

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

GISELLE DE LOURDES FRANÇA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE SOJA
COM ADITIVOS NATURAIS ANTIOXIDANTES**

PONTA GROSSA

2020

GISELLE DE LOURDES FRANÇA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE SOJA
COM ADITIVOS NATURAIS ANTIOXIDANTES**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Elena Payret Arrúa.

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Weirich Neto.

PONTA GROSSA

2020

F814 França, Giselle de Lourdes
Análise da estabilidade oxidativa de biodiesel de soja com aditivos naturais
antioxidantes / Giselle de Lourdes França. Ponta Grossa, 2020.
69 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elena Payret Arrúa.
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Weirich Neto.

1. Antioxidantes naturais. 2. Biodiesel aditivado. 3. Ipomoea batatas. 4.
Plínia cauliflora. I. Arrúa, Maria Elena Payret. II. Weirich Neto, Pedro Henrique. III.
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Biocombustíveis. IV.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

GISELLE DE LOURDES FRANÇA

“ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE SOJA COM ADITIVOS NATURAIS ANTIOXIDANTES”

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.^a Dr.^a Maria Elena Payret Arrúa
UEPG/PR

Prof. Dr. Jaime Alberti Gomes
UEPG/PR

Prof. Dr. Guilherme José Turcatel Alves
IFPR/PR

Ponta Grossa, 20 de julho
de 2020



Documento assinado eletronicamente por **Jaime Alberti Gomes, Professor(a)**, em 20/07/2020, às 17:11, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme José Turcatel Alves, Usuário Externo**, em 20/07/2020, às 17:15, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Elena Payret Arrua, Professor(a)**, em 20/07/2020, às 18:15, conforme 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 **0249797** e o código CRC **FE09FDC9**.

Dedico este trabalho a minha sempre amada mãe Elizabethe.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a espiritualidade superior por me darem forças e paciência para finalizar essa etapa de minha vida.

À minha mãe por toda benevolência, amor e por sempre me incentivar a continuar os estudos.

Aos meus amigos e familiares, pelo carinho e apoio. Agradeço por todo apoio e por sempre acreditarem que eu conseguiria mesmo em momentos que pensei em desistir.

A Capes pela concessão da bolsa durante toda a pesquisa.

Aos integrantes do laboratório 8 e química ambiental, principalmente ao Edson e Thiago pelo auxílio com as análises e interpretações dos dados.

À professora Nátaí Maidl pelas conversas e ajuda com os dados.

À professora Andrea Antunes pelas ideias e interpretações dos dados.

Ao colegiado em Bioenergia e a minha orientadora Dr^a. Maria Elena por todo ensinamento transmitido e por estimularem a conclusão deste trabalho.

Ao técnico Valdeci pelos empréstimos de materiais e paciência.

À minha querida turma de mestrado (2018-2020), pelas risadas, choros, conversas, viagens e amizade que construímos nesses anos.

E aos meus especiais colegas de laboratório Tatiane e Júnior, por toda contribuição tanto para a realização do trabalho como em vários momentos especiais, as vezes difíceis e muitas vezes divertidos que passamos juntos.

Meu muito obrigada a todos que de alguma forma e em algum momento contribuíram para realização e finalização dessa pesquisa.

“Ninguém poderá construir em teu lugar as pontes que precisarás
passar para atravessar o rio da vida – ninguém, exceto tu”.

Nietzche

RESUMO

O biodiesel de soja é um combustível susceptível à oxidação e isto se deve à sua composição química. Para diminuir ou inibir essa oxidação são adicionados na produção industrial antioxidantes sintéticos. O presente trabalho buscou uma alternativa pesquisando antioxidantes naturais utilizando para elaboração de seus extratos folhas de *Plinia cauliflora* e cascas de *Ipomoea batatas* acesso de casca e polpa roxa e cultivar Beauregard com álcoois etílico, metílico e *iso*-propílico em concentrações de 500 ppm e 1000 ppm. Os extratos foram caracterizados através da determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu, atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical livre DPPH• e estabilidade oxidativa acelerada do biodiesel com aditivação dos extratos naturais. Em relação ao teor de fenóis totais o extrato com maior destaque foi o extrato metílico de *Plinia cauliflora* com $52,15 \pm 1,64 \text{ mg AGE g}^{-1}$, já o extrato que apresentou maior atividade inibitória do radical livre DPPH• foi o extrato etílico de cascas de *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard com $59,36 \pm 1,70\%$ e $8,23 \pm 0,25 \text{ mg AAE g}^{-1}$. O melhor resultado quanto a estabilidade oxidativa do biodiesel em presença do extrato natural antioxidante foi o com álcool *iso*-propílico de *Plinia cauliflora* de 1000ppm apresentando um tempo de indução de $13,13 \pm 0,28 \text{ h}$, resultando este acima do estipulado pela resolução brasileira vigente.

Palavras-chave: antioxidantes naturais, biodiesel aditivado, *Ipomoea batatas*, *Plinia cauliflora*

ABSTRACT

The soybean biodiesel is a fuel susceptible to oxidation due to its chemical composition. To reduce or inhibit this oxidation, synthetic antioxidants are added to the industrial production. In the present study, we propose as an alternative the use of natural antioxidants composed by *Plinia cauliflora* leaves and peels of *Ipomoea batatas* skin peel and purple pulp and Beauregard cultivar with ethyl, methyl and isopropyl alcohols in 500 and 1000 ppm concentrations. The extracts were characterized by the determination of total phenols by the Folin-Ciocalteu method, antioxidant activity by the free radical scavenging method DPPH• and accelerated oxidative stability of biodiesel with the addition of natural extracts. In relation to the content of total phenols, the extract with the greatest prominence was the methyl extract of *Plinia cauliflora* with $52,15 \pm 1,64 \text{mgAGEg}^{-1}$, whereas the extract that showed greater inhibitory activity of the free radical DPPH• was the ethyl extract of barks of *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard with $59,36 \pm 1,70\%$ and $8,23 \pm 0,25 \text{mgAAEg}^{-1}$. The best result regarding the oxidative stability of biodiesel in the presence of the natural antioxidant extract was that with *Plinia cauliflora* 1000 ppm *iso*-propyl alcohol, with $13,13 \pm 0,28 \text{h}$ of induction time, resulting above the stipulated by the current Brazilian resolution.

Keywords: natural antioxidants, biodiesel with additives, *Ipomoea batatas*, *Plinia cauliflora*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Principais matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil	15
FIGURA 2 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	17
FIGURA 3 – Esquema de um mecanismo de peroxidação em um Hidrogênio bisalílico.....	19
FIGURA 4 – Representação esquemática do funcionamento do Rancimat	21
FIGURA 5 – Fórmula estrutural de alguns antioxidantes sintéticos	23
FIGURA 6 – Estrutura química do ácido hidroxibenzóico	24
FIGURA 7 – Estrutura química do ácido hidroxicinâmico	24
FIGURA 8 – Estrutura básica dos flavonóides	25
FIGURA 9 – Estrutura química do núcleo flavylum	26
FIGURA 10 – Estrutura química da antocianidina	26
FIGURA 11 – Quercetina-3-O- β -glucopiranosídeo	29
FIGURA 12 - Quercetina-3-O- β - galactopiranosídeo	29
FIGURA 13 – Miricetina-3-O- β -galactopiranosídeo	30
FIGURA 14 – Miricetina-3-O- β -alopiranosídeo	30
FIGURA 15 – Espectro de RMN de ^1H do biodiesel de soja.....	46
FIGURA 16 – Curva de calibração para determinação de compostos fenólicos	47
FIGURA 17 – Curva de calibração do ácido ascórbico	51
FIGURA 18 – Medida de condutividade elétrica com o tempo (h) do biodiesel de soja, obtida pelo ensaio Rancimat, para determinação da estabilidade oxidativa	54
FOTOGRAFIA 1 – Jaboticabeira	27
FOTOGRAFIA 2 – Acesso de batata-doce de casca e polpa roxa	32
FOTOGRAFIA 3 – Batata doce cultivares Beauregard	33

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição (em%) em ácidos graxos de espécies vegetais	16
TABELA 2 – Classe dos compostos fenólicos em plantas.....	24
TABELA 3 – Principais antocianinas encontradas na natureza.....	26
TABELA 4 – Resumo das substâncias mais comumente encontradas na <i>Plinia cauliflora</i>	28
TABELA 5 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de soja obtido no trabalho.....	44
TABELA 6 – Perfil de ácidos graxos do biodiesel de soja	45
TABELA 7 – Compostos fenólicos totais dos extratos de <i>Plinia cauliflora</i>	48
TABELA 8 – Compostos fenólicos totais dos extratos de cascas de <i>Ipomoea batatas</i> acesso de casca e polpa roxa e cultivar Beauregard	49
TABELA 9 – Percentagem de inibição dos extratos de <i>Plinia cauliflora</i> e concentração de ácido ascórbico.....	51
TABELA 10 – Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH• para cascas de <i>Ipomoea batatas</i> acesso de cascas e polpa roxa e cultivar Beauregard	52
TABELA 11 – Variações de tempo de indução em função de diferentes solventes e concentrações de extrato de <i>Plinia cauliflora</i>	55
TABELA 12 – Variações de tempo de indução em função de diferentes solventes e concentrações de extrato de acesso de batata-doce de casca e polpa roxa	56
TABELA 13 – Período de indução do biodiesel de soja aditivado com extratos de <i>Ipomoea batatas</i> Beauregard	57

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 BIODIESEL	15
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	15
3.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL	16
3.4 DEGRADAÇÃO OXIDATIVA	18
3.5 ANTIOXIDANTES	21
3.5.1 Antioxidantes sintéticos	22
3.5.2 Antioxidantes naturais	23
3.6 COMPOSTOS FENÓLICOS	23
3.7 <i>PLÍNIA CAULIFLORA</i> (JABUTICABEIRA).....	27
3.8 <i>IPOMOEA BATATAS</i> (BATATA-DOCE)	30
3.8.1 Acesso de batata-doce de polpa e casca roxa	31
3.8.2 Batata-doce cultivares Beauregard	33
3.9 TESTE DE FENÓIS TOTAIS – FOLIN CIOCALTEAU	34
3.10 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE - MÉTODO DO RACIAL LIVRE DPPH•	34
4 MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1 PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEO DE SOJA.....	36
4.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO DE SOJA TRATADO. .36	
4.3 OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA.....	37
4.4 ANÁLISE DE CONFORMIDADE DO BIODIESEL	37
4.4.1 Índice de acidez	38
4.4.2 Aspecto.....	38
4.4.3 Determinação da massa específica à 20°C	38
4.4.4 Determinação da viscosidade cinemática a 40°C	38
4.5 DETERMINAÇÃO TAXA DE CONVERSÃO DOS TRIACILGLICERÓIS	39
4.6 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS	40
4.7 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS DE SUBSTÂNCIAS ANTIOXIDANTES	40
4.7.1 Obtenção de extratos de folhas de <i>Plinia cauliflora</i>	40
4.7.2 Preparação de extratos de cascas Beauregard	41

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS	41
4.8.1 Análise de Fenóis Totais – Teste de Folin Ciocalteau.....	41
4.8.2 Avaliação da atividade antioxidante pelo Método do radical livre DPPH•	42
4.9 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL	44
5.2 PERFIL DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	45
5.3 TAXA DE CONVERSÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS EM ÉSTERES	46
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS	47
5.4.1 Determinação de Fenóis totais – Folin Ciocalteau	47
5.4.2 Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH•	50
5.5. ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA	53
6 CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O consumo exacerbado de fontes de energias fósseis, derivadas do petróleo, que podem ser consideradas finitas tem sido de grande preocupação em nível mundial. Buscando atenuar o alto consumo desta fonte de energia e, ao mesmo tempo conscientizar sobre o seu uso racional, aliada à necessidade de preservação de ecossistemas, outras fontes de energia sustentáveis estão sendo estudadas e implantadas.

No contexto de se amenizar os danos causados pelo consumo de energias finitas, mostrar e idealizar alternativas de energias viáveis e de origens renováveis se faz necessário.

O Brasil possui uma base institucional, capacidade legal e conhecimento técnico para uma maior participação do biodiesel na matriz energética, e a mistura biodiesel/diesel vem respondendo bem aos novos percentuais estipulados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o que torna o combustível mais promissor no mercado internacional (VIDAL, 2019).

A ANP estipulou que a partir de março de 2020 o percentual de biodiesel adicionado ao diesel fóssil fosse de 12% (ANP, 2020). Sendo primordial alinhar sua qualidade às normas internacionais, este biodiesel deve seguir certos parâmetros físico-químicos específicos como: viscosidade, aspecto, densidade, estabilidade oxidativa, entre outros.

Desta forma, no presente trabalho foi estudada a ação no tempo de oxidação do biodiesel de soja, na presença de aditivos de extratos naturais de folhas de *Plinia cauliflora* e, de cascas de aceso de Batata-doce de casca e polpa roxa e, de cascas de *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard. Estes extratos são ricos em substâncias antioxidantes como: antocianinas, carotenóides, compostos fenólicos, flavonóides entre outros (MATEUS *et al.* 2017; SOUZA-MOREIRA *et al.*, 2018; NACZK, SHAHIDI; 2004).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com aditivos à base de extratos naturais de folhas de *Plinia cauliflora*, de cascas de acesso de batata-doce de casca e polpa roxa e *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter extratos vegetais em diferentes solventes e concentrações.
- Determinar fenóis totais e atividade antioxidante dos extratos obtidos.
- Determinar o tempo de indução do biodiesel de soja produzido e aditivado com os extratos obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

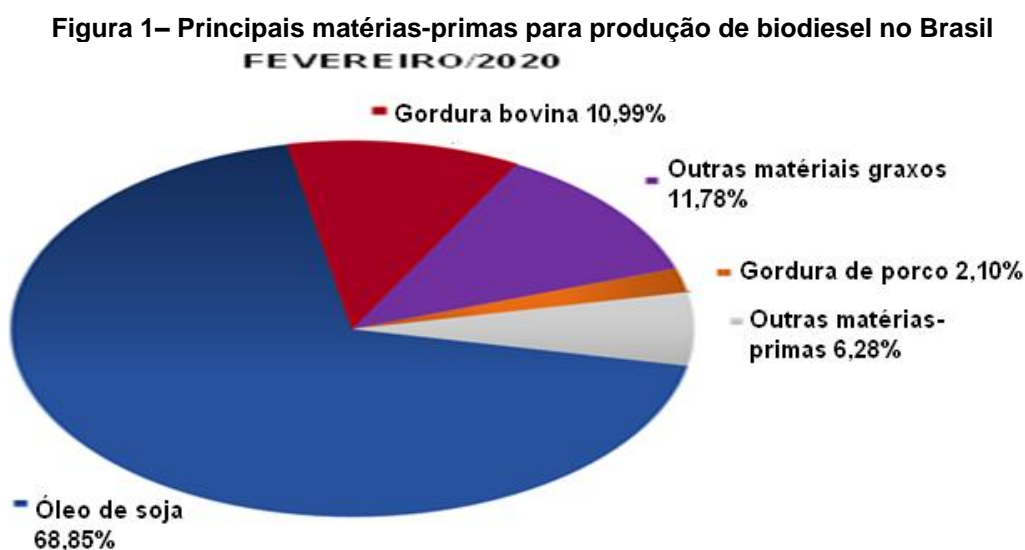
3.1 BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido como um combustível biodegradável, gerado através de processos químicos, e produzido a partir de fontes renováveis como gorduras vegetais e animais (NASCIMENTO *et al.*; 2020).

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Segundo a ANP, (ANP 2020) existem no Brasil 51 plantas autorizadas para produzir biodiesel, com uma capacidade total de 25918,26 m³ dia⁻¹.

A figura 1 apresenta um gráfico de distribuição das principais matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel no Brasil segundo fontes da ANP (ANP 2020).



Fonte: ANP, 2020

Observa-se, pela figura 1, que o óleo de soja é ainda a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil e isto se deve, principalmente, ao fato de que a cultura dessa leguminosa é tecnologicamente bem estabelecida (ANP, 2020).

A soja (*Glycine max* L.) é uma das leguminosas mais importantes do mundo, sendo usada tanto para alimentação humana como para alimentação animal, pelo seu conteúdo nutricional (STAJKOVIC-SRBINOVI *et al.*; 2020). Segundo Du e

colaboradores (2020) a soja contém em média 20% de óleo, 40% de proteína e 30% de carboidratos, sendo utilizada principalmente para óleo de cozinha, gerando subprodutos.

A tabela 1 apresenta a composição de ácidos graxos presentes em algumas espécies vegetais utilizadas para produção de biodiesel.

