



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARISSA KIMURA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO FATOR DE PROTEÇÃO
RELATIVO DE ANTIOXIDANTES**

Londrina
2018

MARISSA KIMURA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO FATOR DE PROTEÇÃO
RELATIVO DE ANTIOXIDANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr.Dionisio Borsato.

Londrina
2018

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

Kimura, Marissa.

Modelagem matemática do fator de proteção relativo de antioxidantes / Marissa Kimura.
- Londrina, 2018.
95 f. : il.

Orientador: Dionisio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2018.
Inclui bibliografia.

1. Mapas auto-organizáveis - Tese. 2. Regressão linear múltipla - Tese. 3. Otimização - Tese. 4. Biodiesel comercial - Tese. I. Borsato, Dionisio . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

MARISSA KIMURA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO FATOR DE PROTEÇÃO RELATIVO
DE ANTIOXIDANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Bioenergia.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr Helder Rodrigues
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dra Amelia Elena Terrile
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 26 de março de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador por sempre ser atencioso, paciente, tirar as dúvidas e ajudar nos desafios para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis que ajudaram e apoiaram de forma direta e indireta como Felipe, Leticia, Érica, Livia, Danielle, Bruna e Simone.

Aos professores do Bioenergia, mesmo que de rápida passagem, proporcionaram muitos esclarecimentos e curiosidades.

Aos colegas da turma de 2016 do programa do mestrado em Bioenergia, foram companheiros.

À minha família, em especial a minha mãe e irmã.

À CAPES pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa.

“Caia sete vezes;
levante-se oito”
Provérbio japonês

KIMURA, Marissa. **Modelagem matemática do fator de proteção relativo de antioxidantes**. 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

O biodiesel é capaz de substituir o diesel por possuir propriedades físico-químicas semelhantes, porém, esse biocombustível é suscetível à oxidação. Devido à natureza da matéria prima empregada na sua produção, surge a necessidade da aplicação de substâncias antioxidantes. As opções e variedades de antioxidante que podem ser utilizadas em biodiesel comercial são muitas, como os sintéticos terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT) e butil-hidroxianisol (BHA) e naturais tais como os extratos alcoólicos de amora, flores de hibisco e folhas de sene. Avaliou-se parâmetros físico-químicos do biodiesel contendo esses antioxidantes a fim de obter o modelo matemático do fator de proteção relativo e classificação dos antioxidantes. O tipo de modelo matemático utilizado foi regressão linear múltipla considerando como variáveis independentes os parâmetros de conformidade do biodiesel. Esses modelos se apresentaram adequados para fins preditivos com coeficientes de determinação (R^2) e ajustados (R^2_{aju}) variando entre 0,88 e 0,96 e valores de p inferiores a 0,05 além da baixa dispersão entre os valores preditos e observados. A otimização dos modelos matemáticos apresentou FPR de 5,31 para extrato de amora, 0,83 para extrato de flores de hibisco, 1,41 para folhas de sene, 120,11 para TBHQ, 30,05 para BHT e 41,52 para BHA e foi possível analisar o comportamento de cada variável em relação ao fator de proteção relativo. Para a classificação dos antioxidantes sintéticos utilizou-se os mapas auto-organizáveis com topologia de 15x15, com 5000 épocas de treinamento. Foram observados dois agrupamentos distintos, um para o TBHQ e outro para BHA e BHT. Ao avaliar os mapas de pesos, as variáveis mais importantes na classificação foram o fator de proteção relativo e período de indução. Para os extratos naturais foi utilizada a topologia 35x35, com 3000 épocas de treinamentos. A análise mostrou que dois agrupamentos distintos foram formados, um para o extrato de sene e outro incluindo extrato de amora e flores de hibisco. Pela análise dos mapas de pesos foi possível verificar que os parâmetros mais adequados na classificação foram o fator de proteção relativo, período de indução e constante de velocidade.

Palavras chave: Regressão linear múltipla. Biocombustível. Estabilidade oxidativa. Otimização. Redes neurais. Mapa auto-organizáveis.

KIMURA, Marissa. **Mathematical modeling of the relative protection factor of antioxidants**. 2018. 95 p. Dissertação de mestrado (Bioenergia)– Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Biodiesel can substitute the diesel because it has similar physicochemical properties, however, this biofuel is susceptible to oxidation. Due to the nature of the raw material, there is need to apply antioxidant substances. There are many options and varieties of antioxidant that can be used in commercial biodiesel, such as tert-butylhydroquinone (TBHQ), butylhydroxytoluene (BHT) and butyl hydroxyanisole (BHA) and natural alcoholic extracts of blackberry, hibiscus flowers and senna leaves. Physicochemical parameters of the biodiesel containing these antioxidants were evaluated to obtain the mathematical model of the relative protection factor and antioxidant classification. The type of mathematical model used was multiple linear regression considering as independent variables the biodiesel conformity parameters. These models were adequate for predictive purposes with coefficients of determination (R^2) and adjusted (R_{aj}^2) changing between 0.88 and 0.96 and values of p lower than 0.05 besides the low dispersion between the predicted and observed values. The optimization of the mathematical models showed RPF of 5.31 for blackberry extract, 0.83 for extract of hibiscus flowers, 1.41 for senna leaves, 120.11 for TBHQ, 30.05 for BHT and 41.52 for BHA and was possible to analyze the behavior of each variable to the relative protection factor. For the classification of antioxidants, was used the self-organizing maps with topology 15x15, with 5000 training epochs, showed two distinct groups were formed, one for TBHQ and another with BHA and BHT. When evaluating the weight maps, the most important variables in the classification were the relative protection factor and the induction period. For the natural extracts, the topology 35x35 was used, with 3000 training epochs. The analysis showed that two distinct groups were formed, one for the senna leaves extract and another including blackberry extract and hibiscus flowers. By analyzing the weights maps it was possible to verify that most important parameter in the classification were the relative protection factor, induction period and rate constant.

Keywords: Multiple linear regression. Biofuel. Oxidative stability. Optimization. Neural network. Self-organizing maps.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

REVISÃO

- Figura 1** – Reação de alcoólise de óleos vegetais, R1-R3 representa agrupamentos alquila contendo em média de 18 a 22 carbonos e R4 é o agrupamento alquila do álcool utilizado como agente de transesterificação.16
- Figura 2** – Esquema geral do mecanismo de oxidação por meio de reações radicalares.....18
- Figura 3** – Possíveis produtos da oxidação como compostos do tipo ácido carboxílico, aldeído e alcanos.18
- Figura 4** – Equipamento Rancimat Modelo 873 (Metron®)20
- Figura 5** – Esquema de funcionamento do aparelho Rancimat.....20
- Figura 6** – Antioxidantes sintéticos: BHA (a), BHT (b) e TBHQ(c).....22
- Figura 7** – Mapa do cérebro de acordo com as suas funções.....28
- Figura 8** – Estrutura de um mapa auto-organizável29
- Figura 9** – Mapa de peso de uma variável importante tridimensional com os neurônios vencedores no topo das funções gaussianas.....30

ARTIGO 1

- Figura 1** – Gráficos de dispersão dos valores observados em função dos valores preditos para fator de proteção relativo dos extratos de amora (a), flores de hibisco (b) e folhas sene (c)43
- Figura 2** – Otimização do fator de proteção relativo do extrato de amora.....45
- Figura 3** – Otimização do fator de proteção relativo de extrato de flores de hibisco.....46
- Figura 4** – Otimização do fator de proteção relativo do extrato de folhas de sene47

ARTIGO 2

- Figura 1** – Gráfico de treinamento de número de épocas em função de erro de quantização médio58
- Figura 2** – Distribuição das amostras de acordo com o neurônio vencedor.....58
- Figura 3** – Mapa de pesos para a variável fator de proteção relativo.....60

Figura 4 – Mapa de pesos para a variável período de indução.....	61
Figura 5 – Mapa de pesos para a variável constante de velocidade da amostra.	62
Figura 6 – Mapas de peso da densidade(a), ponto de fulgor (b), teor de água (c), índice de acidez (d), ponto de névoa (e), ponto de fluidez(f), viscosidade cinemática (g), período de indução do controle (h) e constante de velocidade do controle (l).....	63

ARTIGO 3

Figura 1 – Gráfico de dispersão dos valores preditos versus valores observados para o fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos terc-butil-hidroquinona (a), butil-hidroxitolueno (b) e butil-hidroxianisol (c)	71
Figura 2 – Otimização do fator de proteção relativo do TBHQ.....	72
Figura 3 – Otimização do fator de proteção relativo do BHT.....	73
Figura 4 – Otimização do fator de proteção relativo do BHA	73

ARTIGO 4

Figura 1 – Gráfico de treinamento de número de épocas em função de erro de quantização médio	82
Figura 2 – Distribuição das amostras de acordo com o neurônio vencedor.....	83
Figura 3 – Mapa de peso do Fator de proteção relativo.....	84
Figura 4 – Mapa de peso do período de indução.....	85

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

Tabela 1 – Parâmetros de conformidade do biodiesel44

Tabela 2 – Valores e termos obtidos nas otimizações dos extratos de amora,
flores de hibisco e folha de sene48

ARTIGO 2

Tabela 1 – Valores máximos, mínimos, média e desvio padrão dos
parâmetros utilizados em antioxidantes naturais.....57

ARTIGO 3

Tabela 1 – Valores e termos obtidos na otimização dos modelos de TBHQ,
BHA e BHT74

ARTIGO 4

Tabela 1 – Valores máximos, mínimos, média e desvio padrão dos
parâmetros utilizados em antioxidantes sintéticos81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FPR	Fator de proteção relativo
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
BHT	Butil-hidroxitolueno
BHA	Butil-hidroxianisol
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN	European Standard
PI	Período de indução
m	Massa do antioxidante
k	Constante de velocidade
PF	Ponto de fulgor
N	Ponto de névoa
F	Ponto de fluidez
V	Viscosidade cinemática a 40 °C
kc	Constante de velocidade do controle
PIC	Período de indução do controle
P.A.	Pureza analítica
EAG	Equivalente de ácido gálico
R ²	Coeficientes de determinação
R ² _{aju}	Coeficientes de determinação ajustado
MAO	Mapas auto-organizáveis
EDL	Entalpia de dissociação de ligação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
2.1	GERAL	15
2.2	ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO	16
3.1	BIODIESEL	16
3.2	OXIDAÇÃO	17
3.3	PERÍODO DE INDUÇÃO (PI)	19
3.4	ESTABILIDADE OXIDATIVA PELO MÉTODO RANCIMAT	19
3.5	ANTIOXIDANTES	21
3.5.1	ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS	21
3.5.2	ANTIOXIDANTES NATURAIS.....	22
3.5.2.1	AMORA (RUBUS SP.)	23
3.5.2.2	HIBISCO (HIBISCUS ROSA-SINENSIS L.)	24
3.5.2.3	SENE (CASSIA ANGUSTIFÓLIA).....	24
3.6	FATOR DE PROTEÇÃO RELATIVO	25
3.7	MODELAGEM MATEMÁTICA	25
3.8	REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA	26
3.9	MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS	27
3.10	REFERÊNCIAS.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1	ARTIGO 1: MODELAGEM MATEMÁTICA DO FATOR DE PROTEÇÃO RELATIVO DOS ANTIOXIDANTES NATURAIS EM BIODIESEL COMERCIAL	37
4.2	ARTIGO 2: CLASSIFICAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS EM BIODIESEL COMERCIAL COM APLICAÇÃO DE MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS	52
4.3	ARTIGO 3: MODELAGEM MATEMÁTICA DO FATOR DE PROTEÇÃO RELATIVO DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS EM BIODIESEL COMERCIAL.....	67
4.4	ARTIGO 4: CLASSIFICAÇÃO DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS EM BIODIESEL COMERCIAL COM APLICAÇÃO DE MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS	78

5	CONCLUSÕES GERAIS.....	89
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	APÊNDICE.....	90

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel tem sido desenvolvido e produzido para diminuir a dependência da importação de petróleo e derivados, minimizar os efeitos das emissões veiculares e controlar as concentrações de gases de efeito estufa. Possui vantagem de ser utilizado em veículos de ignição por compressão, sendo capaz de substituir o diesel por possuir propriedades físico-químicas semelhantes (BORSATO et al., 2014; KUMAR, 2017).

Porém o biocombustível possui uma desvantagem de ser suscetível a oxidação, em contraste com os combustíveis fósseis que são inertes. As reações de oxidação afetam as características essenciais prejudicando desde a sua produção até a sua aplicação (ALMEIDA et al., 2015).

Na oxidação ocorre a formação de radicais livres que degradam e polimerizam os componentes presentes quando exposto a presença do oxigênio, luz, temperatura, enzimas, íons de elementos metálicos e umidade, tornando difícil garantir sua qualidade, de forma a atender a todos os parâmetros de conformidade obrigatórios para a sua comercialização como a massa específica, ponto de fulgor, viscosidade, estabilidade oxidativa, índice de acidez dentre outros (SOUSA et al., 2014; MARTINS et al., 2015).

Para retardar a oxidação devemos eliminar as condições que favorecem o início da oxidação e acrescentando antioxidantes. Existem vários antioxidantes, sendo os sintéticos os mais utilizados (BORSATO et al., 2014). Os problemas desses antioxidantes sintéticos são o alto custo financeiro e toxicidade. Assim as alternativas são os antioxidantes de origem natural obtidos a partir de frutas, condimentos, chás e flores (ROMAGNOLI et al., 2017).

A capacidade antioxidante pode ser avaliada utilizando parâmetros como o período de indução e cinéticos (BUOSI et al., 2016). Outro parâmetro é o fator de proteção relativo que avalia o quanto melhorou a estabilidade oxidativa do biodiesel de acordo com a quantidade de antioxidante adicionada.

Podemos obter enorme quantidade de dados devido ao desenvolvimento da ciência e equipamentos, porém dificulta a extração e a análise das informações mais relevantes. Portanto, a aplicação de técnicas de dados de processamento existentes é essencial para destacar a informação mais importante, armazená-la e disponibilizá-la para uso (HAIR et al., 2006).

Existem várias formas de análise de dados como as regressões, redes neurais, análise de componentes principais, algoritmos genéticos entre outros. A escolha do tipo de modelagem a ser usada é de acordo com o número de dados, se possui comportamento linear ou não e se possui muitas variáveis envolvidas (MONTGOMERY; RUNGER, 2015).

Uma dessas técnicas são os modelos de regressão conhecido também como modelos empíricos que foram aplicadas em diferentes áreas como biocombustíveis (BOLONIO et al., 2015) e na avaliação da capacidade antioxidante de alguns compostos químicos (MCKAY et al., 2017).

As regressões modelam, exploram e otimizam as respostas de interesse a partir de conhecimentos obtidos experimentalmente porém, esses valores não são perfeitos, pois ocorrem erros práticos que podem ser avaliados pela análise das regressões (MONTGOMERY; RUNGER, 2015).

O desenvolvimento das redes neurais artificiais foi motivado pelo desempenho do cérebro humano de processar informações e realizar tarefas de reconhecimento perceptivo com os mecanismos para a auto-organização que podem ser aplicados em problemas de agrupamentos e exploração de dados na indústria, finanças, ciências naturais e linguística (KOHONEN, 2013; HAYKIN, 2001).

2 OBJETIVO

2.1 GERAL

Avaliar a eficácia dos antioxidantes sintéticos e naturais na proteção contra as reações de oxidação do biodiesel comercial com a modelagem matemática de suas características físico-químicas.

2.2 ESPECÍFICOS

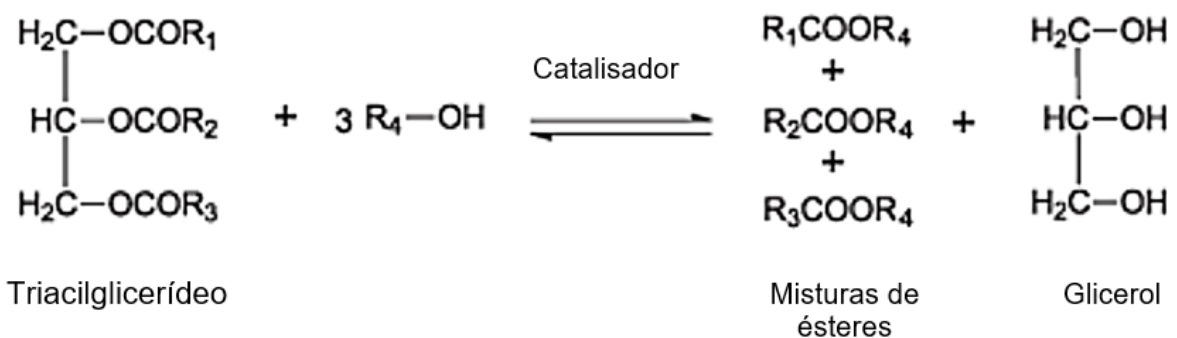
- Determinar as propriedades físico-químicas do biodiesel com antioxidantes sintéticos e naturais como a densidade, índice de acidez, ponto de fulgor, teor de água, viscosidade a 40 °C, estabilidade oxidativa, constante de velocidade, fator de proteção relativo, ponto de névoa e fluidez.
- Obter modelos preditivos do tipo regressão linear múltipla.
- Otimização do fator de proteção relativo de acordo com os limites impostos pela Legislação brasileira.
- Aplicar os dados nos mapas auto-organizáveis
- Obter a melhor topologia
- Avaliar as variáveis mais influentes na classificação de amostras.

3 REVISÃO

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é obtido por transesterificação de um óleo vegetal ou gordura com álcool catalisada por uma base ou um ácido (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014) Essa reação é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Reação de alcoólise de óleos vegetais, R₁-R₃ representa agrupamentos alquila contendo em média de 18 a 22 carbonos e R₄ é o agrupamento alquila do álcool utilizado como agente de transesterificação.



Fonte: Ramos (2011)

O biocombustível possui a vantagem de ser usado diretamente ou em misturas em motores ciclo diesel, uma vez que as suas propriedades físico-químicas são em geral semelhantes (BORSATO et al., 2014).

Várias culturas de oleaginosas vêm sendo estudadas para serem empregadas na produção de biodiesel, algumas com maior eficiência. Contudo fatores como o clima e a região do país, podem determinar e influenciar na escolha da melhor para a produção de biodiesel (CREMONEZ et al., 2015).

Atualmente, a soja é a principal das oleaginosas no que se refere à produção e comércio internacional e o seu óleo é o mais utilizado na produção de biodiesel (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Um dos fatores que influencia na escolha da matéria-prima do biodiesel é a quantidade de compostos insaturados ou saturados presentes no óleo usado para a fabricação do biodiesel, pois os componentes insaturados são mais reativos e mais sujeitos à oxidação ácido (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014). Assim essa característica indesejável é incorporada ao biocombustível, favorecendo os

processos de oxidação, o que conduz à formação de radicais livres e de peróxidos e hidroperóxidos que diminuem a sua estabilidade, promovendo a formação de gomas, gerando com isso dificuldades em seu armazenamento (ALMEIDA et al., 2015).

A legislação Brasileira estabeleceu adição obrigatória de 8% de biodiesel no óleo diesel, aumentando com isso a sua produção e a geração de mais empregos (BRASIL,2017). A adição de biodiesel, por apresentar maior viscosidade, melhora a lubricidade reduzindo o desgaste das partes do motor e melhora a qualidade da emissão de gases de escape inclusive os gases de nitrogenados (LÔBO et al., 2009; RYU, 2010; FOCKE et al., 2012; JAKERIA et al., 2014).

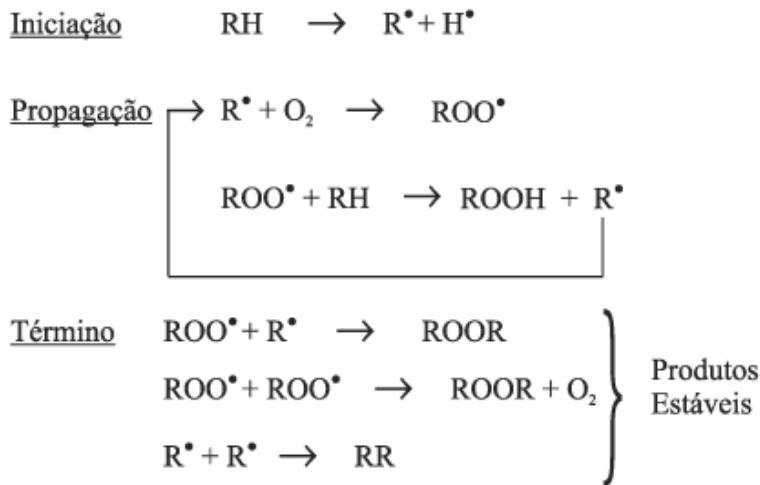
Para ser comercializado, o biodiesel deve manter as suas características pouco alteradas durante o período de armazenamento. Assim a manutenção da sua qualidade durante o tempo de armazenamento maior tem sido uma grande preocupação para produtores e fornecedores do biodiesel (ALMEIDA et al., 2015).

