



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

IGOR APARECIDO DOS SANTOS CORREIA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO TEMPO DE ESTOCAGEM  
DO BIODIESEL COM ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTES  
NATURAIS:  
CHÁ VERDE, CHÁ PRETO E POLPA DE AMEIXA**

---

Londrina  
2021

IGOR APARECIDO DOS SANTOS CORREIA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO TEMPO DE ESTOCAGEM  
DO BIODIESEL COM ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTES  
NATURAIS:  
CHÁ VERDE, CHÁ PRETO E POLPA DE AMEIXA**

Defesa apresentada ao Programa de Pós-graduação em Bioenergia, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato.

Londrina  
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

C824 Correia, Igor Aparecido dos Santos.  
Modelagem matemática do tempo de estocagem do biodiesel com adição de antioxidantes naturais: chá verde, chá preto e polpa de ameixa / Igor Aparecido dos Santos Correia. - Londrina, 2021.  
46 f. : il.

Orientador: Dionísio Borsato.  
Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2021.  
Inclui bibliografia.

1. Antioxidantes Naturais - Tese. 2. Armazenamento do biodiesel - Tese. 3. Simplex centróid - Tese. 4. Auto-oxidação - Tese. I. Borsato, Dionísio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

CDU 54

IGOR APARECIDO DOS SANTOS CORREIA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO TEMPO DE ESTOCAGEM  
DO BIODIESEL COM ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTES  
NATURAIS:  
CHÁ VERDE, CHÁ PRETO E POLPA DE AMEIXA**

Defesa apresentada ao Programa de Pós-graduação em Bioenergia, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Jaime Alberti Gomes  
Universidade Estadual de Ponta Grossa -  
UEPG

---

Profa. Dra. Sandra Regina Masetto Antunes  
Universidade Estadual de Ponta Grossa -  
UEPG

Londrina, 12 de julho de 2021.

## AGRADECIMENTOS

A presente dissertação não teria chegado onde chegou sem o suporte e apoio de várias pessoas.

Agradeço primeiramente à DEUS, por ter me dado força e coragem pra ter chegado até aqui e também à meu orientador Prof. Dr. Dionísio Borsato por todos ensinamentos ao longo desse período e por ter me apresentado pessoas maravilhosas dentro do seu laboratório, mostrando que a união faz a força.

Quero agradecer também todo o pessoal do Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis (LPAC), especialmente: Felipe Yassuo Savada, por simplificar toda a teoria para aplicação da prática; a Daiane Cristina Carvalho da silva, que me ajudou em todas análises e por ser parceira durante as discussões de dados; Hagata Cremasco, por ter me dado todo o suporte; Kelly Roberta Spacino, por ter me ensinado a manusear o mais importante aparelho da minha pesquisa, o Rancimat. Enfim, meus agradecimentos vão para todos os integrantes do LPAC sem exceções e também ao Laboratório de Quimiometria e Ciências Naturais (LQCN) por executar as análises cromatográficas.

Agradeço meus amigos de Londrina: Beatriz Fernandes Crotti, Rodrigo Dayrell, Renan Cantanti, Talita Silva e Gustavo Rugila dos Santos que me apoiaram nesses dois anos marcado por percas inenarráveis para ambas as partes, que fez dessa fase, uma das melhores fases da minha vida apesar de todas as dificuldades e também a meus amigos Jaqueline Silva, Guilherme Nogueira e Gabriel Miranda que fez tudo isso ser possível.

Meus professores da graduação, Prof. Dr. Alexandre Teixeira, Prof. Dra. Ana Paula Jambers Scandelai e Prof. Me João Rafael (*in memorian*). Deixo também o meu “muito obrigado” para minha prima Valdenice Aparecida de Melo (*in memorian*) e tia Ivone de Fátima Correia Melo (*in memorian*) vítimas do COVID-19, pelo total apoio sempre.

Meus sinceros agradecimentos e gratidão aos meus pais, meus guerreiros, o motivo pelo qual luto dia a dia para dar o que eles merecem. As minha irmãs que apesar de tudo, apoiam da maneira que podem.

*"No meio do caos há sempre uma oportunidade"*

Sun Tzu

CORREIA, Igor Aparecido dos Santos. **Modelagem matemática do tempo de estocagem do biodiesel com adição de antioxidantes naturais:** chá verde, chá preto e polpa de ameixa. 2021. 45 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

## RESUMO

Devido ao alto teor de ésteres insaturado sem sua composição o biodiesel possui baixa estabilidade oxidativa e vários agentes como: ar, luz, umidade, calor, presença de metais e exposição em ambientes contaminados, aceleram a sua oxidação. Este projeto teve com o objetivo quantificar o uso de antioxidantes naturais afim de substituir os sintéticos através de modelagem matemática, utilizando extratos alcóolicos de chá verde, ameixa roxa e chá preto. O aparelho utilizado para verificar o Período de indução é denominado como Rancimat®, este aparelho acelera a reação de oxidação afim de verificar os resultados com maior agilidade, gerando dados que possibilita a verificação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação. As amostras de biodiesel com adição de antioxidantes naturais apresentaram sinais interessantes quanto ao retardamento da oxidação, avaliando também o resultado da mistura entre os extratos alcóolicos com seus sinergismos e a alteração do período de indução e constante de velocidade para atingir metas estabelecidas por normas. O chá verde se mostrou como um ótimo antioxidante natural, retardando o período de indução por mais tempo. O extrato alcóolico de ameixa roxa em sinergismo com o de chá preto conseguiu atingir o mínimo da constante de velocidade, já o chá preto mostra sua atuação por longos períodos, facilitando assim, seu uso durante o armazenamento.

**Palavras-chave:** extratos naturais; simplex centróide; armazenamento; oxidação.

CORREIA, Igor Aparecido dos Santos. **Mathematical modeling of the biodiesel storage time with the addition of natural antioxidants:** green tea, black tea and plum pulp. 2021. 45 p. Dissertation (Master's Degree in Bioenergy) – State University of Londrina, Londrina, 2021.

### **ABSTRACT**

Due to the high content of unsaturated esters without its composition, biodiesel has low oxidative stability and various agents such as: air, light, moisture, heat, presence of metals and exposure in contaminated environments, accelerate its oxidation. This project aimed to quantify the use of natural antioxidants in order to replace synthetic ones through mathematical modeling, using alcoholic extracts of green tea, purple plum and black tea. The device used to verify the Induction Period is called Rancimat®, this device accelerates the oxidation reaction in order to verify the results with greater agility, generating data that allows the verification of the kinetic parameters of the oxidation reaction. The biodiesel samples with the addition of natural antioxidants showed interesting signs regarding the delay of oxidation, also evaluating the result of the mixture between the alcoholic extracts with their synergisms and the alteration of the induction period and speed constant to reach goals established by standards. Green tea proved to be a great natural antioxidant, delaying the induction period for a longer time. The alcoholic extract of purple plum in synergism with that of black tea managed to reach the minimum of the speed constant, while black tea shows its performance for long periods, thus facilitating its use during storage.

**Key words:** natural extracts; centroid simplex; storage; oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -	Reação: mecanismo da auto-oxidação que ocorre no biodiesel. ....	14
<b>Figura 2</b> -	Foto da <i>Camellia sinensis</i> .....	16
<b>Figura 4</b> -	Ameixa roxa .....	18
<b>Figura 5</b> -	Funcionamento do Rancimat aplicado no biodiesel .....	19
<b>Figura 6</b> -	Gráfico gerado após o funcionamento do Rancimat que relaciona condutividade versus tempo .....	20
<b>Figura 7</b> -	Cromatogramas de HPLC-PDA correspondentes ao chá preto (A), ao chá verde (B) e aos extratos etanólicos de ameixa e espectros.....	25
<b>Figura 8</b> -	Gráficos de dispersão entre os valores previstos e os experimentais para o período de indução no (a) 1º, (b) 30º, (c) 57º e (d) 91º dias de armazenamento .....	29
<b>Figura 9</b> -	Gráficos de dispersão entre os valores previstos e os experimentais para constantes de velocidade no(a) e constantes de velocidade no(a) 1º, (b) 30º, (c) 57º e (d) 91º dias de armazenamento .....	29
<b>Figura 10</b> -	Superfície de resposta para os períodos de indução de diferentes proporções de folhas de chá preto, de folhas de chá verde e de extratos de polpa de ameixa no (a) 1º, (b) 30º, (c) 57º e (d) 91º dias de armazenamento .....	30
<b>Figura 11</b> -	Superfície de resposta para constantes de velocidade de diferentes proporções de folhas de chá preto, de folhas de chá verde e de extratos de polpa roxa no (a) 1º, (b) 30º, (c) 57º e (d) 91º dias de armazenamento .....	32
<b>Figura 12</b> -	Otimização com proporções de folhas de chá preto, de folhas de chá verde e de extratos de polpa de ameixa roxa no (a) 1º, (b) 30º, (c) 57º e (d) 91º dias do armazenamento .....	34

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -	Proporções de extratos adicionados em cada amostra.....	24
<b>Tabela 2</b> -	Valores dos períodos de indução e constantes de velocidade das amostras e amostra de controle dos testes realizados a 110° C .....	27

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
2.1	BIODIESEL .....	12
2.2	ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	13
2.3	ANTIOXIDANTES .....	15
2.4	ANTIOXIDANTES NATURAIS.....	15
2.4.1	Chá verde .....	16
2.4.2	Chá preto .....	17
2.4.3	Ameixa roxa.....	18
2.5	<i>RANCIMAT®</i> .....	18
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	21
3.1	OBJETIVO GERAL .....	21
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	22
4.1	AMOSTRA .....	22
4.2	PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS ALCÓOLICOS .....	22
4.3	DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO E TAXAS DE REAÇÃO.....	22
4.4	ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA .....	23
4.5	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.6	MODELO MATEMÁTICO .....	23
4.7	PREPARO DAS AMOSTRAS .....	24
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	36

## 1.INTRODUÇÃO

De acordo com Orives *et al.* (2014), o biodiesel pode ser obtido por meio do processo de transesterificação de óleos e gorduras com álcool de cadeia curta e um catalisador, formando ésteres de ácidos graxos. Dependendo de qual matéria-prima é usada na síntese, o biodiesel pode ter um maior teor de ácidos graxos insaturados com grande suscetibilidade à reação de oxidação (MANTOVANI *et al.*, 2018).

Portanto, o biodiesel tem uma característica negativa que é a suscetibilidade à oxidação, causada quando há exposição à luz, ao oxigênio, à temperatura, aos íons metálicos, à umidade ou ao armazenamento (VELOSO *etal.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2011).