Tabela 1 – Composição (% m/m) em ácidos graxos de espécies vegetais

Ácidos graxos	Soja (%)	Milho (%)	Girassol (%)	Algodão (%)	Palma (%)	Canola (%)
Ác.Mirístico C14:0	-	-	0,08	0,80	1,10	-
Ác.Palmítico C16:0	9,9 -12,2	14,03	8,36	20,13	44,00	4,0
Ác.Esteárico C18:0	3 - 5,4	3,33	5,03	3,10	4,50	2,0
Ác.Araquidico C20:0	0,2 - 0,5	1,00	0,43	0,20	-	-
Total saturados	13,1–18,1	18,36	13,90	24,23	49,90	6,00
Ác.Oleico C18:1	17,7-26	35,08	27,65	22,86	39,20	62,0
Ác.Linoleico C18:2	49,7-56,9	44,40	56,30	50,16	10,10	20,0
Ác.Linolênico C18:3	5,5-9,5	1,96	2,06	1,32	0,40	9,0
Total de insaturados	72,9-92,4	81,64	86,10	75,77	49,70	94,00

Fonte: (adaptado de FONSECA, GUTIERREZ, 1974; ARANSIOLA et al., 2014)

Observa-se na tabela 1 as diferenças percentuais das composições em ácidos graxos. Este tipo de informação se torna importante pois, dessas diferenças estruturas vai depender a qualidade do biodiesel. Assim sendo, pode-se dizer qual matéria-prima será mais conveniente levando sempre em conta que, quanto maior o número de insaturações presentes mais susceptível à degradação por oxidação será o biocombustível.

3.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

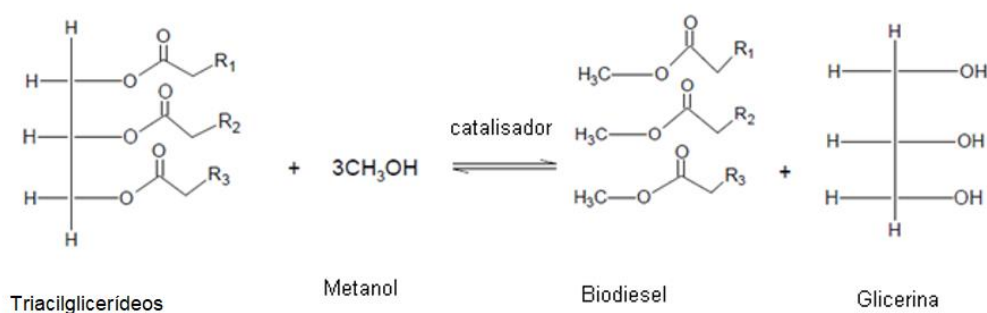
Em 2003, iniciaram-se os primeiros estudos para a criação de uma política do biodiesel no Brasil e, o governo lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no ano seguinte. O objetivo inicial foi introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, tendo como foco principal a inclusão social e o desenvolvimento regional. Como consequência deste plano surgiram as principais regulamentações para a utilização do biocombustível. A mistura de biodiesel ao diesel fóssi foi

implantada pelo artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, onde teve seu início em 2004 e em 2008, entrou em vigor a mistura obrigatória de 2% (B2), implantada por lei em todo o território nacional. Com o crescimento das pesquisas e perspectivas do mercado interno brasileiro, esse percentual foi aumentando até atingir 5% (B5) 2010 e posteriormente 12% a partir de março de 2020. (ANP, 2020).

O biodiesel na maioria das usinas brasileiras é preparado pela transesterificação de óleo vegetal e gordura animal, com um álcool, geralmente metanol e, um catalisador básico homogêneo, o hidróxido de sódio ou alcóxido de sódio. Este processo tem sido largamente utilizado, pois é rápido e com rendimento elevado em comparação aos demais processos e além disso, é menos corrosivo em comparação à catálise ácida (COSTA, 2011; MEHER; SAGAR; NAIK; 2004).

Os produtos da reação de transesterificação (figura 2), são principalmente a mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos e a glicerina.

Figura 2 – Reação de transesterificação de triglicerídeos



Onde R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias carbônicas correspondentes às estruturas dos ácidos graxos provenientes da matéria-prima (LÔBO; FERREIRA; CRUZ; 2009).

A composição, em ácidos graxos, do óleo de soja lhe confere ao biodiesel uma série de propriedades físico-químicas que são intrínsecas das cadeias carbônicas. Estas propriedades vão desde a viscosidade, à massa específica, ponto de fulgor, ponto de entupimento a frio, teor de ésteres e a estabilidade oxidativa entre outras (LÔBO; FERREIRA; CRUZ; 2009).

A Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014, aborda as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas para a comercialização do biodiesel em todo o território nacional. Para ser comercializado o biodiesel deve possuir um Certificado

de Qualidade de amostra representativa, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos da especificação constante no Regulamento Técnico ANP. O regulamento técnico estabelece que as especificações para o biodiesel devem ser determinadas seguindo os métodos de ensaio estabelecidos pelas ABNT, Métodos ASTM (*American Society of Testing and Materials*) e Métodos EN/ISO do *Comité Européen de Normalisation* - CEN, os quais podem ser divididos em dois grupos. Um grupo contém parâmetros gerais, utilizados para combustíveis no geral, e o outro grupo descreve especialmente da composição química e pureza dos alquil éster de ácidos graxos (MITTELBACH, 1996).

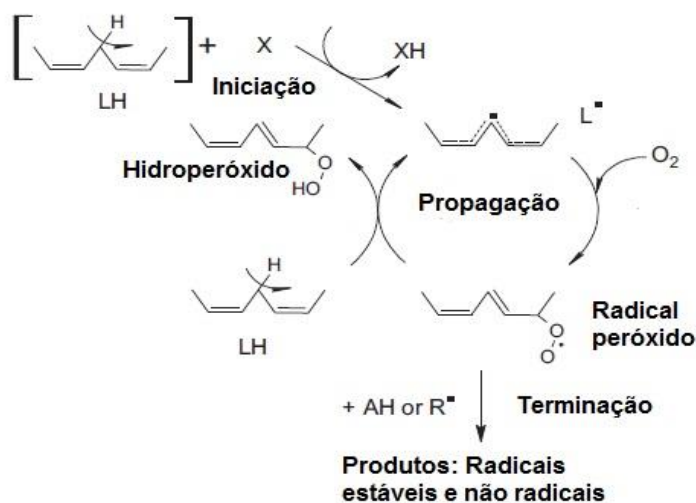
Dentre estes parâmetros, a estabilidade oxidativa do biodiesel refere-se ao comportamento do biocombustível no que tange à durabilidade na presença de luz, calor, umidade e outros fatores envolvidos no transporte e estocagem do biocombustível a matéria-prima (ANP, 2020).

3.4 DEGRADAÇÃO OXIDATIVA

A presença de insaturações relaciona-se diretamente com a estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que a oxidação autooxidação ou perodixação são reações que ocorrem nas insaturações pelos hidrogênios alílicos ou bis-alílicos das mesmas. Knothe e Dunn (2003).

A reação espontânea do oxigênio atmosférico com os lipídios, autooxidação, é o processo mais comum que leva à deterioração oxidativa. De acordo com a teoria existente para este fenômeno, ocorre uma reação em cadeia da peroxidação, a autooxidação do biodiesel, ocorre por um conjunto de reações categorizadas como iniciação, propagação e terminação (DEL RÉ; JORGE; 2012; KUMAR, 2017; JAIN; SHARMA,;2011; RAMALHO; JORGE; 2006; RIZWANUL; WAKIL *et al.* 2014; YAAKOB *et. al.* 2014; ZULETA *et al.* 2012). A figura 3 mostra o esquema de uma proposta de mecanismo de peroxidação, utilizando como exemplo uma cadeia de ácido graxo com insaturações alternadas.

Figura 3 - Esquema de um mecanismo de peroxidação em um hidrogênio bis-alílico



Fonte: Rizwanul Fattah et al (2014)

Na etapa de iniciação do mecanismo, ocorre a quebra homolítica da ligação C-H pela ação de um agente nucleofílico (X). Os hidrogênios alílicos ou bis-alílicos são os mais suscetíveis para o ataque uma vez que o radical alílico ou bis-alílico formado é estabilizado por ressonância com as insaturações adjacentes. Esse radical livre propicia uma reação em cadeia continuando assim a reação de oxidação (SWRI, 2005).

A próxima etapa é a propagação, em que este radical formado reage com oxigênio presente no meio formando um radical peróxido (LOO^\cdot). Este tende a reagir com outro ácido graxo, no mesmo hidrogênio, formando um equivalente L^\cdot e um hidroperóxido ($LOOH$), dando continuidade a reação.

Esta espécie $LOOH$ é a responsável pela formação dos subprodutos da oxidação, tanto compostos orgânicos voláteis quanto polímeros de ácidos graxos, causando mudanças nas propriedades do material (YANG *et al.*; 2017).

A última etapa da reação radicalar é a terminação, um caminho alternativo em que o LOO^\cdot invés de reagir com outro equivalente de ácido graxo, reage com outro componente resultando em um produto não-radicalar ou de certa estabilidade. Dentre os possíveis compostos para tal reação, está outro radical (R^\cdot) ou um antioxidante (AH) (RIZWANUL FATTAH *et al.*; 2014).

Comumente, a terminação ocorrerá com o auxílio de um AH , resultando assim em um hidroperóxido e um radical estável (A^\cdot). A probabilidade de que a terminação

ocorra com a interação entre dois radicais é pequena, proporcional a concentração de $R\cdot$ no meio (RIZWANUL FATTAH *et al.*; 2014).

Buscando se evitar perdas de qualidade dos biocombustíveis, formação de compostos indesejados e a não conformidade para comercialização, vários meios de controle são utilizados para se retardar e buscar estabilizar a degradação oxidativa do biocombustível, como: luz, alta temperatura, oxigênio, armazenamento e tempo de estocagem (IBSCH *et al.*; 2020).

A vulnerabilidade do biodiesel à oxidação não condiz apenas com o processo de produção, mas também ao armazenamento e ao transporte (ZHOU; XIONG; LIU; 2017).

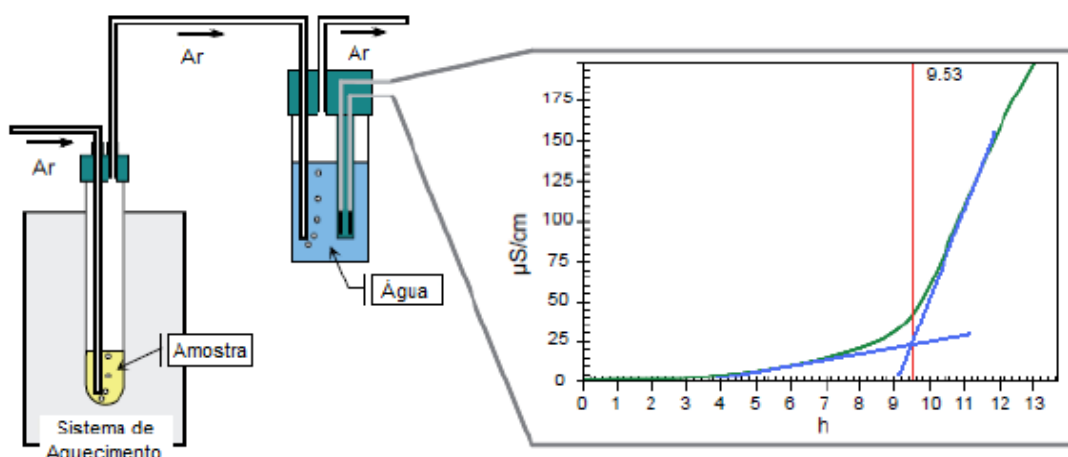
Essa degradação oxidativa se dá principalmente quando estão presentes estruturas de ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (18:3) (ROBEY; SHERMER; 1994).

A sensibilidade do biodiesel à luz faz com que ele esteja sujeito a foto-oxidação, a qual é um mecanismo que envolve a adição direta do oxigênio singlete (1O_2) aos ácidos graxos insaturados. Este oxigênio reage com as duplas ligações presentes no óleo, resultando em hidroperóxidos conjugados ou não. A forma mais importante de geração desse oxigênio é através de fotossensibilizadores presentes no óleo, como a clorofila e compostos heme contendo ferro. Os fotossensibilizadores absorvem energia e transportam ela para o próximo oxigênio triplete (3O_2), isso o torna 1500 vezes mais reativo na forma singlete (FERRARI; SOUZA; 2009).

Segundo Ramalho e Jorge (2006) a estabilidade do biodiesel também está sujeita à oxidação enzimática, onde as enzimas lipo-oxigenases catalisam o oxigênio aos ácidos graxos, formando peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, esses compostos aceleram a degradação do combustível.

A estabilidade oxidativa pode ser determinada utilizando o equipamento Rancimat. A estabilidade oxidativa do biodiesel é determinada de acordo com a norma europeia EN 14214 promovendo uma oxidação acelerada na temperatura de 110 °C. A figura 4 mostra um esquema do aparelho de determinação da estabilidade oxidativa Rancimat.

Figura 4 – Representação esquemática do funcionamento do Rancimat



Fonte: Metrohm Information Issue (2007).

A amostra de biodiesel, mistura ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES), é transformada pela oxidação primária em hidroperóxidos que, quando completamente decompostos resultam nos produtos de oxidação secundária. Como resultado do processo de oxidação, ocorre uma liberação de gases juntamente com o ar, que é então direcionado para um recipiente contendo água deionizada. Este recipiente possui um condutímetro, o qual afere a condutividade da amostra versus o tempo (YAAKOB *et al.*; 2014). 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, todos rapidamente aumentaram (CARVALHO *et al.*; 2013). Quanto maior for o período de indução, maior será a estabilidade a oxidação (ZHOU; XIONG; LIU; 2017).

Não se pode reverter ou evitar completamente a reação de oxidação do biodiesel, porém é possível utilizar compostos inibidores dos produtos oxidativos, esses aditivos inibidores são conhecidos como antioxidantes (SUPRIYONO *et al.*; 2015).

3.5 ANTIOXIDANTES

Para Carocho, Morales e Ferreira (2017) antioxidantes são substâncias que em pequenas concentrações comparados ao substrato oxidável atrasa ou impede a

oxidação desse substrato, isso acontece por alguns fatores: 1 – sequestro de radicais livres do meio, 2- quelação de íons metálicos, 3 – inibição de enzimas produtoras de radicais livres, 4 – ativação de enzimas antioxidantes endógenas, 5 – prevenção de oxidação lipídica, 6 – prevenção de danos no DNA, 7 – prevenção da modificação proteica e destruição de açúcares.

Quanto à origem dos antioxidantes segundo Andreo e Jorge (2006), podem ser sintéticos ou naturais, mas para serem considerados antioxidantes naturais são extraídos de fontes enzimáticas, vitamínicas ou compostos fenólicos (BOROSKI *et al.*; 2015).

Para Ramalho e Jorge (2006), existem os antioxidantes sinergistas que são considerados aqueles com pouco poder antioxidante necessitando assim se combinar com outro antioxidante para aumentar seu poder. Existem também os antioxidantes biológicos, que são enzimas que removem o oxigênio ou compostos muito reativos nos alimentos. Dentre algumas destas enzimas estão a glucose, oxidase e catalases.

Segundo Bailey (1996), existem os agentes quelantes que são os sequestradores pois possuem um de par de elétrons não compartilhados em sua estrutura complexam íons metálicos, que então catalisam a oxidação lipídica. Já mistos são compostos antioxidantes a partir de plantas e animais, dentre estes estão as proteínas hidrolisadas, flavonoides e derivados do ácido caféico.

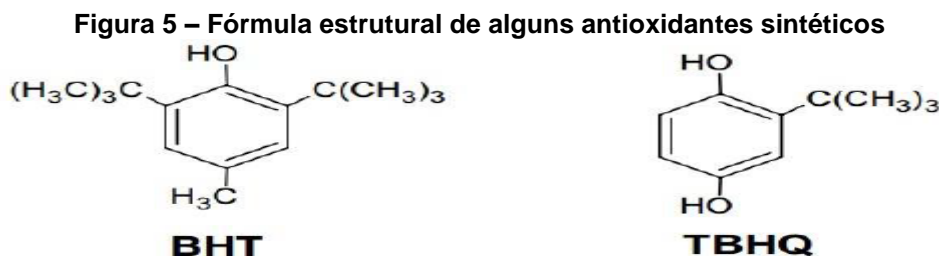
Alguns antioxidantes interagem com as espécies radicalares e durante a reação e não são de fontes enzimáticas e nem possuem essa função, dentre estes antioxidantes se encontram os antioxidantes naturais e os antioxidantes sintéticos (MOREIRA e MACINI-FILHO; 2004).

3.5.1 Antioxidantes sintéticos

Os antioxidantes sintéticos são muito empregados como aditivos nas indústrias, porém severas restrições estão sendo encontradas quanto à sua seguridade, chegando a ser controlado em vários países. Devido a esses fatos alternativas para seu uso estão sendo pesquisadas cada vez mais (IBSCH *et al.*; 2020).

Na indústria de biodiesel os antioxidantes sintéticos são escolhidos mesmo sendo de origem fóssil, a figura 5 mostra a os principais sintéticos utilizados na

indústria devido à eficiência apresentada na estabilidade oxidativa e de armazenamento (DUNN, 2008).



Fonte: RAMALHO; JORGE; 2006

Entre os principais antioxidantes utilizados na indústria estão; 2,6 di-terc-Butil-hidroxitolueno (BHT), terc-Butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (PrG), (GALVAN *et al.*, 2014; SUPRIYONO *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017). Estes evitam que a reação de oxidação prejudique a qualidade quanto a viscosidade, acidez e índice de peroxidação do biobdiesel (DUNN, 2008).

3.5.2 Antioxidantes naturais

Antioxidantes naturais são vastamente encontrados no reino vegetal, em plantas e frutos em geral e, poder antioxidante é atribuído à diversidade de compostos químicos, como por exemplo, fenólicos ou poli fenólicos, carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis, que se encontram neles (WETTASINGHE e SHAHIDI; 1999).

