPA**. Comunicado Técnico. 2013.

MALEKI, B.; TALESH, S. S. A.; MANSOURI, M. Comparison of catalysts types performance in the generation of sustainable biodiesel via transesterification of various oil sources: a review study. **Materials Today Sustainability**. v. 6, n. 4, p 1-16, 2022

MARKOVIC, Z.; S.; JEREMIĆ, S. R.; IEHOVIĆ, S. F.; MANOJLOVIĆ, Nedeljko T. Antioxidant and free radical scavenging activity of purpurin. **Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly**, v. 143, n. 3, p. 427-435, 20 dez. 2012.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217-232, jan. 2010.

MATEUS, M. M.; VENTURA, P.; REGO, A.; MOTA, C.; CASTANHEIRA, I.; BORDADO, J.; SANTOS, R. G. dos. Acid Liquefaction of Potato (*Solanum tuberosum*) and Sweet Potato (*Ipomoea batatas*) Cultivars Peels – Pre-Screening of Antioxidant Activity/Total Phenolic and Sugar Contents. **Bioresources**, v. 12, n. 1, p. 1-3, 11 jan. 2017.

MOREIRA, M.A.C.; ARRÚA, M.E. P.; ANTUNES, A.C.; FIUZA, T.e.R.; COSTA, B.J.; WEIRICH NETO, P.H.; ANTUNES, S. R. M. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. **Industrial Crops And Products**, v. 48, p. 57-60, jul. 2013.

MORETTO, E.; FEET, R. Óleos e Gorduras: Análises e processamento. 1. ed. Florianópolis: Varela, 1989.

MOTSA, N. M.; MODI, A. T.; MABHAUDHI, T. Influence of agro-ecological production areas on antioxidant activity, reducing sugar content, and selected phytonutrients of orange-fleshed sweet potato cultivars. **Food Science And Technology (Campinas)**, v. 35, n. 1, p. 32-37, mar. 2015.

OJONG, P. B.; NJITI, V.; GUO, Z.; GAO, M.; BESONG, S.; BARNES, S. L. Variation of Flavonoid Content Among Sweetpotato Accessions. **Journal Of The American Society For Horticultural Science**, v. 133, n. 6, p. 819-824, nov. 2008.

OKORO, E. E.; IWUAJOKU, S.; SANNI, S. E.; IGWILO, K. C. Assessment of frictional torque and lubricity of waste-tire bio-oil as lubricant additive for stuck pipe. **Journal Of King Saud University - Science**, v. 34, n. 8, p. 102318, nov. 2022.

OLIVEIRA, F. C. de; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, ago. 2017.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 8, maio, p. 3-8, 2008.

OLIVEIRA, G. I. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 17, n. 1, p.36-44, mar. 2015

OLIVEIRA, J. S. de; LEITE, P. M.; SOUZA, L. B. de; MELLO, V. M.; SILVA, E. C.; RUBIM, J. C.; MENEGHETTI, S. M.P.; SUAREZ, P. A.Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. **Biomass And Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 449-453, mar. 2009.

OLSZOWY-TOMCZYK, M. Synergistic, antagonistic and additive antioxidant effects in the binary mixtures. **Phytochemistry Reviews**, v. 19, n. 1, p. 63-103, 2 jan. 2020.

OUFI, O.; ROMERO, C.; LOUAILECHE, Hayette. Ortho-diphenol profile and antioxidant activity of Algerian black olive cultivars: effect of dry salting process. **Food Chemistry**, v. 157, p. 504-510, ago. 2014. Elsevier BV.

PAN, H.; XIA, Q.; LI, Hu; WANG, Y.; SHEN, Z.; WANG, Y.; LI, L.; LI, X.; XU, H.; ZHOU, Z. Direct production of biodiesel from crude *Euphorbia lathyris* L. Oil catalyzed by multifunctional mesoporous composite materials. **Fuel**, v. 309, p. 122172, fev. 2022.

PARENTE, E J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Criação Própria, 2003.

PARENTE, E. J. de S. **Processos de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas**. BR nº PI 8007957. Depósito: 05 dez. 1980.

PARNIAKOV, O.; APICELLA, E.; KOUBAA, M.; BARBA, F.J.; GRIMI, N.; LEBOVKA, N.; PATARO, G.; FERRARI, G.; VOROBIEV, E. Ultrasound-assisted green solvent extraction of high-added value compounds from microalgae *Nannochloropsis* spp. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 262-267, dez. 2015.

PEDRIELLI, P.; SKIBSTED, L. H. Antioxidant Synergy and Regeneration Effect of Quercetin, (-)-Epicatechin, and (+)-Catechin on  $\alpha$ -Tocopherol in Homogeneous Solutions of Peroxidating Methyl Linoleate. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 50, n. 24, p. 7138-7144, 22 out. 2002.