Pode aumentar a viscosidade, produzir aldeídos, ácidos, cetonas, peróxidos e polímeros. Isso pode acarretar entupimentos nos filtros e tubulações dos veículos automotores. Dessa maneira, a estabilidade oxidativa do biodiesel é um parâmetro extremamente importante para a caracterização e controle de sua qualidade (MANTOVANI *et al.*, 2018; DE ALMEIDA *et al.*, 2015; YAAKOB *et al.*, 2014).

Segundo Medeiros *et al.* (2014), uma das alternativas para atrasar o processo de oxidação e inibir a formação de radicais livres é a adição de antioxidantes naturais ou sintéticos. O uso de antioxidantes naturais é uma tendência para tornar o procedimento mais sustentável. Os componentes fenólicos presentes em antioxidantes são responsáveis por impedir o processo de oxidação e aumentar o tempo de armazenamento do biodiesel (COPPO *et al.*, 2014). De acordo com Maia *et al.* (2011) e Spacino *et al.* (2016), parâmetros cinéticos da reação de oxidação podem ser utilizados para evidenciar os efeitos dos antioxidantes, naturais ou sintéticos, na reação de oxidação.

Compostos fenólicos extraídos de vegetais podem retardar a propagação da oxidação. Spacino *et al.* (2016) utilizaram extrato alcoólico de condimentos como alecrim, manjeriço e orégano em biodiesel obtido de óleo de soja, apontando a eficiência dos antioxidantes naturais na inibição da oxidação. Já Romagnoli *et al.* (2017) usaram extrato alcoólico de folhas de sene, flores de hibisco e amoras para estudar a reação de oxidação do biodiesel, enquanto que

Chendynski *et al.* (2020) aplicaram extrato de folhas de alecrim, polpa de araçá e de bacuri para o mesmo fim, ao invés de antioxidantes sintéticos derivados de fontes não renováveis.

Del Rio *et al.* (2004), Skotnicka *et al.* (2011) e Bharti e Singh (2020) mostraram que o extrato de chá preto e de chá verde é formado por uma mistura de compostos fenólicos, com estruturas químicas que variam desde as mais simples às mais complexas, muitas delas com propriedades antioxidantes conhecidas.

Nesse contexto, a presente pesquisa teve como objetivo utilizar extratos alcoólicos de folhas de chá verde (*Camellia sinensis*), folhas de chá preto (*Camellia sinensis*) e polpa de ameixa (*Prunus Prunus domestica L*) como aditivos com propriedades antioxidantes no biodiesel comercial, com o objetivo de retardar o processo oxidativo, cumprir a legislação vigente e aumentar o seu período de armazenamento.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

A produção e o uso de combustíveis fósseis vêm causando vários problemas ambientais (KAERCHER *et al.*, 2013). No Brasil, a fabricação e utilização do etanol colocam o país em destaque quando se trata de biocombustíveis. Porém, o uso do biodiesel é recente no país: foi iniciado em 2005 com o Programa Nacional de Produção do Biodiesel, que tem como principal objetivo a produção e o seu emprego de forma distribuída, rentável e sustentável. Dessa maneira, promove a inclusão social, garantindo tanto preços justos e competitivos quanto a sua qualidade (ABRAMOVAY; MAGALHÃES, 2007; CAMPOS; CARMÉLIO, 2009; MENDES; COSTA, 2010).

Assim, o biodiesel é um exemplo do uso da biomassa como matéria-prima na produção de energia de modo a apontar vários aspectos positivos em relação ao diesel de petróleo, dentre eles: toxidade, reduz a emissão de gases em motores movidos a diesel (hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono, material particulado), sendo menos agressivo ao meio ambiente (BORSATO *et al.*, 2012; OSAWA *et al.*, 2015; CHENDYNSKI *et al.*, 2017; BOUAID *et al.*, 2012; DAUD *et al.*, 2015; ALEGRIA *et al.*, 2014; KANNAN; VAKEESAN, 2016).

O biodiesel é formado por uma mistura de mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, sendo obtido por processos como a pirólise, esterificação ou transesterificação de óleo (origem vegetal) ou gordura (origem animal) que deve seguir os parâmetros contidos no Regulamento Técnico n.º 14, de 11 de maio de 2012, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

O biodiesel é gerado por uma mistura de óleos e gorduras (FERRARI *et al.*, 2005; CUNHA, 2009; BORSATO *et al.*, 2010). Porém, sua principal matéria-prima é o óleo de soja, representando cerca de 69,2%, o sebo bovino com 17%, dentre outras gorduras, como a suína e o óleo residual (ORIVES *et al.*, 2014; EPE, 2015; CREMONEZ *et al.*, 2015).

Apesar de demonstrar tantos pontos positivos em sua utilização, também apresenta aspectos negativos que podem prejudicar tanto o seu uso quanto a sua comercialização e logística, dentre eles está a alta suscetibilidade à oxidação. Esse problema decorre do seu alto teor de ésteres insaturados, sendo que 84% dos ácidos

graxos do óleo já são insaturados como o ácido oleico, linoleico e linolênico. Dessa maneira, segundo Botella *et al.* (2014), quanto maior o número de insaturações, maior é a sua facilidade de oxidação. A auto-oxidação causa complicações durante o armazenamento, por formar gomas constituídas por peróxidos e hidroperóxidos que são produtos do processo de oxidação, diminuindo assim a sua estabilidade (FERRARI *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2011; KREIVAITIS *et al.*, 2013; ISSARIYAKUL *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2015).

Nessa perspectiva, a oxidação gera alterações em propriedades físico-químicas ao longo do tempo devido as reações hidrolítica, microbiológica e oxidativa. Essas reações são aceleradas por vários fatores, dentre eles, a exposição ao sol, ao ar, à luz, ao calor e a ambientes contaminados com microorganismos, segundo afirmam Dwivedi e Sharma (2014).

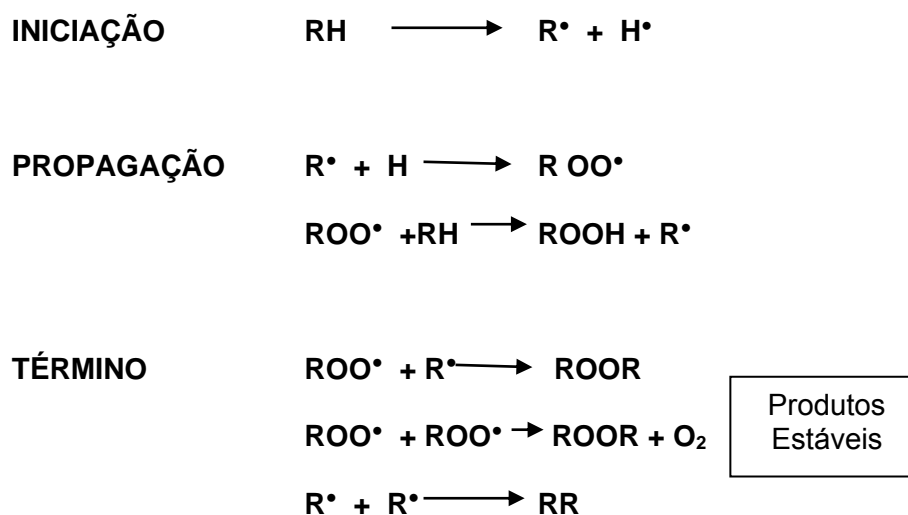
## 2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Quanto maior é o grau de insaturação dos ésteres de ácidos graxos, menor é a estabilidade oxidativa do biodiesel (PULLEN; SAEED, 2012; JAIN; SHARMA, 2012; DINKOV *et al.*, 2009; YAAKOB *et al.*, 2014; CHENDYNSKI *et al.*, 2017). Dessa maneira, a reação está ligada ao perfil de ésteres do biodiesel que variam de acordo com a matéria-prima, causando diferentes mudanças nas características físico-químicas.

Quando há presença de oxigênio no armazenamento do biodiesel ocorre o que é intitulado como auto-oxidação, ou seja, os ácidos graxos interagem com o ar, formando radicais livres e produtos secundários. Os radicais livres são instáveis e podem acarretar problemas nos motores e equipamentos de injeção de combustíveis devido à sua degradação (FARMER; SUNDRALINGAM, 1942; GALVAN *et al.*, 2013; BORSATO *et al.*, 2014).

A auto-oxidação desenvolve-se em uma cadeia dividida em três fases: iniciação, propagação e terminação, sendo que pode ocorrer de forma ordenada ou simultaneamente, de acordo com a Figura 1 apresentada a seguir (MENEGETTI *et al.*, 2013).

**Figura 1-** Reação: mecanismo da auto-oxidação que ocorre no biodiesel.



Fonte: Elaborada pelo autor

Inicialmente a remoção do hidrogênio é realizada com o auxílio de calor ou de catalisadores da reação, gerando, assim, radicais livres ( $R^\bullet$ ). Esses radicais reagem com o oxigênio de forma espontânea, formando peróxidos ( $ROO^\bullet$ ) que, por sua vez, são instáveis e atuam no substrato original  $RH$  criando hidroperóxidos ( $ROOH$ ) e novos radicais livres ( $R^\bullet$ ). Na etapa de término todas as reações em cadeia já ocorreram sobrando apenas radicais livres, dando origem a produtos secundários do processo de oxidação do biodiesel, tais como: aldeídos, cetonas, ácidos e polímeros do biodiesel, entre outros (FARMER; SUNDRALINGAM, 1942), provocando um aumento da acidez, da viscosidade e a formação de resíduos que são os causadores de obstrução de filtros e sistemas de injeção (CHENDYNSKI *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2015).

Para ocorrer a auto-oxidação é necessária uma alta fonte de energia para quebrar a ligação  $RH$ . Desse modo, novas maneiras para a oxidação foram propostas, dentre elas, a fotoxidação, que é feita pela radiação ultravioleta com a participação de sensibilizadores como a clorofila, feoftina, riboflavina ou mioglobina com a presença do oxigênio. Na atmosfera encontramos o oxigênio em seu estado tripleto, que possui dois elétrons separados nos orbitais de maior energia, já o oxigênio singlete tem uma grande afinidade com as ligações insaturadas. Sendo assim, necessita de uma mudança de estado de multiplicidade do oxigênio para ocorrer a oxidação pois enquanto o oxigênio está em um estado tripleto, os ésteres do biodiesel estão no estado singlete. Essa transformação de oxigênio tripleto em singlete ocorre com a

presença de iniciadores nos óleos, nas gorduras, no biodiesel e nos sistemas biológicos (AURAND *et al.*, 1977; SILVA *et al.*, 1999; MIN; BOFF, 2002; YAAKOB *et al.*, 2014).