Antioxidantes naturais estão sendo utilizados em várias linhas industriais, desde a farmacológica e estética (RAMALHO; JORGE; 2006).

3.6 COMPOSTOS FENÓLICOS

O hidroxibenzenos ou fenóis fazem parte de estruturas simples ou complexas de metabólitos secundários de alguns gêneros de plantas, sendo estes importantes para sua defesa principalmente. Em frutos são responsáveis muitas vezes pelas cores, aromas, estabilidade oxidativa, e até pela adstringência como é o caso dos taninos (compostos principalmente de polifenóis) (NACZK; SHAHIDI; 2004). Os compostos fenólicos e polifenólicos podem ser divididos de acordo com suas características estruturais responsáveis pelas atividades antioxidantes. A quantidade

de anéis aromáticos interfere diretamente na atividade antioxidante do composto, principalmente o número e a posição das hidroxilas ligadas ao anel, distância entre hidroxila e grupamentos carbonilas presentes (ZHANG; TSAO; 2016).

Os compostos fenólicos se dividem em categorias dependendo de como são encontrados na natureza. A tabela 2 mostra classes de compostos fenólicos presentes em plantas

Tabela 2 – Classe dos compostos fenólicos em plantas	
Classe	Número de carbonos do composto fenólico
Fenólicos simples, benzoquinonas	C ₆
Ácidos hidroxibenzóicos	C ₆ -C ₁
Acetofenol, ácidos fenilacéticos	C ₆ -C ₂
Ácidos hidroxicinâmicos, fenilpropanóides	C ₆ -C ₃
Nafitoquinonas	C ₆ -C ₄
Xantonas	C ₆ -C ₁ -C ₆
Estilbenos, antoquinonas	C ₆ -C ₂ -C ₆
Flavonóides, isoflavonóides	C ₆ -C ₃ -C ₆
Lignanas, neolignanas	(C ₆ -C ₃) ₂
Biflavonóides	(C ₆ -C ₃ -C ₆) ₂
Ligninas	(C ₆ -C ₃) _n
Taninos condensados	(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n

Fonte: Angelo; Jorge; 2007

Segundo Angelo e Jorge, 2007, os ácidos fenólicos possuem propriedades antioxidantes, contendo na estrutura química basicamente dois grupos (R₁ e R₂), estes derivados do ácido hidroxibenzóico *p*-hidroxibenzóico (R₁=R₂=H), protocatecuíco (R₁=OH e R₂=H), vanílico (R₁=OCH₃), siríngico (R₁=R₂=OCH₃). Também podem ser encontrados como antioxidantes os derivados do ácido e hidroxicinâmico (o ácido *p*-cumárico onde R₁=R₂=H, caféico onde R₁=OH e R₂=H, ferúlico onde R₁=OCH₃ e R₂=H), as estruturas mencionadas são mostradas nas figuras 6 e 7.

Figura 6– estrutura química do ácido hidroxibenzóico

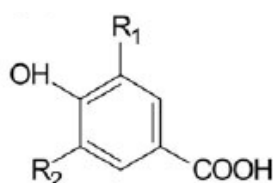
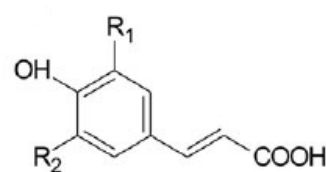


Figura 7 – estrutura química do ácido hidroxicinâmico



Segundo Pereira *et al.* (2009), os compostos fenólicos atuam doando átomos de hidrogênio às espécies reativas de oxigênio / nitrogênio, compostos metálicos, compostos envolvidos na geração de radicais livres inibindo algumas enzimas envolvidas na produção de radicais livres.

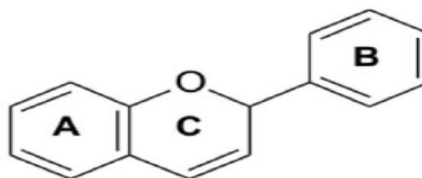
A estabilidade dos fenóis está relacionada ao seu pH, temperatura, exposição a luz, e a perda desses compostos acarreta na perda de coloração e de sua capacidade antioxidante (INADA *et al.*; 2017).

Os tocoferóis são encontrados em sementes oleaginosas e folhas, que tem poder antioxidantes e vitamina E, são compostos monofenólicos, agrupados em duas séries com compostos que apresentam estrutura química parecida, os tocóis e tocotrienóis. Os tocóis apresentam cadeia saturada ligada ao anel e são chamados de tocoferóis, já os toctrienóis apresentam cadeia insaturada ligada ao anel aromático, dentre estes o que apresenta melhor atividade antioxidante e quantidade de vitamina E é o α -tocoferol (ANGELO; JORGE; 2007).

Os taninos são compostos fenólicos específico, pois podem se combinar com proteínas e outros polímeros, como os polissacarídeos. São polifenólicos hidrossolúveis com uma química complexa, estão presentes nos frutos verdes e desaparecem ao longo da maturação. São classificados em dois grupos: os taninos hidrolisáveis (aqueles derivados dos ácidos gálico e elágico) e os taninos condensados (leucoantocianidinas) (RIBEIRO; SERAVALLI; 2004).

Os flavonóides podem ser glicosilados ou não e, são amplamente encontrados em vegetais, frutos e sementes. São compostos com 15 carbonos distribuídos entre dois anéis benzênicos e um heterociclo, A e B e C respectivamente, sua estrutura básica pode ser observada na figura 8 (RIBEIRO; SARAVALLI; 2004).

Figura 8 – estrutura básica dos flavonoides



Quando o anel heterocíclico muda a substituição, tem-se diversas classes de compostos fenólicos como: flavonas, flavanonas, flavonoides, catequinas e antocianinas entre outras. Por sua vez os anéis A e B também podem apresentar

diversas substituições ampliando assim o leque de antioxidantes possíveis (RIBEIRO; SARAVALLI; 2004).

Segundo Ribeiro e Saravalli (2004) as antocianinas estão presentes em quase todas as plantas superiores e são pigmentos dominantes em muitas flores, frutas, variando a coloração entre vermelho intenso ao violeta e azul. Quimicamente são glicosídeos das antocianidinas, as quais consistem nas agliconas das antocianinas, a estrutura básica das antocianidinas consiste no núcleo flavilium (2-fenilbenzopirilium).

A figura 9 e a figura 10 mostram as estruturas básica para o íon flavílium e para antocianinas respectivamente.

Figura 9 – estrutura química do núcleo flavilium

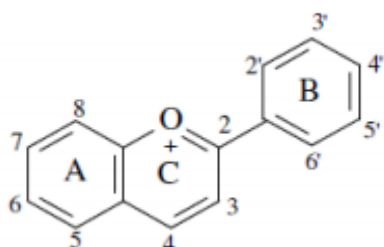
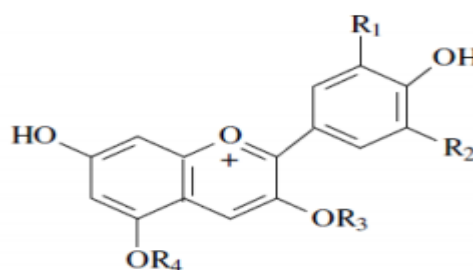


Figura 10– estrutura química da antocianidina



A diferença entre as antocianinas são devido a alguns fatores como: número de grupos hidroxila esterificados na molécula, grau de metoxilação desse grupos, natureza, número e posição da glicosilação, natureza e número de ácidos alifáticos e aromáticos ligados aos resíduos glicosídeos (RIBEIRO; SERAVALLI; 2004).

Como nas antocianinas podem ocorrer diversas substituições com ácidos e carboidratos em várias posições, seu número é quinze a vinte vezes maior que o de antocianidinas (RIBEIRO; SARAVALLI; 2004). As principais antocianinas encontradas na natureza são listadas na tabela 3 abaixo, onde $R_3=H$ e $R_4=H$:

Tabela 3 – Principais antocianinas encontradas na natureza

Antocianina	R ₁	R ₂	Ocorrência (exemplos)
Pelargonidina	H	H	Morango, amora
Cianidina	OH	H	Jabuticaba
Delfinidina	OH	OH	Berinjela
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃	Uvas
Peonidina	OCH ₃	H	Cereja, uva

Fonte: TIMBERLAKE, 1980 apud RIBEIRO; SARAVALLI; 2004.

Os carotenóides são compostos isoprenóides derivados da família dos tetraterpenos, apresentam em sua estrutura química quarenta carbonos juntos a oito isoprenos, são classificados como: carotenos (β carotenos e licopeno) e xantofilas (zeaxantina, cantaxantina, espiriloxantina, torularodina e violaxantina). Apresentam coloração variando do amarelo ao vermelho alaranjado e são sintetizados por plantas, animais e micro-organismos (SILVA, *et al.*; 2020).

Os carotenóides apresentam propriedades antioxidantes, reagem com o oxigênio “singlet”, protegendo as células dos radicais livres. Vários estudos indicam que os carotenóides previnem doenças como câncer, catarata, arteriosclerose e retardo do processo de envelhecimento (RIBEIRO; SARAVALLI; 2004).

3.7 *PLÍNIA CAULIFLORA* (JABUTICABEIRA)

Plinia cauliflora é o nome científico da jabuticabeira (fotografia 1), pertencente à família das Myrtaceae, pode ser encontrada em florestas abertas no Paraguai e Argentina, seu cultivo também é realizado na América do Norte (Flórida – Estados Unidos da América) e América Central. No Brasil é encontrada no sul, centro-oeste, sudeste e nordeste (GASPAROTTO JUNIOR; SOUZA; LÍVERO; 2019).

Fotografia 1 – Jabuticabeira



Fonte: a autora

A árvore tem formato de cúpula e pode crescer até altura de 12 metros, as folhas são lisas em formato oval, variando entre 2 e 8 centímetros de comprimento. As flores e os frutos crescem sozinhas ou em cachos nos galhos e tronco da árvore, as flores se caracterizam pela coloração branca com quatro pétalas, seus frutos são brilhantes, em formato arredondado com coloração de casca variando entre o marrom-arroxeadado. O fruto contém de uma a quatro sementes, com polpa saborosa e coloração branca-rosa (BRITANNICA ACADEMIC, 2016).

A jabuticabeira tem um período de jovialidade das mudas de 10 a 20 anos, sendo considerada uma das mais longas, algumas se suas sementes são poliembrionárias (possuem mais de um embrião por semente), o que caracteriza que sua formação por apomixia (sem formação de embriões para fertilização) pode gerar clones da planta mãe, o que seria benéfico pelo fato de não gerar heterogeneidade genética (SILVA *et al.*; 2019).

Pesquisas envolvendo a *Plinia cauliflora* vem sendo realizadas pela sua capacidade de possuir características organolépticas promissoras para a indústria de alimentos. Também a indústria farmacêutica está propiciando maiores pesquisas utilizando folhas da jabuticabeira pois as suas folhas apresentaram características nutracêuticas. Alguns dados dos componentes fitoquímicos encontrados em partes da *Plinia cauliflora* são apresentadas na tabela 4 (GASPAROTTO JUNIOR; SOUZA; LÍVERO; 2019).

Tabela 4 – Resumo das substâncias mais comumente encontradas na *Plinia cauliflora*

Extratos	Compostos	Maior concentração (%)
Frutos frescos	Vitaminas	Ácido ascórbico (0,24%)
Extrato metanólico dos frutos	Antocianinas	Cianidina-3-O-glucosídeo (0,43%)
		Delfinidina-3-O-glucosídeo (0,81%)
Cascas do fruto	Antocianinas	Cianidina-3-O-glucosídeo (1,26%)
		Delfinidina-3-O-glucosídeo (0,27%)
	Flavonóides	Rutina (0,25%)
	Taninos	Ácido elágico (0,18%) Ácido gálico (0,12%)
Óleo essencial das folhas	Terpenóides	Espatuleno (27%)
		Óxido de cariofileno (21%)
Sementes	Elagitanino	Castalagina (2,55%)
		Pedunculagina (0,45%)
		Vescalagina (2,81%)

Fonte: GASPAROTTO JUNIOR; SOUZA; LÍVERO; 2019

Em seu trabalho Oliveira e colaboradores (2011) utilizaram folhas de *Plinia cauliflora* para preparação de seus extratos etanólico a 70% (v/v) e aquoso com acetato de etila e realizaram uma análise farmacognóstica em Cromatografia em camada fina para conhecimentos dos compostos presentes nos extratos. O extrato etanólico apresentou terpenos, flavonóides e taninos, esse mesmo extrato apresentou 70% de conteúdo fenólico. No extrato aquoso de acetato de etila foram observados principalmente taninos, mas também terpenos e flavonóides.

Em seu trabalho Souza-Moreira *et al.* (2008), analisaram a composição química as folhas de jabuticabeira, assim como a atividade antioxidante, quantidade de fenóis totais e flavonóides totais. Os resultados encontrados foram de grande teor de fenóis totais e flavonóides, também alto teor de atividade antioxidante juntamente com a microbiana.

Partindo de resultados de suas pesquisas Souza-Moreira *et al.* (2018) estudaram os flavonóides, quercetina glicolisada e mericetina presentes nas folhas de *Plinia cauliflora* utilizando estes flavonóides como antifúngico, foi utilizado o extrato 70% de etanol. Em ensaios de citotoxicidade caracterizaram os flavonóides presentes nos extratos das folhas e suas estruturas químicas são demonstradas nas figuras 11, 12, 13 e 14.

Figura 11 - quercetina-3-O- β -glucopiranósido

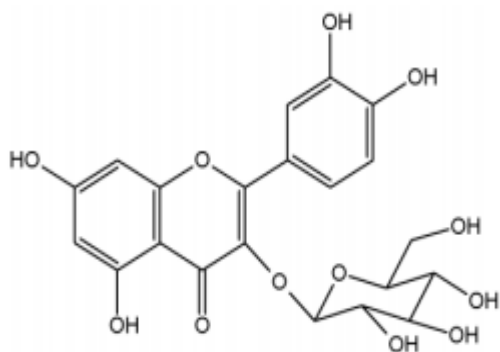


Figura 12 - quercetina-3-O- β -galactopiranósido

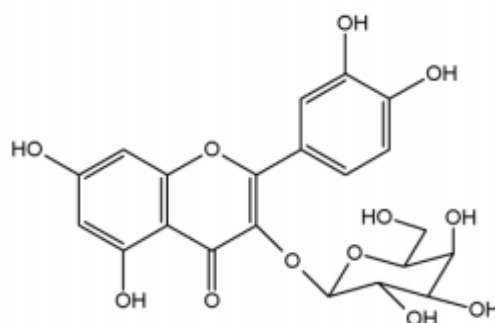


Figura 13 - miricetina-3-O- β -galactopiranosídeo

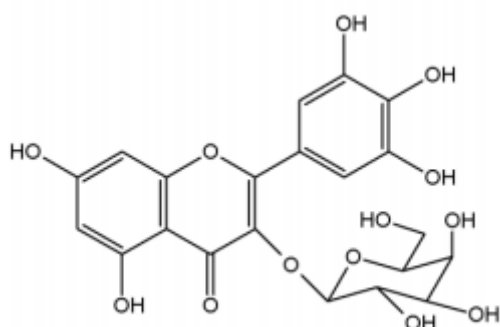
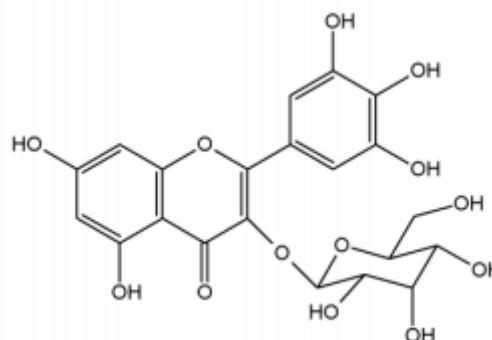


Figura 14 - miricetina-3-O- β -alopiranosídeo



As folhas e as cascas de *Plinia cauliflora* já são conhecidas por comunidades ribeirinhas no estado da Bahia como benéficas e são utilizadas como infusão para tratar hemorragias pélpivas, feridas uterinas e sintomas não pertinentes ao ciclo menstrual (SOUZA-MOREIRA *et al.*; 2018; PAIVA *et al.*; 2017).

3.8 IPOMOEA BATATAS (BATATA-DOCE)

Ipomoea batatas é o nome científico para a batata-doce, planta nativa da América tropical. Suas hastes são longas e rastejantes, com folhas de lóbulos ou sem lóbulos variando a forma (PETRUZZELLO, 2016).

A batata-doce (*Ipomoea batatas* Lam.) é considerada a sexta maior colheita consumida no mundo, ficando atrás do arroz, trigo, batata, milho e mandioca. Podem ser encontradas uma ampla variedade de cores de cascas e polpas, de branco a amarelo-laranja e roxo (CIP, 2019).

Segundo as descrições da FAO (2017), o Brasil é o 16º maior produtor de batata-doce do mundo. Pela facilidade de seu cultivo e pelo fato da grande extensão territorial brasileira para essas culturas, a batata-doce torna-se de grande importância alimentar e industrial.

A batata-doce é uma raiz, rica em diversos nutrientes com grande presença de amido, podendo ser utilizada para alimentação humana e também animal (Silva Júnior *et al.*; 2020), sendo considerada uma fonte de vitaminas B, C e E, contendo níveis moderados de zinco e ferro (CIP, 2019).