A importância de avaliar a qualidade do biodiesel é devido às mudanças em alguns parâmetros de qualidade com a oxidação tais como a densidade e a viscosidade que aumentam devido ao aumento da massa dos sedimentos insolúveis (HAIDA et al., 2011; SANTOS et al., 2012; MEDEIROS et al., 2014; YAAKOB et al., 2014; SPACINO et al., 2015).

3.2 OXIDAÇÃO

A reação em cadeia de oxidação e da auto oxidação do biodiesel possui três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação tem-se a formação de radicais livres, quando o material está exposto à presença do oxigênio, luz, temperatura, enzimas, íons de elementos metálicos e umidade (PULLEN; SAEED, 2012; JAKERIA et al., 2014). O início da propagação ocorre mediante a formação de radicais livres, com mais reações secundárias. A terminação é a desativação ou remoção dos radicais livres (PULLEN; SAEED, 2012; BORSATO; GALVAN; et al., 2014; JAKERIA et al., 2014). As três etapas estão demonstradas na Figura 2.

Figura 2 – Esquema geral do mecanismo de oxidação por meio de reações radiculares

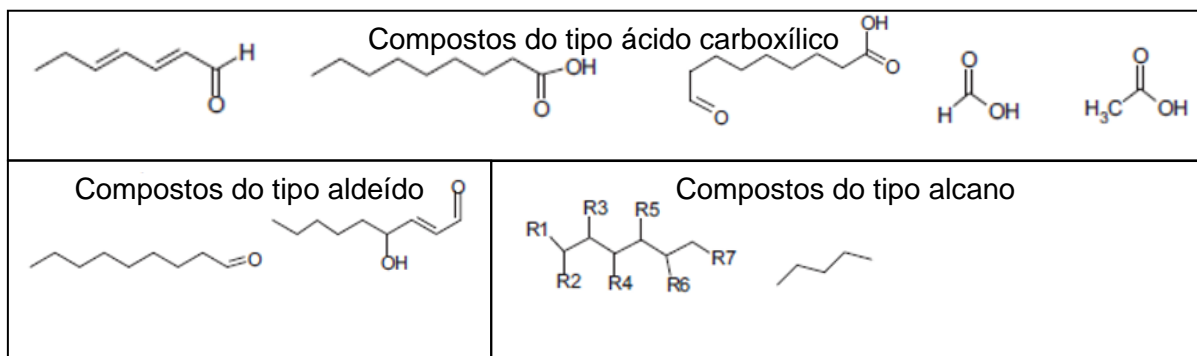


onde: RH - Ácido graxo insaturado; R^{\bullet} - Radical livre;
 ROO^{\bullet} - Radical peróxido e ROOH - Hidroperóxido

Fonte: Adaptado de (RAMALHO; JORGE, 2006)

Existem outros mecanismos propostos na literatura pois as reações químicas que envolvem a oxidação do biodiesel são várias e mudam de acordo com a sua composição e suas características físico-químicas (FATTAH et al., 2014). Na sua degradação podem ser formados alcanos, ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas que são moléculas menores e outras substâncias que podem formar sedimentos insolúveis que podem causar problemas no motor, sistema de injeção e filtros dos equipamentos ácido (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014). A Figura 3 mostra exemplos de produtos de oxidação do biodiesel.

Figura 3 – Possíveis produtos da oxidação como compostos do tipo ácido carboxílico, aldeído e e alcanos.



Fonte: Adaptado de YAAKOB (2014)

Porém do ponto de vista ambiental a instabilidade oxidativa do biodiesel é uma vantagem pois o torna biodegradável (PULLEN; SAEED, 2012).

3.3 PERÍODO DE INDUÇÃO (PI)

O PI é um parâmetro comparativo utilizado para o controle de qualidade do biodiesel, matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos vegetais, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (KNOTHE, 2007; GALVAN et al., 2014; SPACINO et al., 2016). Por isso a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel é uma grande barreira ao aumento de sua aceitação no mercado e por fabricantes de motores (DINKOV et al., 2009).

O alto teor de ésteres de ácidos graxos insaturados na composição química do biodiesel B100 facilita sua oxidação conduzindo a baixos valores do período de indução, cujo valor mínimo deve ser superior a 8 h, a 110 °C para atender as especificações estabelecidas pela norma EN14112 (KNOTHE, 2007; YANG et al., 2013).

3.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA PELO MÉTODO RANCIMAT

O teste Rancimat é um método amplamente utilizado, desenvolvido por Hadorn e Zurcher, e em condições de temperatura elevada, sob um fluxo de ar constante, há formação de compostos voláteis, produtos da degradação do biodiesel, que provocam um súbito aumento na condutividade do meio, sendo possível detectar o período de indução (PI) que correspondem ao ponto de inflexão das curvas do gráfico da condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) versus o tempo (s) registrado automaticamente pelo equipamento (GALVAN et al., 2013).

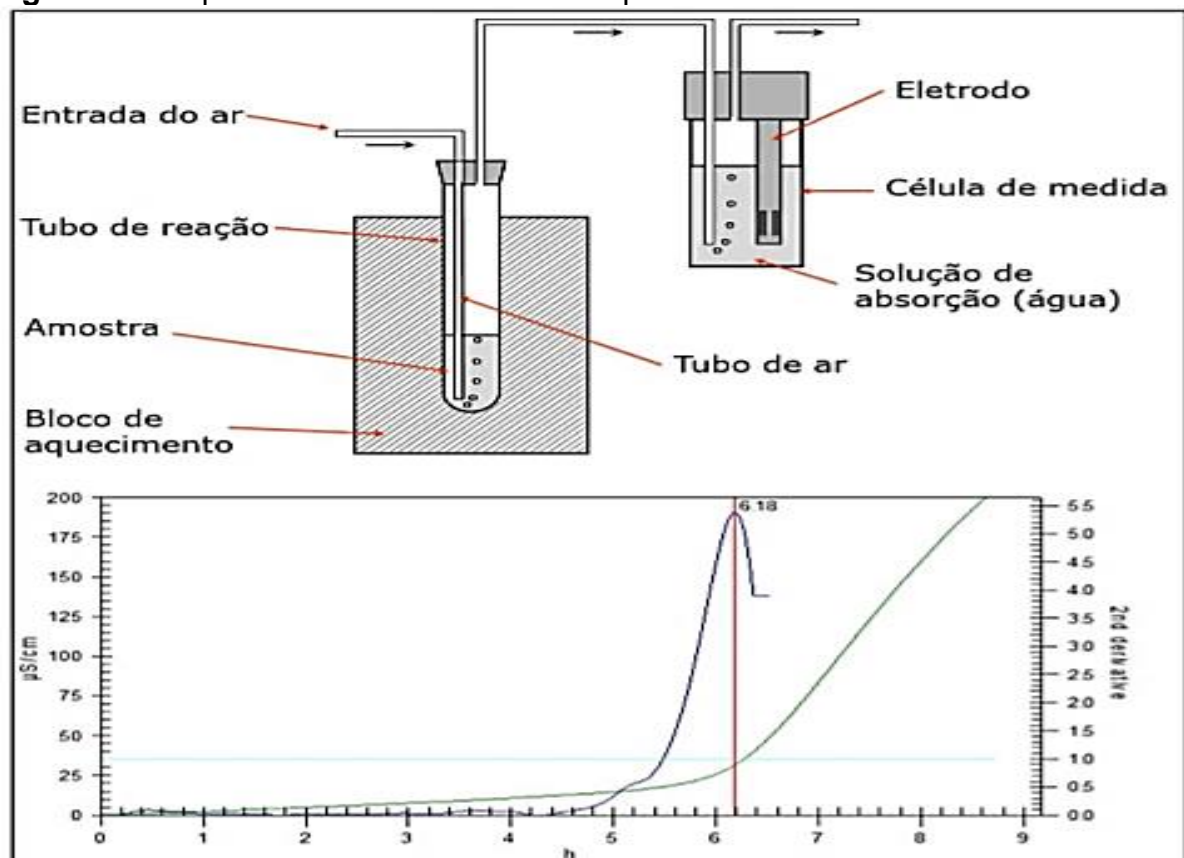
A Figura 4 representa o aparelho Rancimat e a Figura 5 o esquema de funcionamento do equipamento.

Figura 4 – Equipamento Rancimat Modelo 873 (Metron®)



Fonte: Adaptado de Rancimat Metron® (2013)

Figura 5 – Esquema de funcionamento do aparelho Rancimat.



Fonte: Adaptado de Rancimat Metron® (2013)

Na Figura 5 a linha verde representa os valores da condutividade elétrica a medida em que passa o tempo que a amostra é submetida ao aquecimento acelerado e a linha azul, a 2ª derivada que permite uma melhor visualização do PI, enquanto que, as linhas azul claro e vermelho são geradas pelo próprio software do

equipamento Rancimat quando se determina automaticamente o valor de PI (GALVAN et al., 2014).

3.5 ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes são compostos que inibem ou retardam o início da oxidação e podem ser classificados como naturais ou sintéticos (SHAHIDI; ZHONG, 2010). Devido aos seus componentes naturais, especiarias e ervas são ótimas fontes de antioxidantes para preservação de produtos que apresentam insaturações em suas moléculas. Os antioxidantes sintéticos, por outro lado, já são amplamente empregados como doadores de átomos de hidrogênio que restauram as moléculas dos ésteres evitando a formação de radicais livres (EMBUSCADO, 2015).

Os antioxidantes devem ser adicionados o mais cedo possível no processo de obtenção do biodiesel, pois se estiver oxidado não pode ser restaurado mediante o acréscimo de antioxidantes. Portanto, o processo de oxidação pode ser inibido ou diminuído, eliminando as condições que favorecem o início da oxidação ou com adição de antioxidantes que inibem a iniciação e propagação das reações químicas indesejáveis. Assim, surge a necessidade de aplicação de antioxidantes, a fim de manter as características físico-químicas do biodiesel até ao seu uso (BORSATO et al., 2014; SOUSA et al., 2014).

Os antioxidantes são amplamente utilizados na indústria de biodiesel, alimentos e farmacêutica com o objetivo de aumentar o tempo de armazenamento do produto final (SANTOS et al., 2012; TERUEL et al., 2015).

3.5.1 Antioxidantes Sintéticos

Antioxidantes sintéticos têm sido empregados nas indústrias, no entanto apesar da sua eficiência, a maioria desses compostos apresenta uma baixa biodegradabilidade e, além disso, são tóxicos e caros (SOUSA et al., 2014).

No trabalho de Karavalakis e colaboradores (2011) foi empregado antioxidantes sintéticos em blendas de biodiesel. Foi utilizado a concentração de 100 mg kg⁻¹ e os que apresentaram menor período de indução foram o butil-hidroxitolueno e butil-hidroxianisol (6 a 9 horas) e os maiores valores foram para terc-butil-

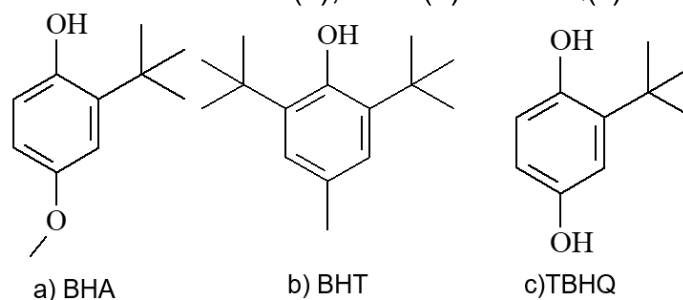
hidroquinona, propil galato e pirogalol (18 a 22 horas). Justificou-se essa diferença pela estrutura molecular destes compostos, pois terc-butil-hidroquinona, propil galato e pirogalol possuem ligado ao seu anel aromático duas ou mais hidroxilas, sendo que a hidroxila fornece átomo de hidrogênio que inibe a formação de radicais livres ou impede a propagação de radicais livres.

Além de compostos sintéticos fenólicos convencionais Focke e colaboradores (2012) avaliaram o 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, diterc-butil hidroquinona e do composto tris (monononilfenil) fosfito. No óleo de soja, o diterc-butil hidroquinona mostrou-se mais eficiente apresentando período de indução superior a 6 horas.

O sinergismo ou antagonismo de antioxidantes que podem ocorrer em misturas aumentam ou diminuem a capacidade antioxidante e se avalia a eficiência quando adicionados ao biodiesel através da aplicação do delineamento de misturas simplex-centroide (BREWER, 2011; BORSATO, et al., 2014).

No trabalho de Maia e colaboradores (2011) na maioria das temperaturas empregadas não ocorreu sinergismo entre BHA e BHT, mas sim na mistura ternária entre TBHQ, BHA e BHT. Na Figura 6 é possível visualizar as estruturas dos antioxidantes sintéticos TBHQ, BHA e BHT.

Figura 6 – Antioxidantes sintéticos: BHA (a), BHT (b) e TBHQ(c).



Fonte: SOUSA (2014)

3.5.2 Antioxidantes Naturais

Antioxidantes naturais tem sido uma alternativa aos antioxidantes sintéticos, que se mostraram eficazes no controle da oxidação lipídica em óleos comestíveis e possuem a vantagem de serem biodegradáveis e não tóxicos (CORDEIRO et al., 2013; SPACINO et al., 2016). Porém, em biodiesel ainda não estão

sendo utilizados na prática como na indústria de óleos comestíveis, maioneses, molhos e farmacêutica (COPPO et al., 2014).

Algumas plantas tais como alecrim, manjeriço, orégano, sálvia e tomilho, utilizadas como condimento, são boas fontes de compostos fenólicos que apresentam múltiplas atividades, devido a sua capacidade de inibir os radicais livres, quelando metais de transição, interrompendo a reação de propagação dos radicais livres na oxidação lipídica, modificando o potencial redox do meio e reparando moléculas atacadas por radicais livres (ASOLINI, 2006; DEL RÉ; JORGE, 2012; TERUEL et al., 2015).

Os compostos polifenólicos são onipresentes em todos os órgãos das plantas e, portanto, são parte integrante da dieta humana. Mais de 8.000 estruturas fenólicas foram relatadas e são amplamente dispersas em todo o reino vegetal e muitos ocorrem nos alimentos. Os polifenólicos podem exercer um efeito antioxidante indireto através da proteção de enzimas antioxidantes endógenas no corpo humano (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

Os polifenóis podem fornecer proteção significativa contra o estresse oxidativo *in vitro* em concentrações muito menores do que seria necessário para a proteção antioxidante química (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

3.5.2.1 Amora (*Rubus sp.*)

A amora preta (*Rubus sp.*) é uma espécie de fruta com árvore de porte pequeno e rasteira, originária da Ásia e Europa de regiões de clima frio bem acentuados. No Brasil, predomina a sua plantação na região sul e sudeste, apresentando diferentes cultivares como a Negrita, Tupy, Guarani, Caigangue e Ébano (SOETHE et al., 2016).

De forma geral, a amora preta apresenta alto valor nutricional, e *in natura* segundo Jacques e Zambiasi (2011), pode apresentar aproximadamente 85% de água em sua composição, 10% de carboidratos, além de altas quantidades de minerais como cálcio, fósforo, ferro, magnésio, potássio, vitaminas do complexo B. Entretanto, sua composição fitoquímica pode sofrer alterações e variações devido ao clima, tempo de maturação, época de plantio e colheita (HASSIMOTTO et al., 2008; SOETHE et al., 2016).

Segundo Jacques e Zambiasi (2011) a ação antioxidante dos frutos

da amoreira preta é principalmente atribuída a sua ação de inibição da oxidação frente a radicais como hidroxilo, superóxido, peróxido devido a presença de compostos fenólicos flavonoides como as antocianinas e não flavonoides como quercetina, ácido gálico, hidroxibenzóico, ácido cafeico, ácido cumárico, ácido ferúlico e elágico, tocoferóis (vitaminas E), ácido ascórbico e carotenóides (próvitamina A). Outra característica importante da amora, é que esta possui em sua composição ácidos graxos essenciais como o linoleico e o linolênico (JACQUES;ZAMBIAZI, 2011).

Os compostos fenólicos encontrados nas amoras são provenientes de metabolismos secundários e são os responsáveis pela inibição da oxidação, podendo-se citar de forma mais importante, as antocianinas, encontradas principalmente na forma glicosídicas, sendo que estudos como o de Hassimoto e colaboradores (2008), indicam que os maiores teores detectados foram para a forma cianidina-3-O-glucosida.

3.5.2.2 Hibisco (*Hibiscus rosa-sinensis* L.)

O hibisco vermelho (*Hibiscus rosa-sinensis* L.), conhecido também como mimo-de-vênus é um arbusto da família *Malvaceae* que apresenta flores ornamentais. Seu arbusto é híbrido de diversas plantas, podendo chegar a altura de 3 metros, entretanto, suas flores que são seu atrativo duram em torno de dois dias (SILVA et al., 2016).

Outro fato que faz com que esta espécie esteja sendo cada vez mais estudada é a sua capacidade antioxidante. Pesquisas fitoquímicas identificaram grupos de metabólitos secundários de interesse relevante. Entre a sua composição química e fitoquímica, as flores de hibisco apresentam em sua composição lipídeos, pectina, açúcares, ácido ascórbico, polifenóis e antocianinas (SILVA et al., 2016).

3.5.2.3 Sene (*Cassia angustifolia*)

A *Cassia angustifolia* popularmente conhecida como sene, é uma planta da família *Leguminosa-Fabaceae*, que possui sua origem da África Tropical, porém hoje em dia, pode ser cultivada em vários continentes. É popularmente usada no preparo de chás e comprimidos, já que exerce no organismo humano efeitos laxantes, além de auxiliar no trato intestinal e possuir efeitos relatados sobre o controle de infecções fúngicas e bacterianas. Apresentam folhas pequenas, vagens e flores, e

seus efeitos podem ou não ser potencializados dependendo da escolha de qual parte da planta será utilizada para o preparo dos chás (PEREIRA et al., 2009; UEPG, 2017).

Na sua composição química, as folhas de sene apresentam diversos compostos com atividade antioxidante como flavonoides, kampferol e rampferol, ácido crisofânico, catártico, cartatogênico, antranol, antroquinona, pinitol entre outros, como também minerais como o magnésio e cálcio. A sene ainda apresenta substâncias com caráter farmacológico como o senosídeos A e B (UEPG, 2017).

Em contraste aos aspectos positivos apresentados, relatos como os de Prado e colaboradores (2009), apontam a presença de níveis elevados, acima do permitido pela Organização Mundial de Saúde (OMS), de fungos filamentados e leveduras, quando as folhas comercializadas não são tratadas, alertando a um maior cuidado em sua compra em casas de produtos naturais. Seu poder antioxidante ainda está sendo estudado, e seu efeito em misturas com outras plantas, até onde se sabe, apresenta poucos resultados na literatura.

3.6 FATOR DE PROTEÇÃO RELATIVO

O fator de proteção relativo (FPR) é obtido pela razão da estabilidade oxidativa do biodiesel com o antioxidante e sem o antioxidante denominado de controle. Esse fator tem sido utilizado em alguns trabalhos para avaliar a efetividade dos antioxidantes naturais quanto a inibição da oxidação do biodiesel e óleos vegetais (SPACINO et al., 2016).

Medeiros e colaboradores (2014) determinaram o fator de proteção relativo de biodiesel misturado em diferentes tipos de antioxidantes naturais com diferentes métodos de extração e de concentração a fim de comparação. Suja e colaboradores (2004) utilizaram extratos metanoicos da torta de sésamo e antioxidantes sintéticos em óleos vegetais de soja e de girassol utilizando como parâmetro de comparação o fator de proteção relativo.

3.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática é importante e necessária para a experimentação científica por permitir, de forma mais prática e eficiente, produzir dados mais úteis e precisos para a análise (YU et al., 2018). Proporciona também a relação de dados de entrada e as variáveis de saída podendo ser interpretados com

os modelos matemáticos que destacam as correlações ou interações entre as variáveis ou fatores (STULP; SIGAUD, 2015). Também auxilia na otimização da formulação de um produto baseado nas suas propriedades (MONTGOMERY; RUNGER, 2015) porém, algumas etapas devem ser consideradas de acordo com Weingarten e Vecchia (2017):

- Escolher o melhor tipo de modelo;
- Simplificar, estruturar e idealizar de forma que haja a associação entre a situação investigada e a matemática;
- A estrutura deve ser vista sob a perspectiva da matemática e trabalhada até encontrar resultados satisfatórios;
- Os resultados devem ser interpretados na situação real, devendo ser validados. Se não forem validados, o ciclo recomeça; caso contrário, o processo se encerra com a exposição do resultado obtido.