### 2.3 ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes mais conhecidos, são os compostos fenólicos sintéticos, tendo como exemplo o butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT), propil galato (PG). Os mecanismos funcionais podem ser classificados como primários, sinergistas, biológicos, remoção de oxigênio, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Esses antioxidantes provocam a inativação ou remoção de radicais livres formados durante a primeira fase da auto-oxidação, nomeada como iniciação e propagação da reação, através de doação de átomos de hidrogênio, interrompendo assim o ciclo de reação em cadeia. (RAMALHO, 2006)

### 2.4 ANTIOXIDANTES NATURAIS

Os antioxidantes naturais vêm sendo cada vez mais utilizados na indústria de alimentos por não serem tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente. Os antioxidantes naturais não são eficientes apenas para serem utilizados nas indústrias de alimentos, mas em qualquer indústria cujo produto pode sofrer o processo de auto-oxidação como, produtos farmacêuticos, cosméticos e plásticos. Desta forma a indústria de biocombustíveis também pode utilizar esses antioxidantes naturais.

Segundo Cabrita (2003) as uvas podem ser consideradas como um antioxidante natural pois apresenta compostos fenólicos, os flavonóides e os não flavonóides. Os flavonóides é onde se encontram um dos principais compostos fenólicos da uva, as chamadas antocianinas, que são a cianidina, peonidina, maldivina etc. Os não flavonóides são os ácidos fenólicos, hidróxicobenzóico e hidroxicinâmicos.

Lafka, Sinanoglou e Lazos (2006) avaliaram o extrato etanólico de bagaço da uva e dos antioxidantes BHT, vitamina E e palmitato ascorbilo, na reação de oxidação do óleo de girassol pelo *Rancimat*. Os resultados apontaram melhor potencial do extrato do bagaço da uva em comparação com os outros antioxidantes.

Outros antioxidantes naturais já foram estudados com dados relevantes para retardar o processo de auto-oxidação, como por exemplo os utilizados por Spacino *et*

al (2016), o alecrim (*Salvia rosmarinus*), manjeriço (*Ocimum basilicum*) e orégano (*Oreganum vulgare*), segundo este autor o alecrim se mostrou mais eficiente para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel, já o manjeriço e o orégano mostraram capacidade antioxidante, porém não tão efetivo quanto o alecrim.

#### 2.4.1 Chá Verde

O chá produzido por folhas de *Camellia sinensis* (C. Sinesis) é uma bebida considerada pelos orientais com uma bebida saudável e que é utilizada há mais de 3.000 anos, sendo a China seu principal produtor. E também cultivada em grande escala em países como Índia, Japão, Tailândia, Indonésia e Sri Lanka segundo Rietveld *et al.* (2003) e Tanaka *et al.* (2003).

Alguns estudos apontam que as catequinas presentes no chá verde exercem um papel muito importante como antioxidante para retardar a auto-oxidação, assim como os flavonóides do chá. (SALGADO, 2009 e CABRERA *et al.*, 2006)

O efeito antioxidante do chá verde pode prevenir a citotoxicidade que é provocada pelo processo oxidativo quando submetida ao estresse, pois esta possui ação de capturar radicais livres, ação quelante de metais de transição como ferro e cobre, impedindo dessa forma a formação de espécies reativas de oxigênio pela reação de Fenton. (RIETVELD *et al.*, 2003; BALENTINE *et al.*, 1997) Essa capacidade antioxidante está relacionada à estrutura química das catequinas, que por sua vez é potencializada pela presença de radicais ligados aos anéis e à presença de grupos hidroxilas nos anéis (DE LUIS *et al.*, 2008)

**Figura 2-** Foto da *Camellia sinensis*



Fonte: Brissago, 2013

## 2.4.2 Chá Preto

Segundo Brenelli (2003) dependendo da localização do cultivo do chá a quantidade de cafeína por exemplo, pode ser modificada. A concentração de cafeína no chá é inferior a do café, porem em ambas as bebidas o fator de concentração de cafeína depende da maneira que foi produzida e onde foi cultivada. fatores supracitados.

O processo para se obter o chá preto é a oxidação das folhas, enquanto chá verde é apenas as folhas secas, o chá de oolong é oxidado parcialmente e o chá preto é oxidado de modo mais brando, sendo essa a diferença entre: chá-verde, chá de Oolong e chá preto a oxidação prolongada. (VALENZUELA, 2004; LIMA *et al.*, 2009). Este processo não pode ser considerado fermentativo pois não ocorre degradação por microorganismos e não há formação de produtos típicos do processo.

Durante o processo de oxidação dos chás de *Oolong* e pretoo grupo das catequinas entram em contato com os polifenoloxidasas dando origens a teaflavinas, desta forma o chá verde, oolong e preto são formados por estes compostos, porém com concentrações diferentes. O chá verde apresenta grande teor de catequinas e baixo teor de teaflavinas, o chá de *Oolong*, contem quantidades medianas destes dois compostos, já o chá preto contém poucas concentrações de catequinas e grandes concentrações de teaflavinas. (VALENZUELA, 2004)

Figura 3 – Chá preto



Fonte: GreenMe, 2018

### 2.4.3 Ameixa Roxa

As Ameixas roxas, são consideradas agentes naturais com capacidade antioxidante. Segundo Lopes et al., (2013) a capacidade antioxidante da ameixa, com uma diferença significativa de 5%, é de 6,3 mg/g de compostos fenólicos, já estudos formalizados por Gil et al., (2002) foram maiores, chegando de 1631 a 3323 mg/100g, enquanto Bernardes et al. (2011) verificaram que grande parte dos compostos fenólicos ficam na casca da ameixa (826 mg/100g) e em menor quantidade na polpa (247 mg/g).

**Figura 3-** Ameixa roxa

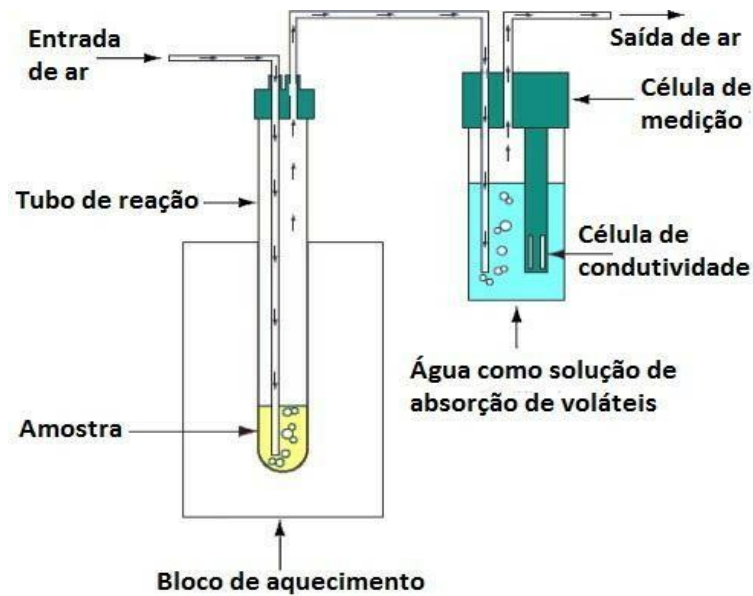


Fonte: Globo Rural, 2018

### 2.5 RANCIMAT®

O equipamento *Rancimat*® surgiu para atender as necessidades quando se trata de análise da oxidação, ou seja, ele acelera o processo facilitando, dessa forma, o estudo do comportamento do combustível e o método inclui a elevação da temperatura. O principal objetivo é a aplicação na pesquisa com o objetivo de agilizar o processo de oxidação e verificar os resultados com maior facilidade. O funcionamento dessa ferramenta é demonstrado na Figura 5.

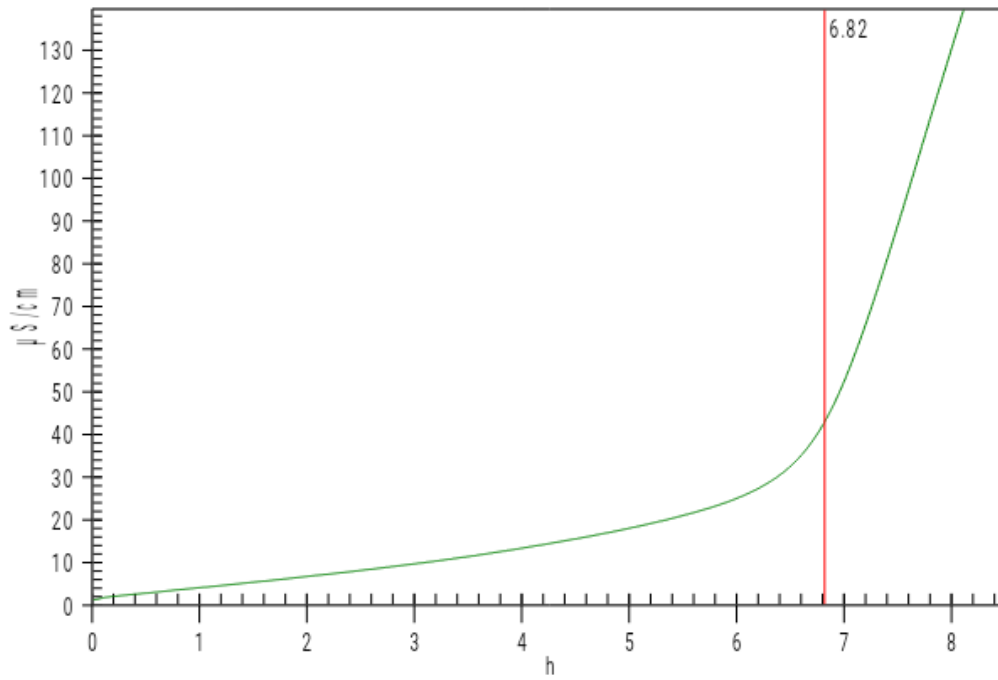
**Figura 4-** Funcionamento do Rancimat aplicado no biodiesel



Fonte: Messias (2018, p.21 )

O *Rancimat* injeta uma quantidade de ar em uma amostra de biodiesel a uma temperatura predefinida e constante no bloco de aquecimento. Os radicais livres são formados na etapa de iniciação e ocorre a propagação com a presença de oxigênio, produzindo compostos voláteis. Estes, por sua vez, passam para a célula de condutividade que contém água ultrapura que absorve compostos como cetonas, ácidos e compostos voláteis de aldeídos que, por meio de eletrodo, medem a condutividade da água. Com o passar do tempo, a condutividade atinge a fase exponencial, que foi reproduzida no gráfico de condutividade x tempo em horas. Nesse momento, no ponto de inflexão, temos o Período de Indução (P.I.) que aponta o início da fase de oxidação.