PEÑALVO, J. L.; CASTILHO, M. C; SILVEIRA, M. I.; MATAALLANA, M. C.; TORIJA, M.E. Fatty acid profile of traditional soymilk. **European Food Research And Technology**, v. 219, n. 3, p. 1-3, 1 jul. 2004.

PETRUZZELLO; M. Sweet Potato. Enciclopédia Britânica. 2016. Disponível em: <https://www.britannica.com/plant/sweet-potato>. Acesso em 1 ago. 2022.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. From Peanut Oil to Biodiesel- History and Brazilian Policy for the Energetic Use of Fats and Oils. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 39-51, 2017.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an

overview. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6, p. 1313-1330, nov. 2005.

POURZOLFAGHAR, H.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 245-257, ago. 2016.

POUSA, G. P.A.G.; SANTOS, A. L.F.; SUAREZ, P. A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, nov. 2007.

PRICE, M. L.; BUTLER, L. G. Rapid visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content of sorghum grain. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 1268-1273, nov. 1977.

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

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 1-2, jul. 2006.

RAMOS, A. F. **Tabernaemontana catharinensis como aditivo antioxidante em biodiesel de soja**. 2018, 80f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

RAMOS, A. F.; CASTAGNOLLI JUNIOR, J. O.; KOZLINSKEI, L. L.; PAYRET ARRUA, M. E.; ANTUNES, S. R. M.; WEIRICH NETO, P. H. **Aditivo natural antioxidante a base de *Luehea divaricata* para uso em biodiesel e biodiesel contendo aditivo de *Luehea divaricata*. Patente: Privilégio de Inovação**. Número do registro: BR1020180053582. Depósito em 18 de março de 2018.

RAMOS, A. F.; KOZLINSKEI, L. L.; CASTAGNOLLI JUNIOR, J. O.; CRUZ, T. M.; SOUZA, E. C. F. de; ANTUNES, S. R. M.; WEIRICH NETO, P. H.; ARRÚA, M. E. P. Effect of *Luehea divaricata* and *Pterodon emarginatus* extracts on the oxidative stability of soybean biodiesel. **Ciências Exatas e da Terra: exploração e qualificação de diferentes tecnologias 3**, p. 263-274, 14 jan. 2021.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8175-8179, nov. 2008.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology And Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, maio 1999.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513-529, 2015.

RITSCHER, O.; HUÁMAN, Z. Variabilidade morfológica da coleção de germoplasma de batata-doce da Embrapa-Centro Nacional de Pesquisas de Hortaliças. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 37: 485-492, 2002.

RODRIGUES, A.C.C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. **Cleaner Engineering And Technology**, v. 4, p. 100197, out. 2021.

ROICK, C.; OKONYE, L.; DIANKANUA, N.; JOSHUA, G. Commercial Technologies for Biodiesel Production. **Biodiesel Technology And Applications**, p. 195-213, 18 jun. 2021.

ROICK, C.; OTUN, K. O.; DIANKANUA, N.; JOSHUA, G. Non-Edible Feedstock for Biodiesel Production. **Biodiesel Technology And Applications**, p. 285-309, 18 jun. 2021.

ROMOLA, C.V. J.; MEGANAHARSHINI, M.; RIGBY, S.P.; MOORTHY, I. G.; KUMAR, R. S.; KARTHIKUMAR, S. A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111109, jul. 2021.

ROSSETTO, M.; VANZANI, P.; MATTIVI, F.; LUNELLI, M.; SCARPA, M.; RIGO, A. Synergistic antioxidant effect of catechin and malvidin 3-glucoside on free radical-initiated peroxidation of linoleic acid in micelles. **Archives Of Biochemistry And Biophysics**, v. 408, n. 2, p. 239-245, dez. 2002.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; SANTOS, F. P. dos; SAMIOS, D. Otimization of transesterification double step process (tdsp) to the production of biodiesel through doehlert experimental design. **Química Nova**, p. 0-2, 2016.

RYU, K. The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 78-82, jan. 2010.

SAMPAIO, A. M. P. M. Políticas públicas de incentivo à inserção da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel e sua inter-relação com o direito ao desenvolvimento e a agenda 2030 da ONU. **Revista de Direito Ambiental e Socioambientalismo**. Encontro Virtual. v. 7. n. 2, p. 60–76. 2021.

SANTOS, N. A.; DAMASCENO, S. S.; DE ARAÚJO, P. H. M. MARQUES, Verônica C.; ROSENHAIM, R. I.; FERNANDES, V J.; QUEIROZ, N.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G. Caffeic acid: An efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 9, p. 4190–4194, 2011.