Existem várias técnicas para a obtenção de modelos preditivos mas o principal fator para a sua seleção é obter o máximo de precisão (AGHA; ALNAHHAL, 2012). Os modelos usados para fins preditivos são as regressões, redes neurais artificiais, sistema de inferência Fuzzy baseado em redes adaptativas e análise de componentes principais (TABRIZI; SANCAR, 2017; YILDIZ et al., 2017)

3.8 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A análise de regressão é uma metodologia que permite encontrar uma relação funcional como modelo entre as variáveis dependentes e variáveis independentes. Ao lidar apenas com uma variável de resposta, a análise de regressão é chamada de regressão univariada e com duas ou mais variáveis de resposta, a regressão é chamada de regressão multivariada (FUMO; BISWAS, 2015).

Existem dois tipos de análise de regressão linear que são divididas de acordo com a complexidade da relação entre as variáveis: a regressão linear simples e a regressão linear múltipla. A regressão linear simples é quando há apenas uma variável independente e quando há mais de uma variável independente é chamado de modelo de regressão múltipla. Existe uma relação entre uma variável de resposta e uma variável independente que não implica necessariamente que a variável

independente cause a variável de resposta, mas que existe uma associação significativa entre as duas variáveis. Regressão linear modela a relação entre variáveis ajustando uma equação linear aos dados (FUMO; BISWAS, 2015; MONTGOMERY; RUNGER, 2015; KHADEMI et al., 2016).

O modelo de regressão múltipla possui essa forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n \quad \text{Equação 1}$$

Onde Y é a variável dependente, X são as variáveis independentes, β são os parâmetros estimados e n é quantidade de variáveis independentes (HILL; LEWICKI, 2006).

Esse modelo descreve um hiperplano no espaço n-dimensional das variáveis independentes. O parâmetro β representa a variação esperada de acordo com a resposta Y por unidade de variação unitária em X, quando todas as outras variáveis independentes forem mantidas constantes. Modelos de regressão linear múltipla são frequentemente utilizados em funções de aproximações, pois a verdadeira relação funcional entre Y e X_n é desconhecida (MONTGOMERY; RUNGER, 2015).

Os modelos que possuem efeitos de interações entre as variáveis também podem utilizar esse método, pois o termo x_3 pode ser substituído por $x_1.x_2$. Então, qualquer modelo de regressão que seja linear nos parâmetros é um modelo de regressão linear, independente da forma da superfície que gere (MONTGOMERY; RUNGER, 2015).

Por ser considerada uma das modelagens mais simples, já possui muitas aplicações sendo que Fadaee e colaboradores (2017) correlacionaram a variabilidade da frequência cardíaca em pacientes com doença renal crônica (variável dependente) com dados de exames do plasma (variáveis independentes), sendo o estresse oxidativo a variável independente mais influente.

Na parte de biocombustíveis a regressão linear múltipla foi aplicada por Bolonio e colaboradores (2015) que utiliza o período de indução, ponto de névoa, fluidez e de entupimento como as variáveis dependentes e a composição do biodiesel como independente, obtendo várias correlações entre as variáveis.

3.9 MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

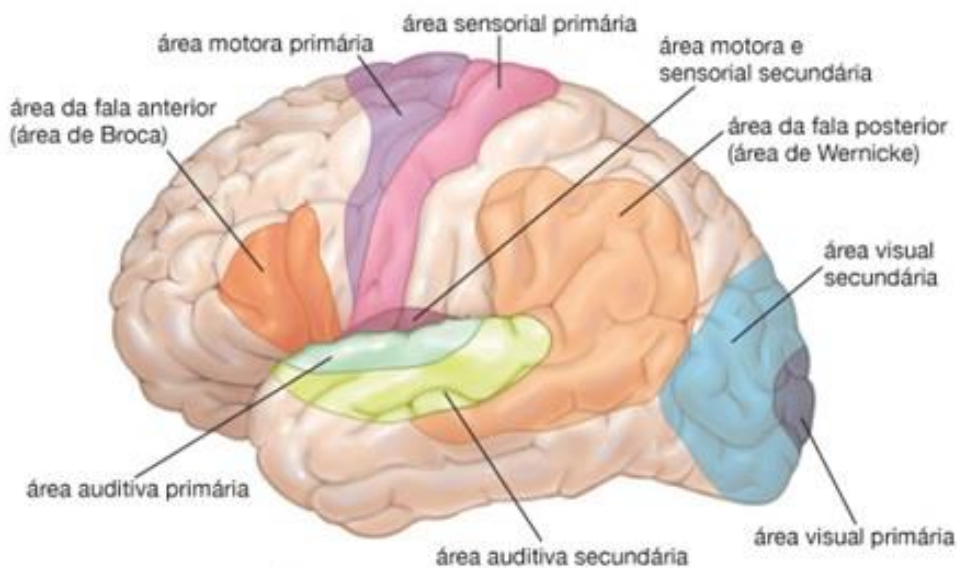
Os estudos e desenvolvimento de redes neurais artificiais foram motivadas pelo desempenho do cérebro de processar informações de forma diferente do computador digital convencional, por ser um sistema de processamento de informações altamente complexo, não linear e paralelo. O cérebro realiza rotineiramente tarefas de reconhecimento perceptivo (HAYKIN, 2001).

As técnicas representantes das redes neurais são a perceptrons de camada única, perceptrons de camada múltipla, redes de função de base radial, máquina de vetor suporte, máquinas de comitê, análise de componentes principais e mapas auto-organizáveis. Podem ser aplicadas para a obtenção de modelos preditivos e para a classificação (HAYKIN, 2001).

O mapa auto-organizável (MAO) foi proposto por Teuvo Kohonen em 1982, que possui uma aprendizagem não supervisionada e permite a identificação de padrões desconhecido (JIANG et al., 2012; PALOMO et al., 2012; HUANG et al., 2015).

As redes de neurônios do cérebro são organizadas como os mapas auto-organizáveis. Várias funções neurais são mapeadas em regiões identificáveis no cérebro como apresentada na Figura 7 e tem a relação de vizinhança preservada. O cérebro na maior parte não tem pares de entrada-saída desejados disponíveis e tem que aprender em modo não supervisionado (MILJKOVIĆ, 2017).

Figura 7 – Mapa do cérebro de acordo com as suas funções

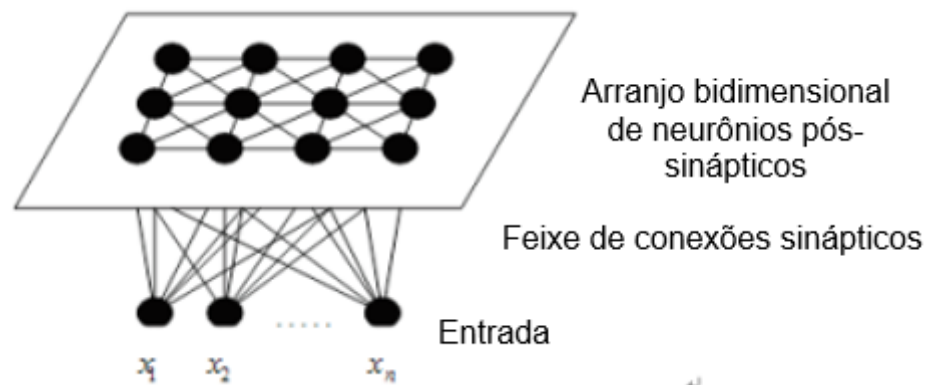


Fonte: Encyclopedia Britannica (2014)

MAO é uma rede neural construída em uma grade uni ou bidimensional de neurônios para capturar as características importantes contidas nos dados em grande quantidade de entrada de interesse, e os resultados são apresentados em mapas topológicos onde a semelhança entre os dados é definida por grupos, de modo que os grupos compartilhem semelhanças próximas, enquanto os distantes têm características diferentes (HAYKIN, 2001; PALOMO et al., 2012).

A Figura 8 mostra o arranjo bidimensional de neurônios pós-sinápticos, onde observa-se que cada neurônio da grade está conectado com todos os nós da fonte de camada de entrada (JIANG et al., 2012).

Figura 8 – Estrutura de um mapa auto-organizável



Fonte: Adaptado de Jiang (2012) e Haykin (2001)

Os mecanismos para a auto-organização possuem três processos: competição, cooperação e adaptação sináptica (HAYKIN, 2001).

Na competição em cada padrão de entrada, os neurônios calculam seus respectivos valores de uma função discriminante. Essa função é obtida por distância euclidiana que fornece a base para a competição entre os neurônios. O neurônio que possuir o maior valor discriminante é declarado vencedor da competição (HAYKIN, 2001; MILJKOVIĆ, 2017).

A cooperação ocorre quando o neurônio vencedor determina a localização espacial da vizinhança topológica de neurônios, que fornece a base para a cooperação entre os vizinhos. A vizinhança utiliza a função gaussiana que é simétrica, utilizando no topo o neurônio vencedor e a sua amplitude decresce com o aumento da distância em relação ao neurônio vencedor (HAYKIN, 2001). Na Figura 9,

REFERÊNCIAS

- AGHA, S. R. ; ALNAHHAL, M. J. Neural network and multiple linear regression to predict school children dimensions for ergonomic school furniture design. **Applied Ergonomics**, v.43, n.6, p.979-984, 2012.
- ALMEIDA, V. F. D.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A. ; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v.133, p.152-160, 2015.
- ASOLINI, F. C. Atividade Antioxidante e Antibacteriana dos Compostos Fenólicos dos Extratos de Plantas Usadas como Chás. **Brasilian Journal of food technology**, p.2005-2006, 2006.
- BOLONIO, D.; LLAMAS, A.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; AL-LAL, A. M.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. ; GÓMEZ, L. Estimation of cold flow performance and oxidation stability of fatty acid ethyl esters from lipids obtained from *Escherichia coli*. **Energy and Fuels**, 2015.
- BORSATO, D.; CINI, J. R. D. M.; SILVA, H. C. D.; COPPO, R. L.; 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.
- BORSATO, D.; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; ORIVES, J. R.; ANGILELLI, K. G. ; COPPO, R. L. Kinetic and thermodynamic parameters of biodiesel oxidation with synthetic antioxidants: Simplex centroid mixture design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.25, n.11, p.1984-1992, 2014.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP Nº 45, de 25.08.2014.
- BREWER, M. S. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.10, n.4, p.221-247, 2011.
- BUOSI, G. M.; SILVA, E. T. D.; SPACINO, K.; SILVA, L. R. C.; FERREIRA, B. A. D. ; BORSATO, D. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, v.181, p.759-764, 2016.
- COPPO, R. L.; PEREIRA, J. L. S.; DA, H. G. C. S.; ANGILELLI, K. G.; RODRIGUES, P. R. 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.
- CORDEIRO, A. M. T. M.; MEDEIROS, M. L.; SILVA, M. A. A. D.; SILVA, I. A. A.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L.; QUEIROZ, N. ; SOUZA, A. G. Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with

plant extracts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.114, n.2, p.827-832, 2013.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; CÉZAR NADALETI, W.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; DE 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.

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

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.

EMBUSCADO, M. E. Spices and herbs: Natural sources of antioxidants - A mini review. **Journal of Functional Foods**, v.18, p.811-819, 2015.

EN 14112 (2003): Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin.

FADAEI, S. B.; BEETHAM, K. S.; HOWDEN, E. J.; STANTON, T.; ISBEL, N. M. ; COOMBES, J. S. Oxidative stress is associated with decreased heart rate variability in patients with chronic kidney disease. **Redox Report**, v.22, n.5, p.197-204, 2017.

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

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I. V. D.; GROBLER, A. B. L.; NSHOANE, K. T.; REDDY, J. K. ; LUYT, A. S. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v.94, p.227-233, 2012.

FUMO, N. ; BISWAS, M. A. R. Regression analysis for prediction of residential energy consumption. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.47, p.332-343, 2015.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P. ; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of b100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v.37, n.2, p.244-248, 2014.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; SILVA, E. N. 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, n.11, p.6866-6871, 2013.

HAIDA, K. S.; BARON, A.; SILVA, F. J. D.; ARCELES, M. D. L.; FERNANDES, A.; ANDREAZZA, A. P. ; COSTA, J. H. B. D. Propriedade Sequestrante de Radicais Livres e Determinação do Teor de Fenólicos Totais da Sálvia e Eucalipto. **Revista Saúde e Pesquisa**, v.4, n.1, 2011.

HASSIMOTTO, N. M. A.; MOTA, R. V. D.; CORDENUNSI, B. R. ; LAJOLO, F. M. Physico-chemical characterization and bioactive compounds of blackberry fruits (Rubus sp.) grown in Brazil. **Food Science and Technology**, v.28, n.3, p.702-708, 2008.

HAYKIN, S. Neural networks: principles and practice. **Bookman**, 2001.

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

HUANG, D.-W.; GENTILI, R. J. ; REGGIA, J. A. Self-organizing maps based on limit cycle attractors. **Neural Networks**, v.63, p.208-222, 2015.

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

JACQUES, A. C. ; ZAMBIAZI, R. C. Fitoquímicos em amora-preta (Rubus spp). **Semina:Ciencias Agrarias**, v.32, n.1, p.245-260, 2011.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A. ; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.30, p.154-163, 2014.

JIANG, X.; LIU, K.; YAN, J. ; CHEN, W. Application of improved SOM neural network in anomaly detection. **Physics Procedia**, v.33, p.1093-1099, 2012.

KARAVALAKIS, G.; HILARI, D.; GIVALOU, L.; KARONIS, D. ; STOURNAS, S. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**, v.36, n.1, p.369-374, 2011.

KHADEMI, F.; JAMAL, S. M.; DESHPANDE, N. ; LONDHE, S. Predicting strength of recycled aggregate concrete using Artificial Neural Network, Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System and Multiple Linear Regression. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v.5, n.2, p.355-369, 2016.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability . v.88, p.669-677, 2007.

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

LÔBO, I.; FERREIRA, S. ; CRUZ, R. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

MARTINS, G. I.; SECCO, D.; ROSA, H. A.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; MELEGARI DE SOUZA, S. N.; SANTOS, R. F.; BENETOLI DA SILVA, T. R. ;

GURGACZ, F. Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.42, p.154-157, 2015.

MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P. ; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v.92, n.9, p.1750-1755, 2011.

MEDEIROS, M. L.; CORDEIRO, A. M. M. T.; QUEIROZ, N.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L. ; SOUZA, A. G. Efficient Antioxidant Formulations for Use in Biodiesel. **Energy & fuels**, v.28, p.1074–1080-1074–1080, 2014.

MILJKOVIĆ, D. Brief Review of Self-Organizing Maps. **Mipro 2017/Cts**, p.1252-1257, 2017.

MONTGOMERY, D. C. ; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros: John Wiley & Sons, Inc: 463 pg-463 pg p.,2015.

OROIAN, M. ; ESCRICHE, I. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v.74, p.10-36, 2015.

PALOMO, E. J.; NORTH, J.; ELIZONDO, D.; LUQUE, R. M. ; WATSON, T. Application of growing hierarchical SOM for visualisation of network forensics traffic data. **Neural Networks**, v.32, p.275-284, 2012.

PEREIRA, Z. V.; MUSSURY, R. M.; BARBOSA DE ALMEIDA, A. ; SANGALLI, A. Medicinal plants used by Ponta Porã community, Mato Grosso do Sul state. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v.31, n.3, 2009.

PRADO, G.; ANDRADE, M. C. D.; OLIVEIRA, M. S. D.; LEAL, A. S.; OLIVEIRA, B. R. D. ; BATISTA, L. R. Efeito da irradiação na microbiota fúngica de plantas medicinais. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v.33, n.5, p.1372-1378, 2009.

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

RAMALHO, V. C. ; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.29, n.4, p.755-760, 2006.

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

RYU, K. Bioresource Technology The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants. **Bioresource Technology**, v.101, n.1, p.S78-S82, 2010.

SANTOS, N. A.; CORDEIRO, A. M. T. M.; DAMASCENO, S. S.; AGUIAR, R. T.; ROSENHAIM, R.; CARVALHO FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S. ; SOUZA, A. G. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. **Fuel**, v.97, p.638-643, 2012.

SHAHIDI, F. ; ZHONG, Y. Novel antioxidants in food quality preservation and health promotion. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.112, n.9, p.930-940, 2010.

SILVA, A. B. D.; WIEST, J. M. ; CARVALHO, H. H. C. Chemicals and antioxidant activity analisys in Hibiscus rosa-sinensis L.(mimo-de-venus) and Hibiscus syriacus L.(hibiscus-the-syrian). **Brazilian Journal of Food Technology**, v.19, 2016.

SILVA, L. R.; ANGILELLI, K. G.; CREMASCO, H.; ROMAGNOLI, É. S.; WALKOFF, A. R. ; BORSATO, D. Application Self-organizing Map Type in a Study of the Profile of Gasoline C Commercialized in the Eastern and Northern Parana Regions. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v.7, n.2, p.185-190, 2015.

SOETHE, C.; STEFFENS, C. A.; DO AMARANTE, C. V. T.; DE MARTIN, M. S. ; BORTOLINI, A. J. Qualidade, compostos fenólicos e atividade antioxidante de amoras- pretas' Tupy'e'Guarani'armazenadas a diferentes temperaturas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.51, n.8, p.950-957, 2016.

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

SPACINO, K.; SILVA, H.; ANGILELLI, K.; SILVA, E.; MOREIRA, I. ; BORSATO, D. Using Self-organizing Maps as a Chemometric Tool for Alcohol Classification by Distillery. v.8, n.1, p.1-11, 2013.

SPACINO, K. R.; BORSATO, D.; BUOSI, G. M. ; CHENDYNSKI, L. T. Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v.137, p.366-370, 2015.

SPACINO, K. R.; SILVA, E. T. D.; 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.

STULP, F. ; SIGAUD, O. Many regression algorithms, one unified model: A review. **Neural Networks**, v.69, p.60-79, 2015.

SUJA, K. P.; ABRAHAM, J. T.; THAMIZH, S. N.; JAYALEKSHMY, A. ; ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, v.84, n.3, p.393-400, 2004.

TABRIZI, S. S. ; SANCAR, N. Prediction of Body Mass Index: A comparative study of multiple linear regression, ANN and ANFIS models. **Procedia Computer Science**, v.120, p.394-401, 2017.

TERUEL, M. R. O.; GARRIDO, M. D.; ESPINOSA, M. C. ; LINARES, M. B. N. Effect of different format-solvent rosemary extracts (*Rosmarinus officinalis*) on frozen chicken nuggets quality. **Food Chemistry**, v.172, n.5957, p.40-46, 2015.

UEPG. Sene. Disponível em:

<<https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwig8ral0pHaAhXBC5AKHbRkCgQQFggoMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.uepg.br%2Ffitofar%2Fdados%2Fsene.pdf&usg=AOvVaw3efFJGtvwwqGyleEQ2J-wVw>>
Acesso em: 29/03/2018 2017.

WEINGARTEN, T. ; VECCHIA, D. Problema , sentido e significado : a multiplicidade em Modelagem Matemática Problem , meaning and significance : the multiplicity in Mathematical Modeling. 2017.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K, S. ; AKBAR P, M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.35, p.136-153, 2014.

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

YILDIZ, B.; BILBAO, J. I. ; SPROUL, A. B. A review and analysis of regression and machine learning models on commercial building electricity load forecasting. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.73, n.February, p.1104-1122, 2017.

YU, P.; LOW, M. Y. ; ZHOU, W. Design of experiments and regression modelling in food flavour and sensory analysis: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v.71, n.January 2017, p.202-215, 2018.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ARTIGO 1: MODELAGEM MATEMÁTICA DO FATOR DE PROTEÇÃO RELATIVO DOS ANTIOXIDANTES NATURAIS EM BODIESEL COMERCIAL

RESUMO

O biodiesel é capaz de substituir o diesel por possuir propriedades físico-químicas semelhantes e possuir muitas vantagens, porém, esse biocombustível, devido à natureza da matéria prima empregada na sua produção, é suscetível a oxidação assim há a necessidade da aplicação substâncias antioxidantes. As opções e variedades de antioxidante são muitas, mas os antioxidantes naturais tem sido destaque em função de ser não tóxico e eficaz. Para retardar o processo oxidativo do biodiesel foram utilizados extratos alcoólicos de amora, flores de hibisco e folhas de sene que apresentaram, respectivamente, teor de compostos fenólicos de 16,45; 4,62 e 4,06 mg_{EAG} g_{massa seca}⁻¹ expressos em equivalente de ácido gálico. O objetivo deste trabalho foi apresentar modelos matemáticos, do tipo regressão linear múltipla, para expressar a capacidade de proteção dos antioxidantes à reação de oxidação, através do fator de proteção relativo, utilizando como variáveis independentes os parâmetros de conformidade do biodiesel. Esses modelos se apresentaram adequados para fins preditivos com coeficientes de determinação (R^2) e ajustados (R_{aju}^2) variando entre 0,88 e 0,96 e valores de p inferiores a 0,05 além da baixa dispersão entre os valores preditos e observados. Através das curvas de nível, utilizando as variáveis independentes mais significativas, foi possível analisar o comportamento do fator de proteção relativo. A otimização dos modelos matemáticos, contendo apenas os termos significativos, apresentou FPR de 5,31 para extrato de amora, 0,83 para extrato de flores de hibisco e 1,41 para folhas de sene.