**Figura 5-** Gráfico gerado após o funcionamento do Rancimat que relaciona condutividade versus tempo



Fonte: elaborada pelo autor.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da ação de antioxidantes naturais no biodiesel para retardar a auto-oxidação.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter extratos naturais com propriedades antioxidantes a partir de produtos vegetais;
- Caracterizar os extratos naturais com propriedades antioxidantes;
- Estudar a influência dos antioxidantes naturais no tempo de estocagem do biodiesel:
- Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel com adição dos antioxidantes naturais, por meio do método *Rancimat*<sup>®</sup>;
- Determinar a constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel com e sem os extratos naturais;
- Avaliar a influência dos extratos naturais com as propriedades antioxidantes no tempo de estocagem do biodiesel;
- Aplicar o delineamento de mistura simplex centroide para avaliar o efeito de cada extrato isoladamente ou em mistura.

## 4.METODOLOGIA

### 4.1 AMOSTRA

O combustível renovável utilizado como amostra foi o biodiesel comercial de uma empresa local no Brasil. Esse material estava dentro das especificações estabelecidas pela legislação internacional da *European Committee for Standardization* EN n.º 14112/2016, exceto o período indução de 7,08 h (amostra controle), conforme a Resolução n.º 798, de 1 de agosto de 2019 (BRASIL, 2019).

### 4.2 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS ALCÓOLICOS

Os extratos naturais das folhas de chá verde (*Camellia sinensis*) foram realizados com 10 g de matéria seca, com a devida metodologia estabelecida por Romagnoli *et al.* (2017), e 250 mL de etanol (99,5%, Anidrol PA). A amostra foi mantida por 48 h e depois os extratos foram filtrados. Com a placa de aquecimento a 50° C, o filtrado foi evaporado, chegando a 50mL. A quota foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e completado o volume com etanol absoluto. O mesmo procedimento foi executado para o chá preto (*Camellia sinensis*) e para a polpa de ameixa (*Prunus domestica* L).

### 4.3 DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO E TAXAS DE REAÇÃO.

O equipamento Rancimat (marca: Metrohm; modelo: 873) acelerou a oxidação de cada amostra por meio da aplicação de uma temperatura de 110° C, com um fluxo de ar de 10 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, seguindo as instruções prescritas na norma EN 14122, de 2016. Os períodos de indução foram fornecidos pelos pontos de inflexão da curva da condutividade elétrica x tempo gerados no software. Os dados de condutividade até o ponto de inflexão foram calculados considerando a reação de primeira ordem e o valor das taxas de reação (k) foram determinadas utilizando o coeficiente angular, de acordo com a Equação 1:

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - k(t_f - t_i) \quad \text{Eq (1)}$$

Onde  $\Lambda$  representa a condutividade no tempo t (h),  $\Lambda_0$  representa a condutividade inicial, e  $t_i$  e  $t_f$ , tempos inicial e final respectivamente (ROMAGNOLI *et al.*, 2017;

CHENDYNSKI et al., 2020).

#### 4.4 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A análise cromatográfica por HPLC-DAD foi realizada com um cromatógrafo líquido M10AV Finnigan Surveyor, com detector de díodos (PDA) da *Termo-Electro Corporation*, monitorada entre 190 e 800 nm. A separação foi realizada em uma coluna *Phenomenex® C18-Luna* (250 mm 107 x 4,6 mm, 5 µm), a uma temperatura de 25 °C. O sistema solvente da fase móvel consistia em água (A) e acetonitrila (B), com um gradiente de eluição de modo 70% B em 28 minutos, 70% B entre 28 e 40 minutos e 70 a 100% B entre 40 e 55 min. Em seguida, foram adicionados 20 µL do extrato em 1980 µL de acetonitrila. As amostras foram injetadas automaticamente (20 µL) a uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e as análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Um delineamento experimental simplex-centróide foi utilizado com 2<sup>q</sup> -1 combinações de mistura, onde q é o número de componentes (extratos) com soma igual a 1, com duas repetições do ponto central (CORNELL, 2019).

#### 4.6 MODELO MATEMÁTICO

Para este estudo, o modelo matemático utilizado foi:

$$Y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{Eq.2})$$

Onde Y representa a variável dependente período de indução das amostras. As variáveis independentes x<sub>1</sub> x<sub>2</sub> e x<sub>3</sub> correspondem à proporção dos extratos de folhas de chá preto, de folhas de chá verde e de polpa de ameixa roxa, respectivamente, e β é a estimativa do erro experiemntal (CORNELL, 2019).

#### 4.7 PREPARO DAS AMOSTRAS

Para avaliar os efeitos da atividade antioxidante, foram adicionados 2 mL de álcool etílico com extrato em 100 g de biodiesel. Essa concentração foi determinada por testes preliminares para atingir o mínimo estabelecido pela norma EN14112/2016. As análises foram realizadas no 1º, 30º, 57º e 91º dias do armazenamento. A Tabela 1 mostra as proporções dos extratos no delineamento de mistura simplex-centróide para cada amostra.

Tabela 1 – Proporções de extratos de chá verde, ameixa roxa e chá preto adicionados em cada amostra de biodiesel.

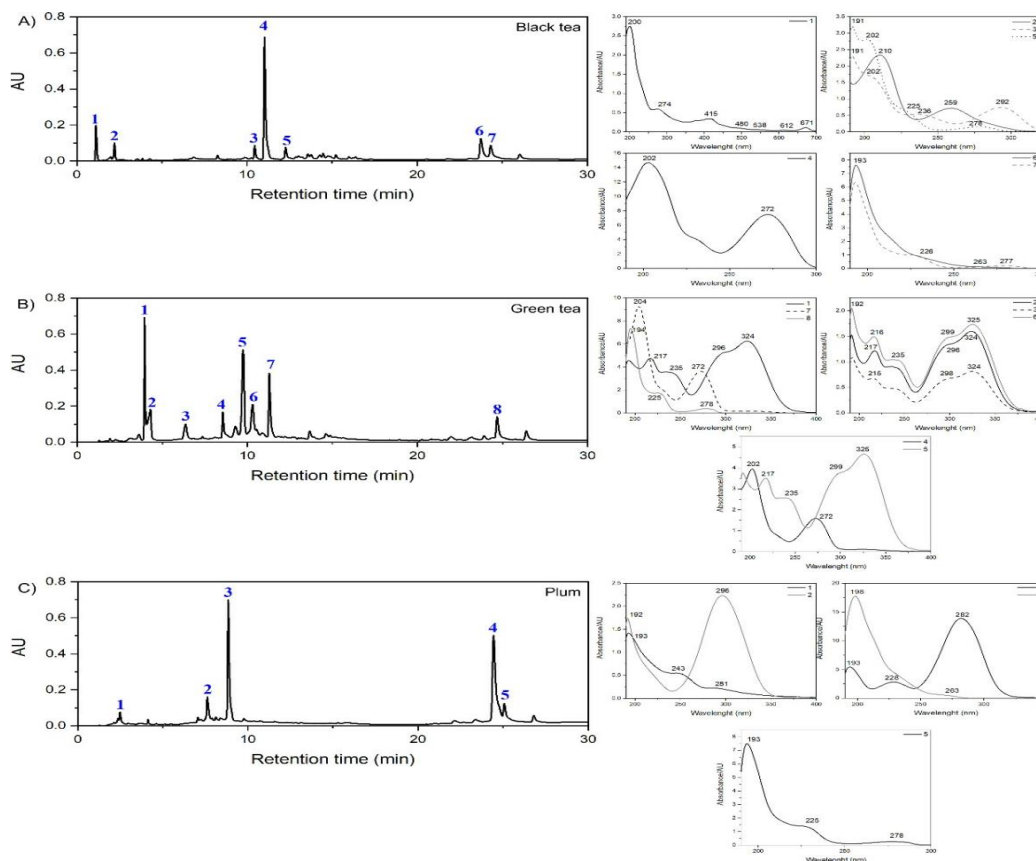
<b>Ensaio</b>	<b>Mistura*</b>
<b>1</b> <sup>1</sup>	(1,0,0)
<b>2</b>	(0,1,0)
<b>3</b>	(0,0,1)
<b>4</b>	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,0)
<b>5</b>	( $\frac{1}{2}$ , 0, $\frac{1}{2}$ )
<b>6</b>	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )
<b>7</b>	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )
<b>8</b>	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )
<b>9</b>	( $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , $\frac{1}{3}$ )
<b>Ao controle</b>	--

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à diversidade química existente, há várias contribuições para a proteção antioxidante do biodiesel. Verifica-se na Figura 7a diferença de impressão digital metabólica entre os extratos de chá preto, de chá verde e de polpa de ameixa roxa por meio de separação cromatográfica. As classes metabólicas são diferenciadas através dos picos cromatográficos de variados espectros de absorção (MARCHEAFAVE *et al.*, 2019; SOARES *et al.*, 2018). A análise mostrou que o extrato de chá preto (Figura 7A) continha pigmentos provindos de polifenóis, flavonóides e cafeína, já o chá verde mostrou que há maior presença de ácidos fenólicos e flavonas (Figura 7B), a ameixa (Figura 7C), por sua vez, contém ácidos orgânicos em maior quantidade e polifenóis.

**Figura 6-** Cromatogramas de HPLC-PDA correspondentes ao chá preto (A), ao chá verde (B) e aos extratos etanólicos de ameixa e espectros de PDA dos principais picos dos respectivos extratos



Fonte: elaborada pelo autor.

Os antioxidantes contêm componentes com anéis ou estruturas aromáticas com ligações duplas que permitem a realocação eletrônica e torna os radicais menos reativos, impedindo a reação radicalar (SHAHIDI *et al.*, 1992).

Algumas plantas oferecem efeito de proteção à oxidação do biodiesel, retardando ou inibindo as reações de formação de radicais livres (ROMAGNOLI *et al.*, 2017; CHENDYNSKI *et al.*, 2020). Condições ambientais (sazonalidade, temperatura, disponibilidade de água, presença de radiação ultravioleta, poluição atmosférica) e agronômicas (variedade genética, adição de nutrientes, danos mecânicos, presença de patógenos) podem alterar a quantidade de compostos fenólicos nas plantas (LLORACH *et al.*, 2008).