A parte comestível é a raiz tuberosa grande, sendo seu formato de oval oblongo a pontiagudo, no Japão a batata-doce é seca e utilizada para fabricação de álcool (PETRUZZELLO, 2016).

No Brasil essa cultura apresenta grande valor na socioeconomia, sendo cultivada principalmente no Nordeste de Sul, pela sua rusticidade no plantio pode ser boa alternativa de renda ao agricultor familiar (SILVA JÚNIOR *et al.*; 2020).

A indústria de alimentos e bebidas nos últimos 15 anos tem se interessado por matérias-primas como batata-doce, pelo seu percentual de amido e açúcares, muitas pesquisas estão sendo feitas quanto a caracterização, produção e utilização destes amidos e açúcares, sabendo-se que na batata-doce isto representa de 80-90% da matéria seca (ZHU; WANG; 2014).

Como grande produtor de commodities agrícolas e animais, o Brasil também tem grande 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, uma dessas matérias-primas que vem sendo utilizada é a batata-doce para produção de etanol, sendo utilizadas batatas-doces bem maturadas para essa produção, resíduos e as batatas-doces que são consideradas impróprias para comercialização (WEBER; TRIERWEILER; TRIERWEILER; 2020).

Mateus *et al.*, (2017) analisaram as cascas de batata doce em relação a atividade antioxidante, teor de fenóis e açúcares. Em seus extratos aquosos na maioria das vezes nas moléculas polares encontraram ácidos fenólicos, como: cloregênico, cafeico, cumárico e ácido ferúlico, então, também observaram que o extrato aquoso das cascas de batata doce apresentaram atividade antioxidante 3.5 vezes maior que o antioxidante sintético BHT, o que indica boa concentração de ácido gálico e conseqüentemente atividade antioxidante.

3.8.1 Acesso de batata-doce de polpa e casca roxa

A batata-doce roxa com polpa roxa tem atraído grande atenção, devido a sua atividade antioxidante, antitumorais, hepáticas protetoras e sistema imunológico (SUN, *et al.*; 2020).

Em estudos foram encontrados altos teores de antocianinas nas batatas-doces de polpas roxa (fotografia 2), as antocianinas são um grupo de flavonóides de

grande importância, pois são fontes de antioxidantes naturais. As antocianinas das *Ipomoea batatas* de casca e polpa roxa são mais estáveis ao pH, calor e luz, pois, são aciladas com anéis aromáticos e também possuem forte capacidade de eliminação de radicais (GAN, *et al.*; 2012).

Fotografia 2 – acesso de batata-doce de casca e polpa roxa



Fonte: Laboratório de Mecanização Agrícola – UEPG, 2019

Xu *et al.*; (2015) realizaram a caracterização das antocianinas das batatas doce roxa de polpa roxa, utilizando HPLC para suas identificações. Encontraram doze tipos de antocianinas aciladas, sendo três delas principais: *cianidina 3-cafeoyl-p-hydroxybenzooy sophoroside-5-glucoside*, *peonidina 3-cafeoyl sophoroside-5-glucoside*, e *cianidina 3-(6''-cafeoyl-6''-feruloylsophoroside)-5-glucoside*. E constataram que as antocianinas mono-aciladas apresentaram melhor estabilidade em relação a variação de temperatura que as di e não-aciladas.

Segundo Goda *et al.* (1997) as antocianinas das batatas-doce roxa são nas formas de cianidina e peonidina, podendo ser mono ou diaciladas. A estabilidade das antocianinas presentes nas batatas-doce roxas são consequências das estruturas químicas das antocianinas, do pH, presença de oxigênio, degradação enzimática, luz e interações de alguns compostos presentes como ácido ascórbico, íons metálicos, açúcares e copigmentos (FRANCIS, 1989), esses copigmentos estão gerando grande interesse na indústria como forma de corantes naturais em alternativa ao corante sintético vermelho 40 (CEVALLOS-CASALS; CISNEROS-ZEVALLOS; 2001).

3.8.2 Batata-doce cultivares Beauregard

A *Ipomoea batatas* cultivares Beauregard foi desenvolvida nos EUA pela Universidade Estadual da Louisiana em 1987, sendo sua característica mais marcante a polpa alaranjada, raízes elípticas-redondas (como demonstrado na fotografia 3), ramos vermelho-purpura e folhas verdes. Contendo um alto teor de β -caroteno, torna-se uma fonte promissora para desenvolvimento e produção de alimentos funcionais e biofortificados (NIU *et al.*; 2019).

Fotografia 3 – Batata-doce cultivares Beauregard



Fonte: Portal Embrapa

A batata-doce Beauregard foi introduzida no Brasil através do Centro Internacional de la Papa (CIP), este cultivar tem um rendimento entre 23 e 29 toneladas por hectare, com colheita de 90-120 dias após o plantio, teor de amido de 13,40 a 29,20%, teor de β -caroteno de 115 mg/kg, com custo de produção baixo, torna-se uma boa alternativa para o agricultor familiar (EMBRAPA, 2011).

Segundo a Embrapa (2010) a batata doce, cultivares Beauregard apresenta dez vezes mais carotenoides (vitamina A) que se comparados a outros cultivares, tornando-se uma boa alternativa para quem precisa incrementar sua dieta alimentar ou para quem tem restrições em sua alimentação, a batata-doce Beauregard também pode ser transformada em farinha, substituindo a farinha de trigo na produção alimentícia e assim agregando mais valor nutricional ao alimento.

Padda e Picha (2008) analisaram a composição fenólica e atividade antioxidante em diferentes temperaturas e processos para a batata doce Beauregard,

observaram que as cascas da batata contem 77,5% de fenóis totais, encontraram como fenóis principalmente ácido clorogênico (90,9 mg g⁻¹100) e ácido cafeico, e constaram que batata doce Beauregard apresenta atividade antioxidante diretamente proporcional a quantidade de compostos fenólicos, sendo diminuída conforme o aumento da temperatura.

3.9 TESTE DE FENÓIS TOTAIS – FOLIN CIOCALTEAU

Os compostos fenólicos são considerados grandes detentores de atividades antioxidantes, dividindo-se em ácidos fenólicos e flavonóides. São várias as técnicas para sua detecção, sendo uma das mais usadas o método de Folin Ciocalteu, por ser tratar de um método simples, de baixo custo e com resultados obtidos rapidamente.

O método de Folin Ciocalteu leva o nome de seu reagente, o qual possui uma coloração amarela e é composto por sais de tungstato de sódio (Na₂WO₄.2H₂O) e molibdato de sódio (Na₂MoO₄.2H₂O) em meio de ácido fosfórico e ácido clorídrico.

Neste método se é observado a reação de oxiredução desses sais em presença dos compostos fenólicos, os quais ao fim da reação se tornam óxidos de tungstênio e molibdênio de coloração azul, sendo esta coloração proporcional a quantia de compostos fenólicos presentes na reação (BOROSKI, 2015).

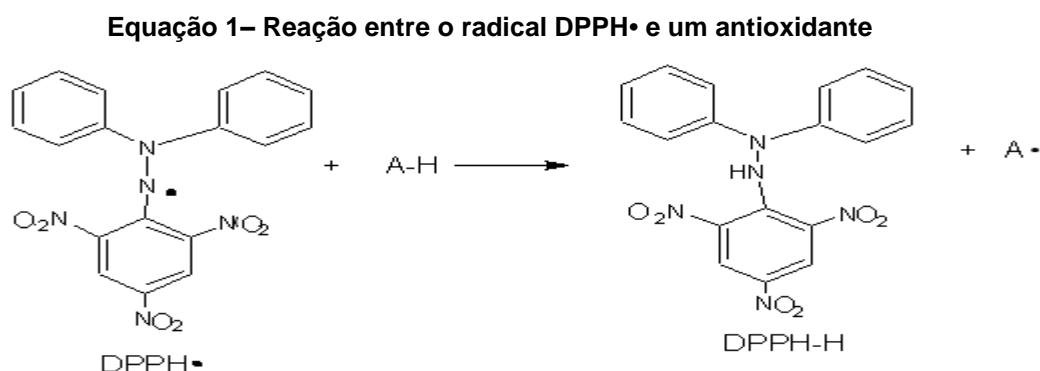
3.10 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE - MÉTODO DO RADICAL LIVRE DPPH•

Alguns métodos são utilizados para se avaliar a capacidade antioxidante de um composto, em sua maioria o princípio é o mesmo: um radical sintético é formado e sua capacidade para inibir ou neutralizar o radical é detectada por espectrometria UV-Vis. Em 90% dos trabalhos realizados para determinação da capacidade antioxidante o método DPPH• é utilizado, onde ocorre a eliminação do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazil, este método é de grande utilização por se tratar de uma análise rápida, precisa, baixo custo e pode ser utilizado para substâncias puras, misturas ou matrizes complexas (OLIVEIRA, 2015).

Os radicais livres se tornam instáveis e reativos por possuírem em sua estrutura elétrons desemparelhados, porém o radical DPPH• por conter em sua

estrutura três anéis aromáticos torna-se estável, pois os anéis aromáticos têm efeito de ressonância e estabilizam a carga eletrônica, os três grupos de NO₂ também auxiliam na estabilidade do radical DPPH•, pois estes facilitam o deslocamento do elétron desemparelhado ao radical (MARTINEZ *et al.*; 2006).

Na reação de oxidação e redução do radical DPPH• e o antioxidante utilizado, o elétron desemparelhado do nitrogênio se emparelha com o hidrogênio cedido do composto antioxidante (BOROSKI, 2015).



Fonte: Oliveira, 2015

O DPPH• possui uma coloração roxa/violeta e com absorção de até 518nm, em sua reação de oxirredução onde recebe um hidrogênio do composto antioxidante, essa coloração passa a se tornar amarelada. Então a capacidade antioxidante de um composto é dada pelo quanto a coloração durante a reação mudou.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento metodológico desse trabalho as matérias-primas foram colhidas (folhas de *Plinia cauliflora*) na cidade de Ponta Grossa (PR) e as cascas de *Ipomoea batatas* cedidas pelo Laboratório de Mecanização Agrícola da UEPG. Todos os reagentes para as análises e testes foram de grau de pureza PA.

A realização deste trabalho foi basicamente feito em quatro etapas, sendo: 1 – o processo de produção do biodiesel a partir de óleo de soja bruto e suas caracterizações, 2 – obtenção e caracterização de extratos antioxidantes naturais através de diversas matérias primas (folhas de *Plinia cauliflora*, cascas de *Ipomoea batatas* acesso de polpas cascas e polpa roxa Marina e cultivares Beauregard), sendo utilizados para as extrações: álcool etílico, álcool metílico e álcool iso-propílico, 3 – determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel preparado no laboratório com adição dos extratos antioxidantes naturais, 4 – avaliação e remodelação de todos os resultados para posterior análise estatística e discussão.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEO DE SOJA

Para o desenvolvimento experimental deste trabalho foi utilizado óleo de soja bruto, obtido da Cooperativa Agrária Agroindustrial, localizada na cidade de Guarapuava-Pr, BR 277 km 354. Este óleo apresentou com uma coloração esverdeada, possivelmente pela presença de clorofila, além de impurezas sólidas não identificadas. Assim sendo, o mesmo foi pré-tratado utilizando uma adaptação de método já descrito pela EMBRAPA para clarificação de óleos vegetais brutos (Embrapa Soja, 2015). O óleo foi aquecido a 90°C e agitado na presença de argila quimicamente preparada a partir de silicato de alumínio, durante uma hora. A seguir foi filtrado e, o óleo obtido foi caracterizado quanto ao índice de acidez.

4.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO DE SOJA TRATADO.

A determinação do índice de acidez do óleo de soja tratado foi efetuada de acordo com a metodologia da Associação Química Americana de Óleos (AOCS) Cd 3d-63. A 2,0 g de óleo pré-tratado foram adicionados de 25,0mL de solução tolueno e

álcool *iso*-propílico (2:1) e 2 gotas de fenolftaleína como indicador. O procedimento é realizado através de titulação com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos. O índice de acidez do óleo pré-tratado foi calculado de acordo com a equação 2. O experimento foi realizado em triplicata.

$$IA = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \times M_{base} \times C_{base}}{m_{amostra}} \quad (2)$$

Onde:

$V_{amostra}$ = Volume de solução de NaOH utilizado na titulação da amostra (mL);

V_{branco} = Volume de solução de NaOH utilizado na titulação do branco (mL);

M_{base} = massa molar do NaOH (g mol⁻¹);

C_{base} = concentração molar da solução de NaOH (mol L⁻¹);

$m_{amostra}$ = massa da amostra (g);

4.3 OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA

O biodiesel de soja foi preparado pela reação de transesterificação do óleo de soja utilizando NaOH como catalisador básico homogêneo e, com adição de álcool metílico. Para a reação foi utilizado 100 mL óleo de soja: 50 mL de metanol: 0,5 g de NaOH respectivamente. A mistura reacional foi agitada por 1h à temperatura de 70°C. Posteriormente a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, onde foi removida a fase da glicerina e o biodiesel foi lavado com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e água destilada. Em seguida o produto foi seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e armazenado em frasco âmbar sob refrigeração.

4.4 ANÁLISE DE CONFORMIDADE DO BIODIESEL

Foram determinados os seguintes parâmetros de qualidade no biodiesel de soja: aspecto, índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, índice de iodo, taxa de conversão em ésteres metílicos. Também foi determinado o perfil de ácidos graxos por Cromatografia Gasosa.

4.4.1 Índice de acidez

A metodologia para o índice de acidez do biodiesel seguiu o mesmo procedimento do item 4.2. Ao final das análises o resultado foi convertido para mg KOH mg⁻¹ que é a unidade estipulada pela ANP para este parâmetro.

4.4.2 Aspecto

Segundo a Resolução nº 798 da ANP, de 1.8.2019 - DOU 2.8.2019 o biodiesel deve passar por uma análise visual onde deve se apresentar límpido e isento de impurezas (LII), devendo sua temperatura ser anotada durante a análise. Caso o biodiesel não apresente aspecto de acordo com a conformidade, deve-se fazer análise de teor de água e contaminação total. Se alguma das duas análises não estiver em conformidade com as especificações exigidas pela ANP o produto será reprovado.

4.4.3 Determinação da massa específica a 20°C

Para a determinação da massa específica foi seguida a norma ABNT - NBR 7148 de acordo com as especificações da Resolução da ANP nº 798, de 1.8.2019 - DOU 2.8.2019, o qual prediz a determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro. O procedimento para o método do densímetro foi realizado com a amostra de biodiesel sendo colocada em uma proveta de 100mL, adicionando o biodiesel na proveta até que o menisco marcasse 80mL e destinando-se o densímetro coerente com a amostra (densímetro de 850-900 kg m⁻³), para melhor visualização da densidade foi rotacionado o densímetro submerso na amostra de biodiesel e foi aguardado até a estabilidade da rotação do densímetro, juntamente com o densímetro foi marcada a temperatura da amostra de biodiesel.

4.4.4 Determinação da Viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo com a norma ASTM D 445 na temperatura de 40°C, utilizando um banho termostático da marca Láctea,

viscosímetro tipo Cannon Fenske, termômetro da marca Jubalo regulamentado segundo ASTM 120C-86.

4.5 DETERMINAÇÃO TAXA DE CONVERSÃO DOS TRIACILGLICERÓIS EM ÉSTERES METÍLICOS

A taxa de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos foi calculada utilizando espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (RMN de H^1). Os espectros foram realizados num equipamento da marca BRUKER modelo ASCEND de 400 MHz. A avaliação da conversão em ésteres metílicos foi realizada utilizando a relação dos valores da integral dos sinais de RMN dos hidrogênios correspondentes ao grupo $-OCH_3$ em δ 3,6 ppm presentes no biodiesel e, a integral dos sinais correspondentes ao sinal dos hidrogênios metilênicos do carbono adjacente à carbonila (α - CH_2) em δ 2,3 ppm presentes tanto no óleo de soja como no biodiesel, conforme a equação 3 (RUSCHEL *et al.*; 2016).

$$Taxa\ de\ convers\tilde{a}o = 100 \times \left(\frac{\frac{I_{me}}{3}}{\frac{I_{CH_2\alpha}}{2}} \right) \quad (3)$$

Na equação 3 I_{me} é o valor da integral do sinal dos hidrogênios metoxílicos (OCH_3) e $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integral dos hidrogênios metilênicos adjacentes à carbonila do éster (RUSCHEL *et al.*; 2016).

Este método basea-se na relação existente entre as estruturas do triacilglicerídeo e do éster metílico de ácido graxo. Ambos os compostos possuem a função éster assim sendo eles apresentam sinais de hidrogênios metilênicos em posição α ao grupo carbonila, além disso o produto final, biodiesel apresentará hidrogênios metoxílicos à diferença com a matéria-prima. Desta forma é possível fazer uma correlação das integrais e relação de hidrogênios, 3 para 2 (GELBARD, *et al.*; 1995; LÔBO; FERREIRA; CRUZ; 2009).

O valor deste parâmetro segundo as normas contidas na ANP deve ser de 96,5% para o produto da transesterificação ser chamado de biodiesel.