Palavras chave: regressão linear múltipla; biocombustível; estabilidade oxidativa; otimização.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é capaz de substituir o diesel por possuir propriedades físico-químicas semelhantes. O desenvolvimento e o uso de biocombustíveis são importantes por diminuir a dependência da importação de petróleo e derivados, minimizar os efeitos das emissões veiculares e controlar as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera (ALMEIDA et al., 2011; KUMAR, 2017).

Pode ser produzido a partir de variados tipos de matéria-prima como óleos e gorduras (CREMONEZ et al., 2015). No Brasil, as principais matérias primas utilizadas para a produção do biodiesel são óleo de soja (70%), gordura bovina (16%) e outras como gordura de ave, óleo residual e gordura suína (BRASIL, 2017).

Uma desvantagem do biodiesel é ser suscetível à oxidação, um contraste com os combustíveis fósseis que são inertes. As reações de oxidação afetam as características essenciais, que prejudicam os produtores e fornecedores do biocombustível (ALMEIDA et al., 2015).

Na oxidação ocorre a formação de radicais livres que degradam e polimerizam os componentes presentes quando expostos a presença do oxigênio, luz, temperatura, enzimas, íons de elementos metálicos e umidade, tornando difícil garantir sua qualidade, de forma a atender a todos os parâmetros de conformidade obrigatórios para a sua comercialização como a massa específica, ponto de fulgor, viscosidade, estabilidade oxidativa, índice de acidez dentre outros (DAMASCENO et al., 2013; BORSATO et al., 2014; SOUSA et al., 2014; MARTINS et al., 2015). Para retardar a oxidação devem-se eliminar as condições que favorecem o início da oxidação ou/e acrescentado antioxidantes.

Existem vários antioxidantes sendo estudados e em comercialização. Os sintéticos são os mais utilizados como o terc-butil- hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) e propil galato (PG)(BORSATO et al., 2014). Os problemas desses antioxidantes sintéticos são o alto valor financeiro e toxicidade (SOUSA et al., 2014). Assim a alternativa são os antioxidantes de origem natural feitos a partir de frutas, condimentos, chás e flores (MELO et al., 2008; CID-ORTEGA; GUERRERO-BELTRÁN, 2012; DEL RÉ; JORGE, 2012).

Os compostos fenólicos agem como antioxidante nesses extratos de origem natural sendo, em alguns casos, pigmentos que colore os alimentos, produtos de metabolismo secundário e normalmente produtos de reações de defesa das plantas contra agressões do meio ambiente (LORDÉLO et al., 2010).

A avaliação da capacidade antioxidante tem sido estudada para fins comparativos, chamando-o de fator de proteção relativo (SPACINO et al., 2016). No caso de Suja e colaboradores (2004) foram utilizados extratos metanólicos da torta de sésamo e antioxidantes sintéticos em óleos vegetais de soja e de girassol utilizando como parâmetro de comparação.

A regressão múltipla ajuda correlacionar vários fatores e prever sobre uma variável dependente. Já foi aplicado em diferentes áreas como na saúde (FADAE et al., 2017), ambiental, de biocombustíveis (BOLONIO et al., 2015) e capacidade antioxidante(MCKAY et al., 2017).

O objetivo deste trabalho foi obter modelos preditivos do tipo regressão linear múltipla do fator de proteção relativo de extratos de amora, flores de hibisco e folhas de sene.

MATERIAIS E MÉTODOS

1 - Quantidade de amostras de biodiesel

Foram utilizadas 47 amostras de biodiesel metílico comercial, fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

2 - Análise físico-química das amostras de biodiesel comercial

Os parâmetros, suas respectivas normas de procedimentos e materiais utilizados foram:

- **Massa específica (ASTM D4052)** foi determinado utilizando o densímetro (Incoterm) e uma proveta de 500 mL (Uniglas).
- **Ponto de fulgor (ASTM D93)** foi avaliado pelo equipamento da Elcar máquinas LTDA, que é específico para biodiesel.
- **Viscosidade cinemática a 40°C (ASTM D445)** foi determinado utilizando o viscosímetro da Láctea com a capilar calibrado, termômetro que mede até 150°C e cronômetro.
- **Teor de água (ASTM D6304)** foi determinado com o equipamento chamado Karl Fischer da Metrohm.
- **Índice de acidez (ASTM D664)** foi determinado por meio de titulação de hidróxido de sódio em amostra contendo o indicador fenolftaleína e uma mistura éter-álcool(2:1).
- **Ponto de névoa e fluidez (ASTM D2500)** foram determinados em um recipiente próprio da marca Elcar e dois termômetros (externo e outro dentro da amostra). Para manter a temperatura de -20°C foi utilizado uma mistura de gelo, sal de cozinha (Cisne) e álcool.

3 - Origem das amostras de amora, flores de hibisco e folhas de sene

As amostras de folhas de sene e flores de hibisco foram adquiridas no comércio em Londrina. As amoras foram doadas pela produtora de seda da cidade de Colorado-PR.

4 - Obtenção dos extratos antioxidantes

Os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco foram preparados utilizando 10 g de cada amostra seca previamente em estufa à 60°C, e adicionadas a 250 mL de álcool etílico absoluto (Synth). A mistura foi mantida ao abrigo da luz em repouso durante 48 horas, sendo posteriormente filtrada e concentrada até o volume menor que 50 mL com o auxílio de uma chapa de aquecimento à 60°C. Após um período de resfriamento a temperatura de 20°C, o extrato foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e aferido com álcool etílico absoluto (SPACINO et al., 2016).

5 - Determinação do teor de fenóis

O teor total de compostos fenólicos em cada extrato foi determinado, em triplicata, por espectrofotometria UV-Vis da marca Perkin Elmer, modelo UV-vis LAMBDA 25. Foi utilizado o reagente 0,2N de Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich) de acordo com a metodologia descrita por Kumazawa e colaboradores (2004).

6 - Determinação do período de indução

As amostras de biodiesel B100 foram adicionadas em extratos secos, isentos de álcool, de folhas de sene, amora e flores de hibisco, submetidas ao aquecimento no equipamento Rancimat® (Metrohm, modelo 873), na temperatura de 110 °C de acordo com a norma EN 14112, com fluxo de ar com vazão de 10 L h⁻¹.

Os dados de condutividade elétrica (μS) vs tempo (h) foram plotados e o ponto de inflexão da curva que representa o período de indução PI (h) foi obtido.

7 - Parâmetro cinético

Para o cálculo da constante de velocidade da reação (k), foi determinado o coeficiente angular (equação 1) da reta dos dados ajustados do tempo em horas vs o logaritmo neperiano da condutividade elétrica (Λ) (GALVAN et al., 2014).

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - kt \quad \text{Equação 1}$$

8 - Fator de proteção relativo

O fator de proteção relativo foi determinado através:

$$\text{FPR} = \frac{\text{PI}}{\text{PIC} \cdot V} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: FPR é o fator de proteção relativo, PI é o período de indução da amostra (h), PIC é o período de indução do controle (h) e V é o volume do extrato (mL) adicionado em 100 g de biodiesel.

9 - Modelo matemático

Para a modelagem do fator de proteção relativo foi utilizada uma regressão linear múltipla (Equação 3) obtida com a aplicação do software Statistica 9.0.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n \quad \text{Equação 3}$$

Os termos da equação são: Y a variável dependente que corresponde ao fator de proteção relativo, X_i são as variáveis independentes e β são os parâmetros estimados (HILL; LEWICKI, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O teor de compostos fenólicos, expressos em equivalente de ácido gálico, nos extratos de amora, flores de hibisco e folhas de sene foram de 16,45; 4,62 e 4,06 mg de EAG por g massa seca, respectivamente. A partir dos resultados obtidos e para avaliar a estabilidade oxidativa a 110 °C (PI), foram tomadas alíquotas de 1,30 a 2,00 mL de extrato de amora a fim de adicionar 3,50 a 5,38 mg_{EAG} em 100g de

biodiesel, 5,00 a 12,00 mL de extrato de flores de hibisco correspondendo a 3,31 a 5,85 mg_{EAG} em 100g de biodiesel e 4,30 a 7,60 mL para o extrato de folhas de sene correspondendo a 5,90 a 8,76 mg_{EAG} em 100g de biodiesel.

Os parâmetros fator de proteção relativo (FPR); massa específica (d); ponto de fulgor (PF); viscosidade cinemática a 40°C (V); teor de água (TA); índice de acidez (Ac); ponto de névoa (N); ponto de fluidez (F); constante de velocidade das amostras (k); constante de velocidade do controle (kC); a estabilidade oxidativa das amostras (PI) e a estabilidade oxidativa do controle (PIC) foram determinados, tabulados e processados no módulo de regressão linear múltipla do aplicativo Statistica 9.0. Esses dados estão nas Tabelas 1-3 no Apêndice.

Os modelos obtidos, contendo apenas os termos significativos, em nível de 5%, estão representados pelas equações 4, 5 e 6 tendo como resposta o FPR para o extrato de amora, flores de hibisco e folhas de sene respectivamente.

$$\text{FPR}_{\text{Amora}} = -7,18 - 0,33\text{PI} + 2,5 \cdot 10^{-3}\text{TA} + 2,19\text{Ac} + 0,34\text{F} + 4,47\text{kC} + 1,43\text{PIC} \quad \text{Equação 4}$$

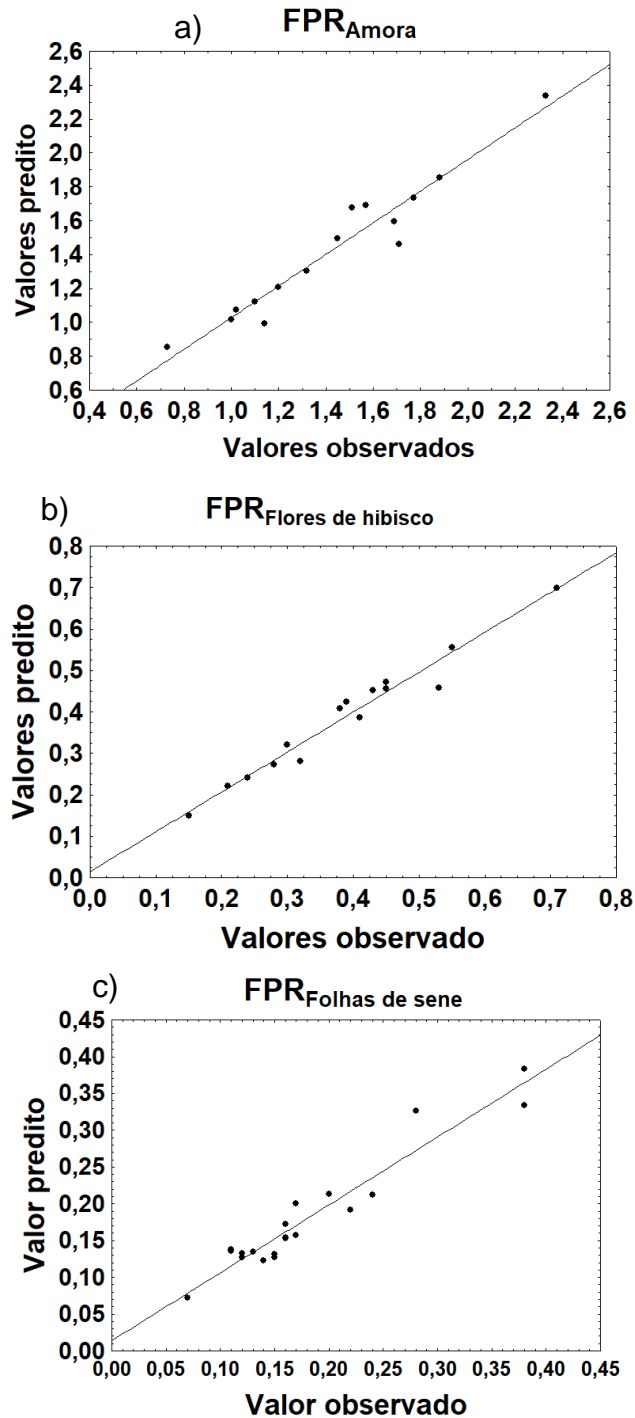
$$\text{FPR}_{\text{Hibisco}} = 3,66 + 41,21 \cdot 10^{-3}\text{Pi} - 1,39\text{k} + 1,79 \cdot 10^{-3}\text{PF} + 0,06\text{F} - 1,37\text{kC} - 0,60\text{PIC} \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{FPR}_{\text{Sene}} = -41,23 - 0,11\text{k} + 1,05\text{d} - 1,40 \cdot 10^{-3}\text{PF} - 8,00 \cdot 10^{-4}\text{TA} - 0,57\text{Ac} + 0,10\text{N} - 0,22\text{V} \quad \text{Equação 6}$$

Os valores dos coeficientes de determinação ficaram entre 0,92 a 0,96 e os ajustados entre 0,88 e 0,93 e a análise de variância mostrou que os modelos são significativos ($9,00 \cdot 10^{-6} \leq p \leq 2,58 \cdot 10^{-4}$) podendo ser utilizados para fins preditivos.

A Figura 1 mostra os gráficos de dispersão entre os valores observados e previstos para o modelo do FPR dos extratos utilizados.

Figura 1 - Gráficos de dispersão dos valores observados em função dos valores preditos para fator de proteção relativo dos extratos de amora (a), flores de hibisco (b) e folhas de sene (c).



Fonte: Statistica 9.0

Para todos os extratos, os modelos se mostraram apropriados, uma vez que os dados observados e previstos estão próximos à linha apresentando uma pequena dispersão sendo menor para o fator de proteção relativo do extrato de hibisco e maior para o extrato de sene.

Os modelos preditivos (Eq. 4-6) foram otimizados respeitando os limites de conformidade, impostos pela legislação relativa a comercialização do biodiesel no Brasil (Tabela 1).

Tabela 1- Parâmetros de conformidade do biodiesel

Característica	Método	Unidade	Limite
Massa específica (20°C)	ASTM D4052	kg m ⁻³	850 - 900
Ponto de fulgor	ASTM D93	°C	Mínimo 100
Índice de acidez	ASTM D664	mg _{KOH} g ⁻¹	Máximo 0,50
Viscosidade cinemática 40°C	ASTM D445	mm ² s ⁻¹	3 – 6
Teor de água	ASTM D 6304	mg kg ⁻¹	Máximo 350*
Estabilidade oxidativa	EN 14112	horas	Mínimo 8

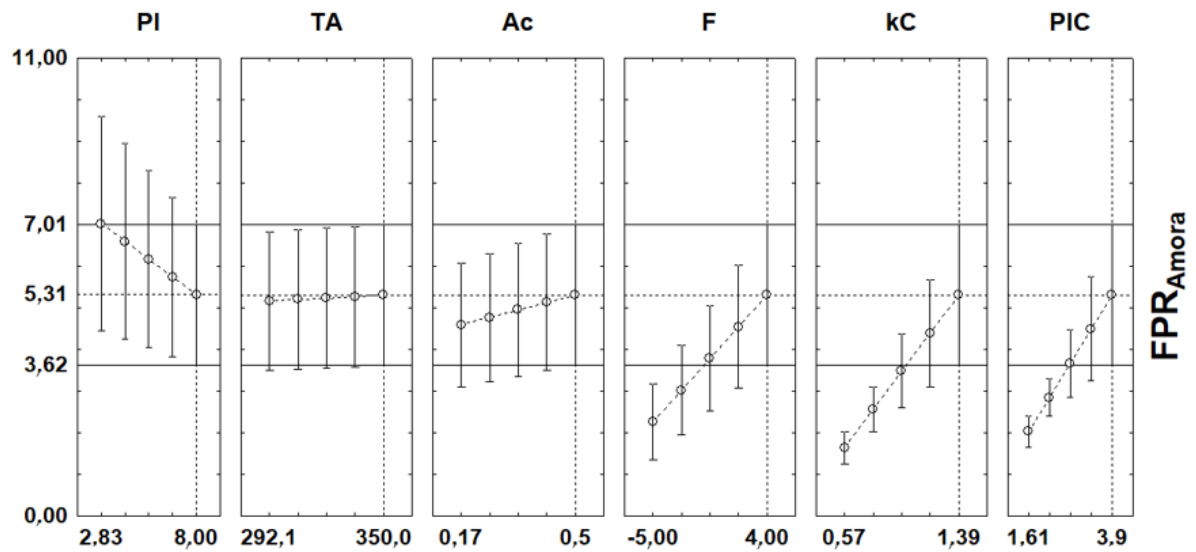
*Valor máximo para comercialização pelo distribuidor.

Fonte: Adaptado de BRASIL (2014)

O índice de acidez foi limitado a 0,50 mg_{KOH} g⁻¹ pois valores mais altos podem provocar a corrosão no motor do veículo(YAAKOB et al., 2014) e, o ponto de fluidez, mesmo que não exista limite para esse parâmetro, também não deve ser muito alto pois ele indica que o líquido deixa de fluir quando a temperatura é muito baixa, esse cuidado deve ser observado quando se utiliza ou transporta esse combustível em locais frios(CHENDYNSKI et al., 2016). O teor de água também precisa de limites pois a sua presença pode acelerar o processo de oxidação do biodiesel, promovendo o crescimento microbiano, corrosão das partes metálicas do tanque de armazenamento, participar na formação da emulsão e causar oxidação hidrolítica (PULLEN; SAEED, 2012).

A Figura 2 mostra a otimização do modelo (Eq.4) do fator de proteção relativo do extrato de amora considerando apenas os termos significativos em nível de 5%.

Figura 2 - Otimização do fator de proteção relativo do extrato de amora



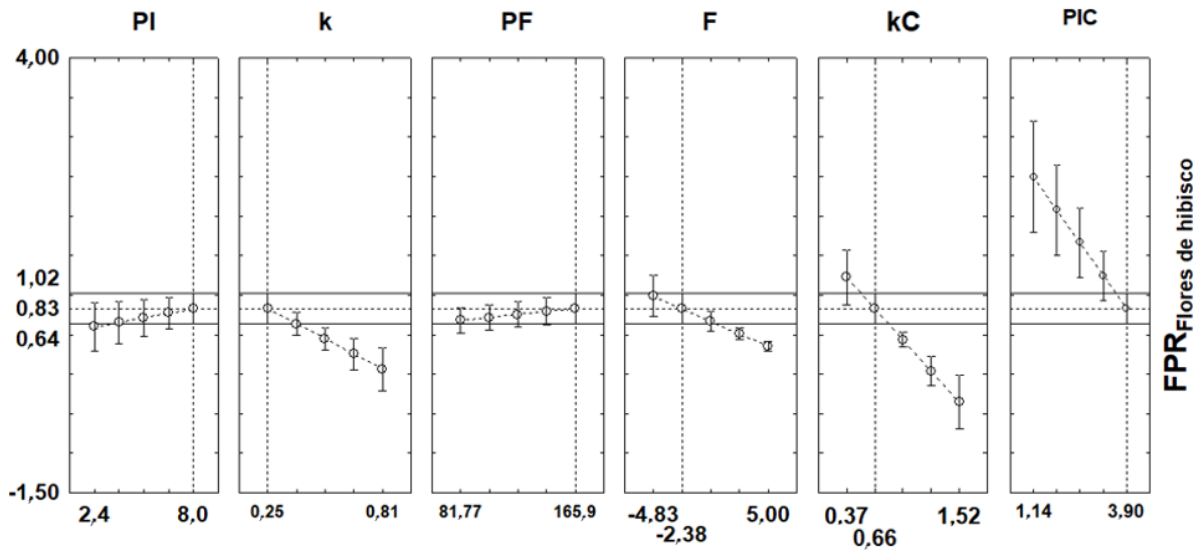
Fonte: Statistica 9.0

Na otimização do modelo do FPR de extrato de amora o valor máximo obtido foi de 5,31 com 8 h; 350 mg kg⁻¹; 0,50 mg_{KOH} g⁻¹; 4°C; 1,39 h⁻¹ e 3,90 h para o período de indução, teor de água, índice de acidez, ponto de fluidez, constante de velocidade e período de indução do controle respectivamente.

Aplicando os valores dos parâmetros otimizados (Figura 2) na Equação 4, determinou-se que o volume a adicionar de extrato de amora é de 0,38 mL, que corresponde a 1,03 mg_{EAG} em 100g de biodiesel, para obter um período de indução de 8 h.

A Figura 3 apresenta o valor ótimo do modelo (Eq. 5) do fator de proteção relativo de extrato de flores de hibisco.