Também vale ressaltar que os métodos de extração mais citados são os que utilizam solventes como cetona, água, etanol, éter, metanol, etil acetato, extração em fase sólida e extração supercrítica, sendo que a extração de compostos fenólicos de produtos naturais é influenciada de maneira significativa pelo solvente usado (GONÇALVES *et al.*, 2003). Portanto, a extração via etanol é menos tóxica e mais utilizada na extração de polifenóis e outros grupos com ação antioxidante (SPACINO *et al.*, 2016; ROMAGNOLI *et al.*, 2018).

A Tabela 2 apresenta os valores do período de indução (h) a uma temperatura 110°C e as constantes de velocidade ( $h^{-1}$ ) para as amostras de biodiesel com a adição dos extratos (testes um a nove) e para o controle da amostra (testes 10 e 11). Observa-se que houve atividade antioxidante em todos os extratos, aumentando o período de indução quando comparado à amostra controle, podendo, conseqüentemente, proporcionar um intervalo mais longo de armazenamento e comercialização de biodiesel. O teste de Tukey mostrou diferença significativa, em nível de 5%, entre as médias das amostras contendo extrato, com propriedades antioxidantes, e as amostras controle para P.I. e k. O teste de Tukey indicou que a diferença aumenta com o período de armazenamento porque o valor da estatística p diminuiu, variando de  $2,62 \times 10^{-4} \leq p \leq 0,04$

Ensaio	IP <sub>1</sub> (h) 11º Dia	k1(h <sup>-1</sup> )	IP <sub>30</sub> (h) 30º Dia	K30 ( h <sup>-1</sup> )	IP <sub>57</sub> (h) 57º Dia	K57 ( h <sup>-1</sup> )	IP <sub>91</sub> (h) 91º Dia	K91 ( h <sup>-1</sup> )
1	9,15	0,32	9,48	0,26	9,69	0,27	9,01	0,38
2	6,97	0,36	6,75	0,34	6,43	0,44	5,49	0,60
3	8,43	0,26	7,39	0,32	7,48	0,33	6,94	0,47
4	8,07	0,33	7,50	0,32	7,25	0,38	6,98	0,44
5	8,92	0,26	8,14	0,25	7,82	0,31	7,43	0,44
6	7,80	0,32	7,44	0,26	7,01	0,39	6,59	0,48
7	7,99	0,29	7,58	0,25	7,66	0,36	6,91	0,46
8	8,05	0,30	6,63	0,30	7,62	0,37	7,12	0,48
9	7,72	0,31	6,98	0,28	7,46	0,36	7,54	0,44
Controle 1	7,08	0,44	5,69	0,45	4,57	0,60	3,52	0,90
Controle 2	6,82	0,39	5,51	0,52	4,58	0,61	3,54	0,89

Fonte: elaborado pelo autor

Os valores dos coeficientes de determinação obtidos variaram de  $0,90 \leq R^2 \leq 0,99$ , e todos os modelos apresentaram falta de ajuste não significativo ( $0,47 \leq p \leq 0,97$ ). De acordo com Romagnoli *et al.* (2017), quando os coeficientes de determinação são superiores a 0,90, com desvios não significativos, os modelos podem ser usados para fins preditivos. A seguir apresentamos as oito equações utilizadas:

$$Y_{PI1} = 9,15X_1 + 6,97X_2 + 8,43X_3 + 0,04X_1X_2 + 0,52X_1X_3 + 0,40X_2X_3 - 10,04X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.3})$$

$$Y_{K1} = 0,32X_1 + 0,36X_2 + 0,26X_3 - 0,03X_1X_2 - 0,14X_1X_3 + 0,03X_2X_3 - 0,02X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.4})$$

$$Y_{PI30} = 9,48X_1 + 6,75X_2 + 7,39X_3 - 2,46X_1X_2 - 1,18X_1X_3 + 1,48X_2X_3 - 15,39X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.5})$$

$$Y_{K30} = 0,26X_1 + 0,34X_2 + 0,32X_3 + 0,09X_1X_2 - 0,15X_1X_3 - 0,29X_2X_3 + 0,28X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.6})$$

$$Y_{PI57} = 9,69X_1 + 6,43X_2 + 7,48X_3 - 0,32X_1X_2 - 3,06X_1X_3 + 0,22X_2X_3 - 10,50X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.7})$$

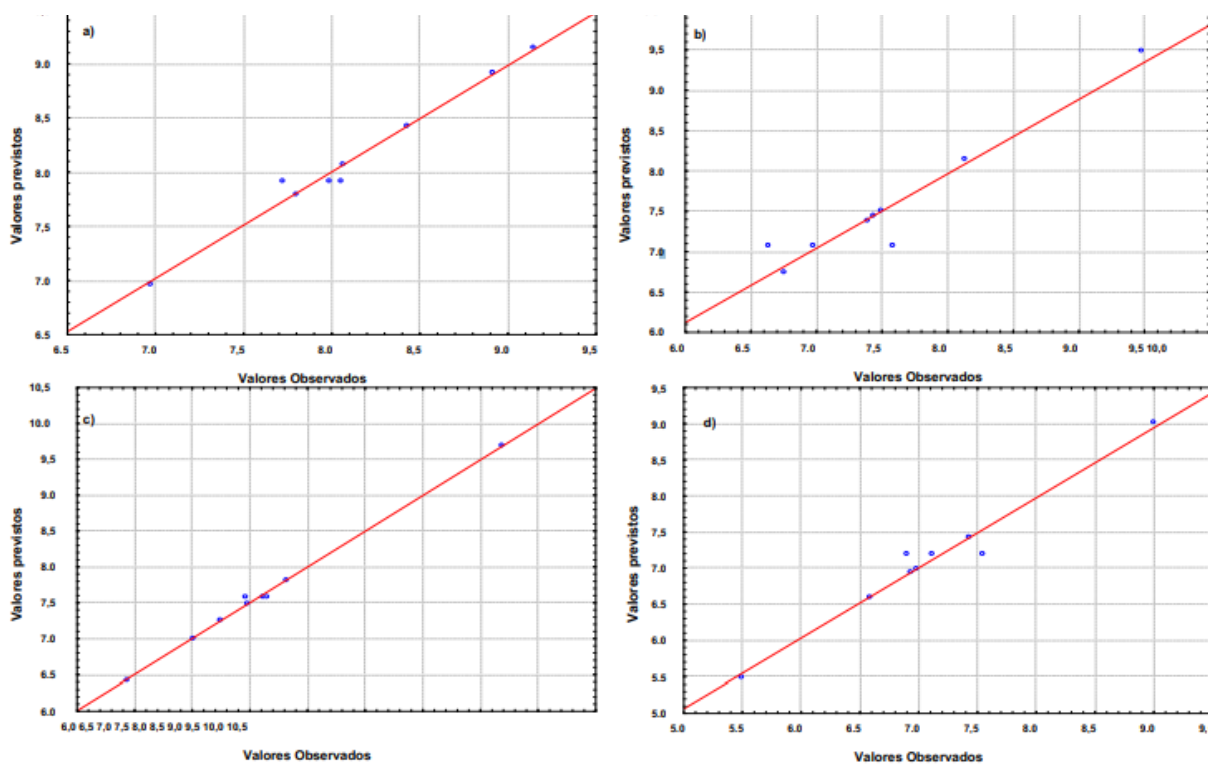
$$Y_{K57} = 0,27X_1 + 0,44X_2 + 0,34X_3 + 0,11X_1X_2 + 0,04X_1X_3 + 0,03X_2X_3 - 0,16X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.8})$$

$$Y_{PI91} = 9,01X_1 + 5,49X_2 + 6,94X_3 - 1,08X_1X_2 - 2,18X_1X_3 + 1,50X_2X_3 + 6,45X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.9})$$

$$Y_{K91} = 0,38X_1 + 0,60X_2 + 0,47X_3 - 0,17X_1X_2 + 0,08X_1X_3 - 0,22X_2X_3 + 0,33X_1X_2X_3 \quad (\text{Eq.10})$$

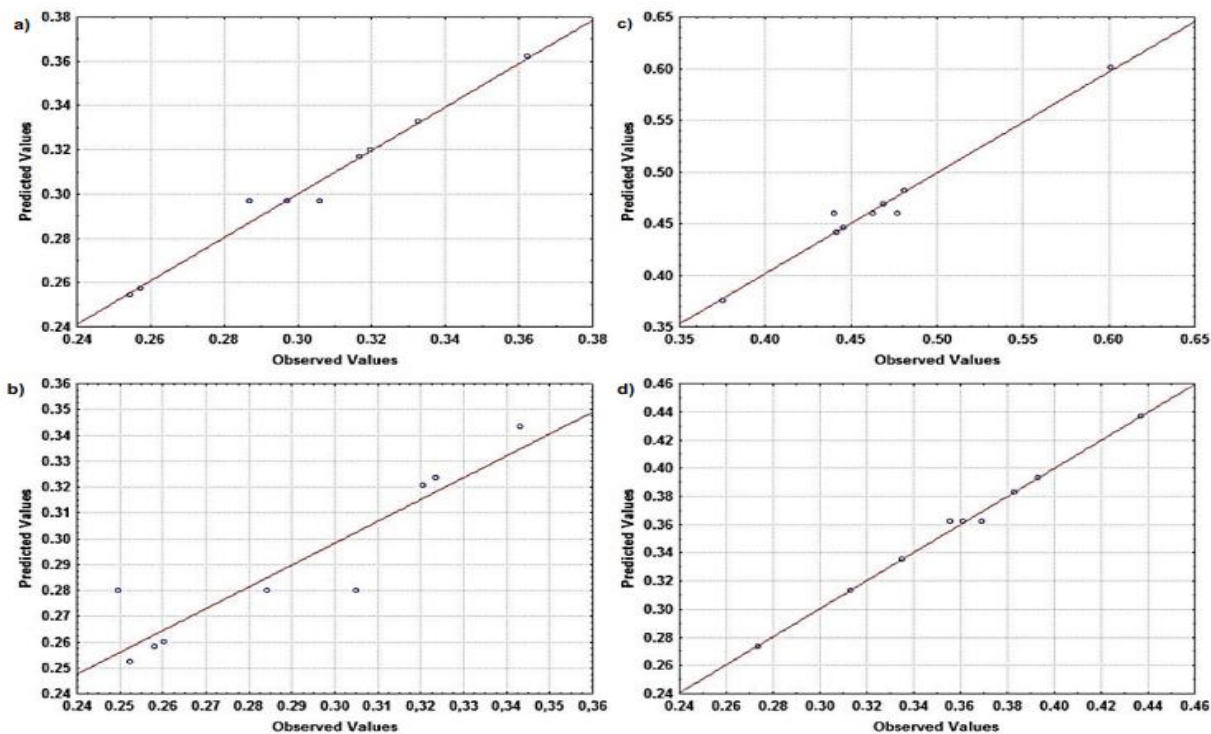
As diferenças entre os valores observados e os correspondentes representam a variação que não é explicada pelo modelo. É sabido que quanto melhor o ajuste, menores são os valores residuais (STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE, 2009). A Figura 8 mostra a baixa dispersão entre os valores previstos e experimentais, do período de indução, que também é uma indicação da qualidade dos modelos matemáticos estabelecidos. Resultados semelhantes também foram alcançados para os modelos das constantes de velocidade da reação de oxidação do biodiesel, conforme mostrado na Figura 9.