SATO, K., SATOH, K., TSUCHIDA, S., HATAYAMA, I., TAMAI, K. AND SHEN, H. Modulation of Class Pi glutathione transferase activity by sulfhydryl group modification. **Archives Of Biochemistry And Biophysics**, v. 286, n. 1, p. 178-182, abr. 1991.

SCHAICH, K.M.; TIAN, X.; XIE, J. Hurdles and pitfalls in measuring antioxidant efficacy: a critical evaluation of abts, dpsh, and orac assays. **Journal Of Functional Foods**, v. 14, p. 111-125, abr. 2015.



SCHERER, M. D.; OLIVEIRA, S. L.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; CAIRES, A. R. L. Determination of the Biodiesel Content in Diesel/Biodiesel Blends: a method based on fluorescence spectroscopy. **Journal Of Fluorescence**, v. 21, n. 3, p. 1027-1031, 8 jan. 2011.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 0-3, maio 1998.

SEIN, M. A. S.; ISLAM, A. F. M. S.; NOOR, M.; MIAH, M. N. H.; MEHEDI, M.; KHAN, M. Leaf Chlorophylls and Carotenoids Status and Their Correlation with Storage Root Weight of Some Local and Exotic Sweetpotato Genotypes. **Asian Journal of Research in Botany**. n. 2. vol. 4, 2019.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: antioxidant activity and health effects : a review. **Journal Of Functional Foods**, v. 18, p. 820-897, out. 2015.

SHEKHAR, S.; ALAK, D.M.; CHAKRABORTY, K.B.S.; CHAKRABORTY, N. Comparative analysis of phytochemicals and nutrient availability in two contrasting cultivars of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.). **Food Chemistry**. v.173, p. 957-965, 2015.

SIES, H.; STAHL, W. Vitamins E and C,  $\alpha$ -caroteno and other carotenoids. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 62, p. 1315 -1321, 1995.

SILVA JÚNIOR, D.F.; CARNEIRO, J.L.; SILVA, A.M.; SOUZA, M.S. Manejo de insetos fitófagos na cultura da Batata-Doce *Ipomoea batatas* (L.) Lam. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 1, p. 4050-4056, 2020.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, fev. 1999.

SILVA, M. L. C; COSTA, R.S; SANTANA, A.S; KOBLITZ, M. G. B. Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 3, p. 669-682. 2010.

SINGH, M.; PATRA, S.; SINGH, R. K. Common techniques and methods for screening of natural products for developing of anticancer drugs. **Evolutionary Diversity As A Source For Anticancer Molecules**, p. 323-353, 2021.

SINGH, N.; BATGHARE, A. H.; CHOUDHURY, B. J.; GOYAL, A.; MOHOLKAR, V. S. Microalgae based biorefinery: assessment of wild fresh water microalgal isolate for simultaneous biodiesel and  $\beta$ -carotene production. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, p. 100440, set. 2020.

SLUSZZ, T. M., DESSIMON, J. A. Características das culturas potencialmente importantes do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Anais online**. Disponível em: [http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022006000100032&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100032&lng=en&nrm=abn). Acesso em: 22 de maio. 2023.

SOUSA, E. O.; MIRANDA, C. M.B.A.; NOBRE, C. B.; BOLIGON, A. A.; ATHAYDE, M. L.; COSTA, J. G.M. Phytochemical analysis and antioxidant activities of *Lantana camara* and *Lantana montevidensis* extracts. **Industrial Crops And Products**,

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

SOUZA, V. R. de; PEREIRA, P. A. P.; SILVA, T. L. T. da; LIMA, L. C de O; PIO, R.; QUEIROZ, F. Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits. **Food Chemistry**, v. 156, p. 362-368, ago. 2014.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. Weber do; HECKTHEUER, Luísa Helena Hychecki. As clorofilas. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 748-755, jun. 2005.

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, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; FERREIRA, Vitor F. O biodiesel e a política de C & T brasileira. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1-2, dez. 2006.

SUI, J.; KANG, X.; QIU, H.; SUN, C.; ZHANG, H.; CUI, B.; EL-ATY, A.M. Abd. Effects of wheat protein on the formation and structural properties of starch-lipid complexes in real noodles incorporated with fatty acids of varying chain lengths. **Lwt**, v. 144, p. 111271, jun. 2021.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A. *et al.* Comparison of Two Analytical Methods for Assessing Antioxidant Capacity of Rapeseed and Olive Oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 2, p.141-149, 14 dez. 2007.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A. *et al.* Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p.1187-1192, dez. 2011.

TACER-CABA, Z.; NILUFER-ERDIL, D; BOYACIOGLU, M. H.; NG, P. K.W. Evaluating the effects of amylose and Concord grape extract powder substitution on physicochemical properties of wheat flour extrudates produced at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 157, p. 476-484, ago. 2014.