Figura 3 - Otimização do fator de proteção relativo de extrato de flores de hibisco



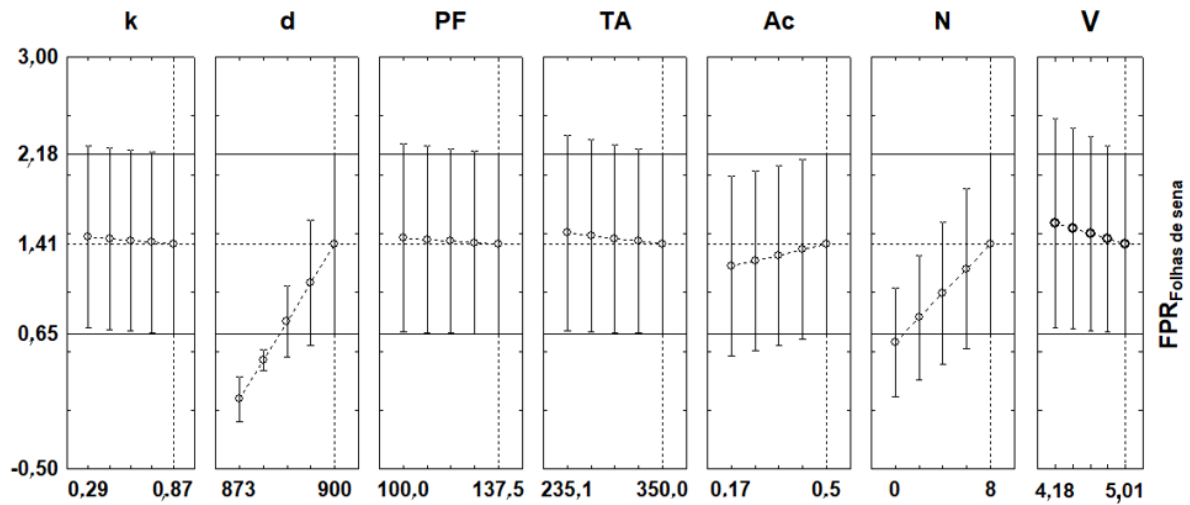
Fonte: Statistica 9.0

O melhor valor de FPR do extrato de flores de hibisco foi 0,83, com 8 h, 0,25 h⁻¹, 165,9°C, -2,38°C, 0,66 h⁻¹ e 3,9 h para período de indução, constante de velocidade, ponto de fulgor, ponto de névoa, constante de velocidade do controle e período de indução do controle de forma respectiva.

Ao utilizar os valores dos parâmetros otimizados na Equação 5, determinou-se que o volume a adicionar de extrato de flores de hibisco é de 2,47mL, que corresponde a 1,64 mg_{EAG} em 100g de biodiesel, para obter um período de indução de 8 h. Logo, a quantidade de compostos fenólicos necessária para obter o período de indução de 8 h com o extrato de flores de hibisco é maior do que o extrato de amora.

A otimização do fator de proteção relativo do extrato de folhas de sene está apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Otimização do fator de proteção relativo do extrato de folhas de sene.



Fonte: Statistica 9.0

A otimização do FPR do extrato de folhas de sene (Figura 4) foi de 1,62 com $0,87 \text{ h}^{-1}$; 900 kg L^{-1} ; $137,5^\circ\text{C}$; 350 mg kg^{-1} ; $0,5 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{ kg}^{-1}$; 8°C ; $5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ para constante de velocidade, massa específica, ponto de fulgor, teor de água, índice de acidez, ponto de névoa e viscosidade cinemática em 40°C respectivamente. Como o período de indução e o período de indução do controle não foram significativos em nível de 5% não foi possível calcular o volume ótimo do extrato e, conseqüentemente o teor de fenólicos.

A fim de comparação de todos os valores e termos obtidos nas otimizações das Equações 4-6 e nas Figuras 2 – 4, foram apresentados na Tabela 2. Todos os termos analisados foram utilizados pelo menos em um dos três modelos.

Tabela 2 – Valores e termos obtidos nas otimizações dos extratos de amora, flores de hibisco e folha de sene

	Amora	Flores de Hibisco	Folhas de sene
Fator de proteção relativo otimizado	5,31	0,83	1,41
Período de indução	8,00	8,00	-
Período de indução do controle	3,90	3,90	-
Massa específica	-	-	900
Ponto de fulgor	-	165,9	137,5
Teor de água	350	-	350
Índice de acidez	0,50	-	0,5
Ponto de névoa	-	-	8
Ponto de fluidez	4,00	-2,38	-
Constante de velocidade	-	0,25	0,87
Constante de velocidade do controle	1,39	0,66	-
Viscosidade	-	-	5,01

Fonte: Próprio autor

CONCLUSÃO

Os modelos de regressão linear múltipla de fator de proteção relativo dos extratos naturais foram adequados para estimar o FPR pois apresentaram alto coeficientes de determinação R^2 e R_{aju}^2 e valores do nível de significância (p) menores que 0,05 mostrando não haver desvios significativos em torno da função estimada e que as variações das respostas são explicadas pelos parâmetros utilizados. Foi observado uma baixa dispersão entre os valores preditos e experimentais e, o extrato de amora se mostrou mais eficiente na proteção do biodiesel contra o processo de oxidação.

REFERÊNCIA

ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUSA, R. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M. ; MUÑOZ, R. A. A. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v.90, n.11, p.3480-3484, 2011.

ALMEIDA, V. F. D.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A. ; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v.133, p.152-160, 2015.

ASTM international; ASTM D2500 - 05 Standard Test Method for Cloud Point of petroleum products, 2005.

_____. ASTM D4052 – 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002.

_____. ASTM D445 - 06 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of transparent and opaque liquids , 2000.

_____.ASTM D6304 - 07 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2004.

_____. ASTM D664 – 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.

_____.ASTM D93 – 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.

BOLONIO, D.; LLAMAS, A.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; AL-LAL, A. M.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. ; GÓMEZ, L. Estimation of cold flow performance and oxidation stability of fatty acid ethyl esters from lipids obtained from Escherichia coli. **Energy and Fuels**, 2015.

BORSATO, D.; CINI, J. R. D. M.; SILVA, H. C. D.; COPPO, R. L.; 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.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP Nº 45, de 25.08.2014.

_____. Ministério de Minas e Energia/Empresa de Pesquisa Energética. Balanço energético nacional 2017: Ano base 2016, 2017.

CHENDYNSKI, L. T.; ANGILELLI, K. G.; FERREIRA, B. A. D. D. ; BORSATO, D. Modelagem matemática aplicada a síntese do produtos da reação de transesterificação a partir de gordura animal e óleo vegetal. **Revista Virtual de Química**, v.8, n.3, p.823-837, 2016.

CID-ORTEGA, S. ; GUERRERO-BELTRÁN, J. A. Propiedades funcionales de la jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.). **Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos**, v.6-2, p.47-63, 2012.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; CÉZAR NADALETI, W.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; DE 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.

DAMASCENO, S. S.; SANTOS, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. ; QUEIROZ, N. Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage. **Fuel**, v.107, p.641-646, 2013.

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

EN 14112 (2003): Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin.

FADAE, S. B.; BEETHAM, K. S.; HOWDEN, E. J.; STANTON, T.; ISBEL, N. M. ; COOMBES, J. S. Oxidative stress is associated with decreased heart rate variability in patients with chronic kidney disease. **Redox Report**, v.22, n.5, p.197-204, 2017.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P. ; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of b100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v.37, n.2, p.244-248, 2014.

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

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

KUMAZAWA, S.; HAMASAKA, T. ; NAKAYAMA, T. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. **Food Chemistry**, v.84, p.329-339, 2004.

LORDÉLO, M.; SILVA, C.; SILVA COSTA, R.; DOS, A.; SANTANA, S.; GABRIELA, M. ; KOBLITZ, B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products. **Semina: Ciências Agrárias**, v.31, n.3, p.669-682, 2010.

MARTINS, G. I.; SECCO, D.; ROSA, H. A.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; MELEGARI DE SOUZA, S. N.; SANTOS, R. F.; BENETOLI DA SILVA, T. R. ; GURGACZ, F. Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.42, p.154-157, 2015.

MCKAY, G.; HUANG, W.; ROMERA-CASTILLO, C.; CROUCH, J. E.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. ; JAFFÉ, R. Predicting Reactive Intermediate Quantum Yields from Dissolved Organic Matter Photolysis Using Optical Properties and Antioxidant Capacity. **Environmental Science and Technology**, 2017.

MELO, E. D. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G. D. ; NASCIMENTO, R. J. D. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.44, p.193-201, 2008.

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

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

SPACINO, K. R.; SILVA, E. T. D.; 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.

SUJA, K. P.; ABRAHAM, J. T.; THAMIZH, S. N.; JAYALEKSHMY, A. ; ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, v.84, n.3, p.393-400, 2004.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K, S. ; AKBAR P, M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.35, p.136-153, 2014.

4.2. ARTIGO 2: CLASSIFICAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS EM BIODIESEL COMERCIAL COM APLICAÇÃO DE MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

RESUMO

O biodiesel devido a sua natureza de estar suscetível a oxidação, é necessário a adição de antioxidantes o mais rápido possível. Assim foram determinados os parâmetros fator de proteção relativo, período de indução, constante de velocidade, densidade, acidez, teor de água, ponto de fulgor, viscosidade, ponto de névoa e ponto de fluidez de 47 amostras de biodiesel contendo os antioxidantes dos extratos de folhas de sene, flores de hibisco e amora. Os resultados foram tabulados e apresentados a rede neural do tipo mapa auto-organizável para a classificação dos antioxidantes quanto a sua eficiência. Uma rede com topologia 35x 35 foi utilizada, pois se mostrou apropriada para a segmentação das amostras. Pela análise dos mapas de pesos foi possível verificar que o parâmetro mais adequado na classificação foi o fator de proteção relativo. A análise mostrou que dois agrupamentos distintos foram formados, um para o extrato de sene e outro incluindo extrato de amora e flores de hibisco.

Palavras chave: Mapa topológico, mapa de pesos, biocombustível.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o uso de biocombustíveis são importantes por diminuir a dependência de petróleo e derivados, minimizar os efeitos das emissões veiculares e controlar as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera (KUMAR, 2017).

O biodiesel, é um biocombustível que pode ser utilizado para a combustão em motores a diesel já existentes pois, apresenta similaridade de propriedades físico químicas com o diesel (SPACINO et al., 2016).

Para a produção e comercialização do biodiesel é necessário atender as normas estabelecidas pela legislação porém, uma das características que o coloca em desvantagem com o diesel é a sua baixa estabilidade oxidativa (ALMEIDA et al., 2015).

O biodiesel, quando exposto a presença do oxigênio, luz, temperatura, enzimas, íons de elementos metálicos e umidade, sofre a degradação e polimerização dos componentes presentes. Isto torna difícil garantir sua qualidade, de forma a atender a todos os parâmetros de conformidade obrigatórios para a sua comercialização como a massa específica, ponto de fulgor, viscosidade, estabilidade

oxidativa, índice de acidez dentre outros (DAMASCENO et al., 2013; BORSATO et al., 2014; SOUSA et al., 2014; MARTINS et al., 2015).

Para retardar a oxidação devemos eliminar as condições que favorecem o início da oxidação ou/e acrescentando antioxidantes. Existem vários antioxidantes, sendo os sintéticos os mais utilizados como o terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) e propil galato (PG). Os problemas desses antioxidantes sintéticos são o alto valor e toxicidade (SOUZA et al., 2014). Assim a alternativa são os antioxidantes de origem natural obtidos a partir de frutas, condimentos, chás e flores (MELO et al., 2008; CID-ORTEGA; GUERRERO-BELTRÁN, 2012; DEL RÉ; JORGE, 2012).

Antioxidantes naturais tem sido uma alternativa e tem se mostrado eficazes no controle da oxidação em óleos comestíveis e biodiesel e, possuem a vantagem de serem biodegradáveis e não tóxicos (CORDEIRO et al., 2013). Porém, em biodiesel ainda não estão sendo utilizados na prática (COPPO et al., 2014).

Nos antioxidantes naturais os compostos responsáveis pela capacidade de proteção a oxidação são os do tipo fenólicos com mais de 8.000 estruturas químicas relatadas na literatura, são amplamente dispersos em todo o reino vegetal e muitos ocorrem nos alimentos (OROIAN; ESCRICHE, 2015). Muitos compostos fenólicos, presentes nos extratos vegetais, apresentam múltiplas atividades, devido a sua capacidade de inibir os radicais livres, quelando metais de transição, interrompendo a reação de propagação dos radicais livres na oxidação lipídica, modificando o potencial redox do meio e reparando moléculas atacadas por radicais livres (ASOLINI, 2006; DEL RÉ; JORGE, 2012; TERUEL et al., 2015).

Os avanços na ciência e o desenvolvimento de equipamentos de alta precisão possibilitaram obter uma grande quantidade de dados experimentais, porém, dificultando a extração e a análise das informações mais relevantes. Portanto, o conhecimento e a aplicação de técnicas de dados de processamento existentes são essenciais para destacar as informações mais relevantes, correlacioná-las, armazená-las e disponibilizá-las para uso (HAIR et al., 2006).

Existem várias formas de análise de dados como as regressões, redes neurais, análise de componentes principais, algoritmos genéticos entre outros. A escolha do tipo de modelagem a ser feita varia com o número de dados, se possui comportamento linear ou não e se possui muitas variáveis envolvidas.

As redes neurais artificiais foram desenvolvidas e motivadas pelo desempenho do cérebro humano de processar informações e realizar tarefas de reconhecimento perceptivo (HAYKIN, 2001). Uma das redes neurais artificiais, proposta por Teuvo Kohonen em 1982, é o mapa auto organizável (MAO) que possui uma aprendizagem não supervisionada e permite a identificação de padrões desconhecido (JIANG et al., 2012; PALOMO et al., 2012; HUANG; GENTILI; REGGIA, 2015) .

A rede neural do tipo MAO é construída em uma grade uni ou bidimensional de neurônios para capturar as características importantes contidas nos dados, em grande quantidade de entrada de interesse. Os resultados são apresentados em mapas topológicos onde a semelhança entre os dados é definida por grupos, de modo que os grupos próximos compartilhem semelhanças, enquanto os distantes têm características diferentes (HAYKIN, 2001; PALOMO et al., 2012).

Seus algoritmos são inspirados na neurobiologia, com os mecanismos para a auto-organização que possuem três processos: competição, cooperação e adaptação sináptica (HAYKIN, 2001). Podem ser aplicados em problemas de agrupamentos e exploração de dados na indústria, finanças, ciências naturais e linguística (KOHONEN, 2013).

Objetivo deste trabalho foi aplicar a rede do tipo MAO, utilizando dados de propriedades físico-químicas do biodiesel, para avaliar a eficiência dos antioxidantes naturais e os parâmetros que mais influenciaram na segmentação das amostras contendo os extratos.

METODOLOGIA

1- Biodiesel comercial

Foram utilizadas 47 amostras de biodiesel metílico B100 comercial, fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina no período compreendido entre janeiro e dezembro de 2017.

2- Análise físico-química

Os parâmetros analisados foram: massa específica (ASTM D4052); ponto de fulgor (ASTM D93); viscosidade cinemática a 40°C (ASTM D445); teor de

água (ASTM D6304); índice de acidez (ASTM D664); ponto de névoa e fluidez (ASTM D2500) e estabilidade oxidativa (EN 14112).

3- Obtenção dos extratos antioxidantes

Os extratos de folhas de sene, amora e flores de hibisco foram preparados utilizando 10 g de cada amostra seca previamente em estufa à 60°C, e adicionadas a 250 mL de álcool etílico absoluto (Synth). Essa mistura foi mantida ao abrigo da luz em repouso durante 48 horas, sendo posteriormente filtrada e concentrada até aproximadamente 50 mL com o auxílio de uma chapa de aquecimento à 60°C. Após um período de resfriamento a temperatura ambiente, o extrato foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e aferido com álcool etílico absoluto (SPACINO et al., 2016).

4- Determinação do teor de fenóis

O teor total de compostos fenólicos em cada extrato foi determinado, em triplicata, por espectrofotometria (Perkin Elmer, modelo UV-vis LAMBDA 25), usando o reagente 0,2N de Folin-Ciocateau (Sigma-Aldrich)(KUMAZAWA; HAMASAKA; NAKAYAMA, 2004).

5- Determinação do período de indução

As amostras de biodiesel B100 foram misturadas com os extratos secos, isentos de álcool, de folhas de sene, amora e flores de hibisco, submetidas ao aquecimento no equipamento Rancimat® (Metrohm, modelo 873), na temperatura de 110 °C de acordo com a norma EN 14112, com fluxo de ar com vazão de 10 L h⁻¹. Os dados de condutividade elétrica (μS) vs tempo (h) foram plotados e o ponto de inflexão da curva que representa o período de indução PI (h) foi obtido.

6- Parâmetro cinético

Para o cálculo da constante de velocidade da reação (k), foi determinado o coeficiente angular (equação 1) da reta dos dados ajustados do tempo em horas vs o logaritmo natural da condutividade elétrica (Λ) (GALVAN et al., 2014).

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - kt \quad \text{Equação 1}$$

7- Fator de proteção relativo

O fator de proteção relativo foi determinado através da equação a seguir:

$$FPR = \frac{PI}{PIC.V} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: FPR é o fator de proteção relativo, PI (h) é o período de indução da amostra, PIC (h) é o período de indução do controle e V (mL) é o volume do extrato adicionado.

8- Processamento dos dados no MAO

Foi aplicado o módulo de redes neurais artificiais (MAO) com a taxa de aprendizado e a relação de vizinhança começando respectivamente em 0,2 e 17 (CREMASCO et al., 2016).

A topologia utilizada foi 35x35 com 3000 épocas de treinamento. Todos os resultados foram processados pelo software Matlab® R2007 em um Intel® Core™ i5 utilizando uma rotina desenvolvida de acordo com o algoritmo descrito em Haykin (2001).

As variáveis fator de proteção relativo (FPR), período de indução (PI), constante de velocidade (k), densidade (d), acidez (Ac), teor de água (TA), ponto de fulgor (PF), viscosidade cinemática (V), ponto de névoa (N), ponto de fluidez (F), constante de velocidade do controle (kC) e período de indução do controle (PIC) das 47 amostras de biodiesel comercial foram tabuladas e apresentadas a rede neural MAO para a classificação quanto a eficiência dos extratos de antioxidantes naturais de amora (A), flores de hibisco (H) e folhas de sene (S).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O teor de compostos fenólicos foi determinado em equivalente de ácido gálico, nos extratos de amora, flores de hibisco e folhas de sene sendo 16,45; 4,62 e 4,06 mg de EAG por g massa seca, respectivamente.

A Tabela 1 mostra os valores máximos (max), mínimo (Min), médio (M) e desvio padrão (Sd) dos parâmetros analisados.

Tabela 1 - Valores máximos, mínimos, média e desvio padrão dos parâmetros utilizados em antioxidantes naturais

		FPR	PI	k	d	PF	TA	Ac	N	F	V	k C	PIC
Amora	Min	0,73	2,83	0,31	876,30	86,60	292,10	0,13	3,00	-5,00	4,18	0,57	1,61
	Max	2,33	7,86	0,78	886,30	166,00	566,40	0,85	7,50	4,00	5,02	1,39	3,90
	M	1,43	5,53	0,48	878,58	123,83	389,05	0,37	5,73	0,87	4,56	0,95	2,87
	Sd	0,41	1,49	0,16	3,24	21,03	83,23	0,23	1,85	2,85	0,24	0,29	0,86
Hibisco	Min	0,15	2,93	0,25	876,30	86,60	292,10	0,13	3,00	-5,00	4,18	0,57	1,61
	Max	0,71	9,09	0,79	886,30	166,00	566,40	0,85	7,50	4,00	5,02	1,39	3,90
	M	0,39	5,93	0,47	878,58	123,83	389,05	0,37	5,73	0,87	4,56	0,95	2,87
	Sd	0,14	1,76	0,17	3,24	21,03	83,23	0,23	1,85	2,85	0,24	0,29	0,86
Sene	Min	0,07	1,92	0,38	876,30	86,60	292,10	0,13	3,00	-5,00	4,18	0,57	1,61
	Max	0,38	5,97	0,93	886,30	166,00	566,40	0,85	7,50	4,00	5,02	1,39	3,90
	M	0,18	4,45	0,58	878,26	125,40	387,70	0,34	5,93	1,20	4,53	0,92	2,97
	Sd	0,08	0,95	0,15	2,87	22,08	76,30	0,21	1,69	2,57	0,23	0,27	0,80

Fonte: Statistica (2009)

A Tabela 1 mostra os valores mínimos (Min), máximos (Max), médio (M) e os desvios padrão nas (Sd) de cada parâmetro analisado para cada extrato utilizado nas 47 amostras de biodiesel. Os desvios padrão estão com maiores valores para o ponto de fulgor e para o teor de água, pois estes foram os parâmetros que se apresentaram com mais amostras fora dos parâmetros estabelecidos pela legislação.