**Figura 7-** Gráficos de dispersão entre os valores previstos e os experimentais para o período de indução no (a) 1°, (b) 30°, (c) 57° e (d) 91° dias de armazenamento



Fonte :  
Elaborada pelo autor

**Figura 8-** Gráficos de dispersão entre os valores previstos e os experimentais para constantes de velocidade no(a) 1°, (b) 30°, (c) 57° e (d) 91° dias de armazenamento

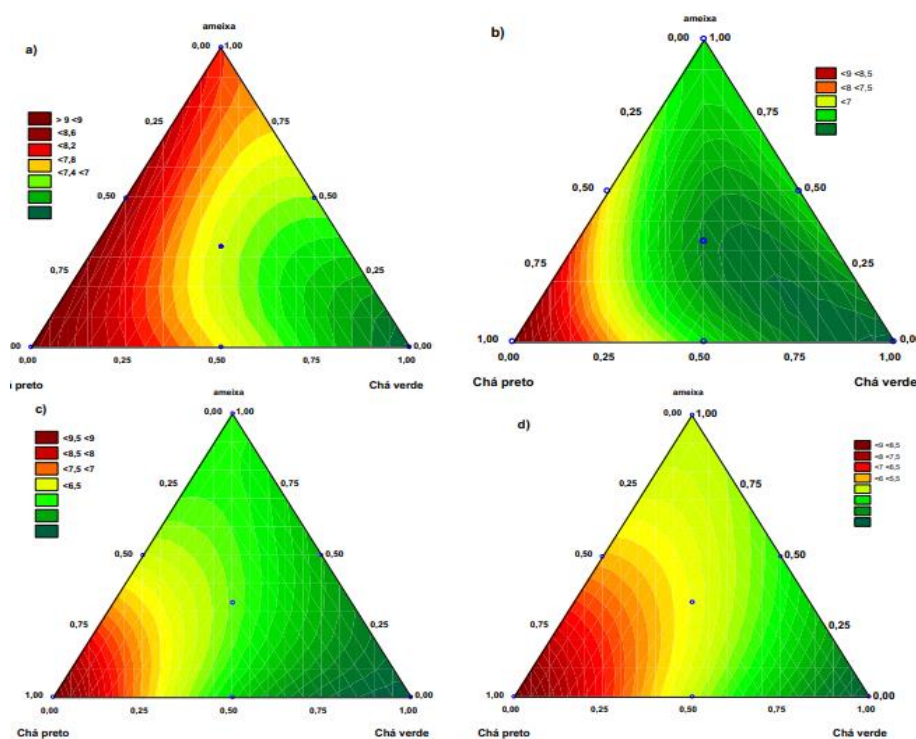


Fonte: elaborada pelo autor.

Uma região de contorno é a projeção de uma superfície tridimensional em um plano bidimensional. Os valores da superfície ajustada, em termos da variável resposta, podem ser representados por linhas de vários tons de cor em um gráfico contendo as variáveis independentes. Ao lado dele temos as respostas das variáveis dependentes, que variam de um valor mínimo a um valor máximo. Quanto maior o período de indução do biodiesel, maior será a eficiência do antioxidante utilizado, portanto, essa resposta deve ser maximizada. A constante de velocidade  $k$  é um fator de proporcionalidade da equação que representa a taxa de reação e possui um valor para cada temperatura de ensaio e para cada proporção de antioxidante utilizada. Quanto menor a constante de velocidade, maior será o período de indução da amostra de biodiesel contendo ou não o extrato. Portanto, a melhor resposta para essa variável dependente seria o valor mínimo obtido (CHENDYNSKI *et al.*, 2020; HILL *et al.*, 2006).

As superfícies de resposta obtidas por meio de modelos matemáticos (Eq. 3, 5, 7 e 9), para o período de indução, para cada dia de armazenamento, são mostrados na figura 10.

**Figura 9**-Superfície de resposta para os períodos de indução de diferentes proporções de folhas de chá preto, de folhas de chá verde e de extratos de polpa de ameixa no (a) 1°, (b) 30°, (c) 57° e (d) 91° dias de armazenamento

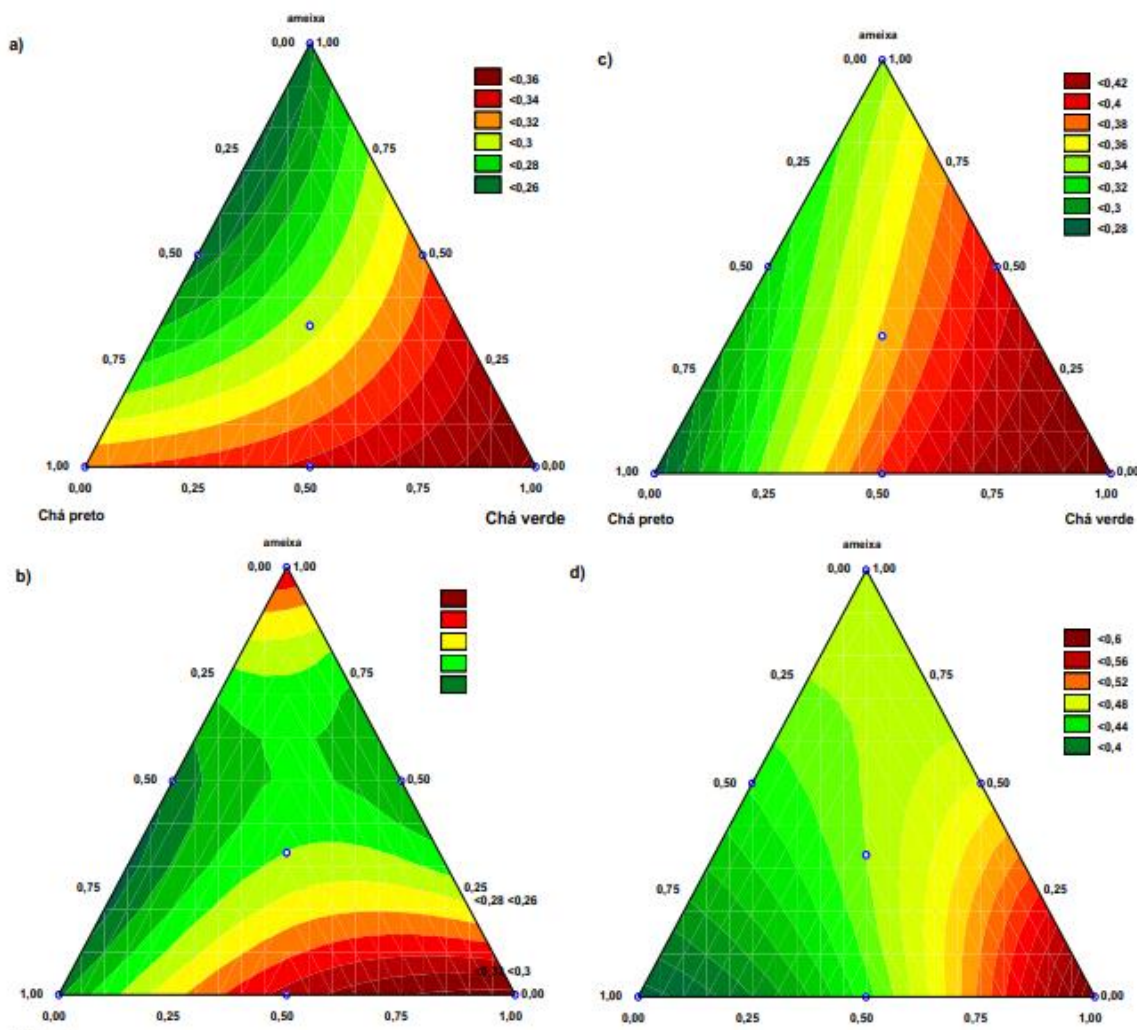


Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 10 pode ser observado que os valores mais altos foram alcançados nas maiores proporções de extrato de folhas de chá preto, sendo que estão nas regiões mais vermelhas da superfície de resposta. Observa-se também que quanto maior o período de armazenamento, menor é o período de indução obtido, sabendo que o tempo de armazenamento acelera o processo de oxidação do biodiesel, diminuindo a capacidade do extrato de atuar como antioxidante. A velocidade de degradação está relacionada diretamente ao tempo de armazenamento do biodiesel, quanto maior o tempo de formação de radicais, maior é o estágio de propagação da oxidação no biodiesel (MANTOVANI *et al.*, 2018), com um período de indução mais curto e uma constante de velocidade ( $k$ ) mais alta.

Por sua vez, na figura 11 é possível observar que a superfície de resposta para a constante de velocidade tem o seu mínimo atingido com proporções do extrato de polpa de ameixa e de folhas de chá preto, portanto a mistura desses dois antioxidantes naturais diminuem a degradação oxidativa do biodiesel. Com o aumento do tempo de armazenamento, observa-se que a polpa de ameixa não contribui para a diminuição do  $k$ . No entanto, o chá verde é o mais indicado entre os antioxidantes avaliados, diminuindo a constante de velocidade da reação de oxidação por longos períodos de armazenamento.

**Figura 10-** Superfície de resposta para constantes de velocidade de diferentes proporções de folhas de chá preto, de folhas de chá verde e de extratos de polpa roxa no (a) 1°, (b) 30°, (c) 57° e (d) 91° dias de armazenamento



Fonte: elaborada pelo autor.