4.6 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

O perfil de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo a gás da marca Perkin-Elmer modelo Clarus 580, com detector de ionização de chama equipado com coluna da fase estacionária Elite-Wax de 60m de comprimento x 0,25mm de diâmetro x 0,5mm de espessura de filme, gás de arraste N₂. As temperaturas para o injetor e detector foram mantidas em 230°C. Foi utilizado um volume de injeção de 1,0 µL de amostra de biodiesel solubilizada em hexano grau de pureza HPLC. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente a 190°C, aquecida a razão de 10°C min⁻¹ até 230°C sendo esta mantida por 20min.

4.7 OBTENÇÃO DOS EXTRATOS DE SUBSTÂNCIAS ANTIOXIDANTES

4.7.1 Obtenção de extratos de folhas de *Plinia cauliflora*

As folhas de *P. cauliflora* foram colhidas na região de Ponta Grossa-Paraná, 25°05'54.9"S 50°09'14.3"W e identificadas no Herbário da UEPG, onde foi depositada uma excicata com galhos contendo as folhas ainda frescas e estas secas em jornais a temperatura ambiente. Em seguida foram trituradas em liquidificador e extraídas, por extração sólido-líquido utilizando aparelho de Soxhlet. Para as extrações foram utilizados os seguintes solventes: álcool metílico PA.ACS (marca: Dinâmica, PM: 32,04); álcool etílico absoluto P.A. (marca: Reatec, PM: 46,07); e álcool isopropílico P.A.ACS (marca: Anidrol, PM:60,10). Os extratos foram filtrados e posteriormente rotaevaporados para retirar os solventes.

Após retirada dos solventes obteve-se os extratos brutos das folhas e estes extratos foram resuspendidos em álcool metílico e preparadas soluções primárias.

A partir das soluções primárias com concentrações já estabelecidas, foram retiradas alíquotas dessas soluções primárias dos extratos antioxidantes obtidos, alíquotas essas equivalentes a concentrações de 500ppm e 1000ppm para posterior adição no biodiesel e realização dos testes de aceleração oxidativa do biodiesel.

Todas as soluções de antioxidantes foram armazenadas em frascos âmbar, devidamente identificadas, hermeticamente fechados, envoltos de papel alumínio e mantidos sob refrigeração de 4°C.

4.7.2 Preparação de extratos de cascas de *Ipomoea batatas* acesso de casca e polpa roxa e cultivar Beauregard

As batatas-doces utilizadas no trabalho experimental foram cedidas pelo Laboratório de Mecanização Agrícola da UEPG (Lama/UEPG) em dias distintos para cada cultivar. Primeiramente trabalhou-se com as batatas-doces acesso de cascas e polpa roxa e após realização de todas as análises trabalhou-se com as batatas-doces cultivar Beauregard.

Ambas as batatas-doce seguiram os mesmos procedimentos para preparação dos extratos, foram lavadas e descascadas manualmente. Suas cascas foram secas em estufa com circulação de ar forçada, em temperatura de 40°C durante sete dias, a seguir as cascas secas foram trituradas em liquidificador e extraídas, por extração sólido-líquido utilizando aparelho de Soxhlet. Para as extrações foram utilizados os seguintes solventes: álcool metílico P.A.ACS (marca: Dinâmica, PM: 32,04); álcool etílico absoluto P.A. (marca: Reatec, PM: 46,07); e álcool *iso*-propílico P.A.ACS (marca: Anidrol, PM:60,10). Os extratos foram filtrados e posteriormente rotaevaporados para retirada dos solventes.

Após retirada dos solventes obteve-se os extratos brutos das cascas de batata-doce acesso de cascas e polpa roxa e cultivares Beauregard, estes extratos foram resuspendidos em álcool metílico e preparadas soluções primárias.

Foram obtidos então no total de seis soluções primárias de extratos de batatas-doce, e a partir dessas soluções primárias foram retiradas alíquotas com concentrações equivalentes a 500ppm e 1000ppm para posterior adição no biodiesel e realização dos testes de aceleração oxidativa do biodiesel.

Todas as soluções de antioxidantes foram armazenadas em frascos âmbar, devidamente identificadas, hermeticamente fechados, envoltos de papel alumínio e mantidos sob refrigeração de 4°C.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS

4.8.1 Análise de Fenóis Totais – Teste de Folin Ciocalteu

A investigação de compostos fenólicos de uma amostra é um procedimento necessário uma vez que, ela pode indicar atividade antioxidante e, pode ser realizada

por diversos métodos. Um dos métodos para investigar fenóis totais é o que utiliza o reagente de Folin-Ciocalteu e espectrofotometria UV-Vís (VALKO, *et al.*; 2004; EL-AGAMEY *et al.*; 2004; OMONI; ALUKO; 2005).

O reagente de Folin-Ciocalteu consiste numa mistura dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungstico, possui coloração amarela devido à presença de molibdênio (MoVI) no complexo $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SINGLETON; ROSSI; 1965; SINGLETON; ORTHOFER; LAMUELA-RAVENTÓS; 1999).

As análises de fenóis totais foram todas realizadas em triplicata no Laboratório de Química Ambiental (LAQUA / UEPG). O reagente foi dissolvido (1:1) com água destilada e mantido sob proteção da luz, em seguida os extratos preparados no item 4.7 foram adicionados em microplacas juntamente com o reagente de Folin-Ciocalteu, metanol e água destilada.

Então, decorridos o tempo da reação (1 hora) foi realizada a leitura da absorbância dos extratos em Espectrofotômetro de Microplacas Biotek, modelo Epoch2 em um comprimento de onda de 517nm, os ensaios foram realizados no Laboratório do Mestrado em Química Aplicada (UEPG), comparando estes resultados com um branco (somente o reagente, metanol e água), também analisado em triplicata.

Os resultados foram expressos em miligrama equivalente de ácido gálico por grama de extrato (mgEAg) g^{-1} e exportados para uma planilha, através dessa planilha foi construída uma curva desses dados com seu coeficiente de correlação (BOROSKI *et al.*, 2015).

4.8.2 Avaliação da atividade antioxidante pelo Método do radical livre DPPH•

As análises foram todas realizadas em triplicata no Laboratório de Química Ambiental (LAQUA / UEPG) o qual obtinha a solução de DPPH• já previamente preparada. O experimento foi realizado em microplacas onde foram adicionados os extratos de antioxidantes naturais juntamente com a solução de DPPH• e uma solução controle (sem adição dos extratos naturais). A microplaca foi armazenada ao abrigo da luz durante 30min e a leitura da absorbância dos extratos foi realizada.

Os resultados dos testes foram obtidos através da equação 4 e exportados para uma planilha no software Excel, o qual elaborou um gráfico para as análises estatísticas dos resultados.

$$\% \text{ de inibição do radical DPPH} \bullet = [(A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}) / A_{\text{controle}} \times 100] \quad (4)$$

4.9 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Para determinar a estabilidade oxidativa foi utilizado o equipamento Rancimat 893 marca Metrohm. Os ensaios foram conduzidos com uma amostra de 3,00 g de biodiesel de soja, a qual foi submetida ao processo de oxidação acelerado com uma taxa de insuflação de ar constante de 10L h⁻¹ a 110°C. Utilizaram-se 50 mL de água deionizada, medida a sua condução continuamente através de eletrodos. O aparelho é acoplado ao computador e, com auxílio do *software* (LOYALL; ZUMBRÄGEL; KALCHER; 2017).

Foram realizados quatro ensaios em quadruplicata para cada extrato obtido de *Plinia cauliflora* e ambos os cultivares de *Ipomoea batatas*. Comparou-se os ensaios com um biodiesel sem aditivos (B100). estes resultados foram em seguida analisados estatisticamente pelo teste de Tukey, 5% de probabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL

A caracterização do biodiesel é de extrema importância pois fornece parâmetros que permitem avaliar, o seu comportamento em motores assim como também, a possibilidade de comercialização ou não, dependendo dos valores dos parâmetros físico-químicos avaliados. Foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas do biodiesel de soja preparado: visualização da cor e aspecto, massa específica, índice de acidez viscosidade cinemática, teor de ésteres metílicos e estabilidade oxidativa. Na tabela 5 apresentam-se os valores encontrados para as propriedades físico-químicas do biodiesel de soja.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de soja obtido no trabalho

Característica	Unidade	Limite	Método	Resultado
Aspecto	-	LII*	-	LII
Massa específica a 20°C	kg m ⁻³	850 – 900	NBR7148	882 ± 0,17
Índice de acidez, máx.	mg KOH mg ⁻¹	0,50	NBR14448	0,14 ± 0,04
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² s ⁻¹	3,0 – 6,0	ASTM D 445	4,40 ± 0,3
Teor de ésteres, mín.	%massa	>96,5	EN1403	97,5%
Estabilidade à oxidação 110°C, mín.	H	12	EN14112	6,28±1,02

*Fonte: ANP

*LII – límpido e isento de impurezas

Fonte: a autora

Pela análise dos resultados obtidos, tabela 5, observou-se que o biodiesel produzido se encontra dentro dos limites de conformidade contidos na ANP.

O aspecto do biodiesel apresentou-se límpido e isento de impurezas. Trata-se de uma análise visual prévia.

Em relação à massa específica e à viscosidade foram determinados valores de 882 ± 0,17 kg m⁻³ e 4,40 ± 0,3 mm²s⁻¹, respectivamente. Os valores se encontram-se de acordo com os encontrados na literatura. Sousa *et al.* (2014) relataram valores

de 884,5 kg m⁻³ para densidade à 20°C e 4,12 mm²s⁻¹ para viscosidade cinemática à 40°C.

Observando a tabela 8, pode-se constatar que o valor determinado do Índice de acidez, 0,14 ± 0,04 mg KOH mg⁻¹, encontra-se ainda bem abaixo do estipulado pelas normas e, isto é favorável do ponto de vista da qualidade.

O teor de ésteres e a estabilidade oxidativa serão discutidos separadamente nos próximos tópicos.

5.2 PERFIL DOS ÁCIDOS GRAXOS

O perfil de ácidos graxos do biodiesel de soja preparado foi determinado utilizando Cromatografia Gasosa, utilizando padrões de comparação. O perfil é dado pela composição em ésteres de ácidos graxos do biodiesel de soja.

A tabela 6 apresenta o perfil de ácidos graxos em ésteres do biodiesel de soja, determinada pela cromatografia gasosa.

Tabela 6 – Perfil de ácidos graxos do biodiesel de soja

Componentes do ácido graxo	Tempo de retenção (min)	Área (%)
Mirístico C14:0	5,26	0,06
Palmítico C16:0	6,96	11,03
Esteárico C18:0	9,68	4,91
Oleico C18:1	10,32	26,95
Linoleico C18:2	11,30	50,48
Linolênico C18:3	12,71	6,22

Fonte: a autora

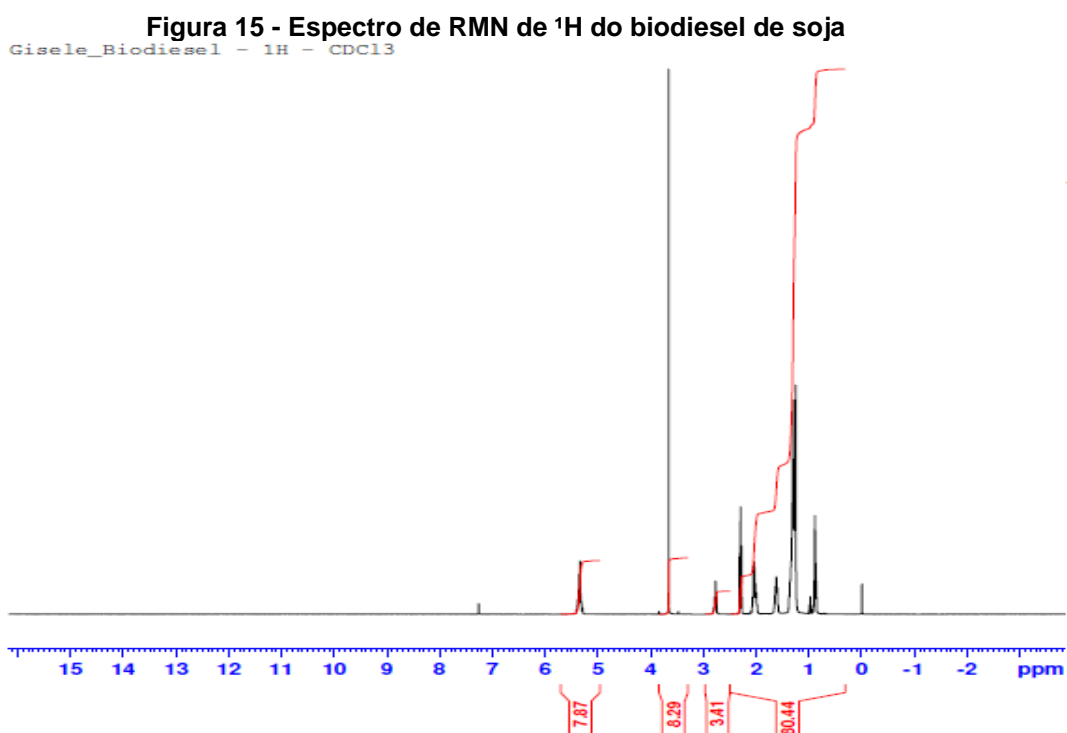
Segundo os dados da tabela 6 o biodiesel preparado apresentou um total de 16% de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados como ser ácido mirístico, esteárico e palmítico em maior percentagem. O biodiesel apresentou 84% de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados sendo que, o que se apresentou maior percentagem foi o ácido linoléico que possui duas insaturações. Estes resultados estão de acordo com dados apresentados para biodiesel de soja por Costa Neto *et al.*; (2000).

A presença de insaturações na composição do biodiesel alerta sobre outra propriedade que é a estabilidade oxidativa pois o número de insaturações está diretamente ligado à capacidade de reagir com oxigênio atmosférico, causando oxidação.

5.3 TAXA DE CONVERSÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS EM ÉSTERES METÍLICOS

A taxa de conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos é um parâmetro que permite analisar a reação de transesterificação, ou seja, a sua eficiência na transformação, se ocorreu de forma integral ou não.

Neste trabalho foi utilizada a Ressonância Magnética Nuclear de ^1H . A figura 15 mostra o Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do biodiesel de soja.



Fonte: a autora

O cálculo da taxa de conversão foi efetuado utilizando a equação 3 do item 4.5, envolvendo a integral do sinal correspondente aos hidrogênios metílicos da metoxila do éster (I_{Me}) em δ 3,6 ppm (singleto), de 1,06 e, a integral dos sinais correspondentes aos hidrogênios metilênicos ($I_{\text{CH}_2(\alpha)}$) em δ 2,3 ppm (tripleto), de 0,73. A integral do sinal δ 2,3 ppm (tripleto) foi estipulada como referência de acordo com a literatura (RUSCHEL *et al.*, 2016). Este sinal está presente em todos os ésteres metílicos de derivados de triglicerídeos assim como no biodiesel. O resultado calculado foi de 97,5%. Este valor ficou acima da especificação mínima exigida pela ANP, ou seja, o biodiesel produzido está conforme os parâmetros de qualidade exigidos pela legislação brasileira.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS NATURAIS

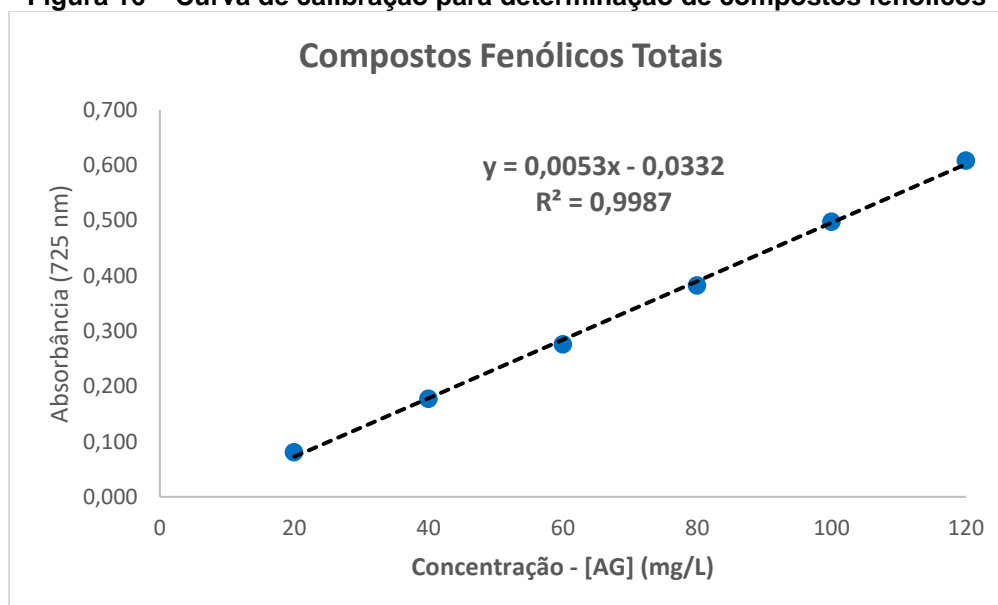
5.4.1 Determinação de Fenóis totais – Folin Ciocalteu

Ao adicionar o extrato investigado ao reagente de Folin-Ciocalteu, observou-se a mudança de coloração da solução. Os fenóis, que são agentes redutores, oxidaram o reagente ocasionando a mudança de coloração, que ficou azul. A coloração azul é consequência da formação de complexos de molibdênio-tungstênio, $[(\text{PMoW}_{11}\text{O}_4)^{4-}]$, com os metais no estado de oxidação entre (V) e (VI).