Os dados de todas as amostras (Tabela 1) foram utilizados para alimentar o módulo de redes neurais artificiais do tipo mapa auto-organizável (MAO), disponível na *toolbox* de redes neurais do software MATLAB R2007, para a segmentação das amostras de acordo com o antioxidante natural utilizado.

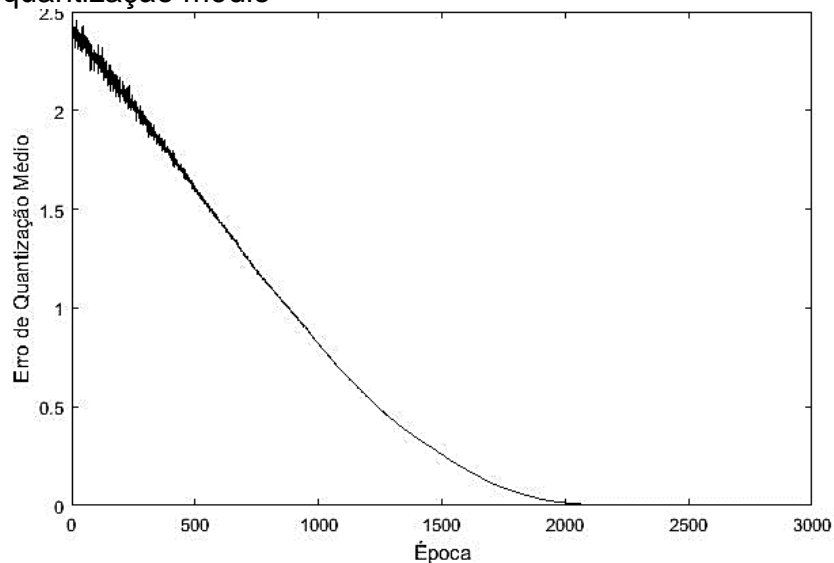
Uma rede foi treinada com topologia hexagonal 35x35, 3000 épocas de treinamento, com taxa de aprendizagem inicial de 0,1 e relação de vizinhança inicial de 17 (CREMASCO et al., 2016). A taxa de aprendizagem e o valor da relação de vizinhança, com o aumento do número de épocas de treinamento, decaíram até 0,01 e 0,42 respectivamente.

De acordo com Boishebert e colaboradores (2006), a topologia deve ser escolhida de modo que não possua poucos neurônios em relação ao número das amostras, para que estas não se sobreponham. Entretanto, não pode ter um número de neurônios muito grande para que as amostras não se dispersem exageradamente, pois assim podem ser formados mais grupos do que desejado. Além disso, uma

topologia maior provocaria um desperdício de tempo de processamento computacional. Segundo Haykin (2001), essa taxa de aprendizagem deve ser mantida pequena para a uma boa precisão estatística, na faixa de 0,01 durante a convergência. Porém esse valor não deve diminuir a zero, pois o mapa de características pode apresentar defeito topológico (CREMASCO et al., 2016).

Outro parâmetro de desempenho da rede é o número de épocas de treinamento, que é a quantidade de vezes que a rede analisa os dados de entrada até que o erro médio quantizado se estabilize no final da aprendizagem (KOHONEN, 1997). O gráfico de treinamento (Figura 1) mostra o erro de quantização em relação ao número de épocas e a estabilização que foi obtida a partir de 2500 épocas com erro de quantização médio em torno de 0,01.

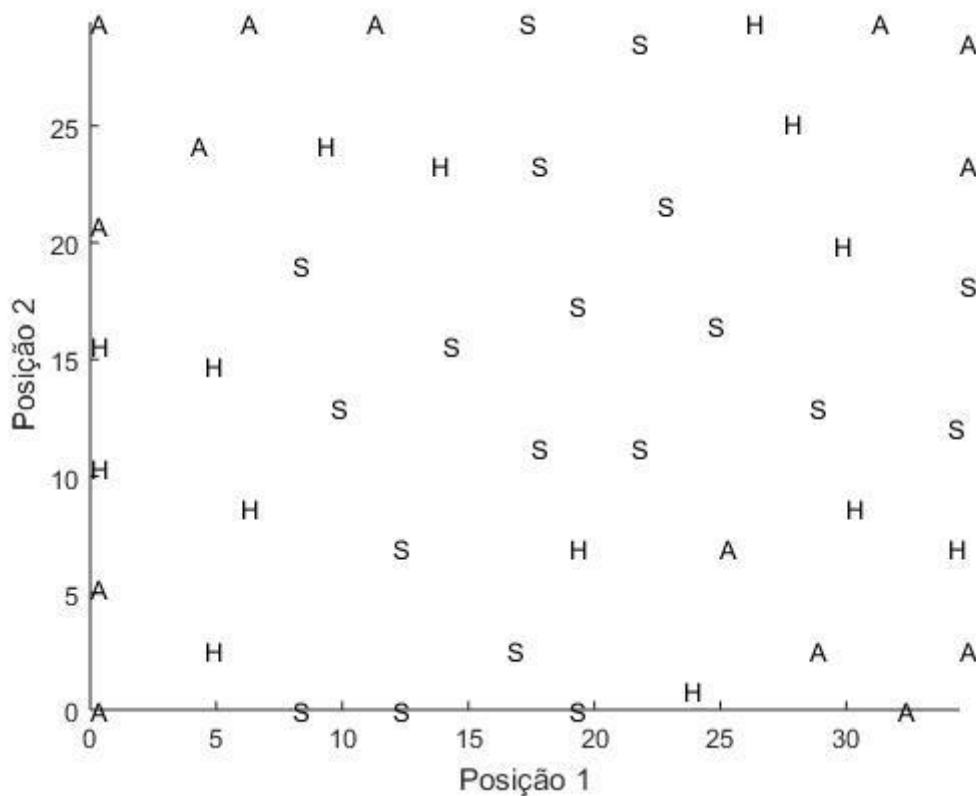
Figura 1 - Gráfico de treinamento de número de épocas em função de erro de quantização médio



Fonte: Matlab® R2007

A Figura 2 mostra a distribuição dos antioxidantes naturais utilizados na topologia 35x35 com 3000 épocas de treinamento. O mapa topológico apresentou separação dos antioxidantes, sendo que nas extremidades ficaram localizadas as amostras contendo extrato de amora (A), na parte central as amostras com extrato de folha de sene (S) e entre esses dois os com flores de hibisco (H). Portanto foram formados dois grupos distintos, o de hibisco e o de amora ficando este último entremeado com as amostras contendo extrato de sene mostrando, com isso, não haver distinção entre estes dois extratos.

Figura 2- Distribuição das amostras de acordo com o neurônio vencedor



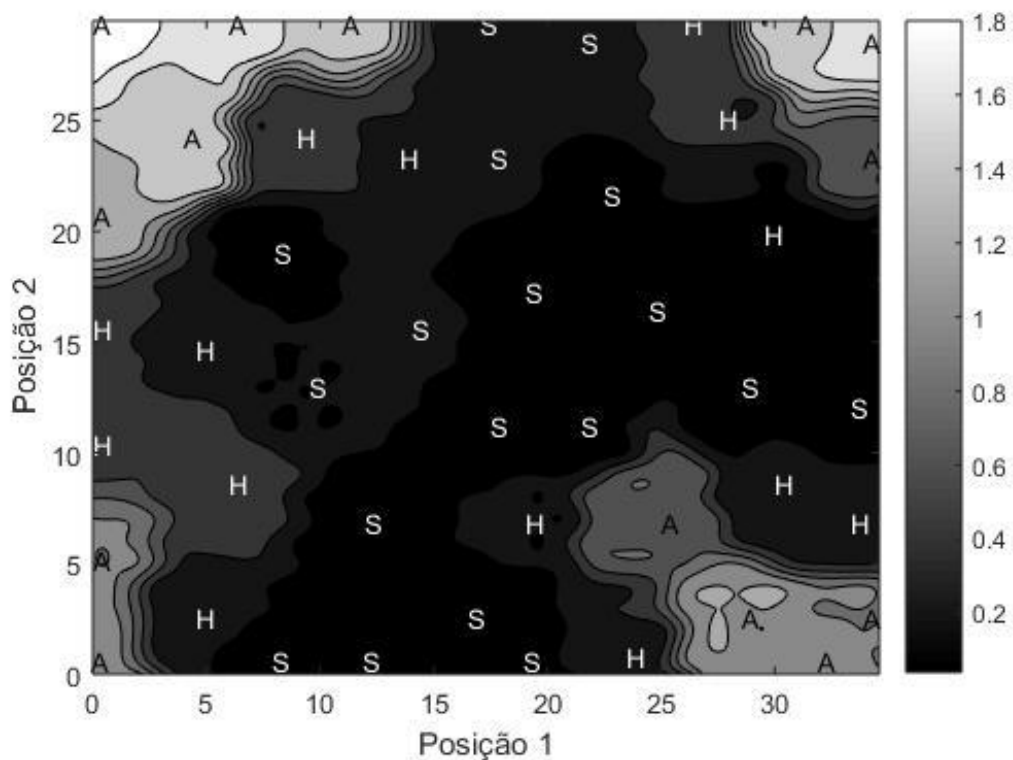
Fonte: Matlab® R2007

Do mapa topológico é possível extrair regras de comportamento para cada grupo formado e concluir a influência de cada variável nos resultados. Logo, no mapa topológico podem ser sobrepostas faixas de pesos referentes a cada variável, gerando-se um mapa de pesos para cada parâmetro utilizado. As amostras podem ser identificadas dentro de faixas de pesos, designadas por tonalidades diferentes, sendo que amostras pertencentes à mesma faixa possuem pesos semelhantes para aquela variável. A presença de amostras predominando em faixas de pesos iguais ou próximas significa que aquele parâmetro não foi tão importante para segmentar as amostras das demais. Apesar de cada mapa apresentar os resultados de somente uma variável, as influências de todas as demais foram consideradas pela rede neural utilizada. Portanto, o mapa de peso é um gráfico de contorno para cada plano de peso, que indica se existem diferenças entre as amostras para cada variável utilizada na classificação de grupos, que possibilita avaliar a variável que mais contribui durante a formação de grupos.

A Figura 3 apresenta o mapa de pesos para a variável fator de proteção relativo onde é possível verificar que as amostras de biodiesel contendo

extrato de amora se encontram nos cantos com os pesos maiores com as cores branca e cinza claro. A maioria das amostras de biodiesel contendo extrato de folhas de sene está na região de pesos menores com as cores preto e cinza escuro. Os valores dos pesos estavam de acordo com a capacidade de proteção e teor de fenólicos de cada extrato, os maiores valores para a amora e os menores para a folha de sene.

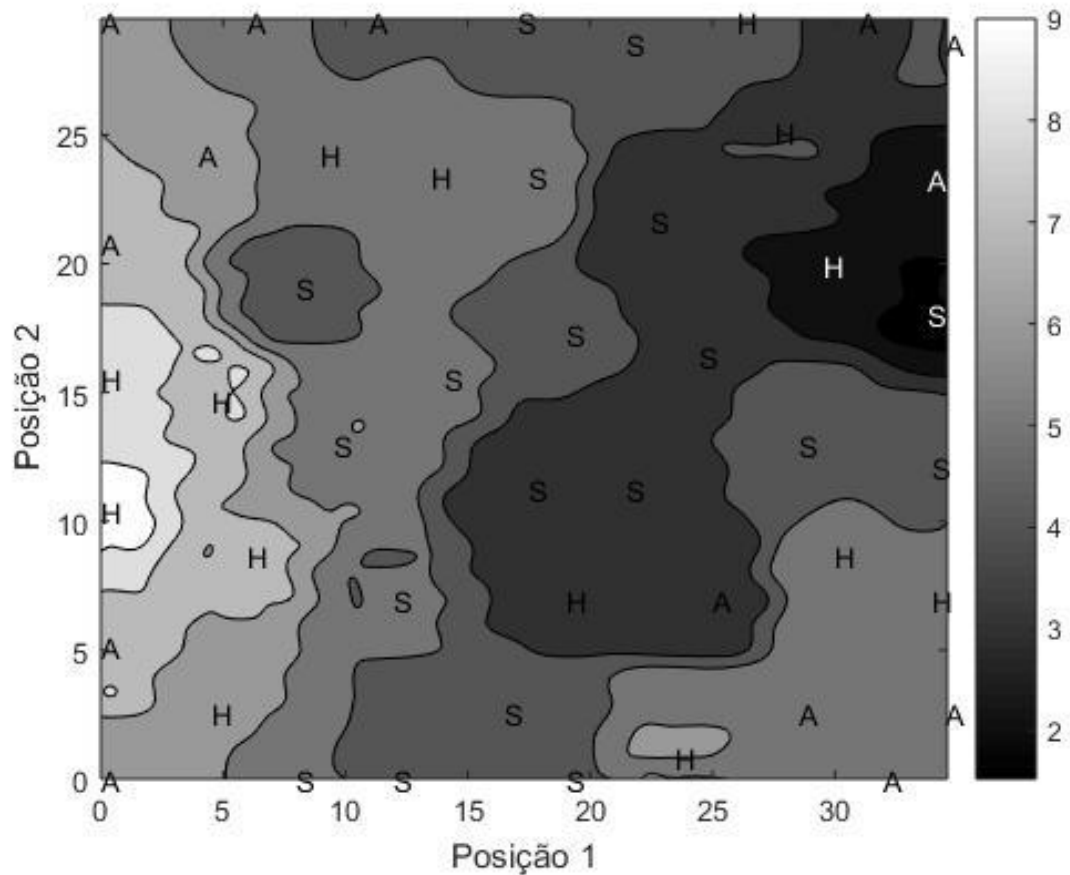
Figura 3- Mapa de pesos para a variável fator de proteção relativo



Fonte: Matlab® R2007

A Figura 4 apresenta o mapa de pesos para a variável período de indução onde é possível verificar que os maiores pesos foram das amostras contendo hibisco e amora representados em branco e cinza claro na parte esquerda do mapa. Porém em outras áreas os pesos ficaram heterogêneos, com mistura das amostras.

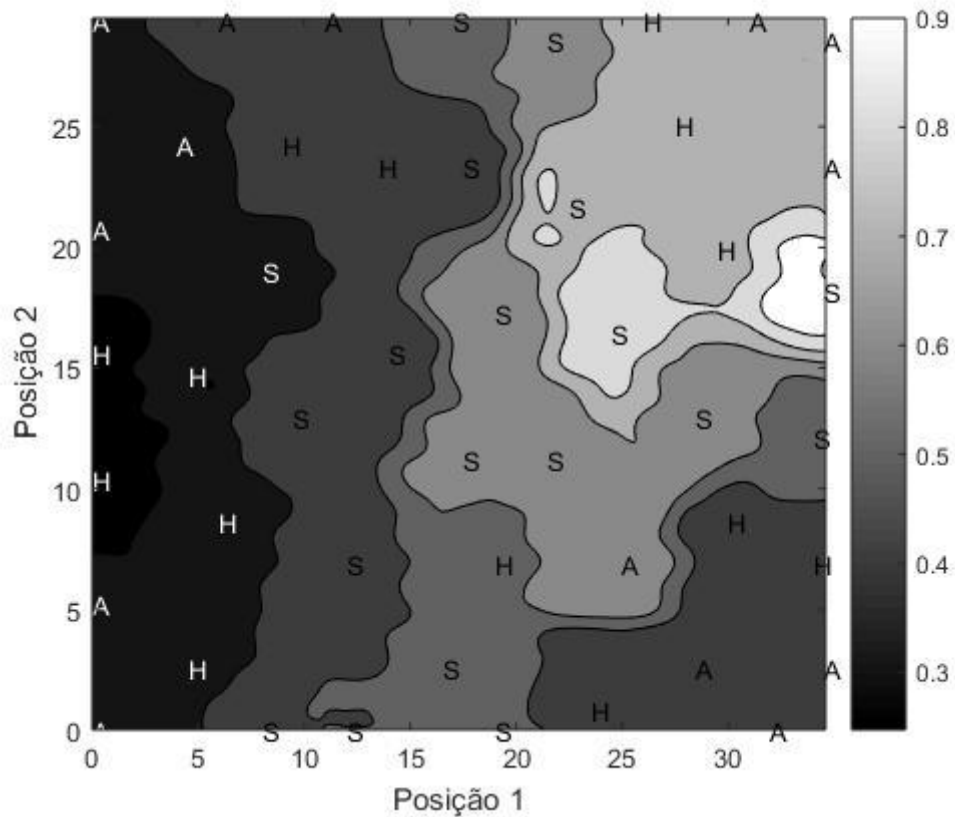
Figura 4- Mapa de pesos para a variável período de indução.



Fonte: Matlab® R2007

A Figura 5 representa o mapa de peso da variável constante de velocidade. Podemos observar uma relação inversa ao observado na Figura 4 onde a área da parte esquerda, que estava com alto peso ficou com baixo peso. Na parte superior direita as amostras que estava com baixos pesos ficaram com valores mais altos.

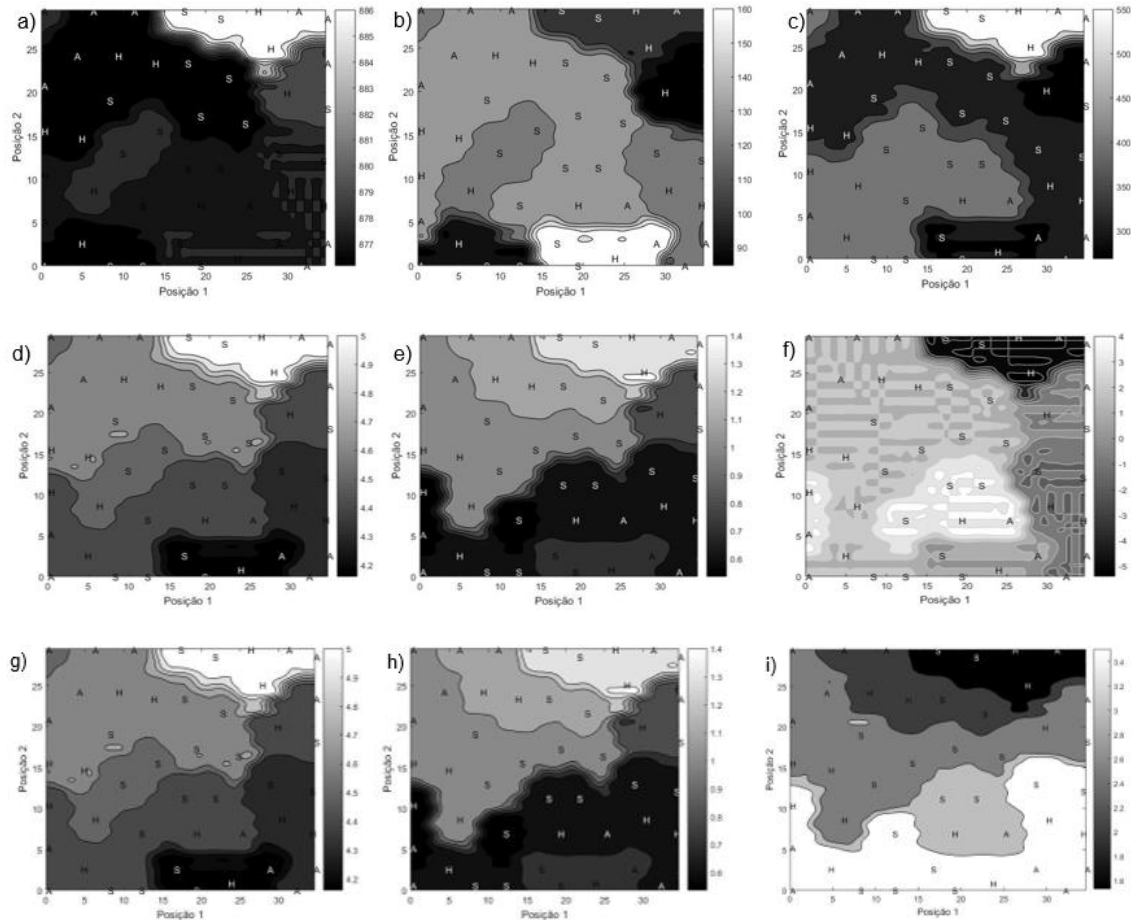
Figura 5- Mapa de pesos para a variável constante de velocidade da amostra.



Fonte: Matlab® R2007

A Figura 6 mostra os 9 mapas de pesos para as variáveis densidade, acidez, teor de água, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, ponto de névoa, ponto de fluidez, período de indução do controle e constante de velocidade do controle, porém não demonstraram separação de acordo com os tipos de extrato de antioxidantes naturais, mas através de testes realizados retirar essas variáveis atrapalha na distribuição de amostras.

Figura 6 - Mapas de peso da densidade(a), ponto de fulgor (b), teor de água (c), índice de acidez (d), ponto de névoa (e), ponto de fluidez(f), viscosidade cinemática (g), período de indução do controle (h) e constante de velocidade do controle (i).