Nesse sentido, a relação entre as respostas previstas com uma ou mais variáveis dependentes e a melhor interação entre elas é chamada de função de conveniência. É necessário especificar a função de conveniência para cada variável dependente, atribuindo valores que vão de zero (muito indesejado) a um (muito desejável), para a sua maximização e determinar a resposta ideal. Já para minimizar essa relação, os valores devem ser invertidos de maneira que o zero é a resposta mais desejada. As respostas codificadas desejáveis para os valores previstos, para cada variável dependente, são então combinadas pelo cálculo de sua média geométrica (STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE; HILL *et al.*, 2006)

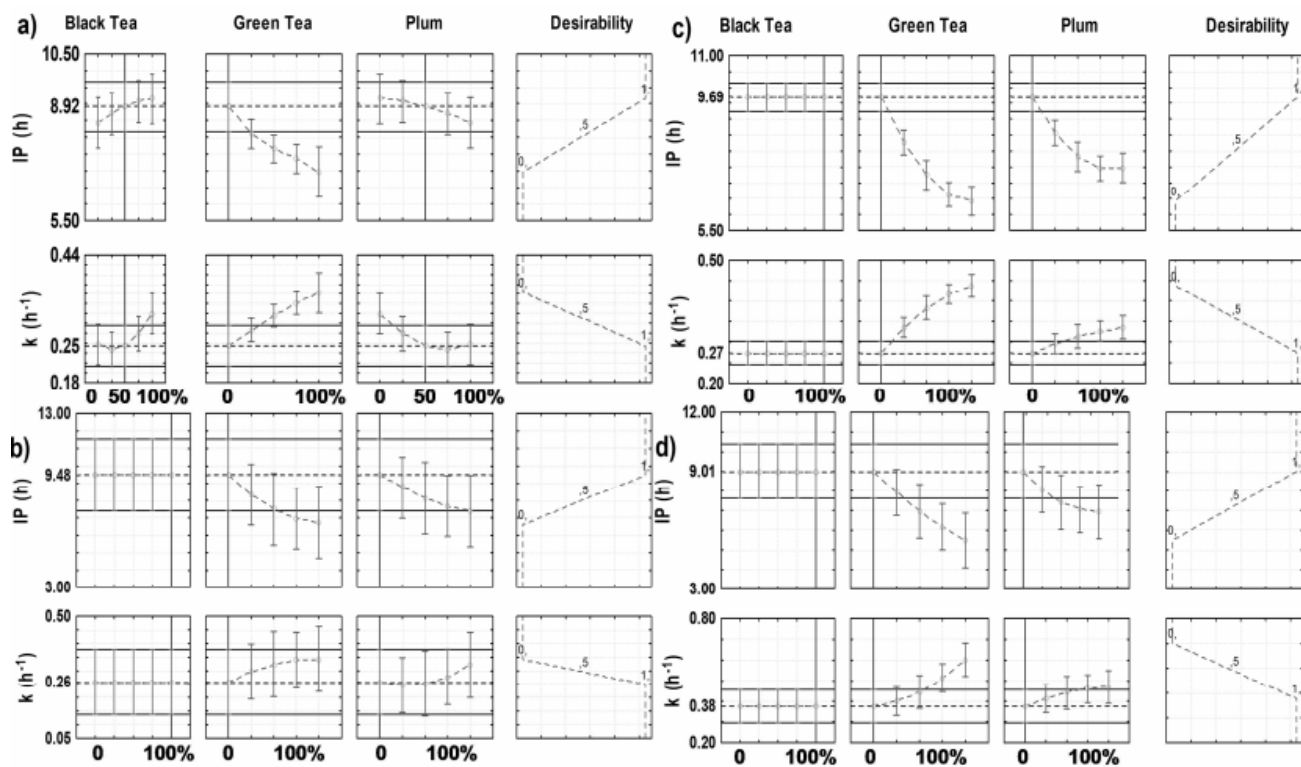
Os modelos podem ser otimizados de forma independente ou combinados para formar um conjunto. Esse método permite calcular modelos preditivos para uma melhor capacidade

de comparação de seus dados (STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE; HARRINGTON, 2004; DERRINGER; SUICH, 1980).

A Figura 12 mostra a otimização das diferentes proporções dos extratos naturais de folhas de chá verde, de folhas de chá preto e de polpa de ameixa, levando em consideração a maximização do período de indução, para que, assim, haja a possibilidade de maior tempo de armazenamento e a minimização da constante de velocidade, buscando uma menor velocidade da reação de oxidação, ou seja, menor degradação oxidativa.

O primeiro dia de teste da otimização mostra que a mistura de 50% de folha de chá preto e 50% de extrato de polpa de ameixa teve um maior período de indução e uma constante de velocidade mais baixa. O extrato de chá preto demonstrou que, nos dias seguintes de armazenamento, deu ao biodiesel um período de indução maior e uma constante de velocidade menor. Na otimização realizada nos quatro dias em que foram realizados os testes, a variação do período de indução foi de  $8,92 < PI < 9,69$  e  $0,25 < k < 0,38$  para constante de velocidade.

**Figura 11**-Otimização com proporções de folhas de chá preto, de folhas de chá verde e de extratos de polpa de ameixa roxa no (a) 1°, (b) 30°, (c) 57° e (d) 91° dias do armazenamento



Fonte: elaborada pelo autor.

## 6. CONCLUSÃO

Os extratos de folhas de chá verde, de folhas de chá preto e de polpa de ameixa aumentaram o período de indução em relação à amostra de controle, mostrando, assim, a sua capacidade antioxidante. Podemos afirmar que esses extratos naturais podem ser utilizados como aditivos antioxidantes no biodiesel, já que atrasam a reação de oxidação. Os modelos gerados apresentam coeficientes de determinação superiores a 90%, apontando a sua eficácia na avaliação do processo de retardamento da reação de oxidação. O extrato de folhas de chá preto fornece ao biodiesel maior período de indução e menor constante de velocidade, por isso pode ser utilizado no armazenamento do biodiesel por longos períodos, sendo o mais adequado para esse fim.

## REFERÊNCIAS

ABRAMOVAY, R.; MAGALHÃES, R. **O acesso dos agricultores familiares aos mercados de biodiesel**: parcerias entre grandes empresas e movimentos sociais. São Paulo, SP: FIPE, 2007.

ALEGRIA, A.; ARRIBA, M. J. R.; CUELLAR, J.; Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 743-756, 2014.

AURAND, L.W.; BOONE, N.H.; GIDDINGS, G.G. Superoxide and single oxygen in milk lipid peroxidation. **J. Dairy Sci**, v. 60, p. 363-369, [S. I.], 1977.

BALENTINE DA, WISEMAN SA, BOUWENS LCM. The chemistry of tea flavonoids. **Crit Rev Food Sci Nutr**. 1997;37:693-704.

BHARTI, R.; SINGH, B. Extrato de chá verde (*Camellia assamica*) como aditivo antioxidante para melhorar a estabilidade à oxidação do biodiesel sintetizado a partir de óleo de cozinha usado. **Fuel**, v. 262, 15 fev. 2020.

BERNARDES, N. R., TALMA, S. V., SAMPAIO, S. H., NUNES, C. R., DE ALMEIRA, J. A. R. & DE OLIVEIRA, D. B. (2011). Atividade antioxidante e fenóis totais de frutas de Campos dos Goytacazes RJ. *Perspectivas online*, 1(1), 53-59. Disponível em [http://www.perspectivasonline.com.br/ojs/index.php/biologicas\\_e\\_saude/article/view/512](http://www.perspectivasonline.com.br/ojs/index.php/biologicas_e_saude/article/view/512).

BRENELLI, E.C.S. A extração de cafeína em bebidas estimulantes – uma nova abordagem para um experimento clássico em química orgânica. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 136-138, 2003.

BRISSAGO ISLANDS. Foto da *Camellia sinensis*. Disponível em: <http://www.isolebrissago.ch/en/parco-botanico/schede/theaceae/camellia-sinensis/>. Acesso em: 19 abr. 2013.

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

BORSATO, D.; MAIA, E.C.R.; DALL'ANTONIA, L.H.; CREMASCO, H.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com tbhq: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v.35, n.4, p.733-737, 2012.

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

BOTELLA, L.; BIMBELA, F.; MARTÍN, L.; ARAUZO, J.; SÁNCHEZ, J. L. Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and Petro OXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, p. 43, 2014.

BOUAID, A.; EL BOULIFI, N.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Optimization of a two-step process for biodiesel production from Jatropha curcas seed oil. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 7, p. 331-337, 2012.

BRASIL. **Resolução nº 798**, de 1 de agosto de 2019. Altera a Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, que estabelece as especificações de qualidade de biodiesel, para determinar a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidante e estabelecer novo limite de especificação da característica estabilidade à oxidação. Brasília, DF: ANP, 2019. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/agosto&item=rnp-798-2019>. Acesso em: 20 de Agosto de 2020.

CABRERA C, ARTACHO R, GIMENEZ R. Beneficial effects of green tea: a review. **J Am Coll Nutr**. 2006;25:79-9.

CABRITA, M. J.; SILVA, J. R. da S.; LAUREANO, O. Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos. In I Seminário Internacional de Vitivinicultura; 2003.

CAMPOS, A. A.; CARMÉLIO, E. C. Construir a diversidade da matriz energética: o biodiesel no Brasil. In: ABRAMOVAY, R. (Org.). **Biocombustíveis: a energia da controvérsia**, São Paulo: Senac, 2009, p. 59-97.

CHENDYNSKI, L. T.; ROMAGNOLI, E. S.; DA SILVA, P. R. C.; BORSATO, D. Activation energy's deviations of the oxidation reaction of biodiesel in mixtures with ferric ions and natural antioxidant. **Energy Fuels**, v. 31, p.9613-9618, 2017.

CHENDYNSKI, L.T.; CORDEIRO, T.; MESSIAS, G.B.; MANTOVANI, A.C.G.; SPACINO, K.R.; ZERAIK, M.L.; BORSATO, D. Evaluation and application of extracts of rosemary leaves, araçá pulp and peel of bacuri in the inhibition of the oxidation reaction of biodiesel. **Fuel**,v. 261, 1 fev. 2020.

CORNELL, J.A. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**.Novalorque, EstadosUnidos:John Wiley & Sons, 2019.

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

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; FEIDEN,A.; CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F.F. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415-428, 2015.

CUNHA, ME, KRAUSE, LC, MORAES, MSA, FACCINI, CS, JACQUES, RA, ALMEIDA, SR,...Caramão, EB (2009). *Biodiesel de sebo bovino produzido em escala piloto*. **Fuel Processing Technology**, 90 (4), 570–575. doi: 10.1016 / j.fuproc.2009.01.001

DAUD, N.M.; ABDULLAH, S.R.S.; HASAN, H.A.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487-508, 2015.