Para quantificar os compostos fenólicos foi realizada uma correlação da amostra com a curva de calibração construída com um padrão fenólico, o ácido gálico. A leitura foi realizada no espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vís em 725 nm. (OLIVEIRA *et al.*; 2009; ANGELO; JORGE; 2007; ROSSI; SINGLETON; 1965; SILVA *et al.*; 2010).

A figura 16 mostra a curva construída para quantificação dos compostos fenólicos.

Figura 16 – Curva de calibração para determinação de compostos fenólicos



Fonte: A autora

A equação da curva de calibração foi: $y = 0,0053x - 0,0332$ onde y é a concentração de ácido gálico, x é a absorbância a 725 nm e R é o Coeficiente de Correlação linear ($R^2 = 0,9987$) indicando a linearidade dos resultados obtidos.

A tabela 7 mostra os resultados da concentração de compostos fenólicos, expressa em ácido gálico, obtidos com os extratos de *Plinia cauliflora*, onde PCM (*Plinia cauliflora* metílica), PCE (*Plinia cauliflora* etílica) e PCI (*Plinia cauliflora* iso-propílica).

Tabela 7 – Compostos fenólicos totais dos extratos de *Plinia cauliflora*

Extratos naturais	mg AGE g ⁻¹	CV
PCM	52,15 ± 1,65 a	31,66
PCE	46,87 ± 2,27b	20,69
PCI	41,21 ± 1,30c	31,58

Análise com probabilidade de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: a autora

Pela análise dos resultados na tabela 7, observou-se que os extratos em diferentes solventes de *Plinia cauliflora* apresentaram diferenças significativas em relação à concentração de compostos fenólicos. O extrato iso-propílico apresentou uma menor concentração de compostos fenólicos, essa diferença pode estar relacionada com a diferença de polaridade entre os solventes, pois o álcool iso-propílico tem uma cadeia carbônica maior que os outros dois álcoois, fazendo com que sua afinidade com compostos polares seja menor.

Souza-Moreira e colaboradores (2011) em estudo sobre a *Plinia cauliflora* encontraram nos extratos etanólico aquoso a 70% das folhas 635 mg g⁻¹ de fenóis totais, 509 mg g⁻¹ de taninos e 1 mg g⁻¹ de flavonóides. Em comparação ao estudo dos frutos da *Plinia cauliflora* extraídos com etanol aquoso a 70% relatado no mesmo trabalho, alegaram que as folhas de *Plinia cauliflora* contém maior quantidade de fenóis totais que os frutos.

Em pesquisa de rastreamento histoquímico, fitoquímico e biológico sobre as folhas de *Plinia cauliflora*, Souza-Moreira e colaboradores (2010), obtiveram extratos brutos das folhas com etanol a 50% e 70%, acetona e água, clorofórmio. A maior quantidade de fenóis totais foi encontrada no extrato bruto de etanol a 70% com 62,08 ± 1,63%, em seguida com acetona e água com 60,28 ± 3,60% de fenóis totais, com extrato etanólico a 50% encontraram 45,84 ± 1,05% de fenóis totais, a quantidade de fenóis totais e flavonóides extraídas a partir de clorofórmio obtiveram valores próximos a zero. A quantidade de flavonóides encontrados nas folhas foi maior no extrato de

acetona e água com $1,53 \pm 0,01\%$ de flavonóides, em seguida do extrato etanólico de 50% com $1,36 \pm 0,01\%$ flavonóides.

A tabela 8 mostra os resultados da concentração de compostos fenólicos, expressa em ácido gálico, obtidos com os extratos de *Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa e cultivar Beauregard, onde: IBM (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa metílico), IBE (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa etílico), IBI (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa *iso*-propílico), IBBM (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard metílico), IBBE (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard etílico) e IBBI (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard *iso*-propílico).

Tabela 8 – Compostos fenólicos totais dos extratos de cascas de *Ipomoea batatas* acesso de casca e polpa roxa e cultivar Beauregard

Extratos naturais	mg AGE g ⁻¹	CV
IBM	31,06 ± 0,87 d	35,85
IBE	28,35 ± 1,65 d	17,19
IBI	27,22 ± 0,81 d	33,80
IBBM	11,02 ± 0,75 f	14,66
IBBE	16,46 ± 0,59 e	27,80
IBBI	14,78 ± 0,22 ef	67,18

Análise com probabilidade de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: a autora

Os extratos das cascas de *Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa se observar a coluna dos valores médios percebe-se que os extratos apresentaram praticamente a mesma concentração em ácido gálico e que não houve diferença significativa entre eles.

Em relação as cascas de *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard apresentaram diferente significativa entre o extrato metílico e etílico, mas em relação ao extrato *iso*-propílico se comparados aos mencionados anteriormente não houve diferença significativa.

Schallenberger *et al.* (2017) estudaram cerca de 35 genótipos de batatas-doces, sendo dentre estes 3 cultivares registrados e nomeados SCS370 Luiza, SCS371 Katiy e SCS372 Marina. Em sua caracterização e quantificação de compostos fenólicos totais das polpas dos cultivares encontraram 42,04 mg GAE 100g⁻¹ para a batata Luiza, 6,84 mgGAE 100g⁻¹ para a batata Katiy e 7,98 mg GAE 100g⁻¹ para a batata-doce Marina.

Analisando os nove extratos pesquisados durante o trabalho, todos apresentaram compostos fenólicos, comparando-se todos, o extrato que demonstrou

ser o mais promissor, com maior expressão de antioxidantes, foi o extrato metílico de *Plinia cauliflora* com $41,12 \pm 1,47c$ mg AGE g^{-1} , apesar desta concentração ser abaixo dos encontrados na literatura. O extrato menos promissor estudado no presente trabalho foi o preparado com metanol a partir de cascas de *Ipomoea batatas* cultivar Beauregar com $11,02 \pm 0,75f$ mg AGE g^{-1} e este se apresentou acima dos valores encontrados em outras pesquisas com a mesma matéria-prima.

5.4.2 Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH•

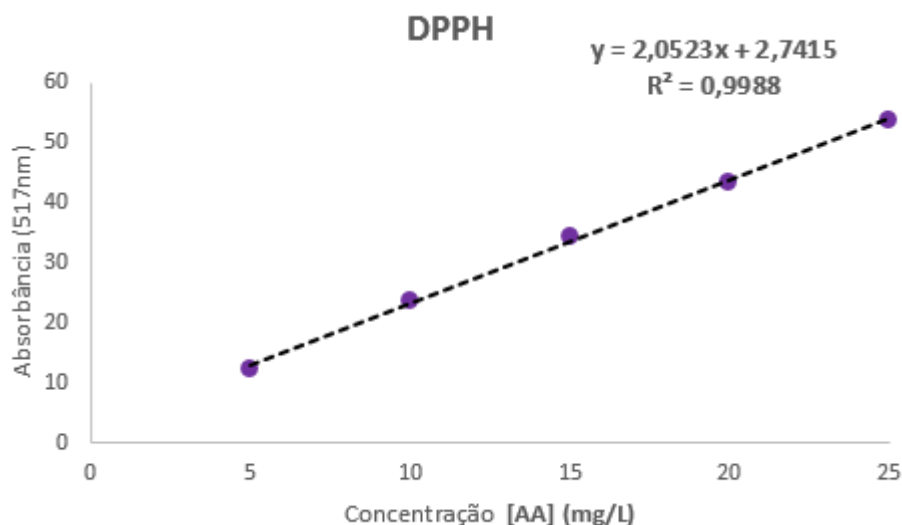
Como já mencionado no item 3.10, o método do radical DPPH• que determina a atividade antioxidante de determinado é um método colorimétrico. Consiste em medir a capacidade do composto (ou extrato) em análise, em aceitar um radical livre de hidrogênio para se tornar uma espécie estável. Este método é amplamente utilizado, pois é um método preciso, rápido e facilmente detectado por espectrofotometria. Isso acontece em função da intensa absorção do DPPH na região visível, permitindo a avaliação de uma grande quantidade de amostras em um curto período de tempo. Este método também apresenta alta sensibilidade e permite detectar concentrações reduzidas de compostos antioxidantes presentes nas amostras (BRAND-WILLIAMS *et al.*; 1995; HUANG *et al.*; 2005; OLIVEIRA *et al.*; 2015; REZENDE, 2010).

Durante a determinação da atividade antioxidante foi monitorado o consumo do radical livre DPPH pelas amostras, através da medida do decréscimo da absorbância de soluções de diferentes concentrações. Estas medidas foram feitas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda 517 nm, tendo como controle positivo rutina e ácido gálico.

Para realização do experimento foi construída uma curva de calibração, utilizando ácido ascórbico como padrão. Foram estipuladas as inibições do radical DPPH• correspondentes às concentrações conhecidas do padrão analítico empregado, os resultados são expressos em miligramas de ácido ascórbico equivalente por grama (mg AAE g^{-1}).

A figura 17 mostra a curva de calibração para quantificação da atividade antioxidante dos extratos em estudo.

Figura 17 - Curva de calibração do ácido ascórbico



Fonte: A autora

A equação da curva de calibração foi: $y = 2,0523x + 2,7415$ onde y é a concentração de ácido ascórbico, x é a absorbância a 717 nm e R é o Coeficiente de Correlação linear ($R^2 = 0,9988$) indicando a linearidade dos resultados obtidos.

A percentagem de inibição indica se há ou não uma alta atividade antioxidante do extrato e se os radicais livres, formados na oxidação, foram estabilizados ou retardados durante a reação. Quanto maior a % de inibição de um extrato maior sua capacidade de proteção contra radicais livres e, conseqüentemente maior o seu poder antioxidante.

A tabela 9 mostra os resultados obtidos em relação à percentagem de inibição do radical DPPH•, e à concentração mgAAE (miligrama de ácido ascórbido equivalente) para os extratos de *Plinia cauliflora*, onde: PCM (*Plinia cauliflora* metílica), PCE (*Plinia cauliflora* etílica) e PCI (*Plinia cauliflora* iso-propílica).

Tabela 9 – Percentagem de inibição dos extratos de *Plinia cauliflora* e concentração de ácido ascórbico.

Extratos naturais	mgAAE g ⁻¹	CV	%inibição	CV
PCM	149,60 ± 5,74 b	5,74	41,12 ± 1,47 c	27,97
PCE	293,12 ± 1,25 a	1,25	32,82 ± 0,13 d	252,46
PCI	34,44 ± 2,40 c	14,33	20,41 ± 1,24 e	16,50

Análise com probabilidade de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: a autora

Pela análise dos resultados (tabela 9) obtidos com os extratos das folhas de *Plinia cauliflora*, observa-se que houve diferença significativa entre os três extratos, sendo o extrato metílico o que apresentou uma maior porcentagem de inibição do radical DPPH• de $41,12 \pm 1,47c\%$ e isto implica na sua eficiência como antioxidante. Entretanto ao se observar o extrato *iso*-propílico é possível notar que $34,44 \pm 2,40c$ mg AAE g⁻¹ inibiram $20,41 \pm 1,24e\%$ do radical livre DPPH•, em comparação ao extrato metílico que utilizou $149,60 \pm 5,74b$ mg AAE G⁻¹ para inibir $41,12 \pm 1,47c\%$ do radical livre. Pode-se dizer que o extrato *iso*-propílico tem melhor eficiência de inibição se comparado aos outros extratos, pois, inibiu mais os radicais livres contendo uma concentração menor em relação aos demais extratos antioxidantes analisados.

A tabela 10 mostra os resultados relacionados à porcentagem de inibição do radical DPPH• e a concentração mgAAEg⁻¹ (miligrama de ácido ascórbico equivalente) para os extratos de *Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa e cultivar Beauregard, onde: IBM (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa metílico), IBE (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa etílico), IBI (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa *iso*-propílico), IBBM (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard metílico), IBBE (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard etílico) e IBBI (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard *iso*-propílico).

Tabela 10– Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH• para cascas de *Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa e cultivar Beauregard

Extratos naturais	mgAAE g ⁻¹	CV	%inibição	CV
IBM	$7,37 \pm 0,56$ d	13,12	$17,86 \pm 1,15e$	15,55
IBE	$9,38 \pm 0,59$ d	15,79	$41,24 \pm 2,46$ b	16,78
IBI	$7,65 \pm 0,43$ d	17,79	$18,45 \pm 0,88$ e	20,97
IBBM	$6,71 \pm 0,14$ d	47,93	$57,83 \pm 1,13$ a	34,85
IBBE	$8,23 \pm 0,25$ d	33,49	$59,37 \pm 1,70$ a	34,85
IBBI	$5,51 \pm 0,49$ d	11,30	$36,69 \pm 3,01$ cd	12,19

Análise com probabilidade de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: a autora

Considerando a tabela 10 em relação as concentrações de miligrama de ácido ascórbico equivalente dos extratos naturais de cascas de batata-doce é possível notar que não houve diferença significativa entre os dois genótipos e os diferentes solventes utilizados para a extração.

Em relação ao percentual de inibição, nota-se os extratos de acesso de casca e polpa roxa com os solventes metílico e *iso*-propílico diferiram entre si significativamente, assim como os extratos metílico e etílico do cultivar Beauregard. Já o extrato etílico do acesso de batata-doce de casca e polpa roxa e o extrato *iso*-propílico do cultivar Beauregard apresentaram diferença significativa em relação a todos os outros extratos.

Mateus *et al.* (2017), analisaram as cascas de batata – doce roxa com as cascas de batata comumente utilizadas pela indústria alimentícia, para a atividade antioxidante utilizou-se o método de DPPH e em seus resultados o mesmo autor encontrou que a atividade antioxidante da casca da batata doce roxa é 3,5 vezes maior que a do antioxidante sintético BHT. Para Pereira *et al.* (2016) a coloração roxa das batatas-doces indica presença de antocianinas e esses compostos justificam o elevado poder antioxidante.

Fazendo uma análise à tabela 10 acima, é possível se observar que a inibição do radical DPPH do extrato etílico das cascas de *Ipomoea batatas* cultivares Beauregard resultou em $59,37 \pm 1,70a\%$ se comparado ao extrato metílico com $57,83 \pm 1,13a\%$ o que em relação a adição no biodiesel poderia ajudar na escolha do solvente etílico, por tratar-se de um álcool com menor emissão de gases poluentes.

Se comparados os resultados e focando-se no objetivo principal da pesquisa do presente trabalho, seria viável a utilização do antioxidante natural a partir do extrato etílico, pois em relação a quantidade de ácido ascórbico equivalente encontrados nas extrações não houveram grandes variações e para redução do radical livre e as inibições também foram semelhantes, então o extrato etílico seria indicado pelo fato de ser mais sustentável e do álcool etílico utilizado para as extrações dos antioxidantes poderia vir até mesmo do meio agroindustrial com matérias- primas que seriam descartadas , fechando assim um ciclo de sustentabilidade e se utilizando um álcool menos tóxico mantendo o eixo da sustentabilidade.

5.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

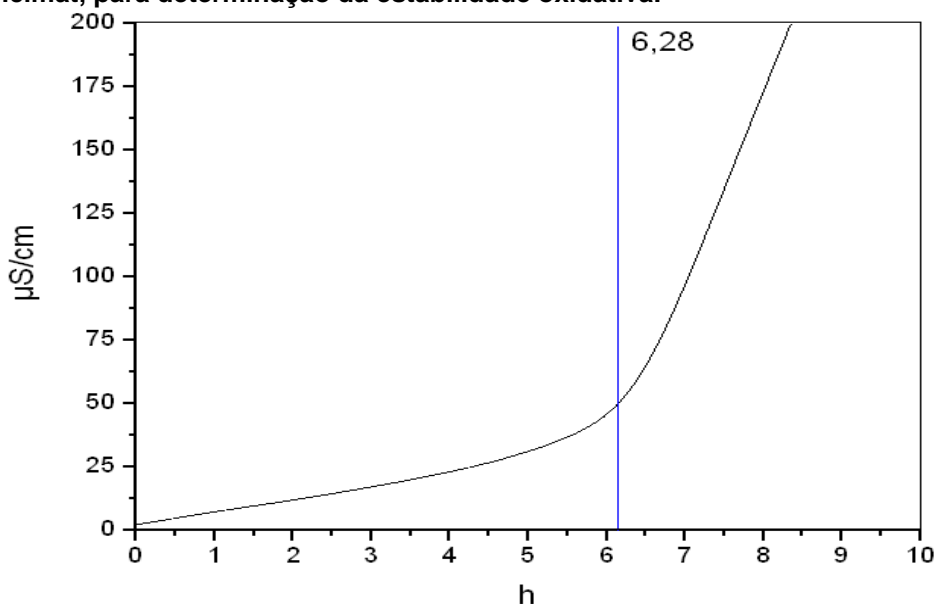
A estabilidade oxidativa é um importante parâmetro físico-químico necessário para utilização e comercialização do biodiesel. Existem vários métodos na literatura para a obtenção deste parâmetro, como por exemplo, utilizando estufa, análise

térmica, eletroquímico, entre outros (CINI, *et al.*; 2013). Porém, a ANP, Resolução ANP Nº 798, 2019, especifica o uso do método contido nas normas EN14112 (5) e EN 15751 (5), ou seja, determinação da estabilidade à oxidação a 110 °C utilizando equipamento conhecido como Rancimat (ANP). Como já citado anteriormente, este método permite obter tempo de indução, a partir da mudança da condutividade elétrica da água ocasionada pela liberação de material volátil do biodiesel, ensaio acelerado de oxidação. O valor do tempo de indução para biodiesel estabelecido pela ANP é de 12 h.