Fonte: Matlab® R2007

CONCLUSÃO

A rede neural artificial do tipo de mapa auto-organizado foi eficaz na separação das amostras de biodiesel contendo diferentes extratos de antioxidantes naturais de folhas de sene, amora e flores de hibisco.

A topologia 35x35 e 3000 épocas de treinamento apresentaram menor erro de quantificação e melhor separação das amostras que permitiram a visualização dos grupos em um mapa topográfico.

Os parâmetros mais importantes para a segmentação das amostras e diferenciar a eficiência dos extratos quanto a proteção do biodiesel contra o processo de oxidação foram o fator de proteção relativo, período de indução e constante da velocidade.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. F. D.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A. ; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v.133, p.152-160, 2015.

ASOLINI, F. C. Atividade Antioxidante e Antibacteriana dos Compostos Fenólicos dos Extratos de Plantas Usadas como Chás. **Brasilian Journal of food technology**, p.2005-2006, 2006.

ASTM international; ASTM D2500 - 05 Standard Test Method for Cloud Point of petroleum products, 2005.

_____. ASTM D4052 – 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002.

_____. ASTM D445 - 06 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of transparent and opaque liquids , 2000.

_____.ASTM D6304 - 07 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2004.

_____. ASTM D664 – 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.

_____.ASTM D93 – 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.

BORSATO, D.; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; ORIVES, J. R.; ANGILELLI, K. G. ; COPPO, R. L. Kinetic and thermodynamic parameters of biodiesel oxidation with synthetic antioxidants: Simplex centroid mixture design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.25, n.11, p.1984-1992, 2014.

CID-ORTEGA, S. ; GUERRERO-BELTRÁN, J. A. Propiedades funcionales de la jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.). **Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos**, v.6-2, p.47-63, 2012.

COPPO, R. L.; PEREIRA, J. L. S.; DA, H. G. C. S.; ANGILELLI, K. G.; RODRIGUES, P. R. 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.

CORDEIRO, A. M. T. M.; MEDEIROS, M. L.; SILVA, M. A. A. D.; SILVA, I. A. A.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L.; QUEIROZ, N. ; SOUZA, A. G. Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.114, n.2, p.827-832, 2013.

CREMASCO, H.; BORSATO, D.; ANGILELLI, K. G.; GALÃO, O. F.; BONA, E. ; VALLE, M. E. Application of self-organising maps towards segmentation of soybean samples by determination of inorganic compounds content. **Journal of the science of food and agriculture**, v.96, n.1, p.306-310, 2016.

DAMASCENO, S. S.; SANTOS, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. ; QUEIROZ, N. Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage. **Fuel**, v.107, p.641-646, 2013.

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

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P. ; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of b100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v.37, n.2, p.244-248, 2014.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E. ; TATHAM, R. L. *Multivariate Data Analysis*. London, v.6. 2006

HAYKIN, S. *Neural networks: principles and practice*. **Bookman**, 2001.

HUANG, D.-W.; GENTILI, R. J. ; REGGIA, J. A. Self-organizing maps based on limit cycle attractors. **Neural Networks**, v.63, p.208-222, 2015.

JIANG, X.; LIU, K.; YAN, J. ; CHEN, W. Application of improved SOM neural network in anomaly detection. **Physics Procedia**, v.33, p.1093-1099, 2012.

KOHONEN, T. Essentials of the self-organizing map. **Neural Networks**, v.37, p.52-65, 2013.

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

KUMAZAWA, S.; HAMASAKA, T. ; NAKAYAMA, T. Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. **Food Chemistry**, v.84, p.329-339, 2004.

MARTINS, G. I.; SECCO, D.; ROSA, H. A.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; MELEGARI DE SOUZA, S. N.; SANTOS, R. F.; BENETOLI DA SILVA, T. R. ; GURGACZ, F. Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.42, p.154-157, 2015.

MELO, E. D. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G. D. ; NASCIMENTO, R. J. D. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.44, p.193-201, 2008.

OROIAN, M. ; ESCRICHE, I. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v.74, p.10-36, 2015.

PALOMO, E. J.; NORTH, J.; ELIZONDO, D.; LUQUE, R. M. ; WATSON, T. Application of growing hierarchical SOM for visualisation of network forensics traffic data. **Neural Networks**, v.32, p.275-284, 2012.

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

SPACINO, K. R.; SILVA, E. T. D.; 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.

TERUEL, M. R. O.; GARRIDO, M. D.; ESPINOSA, M. C. ; LINARES, M. B. N. Effect of different format-solvent rosemary extracts (*Rosmarinus officinalis*) on frozen chicken nuggets quality. **Food Chemistry**, v.172, n.5957, p.40-46, 2015.

4.3. ARTIGO 3: MODELAGEM MATEMÁTICA DO FATOR DE PROTEÇÃO RELATIVO DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS EM BIODIESEL COMERCIAL

RESUMO

O biodiesel é capaz de substituir o diesel por possuir propriedades físico-químicas semelhantes, porém, esse biocombustível, devido à natureza da matéria prima empregada na sua produção, é suscetível a oxidação daí a necessidade da aplicação substâncias antioxidantes. As opções e variedades de antioxidante são muitas, mas os antioxidantes sintéticos como o terc-butil-hidroquinona (TBHQ), o butil-hidroxianisol (BHA) e o butil-hidroxitolueno (BHT) são os mais utilizados. O objetivo do presente trabalho foi apresentar modelos matemáticos, do tipo regressão linear múltipla, para expressar a capacidade de proteção dos antioxidantes à reação de oxidação através do fator de proteção relativo, utilizando como variáveis independentes os parâmetros de conformidade do biodiesel. Esses modelos se apresentaram adequados para fins preditivos com coeficientes de determinação (R^2) e ajustados (R_{aju}^2) variando entre 0,88 e 0,93 e valores de p inferiores a 0,05 além da baixa dispersão entre os valores preditos e observados. Através das curvas de nível, utilizando as variáveis independentes mais significativas, foi possível analisar o comportamento do fator de proteção relativo. A otimização dos modelos matemáticos, contendo apenas os termos significativos, apresentou FPR de 120,11 para TBHQ, 30,05 para BHT e 41,52 para BHA.

Palavras chave: Regressão linear múltipla; TBHQ; BHA; BHT; Biocombustível

INTRODUÇÃO

Para ser comercializado, o biodiesel deve manter as suas características essenciais pouco alteradas durante o período de armazenamento, assim a manutenção da sua qualidade durante um tempo de armazenamento maior tem sido uma grande preocupação para produtores e fornecedores do biodiesel (ALMEIDA et al., 2015).

Pois diferentemente dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes, o biodiesel devido à variedade de óleos e gorduras utilizados na sua fabricação, tende a formar radicais livres e degradar-se quando exposto a presença do oxigênio do ar, luz, temperatura, enzimas, íons de elementos metálicos e umidade, tornando difícil garantir sua qualidade, de forma a atender a todos os parâmetros de conformidade obrigatórios para a sua comercialização (DAMASCENO et al., 2013; BORSATO et al., 2014; SOUSA et al., 2014; MARTINS et al., 2015).

Como a reação em cadeia, da auto-oxidação do biodiesel B100, se inicia e se propaga mediante a formação de radicais livres, sua desativação ou remoção, determinaria cedo o fim da auto-oxidação em etapas, antes que os produtos

responsáveis pela formação de gomas pudessem formar-se. Então se deduz que os antioxidantes devem ser acionados o mais cedo possível no processo de obtenção do biodiesel. Portanto, o processo de oxidação pode ser inibido ou diminuído eliminando as condições que favorecem o início da oxidação ou com adição de antioxidantes que inibem a iniciação e propagação das reações químicas indesejáveis. Assim, surge a necessidade de aplicação de antioxidantes, a fim de manter as características físico-químicas do biodiesel até ao seu uso (MCCORMICK et al., 2007; SOUSA et al., 2014).

O fator de proteção tem sido utilizado em alguns trabalhos para avaliar a efetividade dos antioxidantes naturais quanto a inibição da oxidação do biodiesel e óleos vegetais. Medeiros e colaboradores (2014) determinaram o fator de proteção de biodiesel utilizando metodologias de extração diferente a fim de comparação. Suja e colaboradores (2004) utilizaram extratos metanólicos da torta de sésamo e antioxidantes sintéticos em óleos vegetais de soja e de girassol utilizando como parâmetro de comparação o fator de proteção. Para a obtenção do modelo preditivo do FPR do TBHQ, BHT e BHA em biodiesel comercial foi utilizado o modelo de regressão linear múltipla Statistica 9.0

MATERIAL E MÉTODOS

1 - Biodiesel

Foram utilizados amostras de biodiesel B100 comercial fornecido pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina

2- Análise de conformidade e de caracterização do biodiesel

Os parâmetros analisados foram: massa específica (ASTM D4052); ponto de fulgor (ASTM D93); viscosidade cinemática a 40°C (ASTM D445); teor de Água (ASTM D 6304); índice de acidez (ASTM D664); ponto de névoa e fluidez (ASTM D2500) e a estabilidade oxidativa (EN 14112).

3 - Antioxidante sintético

Foram utilizados os antioxidantes em grau P.A.: butil-hidroxianisol (BHA) da Synth com 98,5%, butil-hidroxitolueno (BHT) da Biotec com 99% e terc-butilhidroquinona (TBHQ) da Sigma Aldrich com 97%, cujas quantidades adicionadas no biodiesel foram de 20 a 100 mg de antioxidante sintético em 100 mL de biodiesel (MAIA et al., 2011).

4 - Determinação do período de indução

As análises para a determinação da estabilidade oxidativa das amostras de Biodiesel contendo os antioxidantes sintéticos, serão realizadas no equipamento Rancimat do modelo 873 (Metrohm®-Herisau/Switzerland), em temperaturas de 110°C com o fluxo de ar de 10 L h⁻¹(EN 14112). Os dados de condutividade elétrica (μS) vs tempo (h) foram plotados e o ponto de inflexão da curva que representa o período de indução PI (h) foi obtido.

5 - Fator de proteção relativo

O fator de proteção relativo foi determinado através da equação a seguir:

$$FPR = \frac{PI}{PIC.m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: FPR é o fator de proteção relativo, PI é o período de indução da amostra, PIC é o período de indução do controle e m é a massa(g) para os antioxidantes sintéticos em 100 g de biodiesel.

6 - Determinação da constante de velocidade

Para o cálculo da constante de velocidade da reação (k), foi determinado o coeficiente angular (equação 2) da reta dos dados ajustados do tempo em horas vs o logaritmo neperiano da condutividade elétrica (Λ)(GALVAN et al., 2014).

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 - kt \quad \text{Equação 2}$$

7 - Regressão linear múltipla

Para os antioxidantes sintético o modelo mais adequado foi do tipo de regressão múltipla como na seguinte equação:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n \text{ Equação 3}$$

Onde Y é a variável dependente que corresponde ao fator de proteção relativo, X são as variáveis independentes e β são os parâmetros estimados (HILL; LEWICKI, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os fatores de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos foram modelados utilizando as variáveis independentes: massa do antioxidante (m), período de indução da amostra (PI), constante de velocidade (k), ponto de fulgor (PF), ponto de névoa (N), ponto de fluidez (F), viscosidade cinemática a 40 °C (V), constante de velocidade do controle (kc) e período de indução do controle (PIC). Esses dados estão nas Tabelas 4, 5 e 6 no Apêndice.

Os modelos obtidos, contendo apenas os termos significativos, em nível de 5%, estão representados pelas equações 4, 5 e 6 tendo como resposta o FPR do TBHQ, BHT e BHA respectivamente.

$$\text{FPR}_{\text{TBHQ}} = 8752,60 - 1185,64m + 15,29\text{PI} - 9,80d - 12,95\text{N} + 11,66\text{F} - 27,70\text{PIC} \text{ Equação 4}$$

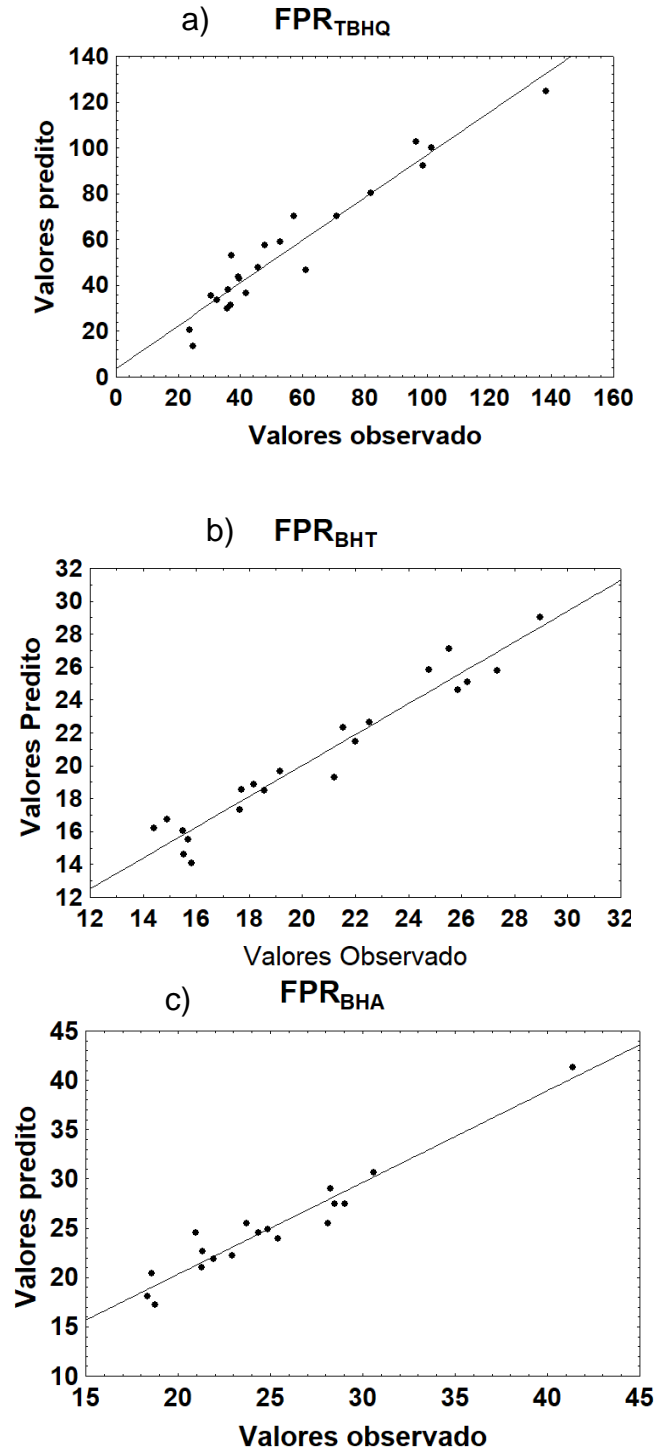
$$\text{FPR}_{\text{BHT}} = 6 - 134,92m + 3,57\text{PI} + 11,48k + 0,1\text{TA} + 17,64\text{Ac} - 0,03\text{N} - 1,81\text{PIC} \text{ Equação 5}$$

$$\text{FPR}_{\text{BHA}} = 0,22 - 188,02m + 4,075\text{PI} + 14,78k + 0,03\text{TA} + 20,87\text{Ac} + 4,07\text{kC} - 3\text{PIC} \text{ Equação 6}$$

Os valores dos coeficientes de determinação ficaram entre $0,93 \leq R^2 \leq 0,94$, os ajustados entre $0,88 \leq R^2_{\text{ajus}} \leq 0,91$ e a análise de variância mostrou que os modelos são significativos ($7,29 \cdot 10^{-8} \leq p \leq 4,8 \cdot 10^{-5}$) podendo ser utilizados para fins preditivos.

A Figura 1 apresenta o gráfico de dispersão entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais.

Figura 1 - Gráfico de dispersão dos valores preditos versus valores observados para o fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos terc-butil-hidroquinona (a), butil-hidroxitolueno (b) e butil-hidroxianisol (c)

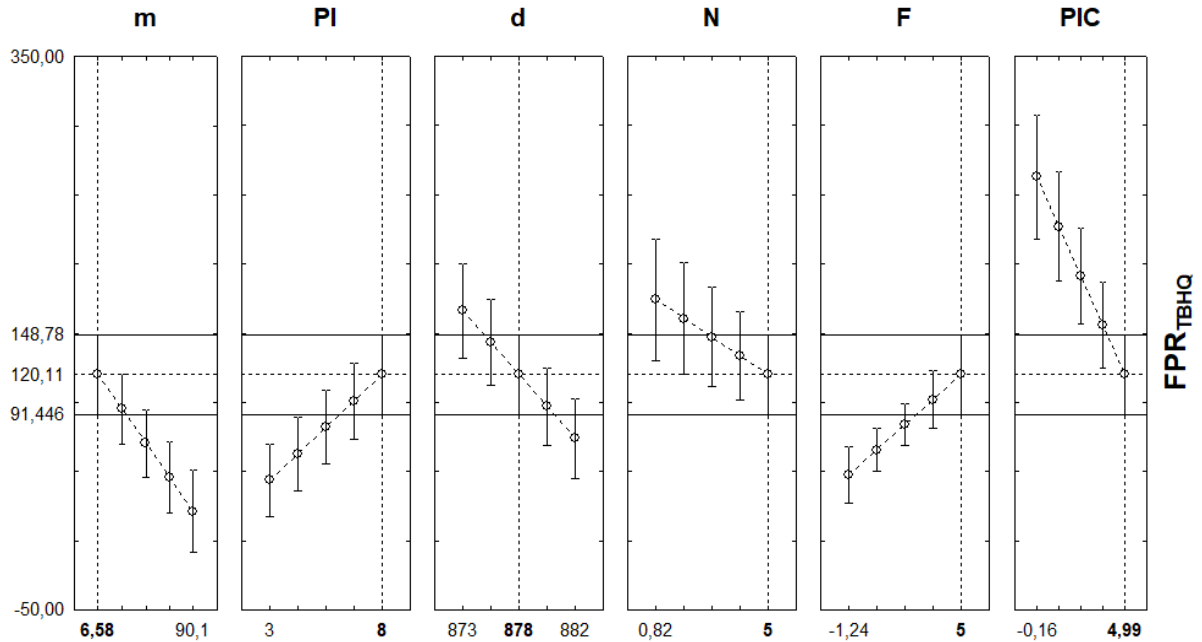


Fonte: Statistica 9.0

Para todos os antioxidantes sintéticos utilizados, os modelos se mostraram apropriados, uma vez que os dados observados e previstos estão próximos à linha apresentando uma pequena dispersão.

Os modelos preditivos (Equações 4-6) foram otimizados respeitando os limites de conformidade, impostos pela legislação relativa a comercialização do biodiesel no Brasil (BRASIL,2014). A Figura 2 mostra a otimização do fator de proteção relativo do TBHQ considerando os termos utilizados na construção do modelo da Equação 4.