DE ALMEIDA, V. F.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Produção de biodiesel a partir de misturas de óleo usado de peixe, óleo de palma e óleo de fritura de resíduos: otimização das propriedades do combustível. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 152-160, maio 2015.

DEL RIO, D.; STEWART, A. J.; MULLEN, W.; BURNS, J.; LEAN, MEJ, BRIGHENTI, F., & CROZIER, A. Análise por HPLC-MSn de compostos fenólicos e alcalóides de purina em chá verde e preto. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 52, n. 10, p. 2807-2815, 2004.

DE LUIS DA, ALLER R. Papel de los flavonoides del té en la protección cardiovascular. **An Med Interna**. 2008;25: 105-7

DERRINGER, G.; SUICH, R. Otimização simultânea de várias variáveis de resposta. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DINKOV, R.; HRISTOV, G.; STRATIEV, D.; ALDAYRI, V. B. Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 732-737, 2009.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M.P. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 31, p. 650-656, 2014.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2015**: ano base 2014. Rio de Janeiro, RJ: EPE, 2015.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 14112**: fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2016.

FARMER, E. H.; SUNDRALINGAM, A. The course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. Part I. The structure and reactive tendencies of peroxides olefins. **Journal of Chemical Society**, [S. I.], p. 121-139, 1942.

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

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

GIL, M. I., TOMÁS-BARBERÁN, F. A., HESS-PIERCE, B. & KADER, A. A. (2002). **Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4976-4982. Disponível em <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12166993>.

GLOBO RURAL. Como plantar ameixa. Disponível em <<https://revistagloborural.globo.com/vida-na-fazenda/como-plantar/noticia/2018/04/como-plantar-ameixa.html>> Data de acesso: 04 de Julho de 2021.

GONÇALVES, J.H.T.; SANTOS, A.S.; MORAIS, H.A. Atividade antioxidante, compostos fenólicos totais e triagem fitoquímica de ervas condimentares desidratadas. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 13, n. 1, p. 1-12, 2003.

HARRINGTON, E. The desirability function. **Industrial Quality Control**, v. 21, n. 10, p. 494-498, 2004.

HE, B.; SHAO, Y.; REN, Y.; LI, J.; CHENG, Y. Continuous biodiesel production from acid oil using a combination of cation- and anion-exchange resins. **Fuel Processing**

**Technology**, v. 130, p. 1-6, 2015.

HILL, T.; LEWICKI, P. **Statistics methods and applications**: a comprehensive reference for science, industry, and data mining. Reino Unido, Inglaterra: StatSoft, 2006.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy: Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

JAIN, S.; SHARMA, M. Oxidation, thermal, and storage stability studies of jatropha curcas biodiesel. **ISRN Renewable Energy**, v. 2012, p. 1-15, 12 jan. 2012.

KANNAN, N.; VAKEESAN, D. Solar energy for future world: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1092-1105, 2016.

KAERCHER, J. A.; SCHNEIDER, R. C. S.; KLAMT, R. A.; SILVA, W. L. T.; SCHMATZ, W. L.; SZARBLEWSKI, M. S.; MACHADO, E. L. Optimization of biodiesel production for self-consumption: considering its environmental impacts. **Journal of Cleaner Production**, v. 46, p. 74-82, 2013.

KREIVAITIS, R.; GUMBYTE, M.; KAZANCEV, K.; PADGURSKAS, J.; WAKAREVICIENE, V. A. Comparison of pure and natural antioxidant modified rapeseed oil storage properties. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 511–516, 2013.

LAFKA, T. I. ; SINANOGLU, V.; LAZOS, E. S. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chem.* 2007, 104, 1206–1214.

LEE, K. W.; LI, J.; KIM, Y. W.; CHUNG, K. W.; LEE, Y. J.; OH, H. B. Synergetic and antagonistic role of natural antioxidant in the autoxidation of soybean oil. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 537-542, 2011.

LLORACH, R.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, A.; TOMÁS-BARBERÁN, FA, GIL, MI, &

FERRERES, F. Caracterização de polifenóis e propriedades antioxidantes de cinco variedades de alface e escarola. **Food Chemistry**, v. 108, n.3, p. 1028-1038, 2008.

LOPES. L.C, DA SILVA A.T, MASSAROLO K.C, HARTWIG N., KUPSKI L., FURLONG E.B. **Aporte De Compostos Antioxidantes Pelo Consumo De Frutas Desidratadas**. XXV Congresso Brasileiro de Ciencia e Tecnologia de Alimentos. 2016

MAIA E. C. .R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K.R.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technhology**, v.92, p. 1750-1755. 2011

MANTOVANI, A. C. G.; CHENDYNSKI, L. T.; SALVIATO, A.; BORSATO, D.; SANTANA, V. T.; DI MAURO, E. Monitoring free radicals formation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance. **Fuel**, [S. I.], v. 224, ano 2018, p. 255-260, 15 jul. 2018.

MARCHEFAVE, G.G.; TORMENA, C. D.; PAULI, E.D.; RAKOCEVIC, M.; BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I.S.; Experimental mixture design solvent effects on pigment extraction and antioxidant activity from Coffeaarabica L. Leaves. **Microchemical Journal**,v. 146, p. 713-721, 2019.

MEDEIROS, M. L.; CORDEIRO, A. M. M. T.; QUEIROZ, N.; SOLEDADE, LEB, SOUZA, A. L.; E SOUZA, A. G. Formulações antioxidantes eficientes para uso em biodiesel. **Energy & Fuels**,v. 28, n. 2, p. 1074-1080, 2014.

MENDES, A. P. A.; COSTA, R. C. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. Brasília: **BNDES**, 2010, p. 253-280. (BNDES Setorial, n. 31).

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Areação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MESSIAS, Gabriel Benassi. **Influência de ligas metálicas e extrato de alecrim**

**nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de oxidação de biodiesel durante seu armazenamento.** Orientador: Dionisio Borsato. 2019. 80 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018..

MIN, D. B.; BOFF, J. M. Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. **Comprehensivereviews in food science and food safety**, v.1, n.2, p.58-72, 2002.

OLIVEIRA E.A. Chá Preto: Benefícios e malefícios. Atenção! Não é para todos. GreenMe. 2018. Disponível em <<https://www.greenme.com.br/alimentar-se/alimentacao/69083-cha-preto-beneficios-e-maleficios-atencao-nao-e-para-todos/>>Data de acesso: 04 de Julho de 2021.

ORIVES, J. R.; GALVÁN, D. E.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Otimização multirresposta sobre biodiesel obtida através de uma mistura ternária de óleo vegetal e gordura animal: aplicação de projeto de mistura simplex-centróide. **Energy Conversion and Management**. v. 79, p. 398-404, 2014.

OSAWA, W. O.; SAHOO, P. K.; ONYARI, J. M.; MULAA, F. J. Effects of antioxidants on oxidation and storage stability of Croton megalocarpus biodiesel. **Energy Environ Eng**, v. 7, n. 1, p. 85-91, nov. 2015.

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

RIETVELD A, WISEMAN S: Antioxidant effects of tea: evidence from human clinical trials. *J Nutr*. 2003;133:3275-84.

ROMAGNOLI, É.S.; BORSATO, D.; SILVA, L.R.C.; TASHIMA, D.L.M.; CANESIN, E.A. 387 Influence of the extracts of senna leaves, **Biofuels** 2017, 389 1.blackberries and hibiscus flowers in the oxidation reaction of 390 commercial biodiesel, *Biofuels*. (2017) 1–7.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N.; *Quim. Nova* 2006, 29, 755.

ROMAGNOLI, É. S.; BORSATO, D.; SILVA, L. R. C.; CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; CANESIN, E. A. Parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel comercial com aditivos antioxidantes naturais. **Culturas e produtos industriais**, v. 125, p. 59-64, 2018.

SALGADO JM. Guia dos funcionais: quando a alimentação é o melhor remédio. São Paulo: Ediouro; 2009.

SANTOS, N. A.; DAMASCENO, S. S.; DE ARAÚJO, P. H. M.; MARQUES, V. C.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Ácido cafeico: um antioxidante eficiente para o biodiesel de soja contaminado com metais. **Energia e combustíveis**, v. 25, n. 9, p. 4190-4194, 2011.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Antioxidantes fenólicos. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, n. 1, p. 67-103, 1992.

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

SKOTNICKA, M.; CHOROSTOWSKA-WYNIMKO, J.; JANKUN, J.; SKRZYPCZAK-JANKUN, E. Review paper: The black tea bioactivity: an overview. **Central European Journal of Immunology**, v. 36, n. 4, p. 284-292, 2011.

SPACINO, K. R.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F.; BORSATO, D. Otimização do fator de proteção relativo de antioxidantes naturais no biodiesel B100. **Culturas e Produtos Industriais**, v. 80, p. 109-114, 2016.

SOARES, P. K.; MARCHEFAVE, G. G.; GOMES, A. A.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Design da Mistura Impressões Digitais Metabolômicas PARAFAC HPLC-DAD de Extratos Orgânicos e Básicos Fracionados de Folhas de Erythrina

speciosa Andrews. **Chromatographia**, v. 81, n. 8, p. 1189-1200, 2018.

SORATE, K.A.; BHALE, P. V.; Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 41, p. 777-798, 2015.

STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE. v. 9.0, Tulsa, OK, USA: Statsoft, 442, 2009.

SURAJ, C. K.; KRISHNASAMY, A.; SUNDARARAJAN, T. Investigações sobre a estabilidade oxidativa gradual e acelerada de biodiesel karanja e misturas biodiesel-diesel. **Energia e combustíveis**, v. 33, n. 9, p. 9196-9204, 12 ago. 2019.

TANAKA T, KOUNO I. Oxidation of tea catechins: chemical structures and reaction mechanism. **Food Sci Technol Res**. 2003;9:128-33

VALENZUELA, A.B. El Consumo te y la salud: características y propiedades benéficas de esta bebida milenaria. *Revista Chilena de Nutrición*, v. 31, n. 2, p. 72-82, 2004.

VELOSO, A. C. A.; RODRIGUES, N.; OUAROUER, Y.; ZAGHDOUDI, K.; PEREIRA, J. A.; PERES, A. M. Estudo cinético-termodinâmico do efeito dos cultivares / fenóis totais na estabilidade oxidativa de azeites. **Jornal da Sociedade Americana de Químicos de Petróleo**, v. 97, n. 6, p. 625-636, jun. 2020.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI, K. S.; AKBAR, P. M. Uma revisão sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel. **Revisões sobre energia renovável e sustentável**, v. 35, p. 136-153, 2014.