TAPANES, N. de La C. O.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. BIODIESEL NO BRASIL: matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae Et Technicae**, v. 1, n. 1, p. 119-125, 14 jun. 2013.

THIRUVENKATACHARI, S.; SARAVANAN, C.G.; RAMAN, Vallinayagam; VIKNESWARAN, M.; JOSEPHIN, J.s. Femilda; VARUVEL, Edwin Geo. An experimental study of the effects of fuel injection pressure on the characteristics of a diesel engine fueled by the third generation *Azolla* biodiesel. **Chemosphere**, v. 308, p. 136049, dez. 2022.

TORRES, A.; BASURTO, F.; NAVARRO-OCANA, A. Quantitative Analysis of the Biologically Active Compounds Present in Leaves of Mexican Sweet Potato

Accessions: phenols, flavonoids, anthocyanins, 3,4,5-tri-caffeoylquinic acid and 4-feruloyl-5-caffeoylquinic acid. **Plant Foods For Human Nutrition**, v. 74, n. 4, p. 531-537, 11 nov. 2019.

TORROBA, A. **Atlas dos biocombustíveis líquidos**. Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura (IICA): Costa Rica, 2022.

WEBER, C. T.; TRIERWEILER, L.F.; TRIERWEILER, J.O. Food waste biorefinery advocating circular economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato. **Journal of Cleaner Production**. v. 268, p. 121788, 2020.

TSUCHIHASHI, H; KIGOSHI, Makoto; IWATSUKI, M; NIKI, E. Action of  $\beta$ -Carotene as an Antioxidant against Lipid Peroxidation. **Archives Of Biochemistry And Biophysics**, v. 323, n. 1, p. 137-147, out. 1995.

TULASHIE, S. K.; KALITA, P.; KOTOKA, F.; SEGBEFIA, O. K.; QUARSHIE, L. Biodiesel production from shea butter: a suitable alternative fuel to premix fuel. **Materialia**, v. 3, p. 288-294, nov. 2018.

WAHYONO, Y.; HADIYANTO, H.; BUDIHARDJO, M. A.; HARIYONO, Y.; BAIHAQI, R. A. Multifeedstock Biodiesel Production from a Blend of Five Oils through Transesterification with Variation of Moles Ratio of Oil: methanol. **International Journal Of Technology**, v. 13, n. 3, p. 606, 1 jul. 2022.

WANG, L.; TU, Y.; LIAN, T.; HUNG, J.; YEN, J.; WU, M. Distinctive Antioxidant and Antiinflammatory Effects of Flavonols. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 54, n. 26, p. 9798-9804, 22 nov. 2006.

WANG, S.; ZHU, F.; KAKUDA, Y. Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.): nutritional composition, biological activity, and uses. **Food Chemistry**, v. 265, p. 316-328, nov. 2018.

WANG, S; MECKLING, K. A.; MARCONE, M. F.; KAKUDA, Y. T. R. Synergistic, additive, and antagonistic effects of food mixtures on total antioxidant capacities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. n. 59. p. 960–968. 2011.

WANG, Y.; AKBARZADEH, A.; CHONG, Li; DU, J.; TAHIR, N.; AWASTHI, M. K. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: a review. **Chemosphere**, v. 297, p. 134181, jun. 2022.

WEBER, C. T.; TRIERWEILER, L.F.; TRIERWEILER, J.O. Food waste biorefinery advocating circular economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato. **Journal of Cleaner Production**. v. 268, p. 121788, 2020.

Wellington Wagner Dias Vechiatto. **Influência dos parâmetros de especificação sobre as garantias de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2012.

WIGGERS, V.R.; MEIER, H.F.; WISNIEWSKI, A.; BARROS, A.A. Chivanga; MACIEL, M.R. Wolf. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6570-6577, dez. 2009.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; K., S.ya Unni. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, jul. 2014.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366-375, fev. 2013.

ZHANG, H.; TSAO, R. Dietary polyphenols, oxi-dative stress and antioxidant and anti-inflammatory effects. *Current Opinion in Food Science*, v. 8, p. 33–42, 2016.

ZHANG, Z.; ZENG, X.; BRENNAN, C. S.; MA, H.; AADIL, R. M. Preparation and characterisation of novelty food preservatives by Maillard reaction between  $\epsilon$ -polylysine and reducing sugars. **International Journal Of Food Science & Technology**, v. 54, n. 5, p. 1824-1835, 20 jan. 2019.

ZHOU, J.; XIONG, Y.; LIU, X. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. **Fuel**, v. 188, p.61–68, 2017.