Portanto, por meio deste ensaio pode-se verificar a eficiência de antioxidantes adicionados ao biodiesel.

Neste trabalho inicialmente determinou-se o período de indução do biodiesel de soja (B100), sem a presença de antioxidantes. A figura 18 mostra a variação da condutividade da água conforme a formação de compostos voláteis resultantes da degradação oxidativa do biodiesel. Estes compostos geralmente são ácidos carboxílicos voláteis (como ácido fórmico) que se solubilizam na água, aumentando, assim, a condutividade elétrica.

Figura 18– Medida de condutividade elétrica com o tempo (h) do biodiesel de soja, obtida pelo ensaio Rancimat, para determinação da estabilidade oxidativa.



Fonte: A autora

A partir da mudança da condutividade elétrica da água com o tempo, medição contínua, tem-se uma curva de oxidação. Na curva de oxidação traçam-se duas paralelas que se interceptam num ponto. Este ponto corresponde na escala de tempo

ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa (Figura18), quanto mais elevado for o período de indução, maior será a estabilidade oxidativa (ZHOU; XIONG; LIU; 2017).

Na figura 18 observou-se que o tempo de indução do biodiesel de soja (B100) produzido neste trabalho é de 6,28 h (tabela 5). Este valor se encontra abaixo do estipulado pela ANP, assim sendo há necessidade de adição de substâncias antioxidantes que interrompam ou retardem a oxidação.

A tabela 11 mostra o tempo de indução do biodiesel, sem e com aditivo de extrato de *Plinia cauliflora*, em função de diferentes solventes e concentrações de 500ppm e 1000ppm, com a análise de significância, onde: PCM (*Plinia cauliflora* metílica), PCE (*Plinia cauliflora* etílica) e PCI (*Plinia cauliflora* iso-propílica).

Tabela 11 - Variações de tempo de indução em função de diferentes solventes e concentrações de extrato de *Plinia cauliflora*.

B 100 + extratos	Concentração de aditivos (ppm)	Tempo de indução (h)
---	0,00	6,28 ± 1,02
PCM	500	12,68 ± 0,28 aA
	1000	9,57 ± 0,28 bB
PCE	500	10,06 ± 0,28 bA
	1000	9,31 ± 0,28 bA
PCI	500	13,07 ± 0,28 aA
	1000	13,13 ± 0,28 aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. CV9,80%

Fonte: a autora

Pela análise da tabela 11 observou-se que não houve variação significativa entre os extratos metanólico e o *iso*-propílico. Porém, o mesmo não aconteceu com o extrato etanólico, na concentração de 500 ppm. Já na concentração de 1000 ppm, notou-se que não ocorreu variação significativa entre os extratos metanólico e etanólico, entretanto, o *iso*-propílico apresentou diferença significativa com esses dois extratos.

Analisando, em relação às diferentes concentrações, verificou-se que somente no extrato metanólico das folhas de *Plinia cauliflora* ocorreu variação significativa.

Dentre todos os seis extratos obtidos para uma melhor aplicabilidade dentro de uma usina de biodiesel o ideal seria a utilização do extrato *iso*-propílico de 500ppm,

pois em função ao aproveitamento de energia da usina e também levando-se em conta o custo/benefício para obtenção da matéria-prima seria mais vantajoso essa menor concentração, visto que não houve diferença significativa em relação ao extrato com o mesmo solvente e de concentração 1000ppm, logo teria-se o mesmo resultado utilizando-se uma concentração menor e com menor custo para produção.

Na tabela 12 são mostrados os resultados obtidos para o período de indução do biodiesel de soja quando adicionados extratos das cascas de acesso de batata-doce de casca e polpa roxa, onde: IBM (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa metílico), IBE (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa etílico), IBI (*Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa *iso*-propílico).

Tabela 12 - Variações de tempo de indução em função de diferentes solventes e concentrações de extrato de acesso de batata-doce de casca e polpa roxa

B100 + extratos	Concentrações de aditivo (ppm)	Tempo de indução (h)
---	0,00	6,28 ± 1,02
IBM	500	9,42 ± 0,35 abA
	1000	8,85 ± 0,35 bA
IBE	500	10,31 ± 0,35 aA
	1000	10,89 ± 0,35 aA
IBI	500	8,52 ± 0,35 bB
	1000	11,29 ± 0,35 aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. CV 14.02%

Fonte: a autora

Pela análise dos dados contidos na tabela 12, apenas os extratos etanólico e *iso*-propílico apresentaram diferenças significativas na concentração de 500 ppm, já na concentração de 1000 ppm não foi observada a diferença significativa entre esses extratos. Entretanto observou-se diferença significativa entre o extrato metanólico e os outros extratos alcoólicos.

Quando analisadas as diferenças entre as concentrações de cada extrato, constatou-se que apenas houve diferença significativa quando utilizado o extrato *iso*-propílico.

Na tabela 13 são mostrados os resultados obtidos para o período de indução do biodiesel de soja quando adicionados extratos metanólico, etanólico e *iso*-propílico de *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard, onde: IBBM (*Ipomoea batatas* cultivar

Beauregard metílico), IBBE (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard etílico) e IBBI (*Ipomoea batatas* cultivar Beauregard iso-propílico).

Tabela 13 - Período de indução do biodiesel de soja aditivado com extratos de *Ipomoea batatas* Beauregard.

B 100 + extrato	Concentração de aditivo (ppm)	Período de indução (h)
-----	0,00	6,28 ± 1,02
IBBM	500	8,18 ± 1,35 aA
	1000	7,14 ± 0,25 aA
IBBE	500	7,82 ± 1,16 aA
	1000	7,45 ± 0,94 aA
IBBI	500	8,07 ± 2,08 aA
	1000	7,73 ± 1,50 Aa

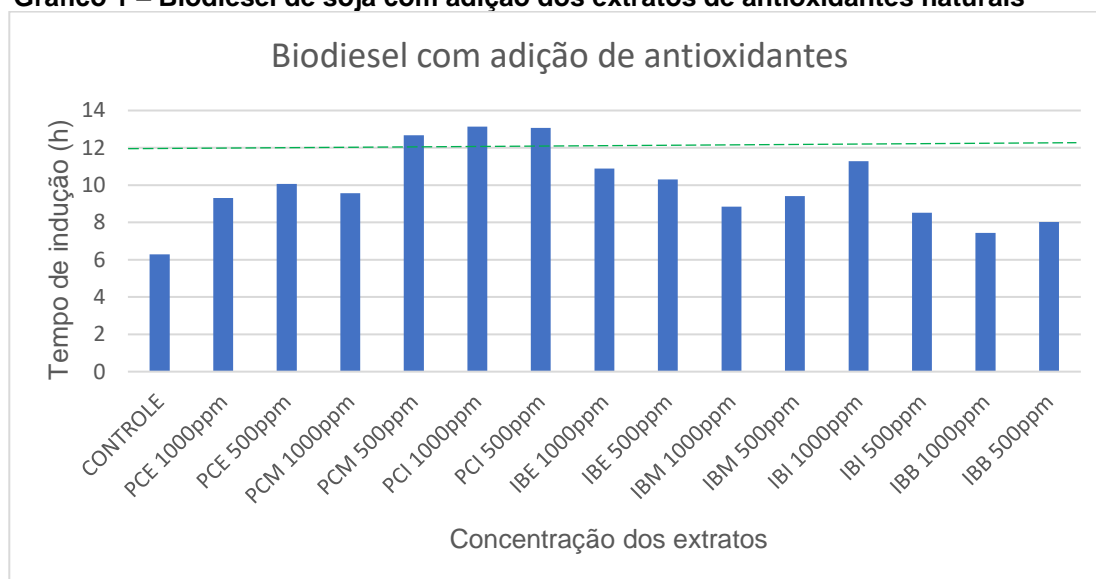
Fonte: a autora

Os dados obtidos quando foram adicionados extratos de *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard ao biodiesel de soja, mostraram que os valores para o período de indução estão muito abaixo do desejado. Isto pode ter acontecido pelo fato do extrato apresentar uma menor atividade antioxidante ou ter perdido a capacidade no período de tempo até a utilização.

Os extratos não apresentaram diferença significativa entre si.

O gráfico 1 apresenta os resultados de tempo de indução das amostras de biodiesel com aditivos, diferentes extratos e concentrações, que se destacaram e ultrapassaram o tempo mínimo de indução estipulado pela ANP (12 horas).

Gráfico 1 – Biodiesel de soja com adição dos extratos de antioxidantes naturais



Onde: PCE = *Plinia cauliflora* etílica, PCM = *Plinia cauliflora* metílica, PCI= *Plinia cauliflora* iso-propílica, IBE= *Ipomoea batatas* acesso de casca e polpa roxa etílica, IBM = *Ipomoea batatas* acesso de casca e polpa roxa metílica, IBMI = *Ipomoea batatas* acesso de casca e polpa roxa iso-propílica, IBB = *Ipomoea batatas* cultivar Beauregard

Fonte: a autora

Quando comparados os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, nota-se que a ação antioxidante de extratos etanólicos de alecrim, chá verde, orégano, manjerição e hortelã no biodiesel de soja é inferior (BARTHI; SINGH; 2020; SPACINO, *et al.*; 2016; ARCILA-LOZANO, *et al.*; 2004).

Utilizando extratos de cascas de noz-pecã (*Carya illinoensis*) como antioxidante para biodiesel, os melhores resultados obtidos por Amaral *et al.* (2019) foram com o extrato etanólico com concentração de 5000ppm resultando em um tempo de indução de 9,45h, em seguida o extrato aquoso de cascas de noz pecã 12000ppm com tempo de indução de 7,40h e por último o extrato aquoso de metanol da casca de noz pecã com tempo de indução de 7,37h, todos os extratos podem ser utilizados como antioxidantes naturais para biodiesel.

A casca de castanha de caju contém um líquido e este líquido contém alquilfenóis e cardanóis, em seu trabalho Costa *et al.*; (2019) testaram esses cardanóis isolados como antioxidantes para biodiesel de soja, o B100 apresentou um tempo de indução de 6,35h e com adição de 0,5% p/p de cardanóis o tempo de indução passou a ser 7,37h, e outros cardanóis se destacaram quanto ao tempo de indução, os cardanóis epoxidados obtiveram um tempo de indução de 15,05h e cardanóis hidrolisados um tempo de indução de 18,62h.

Kumar e Singh (2018) estudaram como antioxidantes para biodiesel extratos naturais do caule de *Tinospora cordifolia* onde o biodiesel teve um tempo de indução de 2,49h e foram avaliadas várias concentrações em ordem crescente do extrato, tendo seu melhor resultado o extrato de 1000ppm com tempo de indução de 8,56h e constataram que até mesmo o extrato de 200ppm apresentou atividade antioxidante, obtendo um tempo de indução de 3,97h, ficando acima da norma ASTM a qual era visada no trabalho.

Os fenóis são um dos grupos mais importante de antioxidantes e são encontrados especialmente em materiais vegetais, Devi, Das e Deka, (2018) avaliaram cascas de batata *Solanum tuberosum L.* como antioxidantes, segundo os autores esses fenóis são concentrados nos tecidos descascados e em menores quantidades dos tubérculos, o biodiesel sem adição de antioxidantes apresentou um tempo de indução de 5,63h e com a adição dos extratos de cascas de batata em concentração de 150ppm apresentou um tempo de indução de 6,21h, com 200ppm apresentou um indução de 6,97h e com 250ppm apresentou uma indução de 7,02horas.

Tendo em vista os resultados obtidos no presente trabalho quando e se comparados aos encontrados na literatura, pode-se mensurar que em termos de viabilidade econômica (matéria-prima de baixo custo, produção do antioxidante rápida, com pouco tecnologia e também baixo custo), praticidade (poderia-se usar antioxidantes produzidos na própria usina e nas menor concentração, sem danos a qualidade do combustível) e ecologia.

A partir dos resultados do gráfico 1, também podemos ressaltar que os antioxidantes oriundos a partir de matérias-primas naturais são sim de uma possível aplicabilidade nas usinas de biodiesel e até mesmo a sua utilização só aumentaria a magnitude de um combustível verde e limpo, resgatando a abordagem inicial do biodiesel na matriz energética.

6 CONCLUSÕES

Foram estudados extratos metanólico, etanólico e *iso*-propanólico de folhas de *Plinia cauliflora*, cascas de *Ipomoea batatas* acesso de cascas e polpa roxa e cultivar Beauregard. Todos eles foram investigados quanto à presença de fenóis totais sendo que, o extrato metílico de folhas de *Plinia cauliflora* apresentou o maior valor expresso em mg de ácido gálico por grama de extrato ($52,15 \pm 1,65$ mgAGEg⁻¹), entre os extratos de acesso de batata-doce de casca e polpa roxa não houve diferença entre o total de fenóis totais mesmo com os diferentes extratos e para a batata-doce cultivar Beauregard os extratos etílico e *iso*-propílico foram os que apresentaram melhores resultados ($16,46 \pm 0,59$ e $14,78 \pm 0,22$ mgAGEg⁻¹ respectivamente).

Em relação a atividade antioxidante dos extratos estudados dentre os de *Plinia cauliflora* o que apresentou maior quantidade de ácido ascórbico equivalente foi o extrato etílico ($293,12 \pm 1,25$ mgAAEg⁻¹) e o que melhor estabilizou a ação do radical livre DPPH• foi o extrato metílico (com $41,12 \pm 1,47$ % de inibição desse radical), entre os extratos de batatas-doces todos apresentaram resultados semelhantes quanto a concentração de ácido ascórbico equivalente sendo os extratos metílico e etílico da batata-doce cultivar Beauregard os que melhor inibiram a ação do radical livre DPPH•, com $57,83 \pm 1,13$ % e $59,37 \pm 1,70$ % de inibição, respectivamente.

Quanto à avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel com os diferentes aditivos em concentrações de 500 ppm e 1000 ppm observou-se que o melhor resultado obtido foi quando utilizado o extrato *iso*-propílico das folhas de *Plinia cauliflora* com tempo de indução de $13,07 \pm 0,28$ h e $13,13 \pm 0,28$ h respectivamente. Desta maneira, pode-se dizer que o melhor resultado foi obtido com a menor concentração do extrato e os resultados obtidos estão acima dos estipulados pela legislação brasileira para comercialização do biodiesel.

REFERÊNCIAS

AMARAL, A. A.; SCHUSTER, G. C.; BOSCHEN, N. L.; BENVENÛ, D. M.; WYZYKOWSKI, J.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Antioxidant Evaluation of Extracts of Pecan NutShell (*Carya illinoensis*) in Soybean Biodiesel B100. **Global Challenges**, Weinheim, v. 3, n. 11, p. 1900001, set. 2019.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, AOCS Official Method Cd 8d-63 In **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**; Firestone, AOCS: Champaign, USA, 1973.

ANGELO, P.M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo/SP, p.1-9, 2007.

ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D.; SILVA, L. R. C.; CHENDINSKY, L. T.; BORSATO, D.. Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters of oxidation reaction in biodiesel from a quaternary mixture of raw material. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá/PR, v. 39, n. 2, p. 241, maio.2017.

ANP. **Biodiesel**. 2016. Disponível em: <
<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 03 ago.2018.

ARANSIOLA, E.F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKHU-OMOREGBE, D.I.O.. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass And Bioenergy**, África do Sul, v. 61, p. 276-297, fev. 2014.

ARCILA-LOZANO, C. C.; LOARCA-PINA, G; LECONA-URIBE, S.; GONZALEZ DE MEJIA, E. El orégano: propiedades, composición y actividad biológica de sus componentes. **ALAN**, Caracas, vol.54, n.1, p. 100-111, 2004.

BALBUENA, L. M.; VIVAS, B.M.C.; LÓPEZ, I.S.; LINO, A.C.; GARCÍA, J.C.R. Antioxidantes naturales y su poder reductor frente a iones plata: alternativa en la recuperación de metales. **Revista Iberoamericana de las ciencias biológicas y agropecuária**. Budapest, vol.8, n.15, jan-jun.2019.

BHARTI, R.; SINGH, B. Green tea (*Camellia assamica*) extract as an antioxidant additive to enhance the oxidation stability of biodiesel synthesized from waste cooking oil. **Fuel**, EUA, v. 262, p. 116658, fev. 2020.

BERGER, K.G.; HAMILTON, R.J.; Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice?. In: Hamilton R.J. **Developments in Oils and Fats**. Boston, 1995.

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

BRASIL. Fontes de energia renováveis representam 83% da matriz elétrica brasileira. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/01/fontes-de-energia-renovaveis-representam-83-da-matriz-eletrica-brasileira>>. Acesso em: 14 abril.2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Mortes devido à poluição aumentam 14% em dez anos no Brasil. Disponível em: <<https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/45500-mortes-devido-a-poluicao-aumentam-14-em-dez-anos-no-brasil>>. Acesso em: 29 fev.2020.

BOROSKI, M.; VINSENTAINER, J.V.; COTTICA, S.M.; MORAIS, D.R. **Antioxidantes princípios e métodos analíticos.** Appris, Curitiba/PR, ed.1, 2015.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L.H.; GUEDES, C.L.B.; MAIA, E.C.R.; FREITAS, H.R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K.R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, São Paulo/SP, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

BRITANNICA ACADEMIC. *Plinia cauliflora*, Brazilian grape tree, jaboticabeira, jaboticaba. **Enciclopédia Britânica**, Inglaterra, 2016.

CANESIN, Edmilson Antonio; LIMA, Guilherme Otavio; CANESIN, Guilherme Zago. Avaliação de propriedades físico-químicas de óleos residuais bovinos e de frangos e do biodiesel metílico e etílico obtidos por catálise básica. **Brazilian Journal Of Development**, São José dos Pinhais/PR, v. 6, n. 4, p. 17364-17370, 2020.

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

CASTRO, S.V.F.; SILVA, C.V.; PREVIDI, D.; PORTELA, F.M.; GOMES, M.F. Caracterização estrutural e físico-química de biodiesel produzido a partir de óleo residual do refeitório do IF Goiano – Campus Urutaí. **Multi-Science Journal**, Urutaí/Goiás, v.1, n.12, 2018.

CEVALLOS-CASALS, B. A.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. A. Bioactive and functional properties of purple sweetpotato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam). In: I International Conference on Sweetpotato. **Food and Health for the Future**, Lima, p. 195-203, n.583, 2001.

CINI, J.R.M.; BORSATO, D.; GUEDES, C.L.B.; SILVA, H.C.; COPPO, R.L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplexcentroide com varável de processo. **Química Nova**, São Paulo/SP, v. 36, n. 1, p.79-84, 2013.

COSTA, K.P.; VIVEIROS, B.M.; SCHIMIDT JUNIOR, M.A.S.; SUAREZ, P.A.Z.; REZENDE, M.J.C. Chemical transformations in technical cashew nut shell liquid and

isolated mixture of cardanols, evaluation of the antioxidant activity and thermal stability of the products for use in pure biodiesel. **Fuel**, EUA, v. 235, p.1010-1018, 2019.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo/SP, v. 23, n. 4, 2000.

COSTA, P.P.K.G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de Biodiesel. **Documentos**: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. p.26, n.1, 2011.

DEL RÉ, V.; JORGE, N. Especiarias como antioxidantes naturais: Aplicações em alimentos e implicações na saúde. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Paulínia/SP, v. 14, n. 2, p. 389–399, 2012.

DEVI, A.; DAS, V.K.; DEKA, D. Ginger extract as a nature based robust additive and its influence on the oxidation stability of biodiesel synthesized from non-edible oil. **Fuel**. EUA, v.187, p.306-314, 2017.

DEVI, A.; DAS, V.K.; DEKA, D. Evaluation of the effectiveness of potato peel extract as a natural antioxidant on biodiesel oxidation stability. **Industrial Crops and Products**. EUA, v.123, p.454-460, 2018.

DU, Y., ZHANG, Q., ZHAO, X., CHEN, F. Effect of reverse micelle on physicochemical properties of soybean 7S globulins. **Journal of Food Engineering**, London, v.282, n.110026, outubro.2020.

DUNN, R.O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [S.L.], United States of America. v. 2, n. 4, p. 304-318, jul. 2008.

EL-AGAMEY, A.; LOWE, G.M.; MCGARVEY, D.J.; MORTENSEN, A.; PHILLIP, D.M.; TRUSCOTT, T.G.; YOUNG, A.J. Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties. **Archives Of Biochemistry And Biophysics**, [S.L.], v. 430, n. 1, p. 37-48, out. 2004.

EMBRAPA SOJA. MANDARINO, J.R.G.; HIRAKURI, M.H.; ROESSING, A.C. **Documentos 171**: Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 2ª Ed. 2015.

FAO. **Organização de alimentos e agricultura das nações unidas** - divisão de estatísticas. Disponível em: http://fenix.fao.org/faostat/beta/en/?#rankings/countries_by_commodity. 2017. Acesso em 20 ago 2020.

FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E.. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, [S.L.], FapUNIFESP, São Paulo/SP, v. 31, p. 485-490, 1974.

FRANCIS, F.J.; MARKAKIS, Pericles C.. Food colorants: anthocyanins. **Critical Reviews In Food Science And Nutrition**, [S.L.], Reino Unido, v. 28, n. 4, p. 273-314, jan. 1989.

GALLINA, A. L. et al., Processo de produção de biodiesel empregando resíduo de *Carya illinoensis* com efeito antioxidante. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160242436, título: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO RESÍDUO DE *CARYA ILLINOENSIS* COM EFEITO ANTIOXIDANTE" , **Instituição de registro: INPI** - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 18 out.2016.

GALVAN, D;ORIVES,J.R; COPPO,R.L; RODRIGUES,C.H.F; SPACINO,K.R; PINTO,J.P; BORSATO,D. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel b100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. **Química Nova**. São Paulo/Sp,v.37, n. 2, p.244–248, 2014.

GAN, L.J., YANG, D. SHIN, J.A., KIM, S.J., HONG, S.T., LEE, J.H., SUNG.C.K., LEE, K.T. Oxidative Comparison of Emulsion Systems from Fish Oil-Based Structured Lipid versus Physically Blended Lipid with Purple-Fleshed Sweet Potato (*Ipomoea batatas* L.) Extracts **J. Agric. Food Chem.** USA.v.60, n.1,p. 467-475, 2012.

GASPAROTTO JUNIOR, A.; SOUZA, P.; LÍVERO, F.A.R. *Plinia cauliflora* (Mart.) Kausel: A comprehensive ethnopharmacological review of a genuinely Brazilian species. **Journal of Ethnopharmacology**. v.245, p.112169,2019.

GELBAR, G., BRÈS, O., VARGAS, R.M. et al. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**. USA, v. 72, p.1239–1241, 1995.

GODA, Y.; SHIMIZU, T.; KATO, Y.; NAKAMURA M.; MAITANI, T.; YAMADA, T.; TERAHARA, N.; YAMAGUSHI, M.- Two acylated anthocyanins from purple sweet potato, **Phytochemistry**. Piracicaba/SP. v.44, p.183-186, 1997.

GONÇALVES, M.D.; SILVA, F.C.; MARIA, A.C.L.; SOUZA, L.A.; OLIVEIRA, P.C.O. Produção e caracterização de biodiesel produzido com óleos unitários e misturas binárias. **Red Iberomericana de Innovación y Conocimiento Científico**. Madrid. n.53, 2019.

INADA, K.O.P., DUARTE, P.A., LAPA, J., MIGUEL, M.A.L., MONTEIRO, M. Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) juice obtained by steam-extraction: phenolic compound profile, antioxidant capacity, microbiological stability, and sensory acceptability. **Journal of Food Science and Technology**. Índia. v.55, n.1, p. 52–61, 2018.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. USA. v. 15, n. 1, p. 438–448, 2011.

JAMANEK, D., KASPRZYCKA-GUTTMAN, T., LITWINIENKO, G., DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols. **Thermochimica Acta**. v.331, p.79-86, 1999.

KING, A., YOUNG, G. Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals. **Journal of the American Dietetic Association**. EUA. v.99, n.º.2, p.213-218, 1999.

KUMAR, D.; SINGH, B. *Tinospora cordifolia* stem extract as an antioxidant additive for enhanced stability of Karanja biodiesel. **Industrial Crops and Products**. v.123, p.10-16. 2018.

KUMAR, R.; BANSAL, V.; PATEL, M.B.; SARPAL, A.S. ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Determination of the Iodine Value in Biodiesel Produced from Algal and Vegetable Oils. **Energy Fuels**. USA. v.26, p.7005-7008, 2012.

LEHMAN, C. Biodiesel. **Britannica Academic**. Disponível em: < <https://academic-eb-britannica.ez82.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/biodiesel/443702>>. Acesso em: 14 nov.2019.

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

LOLOS, M.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. Oxidative stability of potato chips: effect of frying oil type, temperature and oxidants. **Journal of Science of Food and Agriculture**, [S.l.], v. 79, p. 1.524-1.528, 1999.

MARTINEZ, S. et al. Cyclic voltammetry study of plasma antioxidant capacity - Comparison with the DPPH and TAS spectrophotometric methods. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 588, n. 1, p. 68-73, 2006.

MATEUS, M.M., VENTURA, P. , REGO, A., MOTA, C., CASTANHEIRA, I., BORDADO, J., SANTOS, R.G. 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, p.1463-1478, 2017.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MITTELBACH, M., SCHOBER, S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists Society*. v.80, n.º.8, p.817–823, 2003.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils .6. Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, n. 95, p. 7–11, 1996.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais processamento e análises**. 2ªed. Editora da USFC. Florianópolis. SC. 1989.

MOREIRA, A.V.B., MANCINI-FILHO, J. Influência dos compostos fenólicos de especiarias sobre a lipoperoxidação e o perfil lipídico de tecidos de ratos. **Revista Nutrição**. Campinas/SP. v.17,n.4, p.411-24, 2004.

NACZK, M., SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **J Chromatogr A**. v.1054,n.1-2, p.95-11, 2004.

NASCIMENTO, T.L., MACIEL, M.A.M., BERTINI, L.M., RIOS, M.A.S. Avaliação do óleo e biodiesel de soja (*glycine max*) a partir de parâmetros físico-químicos. **Brazilian Journal of Development**. Curitiba, v. 6, n. 3,p.12685-12694, 2020.

NIU, S.; LI ,X.Q.; R. TANG, R.; ZHANG, G.; LI, X.; CUI, B.; HAROON, M. Tamanhos de grânulos de amido e degradação em batatas doces durante o armazenamento. **Pós-colheita Biologia e Tecnologia**. v.150, p.137 – 147, 2019.

OLIVEIRA, L.A., SOUZA-MOREIRA, T.M., CEFALI, L.C., CHIARI, B.G., CORRÊA, M.A., ISAAC, V.L.B., SALGADO, H.R.N., PIETRO, R.C.L.R. Design of antiseptic formulations containing extract of *Plinia cauliflora*. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. São Paulo/Sp. v. 47, n. 3, 2011.

OLIVEIRA, G.L.S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH: estudo de revisão. **Revista brasileira de Plantas medicinais**. Botucatu. v.17, n.1, 2015.

OMONI, A.O.;ALUKO, R.E. The anti-carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: a review. **Trends in Food Science & Technology**. Reino Unido. v.16, n.8, p.344-350, 2005.

PAULA, C.S.*; CANTELI, V.C.D.; VERDAM, M.C.S.; KALEGARI, M.; CAMPOS, R.; HIROTA, B.C.K.; MIGUEL, O.G.M.; MIGUEL, M.D. Atividade antioxidante e toxicidade preliminar do extrato e frações obtidas das folhas e cascas do caule de *Dasyphyllum tomentosum* (Spreng.) Cabrera. **Revista brasileira de plantas medicinais**. Botucatu. v.16, n.2,2014.

PADDA, M.S.; PICHA, D.H. Phenolic composition and antioxidant capacity of different heat-processed forms of sweetpotato cv. 'Beauregard'. **International Journal of Food Science & Technology** v.43, n.8, 2008.

PEREIRA, E.S.; SCHIAVON, M.V.; LEMOS, J.; CHRIST, S.; CASTRO, L.S.; VIZZOTTO, M. Influência do processo de cocção sob os compostos bioativos e atividade antioxidante em batata-doce. **XVIII Encontro de Pós-Graduação Universidade Federal de Pelotas**. 2ª Semana Integrada de Pesquisa e Extensão UFPEL. 2016.

PEREIRA, R.P., FACHINETTO, R., PRESTES, A.S, PUNTEL, R.L., SILVA, G.N.S., HEINZMANN, B.M., BOSCHETTI, T.K., ATHAYDE, M.L., BÜRGER, M.E., MORE, A.F., et al., Antioxidant effects of different extracts from *Melissa officinalis*, *Matricaria recutita* and *Cymbopogon citratus*. **Neurochem**. v.34, p.973–983, 2009.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo. v.29, n.4, p.755-60, 2006.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L.F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J.E., JARAMILLO—JACOB, A. DEL R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**.USA. v.91, n.1, p.102-111, 2012.

RIAL, R.C.; MERLOB, T.C.; SANTOS, P.H.M.; MELO, L.F.D.; BARBOSA, R.A.; FREITAS, O.N.; NAZÁRIO, C.E.D.; VIANA, L.H. Evaluation of oxidative stability of soybean methyl biodiesel using extract of cagaite leaves (*Eugenia dysenterica* DC.) as additive. **Renewable Energy**. Amsterdam. v.152, n.1079-1085, 2020.

RIBEIRO, E.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher: Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.

RIZWANUL FATTAH, I. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; WAKIL, M. A.; et al. Performance and emission characteristics of a CI engine fueled with Cocos nucifera and *Jatropha curcas* B20 blends accompanying antioxidants. **Industrial Crops and Products**, v. 57, p. 132–140, 2014.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRO, M. F.; DOS SANTOS, F. P.; SAMIOS, D. Otimização do Processo de Transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo. v. 39, n. 3, p. 267–272, 2016.

SILVA, M. L.C.; COSTA, R.S.; SANTANA, A.S.; KOBLITZ, M.G.B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina. v. 31, n.3, p.669-681, 2010.

SCHALLENBERGER, E.; REBELO, J.A.; CANTU, R.R.; MORALES, R.G.F.; CARMINATTI, R.; PORCU, O.M.; WAMSER, G.H. Novos cultivares de batata-doce: SCS370 Luiza, SCS371 Katiy, SCS372 Marina. **Agropecuária Catarinense**, Florianópolis, v.30, n.1, p.43-47, 2017.

SINGLETON, V.L.; ROSSI, J.A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents **Am J Enol Vitic**. v.16, p.144-158, 1965.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**. v.299, p.152-178, 1999.

SPACINO, K.R.; SILVA, E.T.; ANGILELLI, K.G.; MOREIRA, I.; GALÃO, O.F.; BORSATO, D. Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100. **Industrial Crops and Products**. v.80, p.109-114, 2016.

OLIVEIRA, .A.C.; VALENTIM, I.B. GOULART, M.O.F.; SILVA, I.C.; BECHARA, E.J.H.; TREVISAN, M.T.S. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p.689-702, 2009.

OLIVEIRA, S.S., MEYERB, S.E., KUZMANOVICA, D., DINICA, Z., DELICA, D., WILLEMS,A. Soybean seed chemical composition as influenced by *Bradyrhizobium* inoculation in soils with elevated nickel concentrations. **Applied Soil Ecology**. China. v.153, p.103576, 2020.

OLIVEIRA,C.J.; FEROLDI, M.; CREMONEZ, P.A.; TELEKEN, J.G. Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel a partir do óleo de pequi após diferentes tempos de fritura. **Revista Tecnológica**. Maringá. v. 29, n. 2, p. 460-474, 2020.

SILVA,S.R.S., STAMFORD,T.C.M., ALBURQUERQUE, W.W.C. et al. Reutilização de glicerina residual para o β -caroteno produzido. **Rhodotorula minuta** . **Biotechnol Lett**. USA. v.42, p.437-443, 2020.

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, J.A.A.; TEIXEIRA, G.H.A.; MARTINS, A.B.G.; CITADIN, I.; JUNIOR WAGNER, A.; DANNER, M.A. Advances in the propagation of Jabuticaba tree/Avancos na propagação da Jabuticabeira. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal. v. 41, n.3, 2019.

SOUZA-MOREIRA, T.M.; MOREIRA, R.R.D.; SACRAMENTO, L.V.S., PIETRO, R.C.L.R. Histochemical, phytochemical and biological screening of *Plinia cauliflora* (DC.) Kausel, *Myrtaceae*, leaves. **Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy**. Seropédica. v.20, n.1,p.48-53, 2010.

SOUZA-MOREIRA, T.M.; SEVERI, J.A.; SANTOS, E.; SILVA,V.Y.A.;VILEGAS, W.; SALGADOE, H.R.N.; PIETRO, R.C.L.R. Chemical and Antidiarrheal Studies of *Plinia cauliflora*. **Journal of Medicinal Food**. USA. v.14, n.12, 2011.

SUN, J., CHEN, H., KAN, J., GOU, Y., LIU,J., ZHANG, X., WU, X., TANG, S., SUN, R., QIAN, C., ZHANG, N., NIU, F., JIN, C. Anti-inflammatory properties and gut microbiota modulation of an alkali-soluble polysaccharide from purple sweet potato in DSS-induced colitis mice. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.153, p.708-722, 2020

TRUCOM, C. **Batatas Doces = Ipomoea batatas**. Disponível em: < <https://www.docelima.com.br/site/desintoxicante/simplesmente-saude/2337-batatas-doce-ipomoea-batatas.html>>. Acesso 10 jun.2020.

VALO, M.; IZAKOVIC, M.; MAZUR, M.; RHODES, C.J.; TELSER, J. Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. **Journal of Cellular Biochemistry**. v.266, p.37–56, 2004.

VIDAL, M.F. PRODUÇÃO E USO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL. **Caderno Setorial Etene**. Brasil. Ano 4, n.79, 2019.

XU, J.; SU, X.; LIM, S.; GRIFFIN, J.; CAREY, E.; KATZ, B.; TOMICH, J.; SMITH, S.; WANG, W. Characterisation and stability of anthocyanins in purple-fleshed sweet potato P40. **Food Chemistry**. China. v.186, p.90-96, 2015.

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

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

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

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

ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A.; CALDERÓN, J. A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Campinas. v. 23, n. 12, p. 2159–2175, 2012.