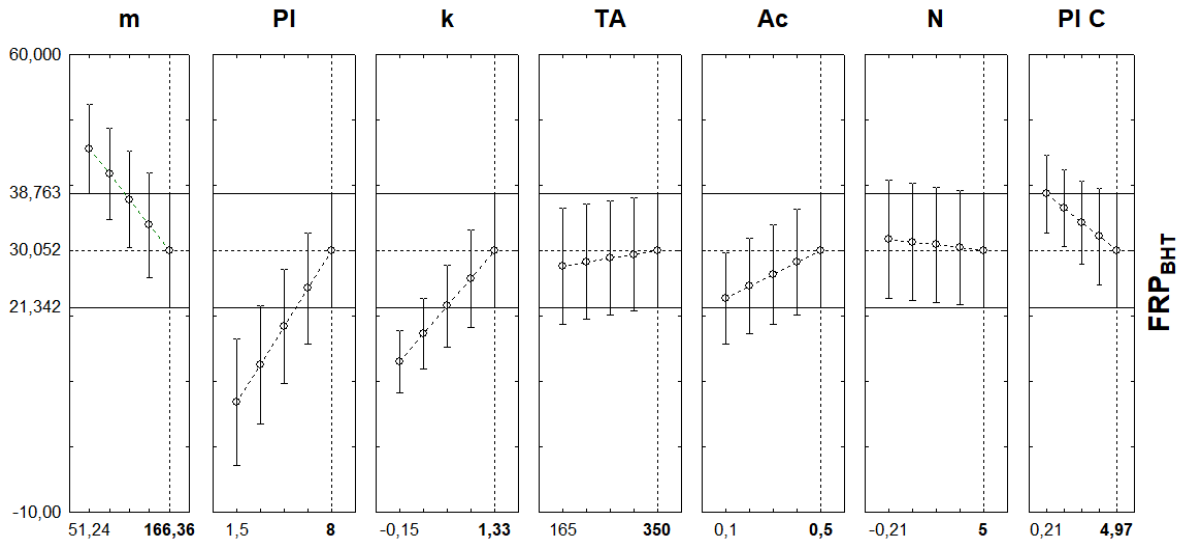
Figura 2- Otimização do fator de proteção relativo do TBHQ



Fonte: Statistica 9.0

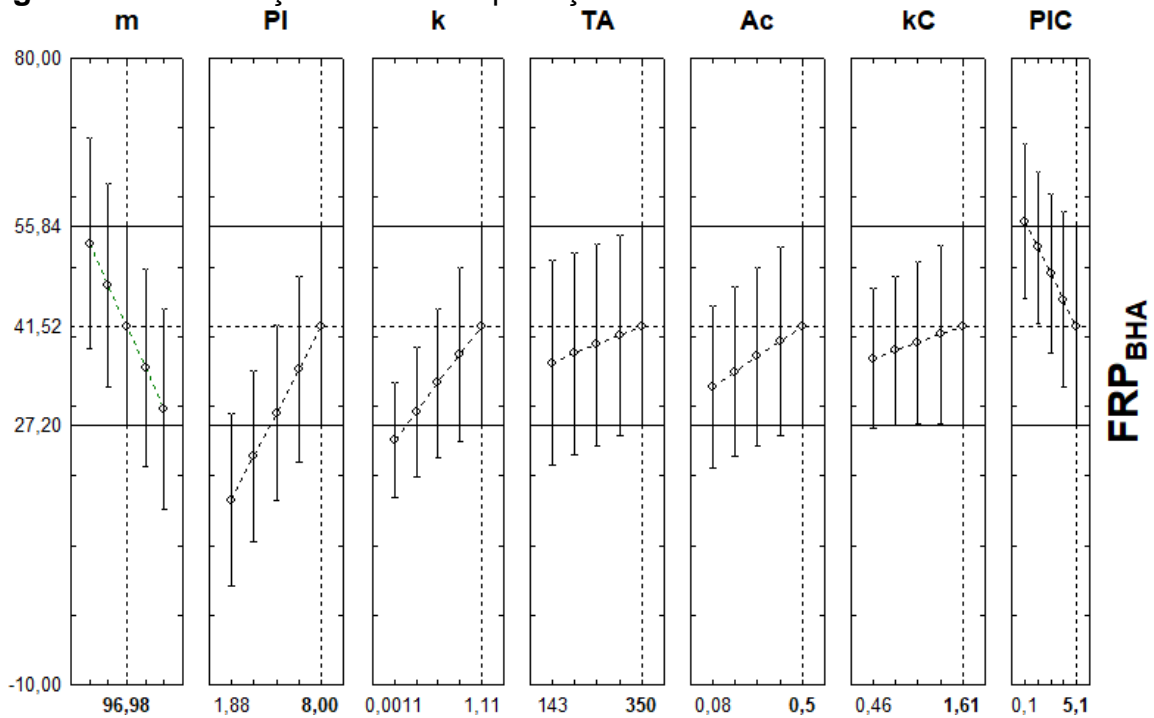
Na otimização do modelo do FPR do TBHQ o valor máximo obtido foi de 120,11 com 6,58 mg; 8h; 878 kg L⁻¹; 5°C; 5°C e 4,99h para a massa do antioxidante, período de indução, massa específica, ponto de névoa, ponto de fluidez e período de indução do controle respectivamente.

A Figura 3 mostra a otimização do BHT com todos os termos da Equação 5.

Figura 3 - Otimização do fator de proteção relativo do BHT

Fonte: Statistica 9.0

O melhor valor de FPR do BHT foi 30,05 com 166,36 mg; 8h; 1,33h⁻¹; 350 mg/kg; 0,5 mg_{KOH} kg⁻¹; 5°C; 4,95h para massa do antioxidante, período de indução, constante de velocidade, teor de água, índice de acidez, ponto névoa e período de indução do controle de forma respectiva. O fator de proteção relativo do BHA otimizado está sendo mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Otimização do fator de proteção relativo do BHA

Fonte: Statistica 9.0

O valor ótimo do FPR do BHA foi de 41,52 com os valores 96,98 mg; 8h; $1,11h^{-1}$; 350 mg kg^{-1} ; $0,5\text{ mg}_{\text{KOH}}\text{ kg}^{-1}$; $1,61h^{-1}$; 4,95h para a massa do antioxidante, período de indução, constante de velocidade, teor de água, índice de acidez, constante de velocidade do controle e período de indução do controle de forma respectiva.

A fim de comparação de todos os valores e termos obtidos nas otimizações das Equações 4-6 apresentadas nas Figuras 2 – 4, eles foram dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores e termos obtidos na otimização dos modelos de TBHQ, BHA e BHT

	TBHQ	BHA	BHT
Fator de proteção relativo	120,11	41,51	30,05
Massa do antioxidante	6,58	96,98	166,36
Período de indução	8,00	8,00	8,00
Período de indução do controle	4,99	5,1	4,97
Massa específica	878	-	-
Ponto de fulgor	-	-	-
Teor de água	-	350	350
Índice de acidez	-	0,5	0,5
Ponto de névoa	5,00	-	5,00
Ponto de fluidez	5,00	-	-
Constante de velocidade	-	1,11	1,33
Constante de velocidade do controle	-	1,61	-
Viscosidade	-	-	-

Fonte: Próprio autor

Não foram utilizados todos os termos analisados nos modelos como o ponto de fulgor e a viscosidade por serem não significativos em nível de 5%.

O valor otimizado do FPR do TBHQ ficou muito acima do BHT e BHA, devido a sua capacidade de proteção a oxidação ser maior e precisar de massa menor.

No caso dos antioxidantes sintéticos a diferença entre eles pode ser explicada pela estruturas químicas. O TBHQ possui dois grupos hidroxila ligada no

seu anel benzênico, enquanto o BHA e BHT possuem um grupo hidroxila. A hidroxila de compostos fenólicos é importante por doar hidrogênio para impedir que ocorra a propagação da reação de oxidação. Relata-se que na proteção a oxidação do TBHQ os seus compostos derivados também possui propriedades antioxidantes, em alguns casos até maior (ZHOU; XIONG; SHI, 2016).

Um outro ponto que podemos avaliar é a capacidade de doação de hidrogênio em função da entalpia de dissociação de ligação (EDL), ou seja, a força motriz para a transferência de hidrogênio do antioxidante para o radical livre. Essa força de transferência aumenta com a menor entalpia de dissociação, e essa energia de ligação deve ser menor que os valores da EDL dos radicais livres de peróxido e de hidroperóxido (368 – 376 kJ mol⁻¹), exemplo o fenol simples possui EDL de 379 kJ mol⁻¹ um valor maior que dos radicais livres, assim ele não possui a capacidade antioxidante. Para que fique com os valores de EDL inferior a estrutura deve possuir na posição orto ou para os grupos de doadores de eletrons fortes metil, etil, hidroxila e metóxido. Quando os grupos ligados ao fenol são receptores de eletrons como NO₂, COOH e halogênios ocorre uma redução na eficacia do antioxidante. Já grupos na posição orto e para ajudam a estabilizar o radical fenoxilo gerado pelo antioxidante. A maior eficiência apresentada pelo antioxidante BHA, quando comparada com a do BHT, se justifica devido a presença do grupo metóxido (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

CONCLUSÃO

Os modelos de regressão linear múltipla de fator de proteção relativo dos antioxidantes sintéticos foram adequados para estimar o FPR pois apresentaram alto coeficientes de determinação R^2 e R_{aju}^2 e valores do nível de significância (p) menores que 0,05 mostrando não haver desvios significativos em torno da função estimada e que as variações das respostas são explicadas pelos parâmetros utilizados.

Para todos os modelos foi observada uma baixa dispersão entre os valores preditos e experimentais e o TBHQ foi mais eficiente na proteção do biodiesel contra o processo de oxidação.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. F. D.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A. ; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v.133, p.152-160, 2015.

ASTM international; ASTM D2500 - 05 Standard Test Method for Cloud Point of petroleum products, 2005.

_____. ASTM D4052 – 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002.

_____. ASTM D445 - 06 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of transparent and opaque liquids , 2000.

_____.ASTM D6304 - 07 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2004.

_____. ASTM D664 – 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.

_____.ASTM D93 – 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.

BORSATO, D.; CINI, J. R. D. M.; SILVA, H. C. D.; COPPO, R. L.; 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.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP Nº 45, de 25.08.2014.

DAMASCENO, S. S.; SANTOS, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. ; QUEIROZ, N. Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage. **Fuel**, v.107, p.641-646, 2013.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P. ; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of b100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. **Química Nova**, v.37, n.2, p.244-248, 2014.

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

MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P. ; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v.92, n.9, p.1750-1755, 2011.

MARTINS, G. I.; SECCO, D.; ROSA, H. A.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; MELEGARI DE SOUZA, S. N.; SANTOS, R. F.; BENETOLI DA SILVA, T. R. ; GURGACZ, F. Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.42, p.154-157, 2015.

MCCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L. ; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v.88, n.7, p.651-657, 2007.

MEDEIROS, M. L.; CORDEIRO, A. M. M. T.; QUEIROZ, N.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L. ; SOUZA, A. G. Efficient Antioxidant Formulations for Use in Biodiesel. **Energy & fuels**, v.28, p.1074–1080-1074–1080, 2014.

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

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

SUJA, K. P.; ABRAHAM, J. T.; THAMIZH, S. N.; JAYALEKSHMY, A. ; ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, v.84, n.3, p.393-400, 2004.

VARATHARAJAN, K. ; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.82, n.August 2016, p.2017-2028, 2017.

ZHOU, J.; XIONG, Y. ; SHI, Y. Antioxidant Consumption Kinetics and Shelf-Life Prediction for Biodiesel Stabilized with Antioxidants Using the Rancimat Method. **Energy and Fuels**, v.30, n.12, p.10534-10542, 2016.

4.4. ARTIGO 4: CLASSIFICAÇÃO DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS EM BODIESEL COMERCIAL COM APLICAÇÃO DE MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

RESUMO

O biodiesel pode substituir o diesel, porém é biodegradável que prejudica os produtores e comerciantes pelo tempo de armazenamento. A solução é a adição de antioxidantes. Foram determinados os parâmetros fator de proteção relativo, período de indução, constante de velocidade, densidade, acidez, teor de água, ponto de fulgor, viscosidade, ponto de névoa e ponto de fluidez de 67 amostras de biodiesel contendo os antioxidantes TBHQ, BHA e BHT. Os resultados foram tabelados e apresentados a rede neural do tipo mapa auto-organizável para a classificação quanto a eficiência dos antioxidantes. Uma rede com topologia 15x15 foi utilizada, pois se mostrou apropriada para a segmentação das amostras. Pela análise dos mapas de pesos foi possível verificar que os parâmetros mais adequados na classificação foram o fator de proteção relativo e o período de indução. A análise mostrou que dois agrupamentos distintos foram formados, um para o TBHQ e outro para BHA com BHT.

Palavras chaves

Mapa topológico; Mapa de pesos; Biocombustível

INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis produzidos a partir de fontes de energia sustentáveis e renováveis para serem utilizados em veículos de ignição por compressão, podendo ser usado diretamente em motores existentes uma vez que as suas propriedades são em geral semelhantes às do diesel (BORSATO et al., 2014).

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleo vegetal e gordura animal, porém essas matérias primas apresentam em sua composição ácidos graxos contendo insaturações que torna o produto obtido suscetível a oxidação (BORSATO et al., 2010).

Para ser comercializado, o biodiesel deve manter as suas características essenciais pouco alteradas durante o período de armazenamento, assim a manutenção da sua qualidade durante um tempo de armazenamento maior tem sido uma grande preocupação para produtores e fornecedores do biodiesel (ALMEIDA et al., 2015).

Para evitar ou retardar a degradação do biodiesel, dos óleos e gorduras, são empregados substâncias químicas denominados de antioxidantes que têm sido eficientes na inibição da oxidação lipídica (BORSATO et al., 2010). O fator de proteção relativo (FPR), definido pela razão entre o PI das amostras contendo biodiesel em mistura com antioxidantes sintéticos e o PI do controle (sem

antioxidantes) multiplicado pela massa do antioxidante, tem sido usado em alguns estudos para avaliar a eficiência de antioxidantes sintéticos na inibição do processo oxidativo do biodiesel e óleos vegetais (SPACINO et al., 2016).

Os avanços na ciência e o desenvolvimento de equipamentos de alta precisão possibilitaram obter uma grande quantidade de dados experimentais, mas isso dificulta a extração e a análise das informações mais relevantes. Portanto, o conhecimento e a aplicação de técnicas de processamento de dados existentes são essenciais para destacar a informação mais importante, armazená-la e disponibilizá-la para uso (HAIR et al., 2006).

Entre as várias técnicas de processamento de dados, uma que se destacou é a rede neural artificial (RNA) como perceptron de uma ou várias camadas, redes de base radial e mapas auto-organizados (MAO), entre outros. As RNAs tentam modelar, mesmo que primitivamente, as operações lógicas que o cérebro executa em várias tarefas. Nas últimas décadas, essa ferramenta vem ganhando importância no reconhecimento de padrões (BORSATO et al., 2009; NOBREGA; BONA; YAMASHITA, 2013; LINK et al., 2014).

Além disso, abrange várias áreas, como a saúde (READ et al., 2010; KARELINA et al., 2015) e alimentos (DEBSKA; GUZOWSKA-ŚWIDER, 2011), bem como a engenharia (KOSIC, 2015; MILJKOVIĆ, 2017). Mapas auto-organizados (MAO) é um tipo de RNA com aprendizagem não supervisionada, que permite a identificação e agrupamento de padrões desconhecidos (PALOMO et al., 2012; HUANG; GENTILI; REGGIA, 2015).

Esse tipo de rede neural pode ser usado para um estudo mais amplo da correlação entre múltiplas variáveis existentes em um fenômeno sem inicialmente restringi-las (COSTA; ANDRADE NETTO, 2007).

O MAO permite o mapeamento de uma grande quantidade de dados, apresentando uma compreensão visual deles (PALOMO et al., 2012). Os resultados são apresentados em mapas topológicos onde a semelhança entre os dados é definida por grupos, de modo que os grupos próximos compartilham semelhanças, enquanto os distantes têm características diferentes (HAYKIN, 2001).

Este trabalho teve como objetivo aplicar e adaptar a rede do tipo MAO para estudar a eficiência de antioxidantes sintéticos em mistura com biodiesel comercial.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de biodiesel B100 comercial fornecido pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

Os parâmetros analisados foram: massa específica (ASTM D4052); ponto de fulgor (ASTM D93); teor de água (ASTM D6304); índice de acidez (ASTM D664); ponto de fluidez (ASTM D2500) e a estabilidade oxidativa (EN 14112).

Foram utilizados os antioxidante butilhidroxianisol (BHA) Synth, butilhidroxitolueno (BHT) Biotec e terc-butilhidroquinona (TBHQ) Sigma-Aldrich todos grau P. A..

O fator de proteção relativo foi determinado através da razão entre a estabilidade oxidativa do biodiesel B100 contendo os antioxidantes sintéticos e o controle multiplicado pela massa de antioxidante adicionado (SPACINO et al., 2016).

Foi aplicado o módulo de redes neurais artificiais (MAO) de acordo com a rotina descrita por Cremasco e colaboradores (2016) com a taxa de aprendizado e a relação de vizinhança começando respectivamente em 7 e 0,2. A topologia utilizada foi 15x15 com 5000 épocas de treinamento. Todos os resultados foram processados pelo software Matlab® R2007 em um Intel® Core™ i7-4790, utilizando uma rotina desenvolvida de acordo com o algoritmo descrito em Haykin (2001). As variáveis fator de proteção relativo, período de indução, constante de velocidade, densidade, acidez, teor de água, ponto de fulgor e ponto de fluidez de 67 amostras de biodiesel comercial foram tabuladas e apresentadas a rede neural MAO para a classificação quanto a eficiência dos antioxidantes utilizados.

RESULTADO E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os valores máximos (Max), mínimo (Min), médio (M) e desvio padrão (Sd) dos parâmetros analisados.

Tabela 1 – Valores mínimos, máximos, valor médio e desvio padrão dos parâmetros utilizados em antioxidantes sintéticos.

		PI	k	d	PF	TA	Ac	F	FPR
TBHQ	Min	1,46	0,09	875,50	86,60	260,90	0,17	-1,00	23,67
	Max	15,32	1,53	887,20	141,50	797,40	0,66	4,00	138,35
	M	5,18	0,59	878,00	123,79	383,52	0,32	1,87	56,27
	Sd	3,06	0,40	2,32	14,03	105,60	0,12	1,52	29,35
BHA	Min	2,01	0,37	875,50	86,60	260,90	0,17	-1,00	18,36
	Max	8,51	1,41	887,20	141,50	797,40	0,66	4,00	41,39
	M	5,39	0,55	878,16	122,02	377,81	0,32	1,56	24,91
	Sd	1,75	0,28	2,58	14,90	117,47	0,12	1,58	5,60
BHT	Min	1,84	0,30	875,50	86,60	292,10	0,17	-1,00	14,41
	Max	8,32	1,59	887,20	136,40	797,40	0,66	4,00	28,97
	M	5,19	0,59	878,06	117,43	381,04	0,31	1,71	20,43
	Sd	1,85	0,37	2,49	15,63	107,86	0,11	1,76	4,59

A Tabela 1 mostra os valores mínimos (Min), máximos (Max), médio (M) e os desvios padrão nas (Sd) de cada parâmetro analisado para cada antioxidante utilizado nas 67 amostras de biodiesel. Os desvios padrão estão com maiores valores para a teor de água, fator de proteção relativo e o ponto de fulgor.

Os dados de todas as amostras (Tabela 1) foram utilizados para alimentar o módulo de redes neurais artificiais do tipo mapa auto-organizável (MAO), disponível na *toolbox* de redes neurais do software MATLAB R2007, para a segmentação das amostras de acordo com o antioxidante natural utilizado.

Para a análise de dados, usando MAO, o parâmetro de vizinhança iniciou em decrescendo 7 para 0,1023 e a taxa de aprendizagem começou em 0,2, e decresceu exponencialmente para 0,0013 com o aumento do número de épocas de treinamento.

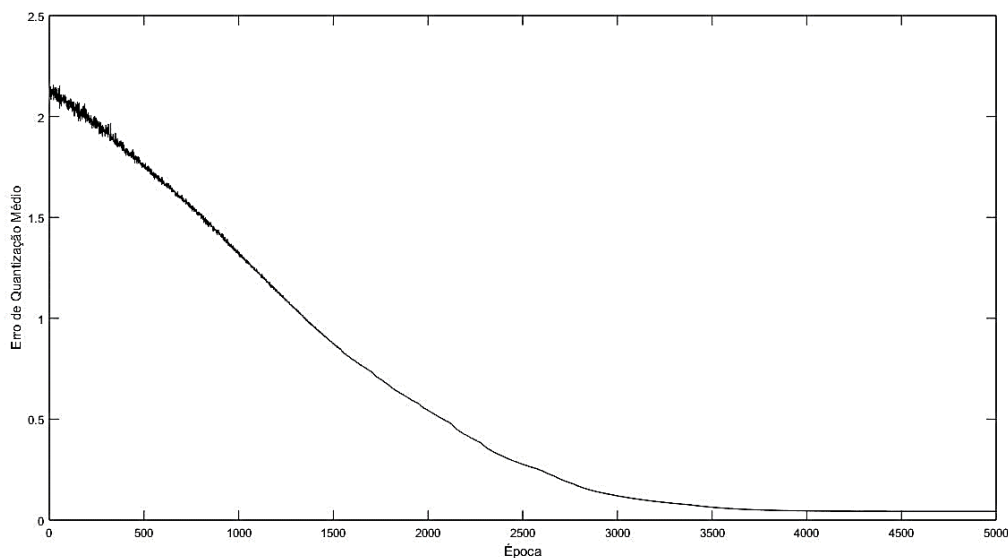
O número de épocas é um parâmetro fundamental para o bom desempenho de uma RNA, pois se refere à quantidade de vezes que a rede analisa os dados fornecidos. Esse número deve ser determinado de modo que ao final do treinamento, o erro de quantização médio esteja estabilizado, porém não deve ser muito grande para que o tempo de processamento não seja estendido.

A escolha da topologia da rede é fundamental para o seu bom desempenho, pois se ela é pequena demais para o banco de dados, a relação de vizinhança pode ser tão próxima entre todos os neurônios que como consequência,

todas as amostras são classificadas em apenas um grupo, não sugerindo diferença entre elas. Se a topologia da rede for grande demais serão formados muitos grupos de neurônios especializados, devido às muitas possibilidades de relações de vizinhança. Nesse caso existe uma grande dispersão dos dados, podendo prejudicar o agrupamento das amostras (BONA et al., 2012).

Para o treinamento da rede (Figura 1), foram utilizadas 5000 épocas de treinamento, que se mostrou uma quantidade adequada, tendo em vista que o erro de quantização médio se estabilizou em 4000 épocas.

Figura 1 - Gráfico de treinamento de número de épocas em função de erro de quantização médio



Fonte: Matlab® R2007

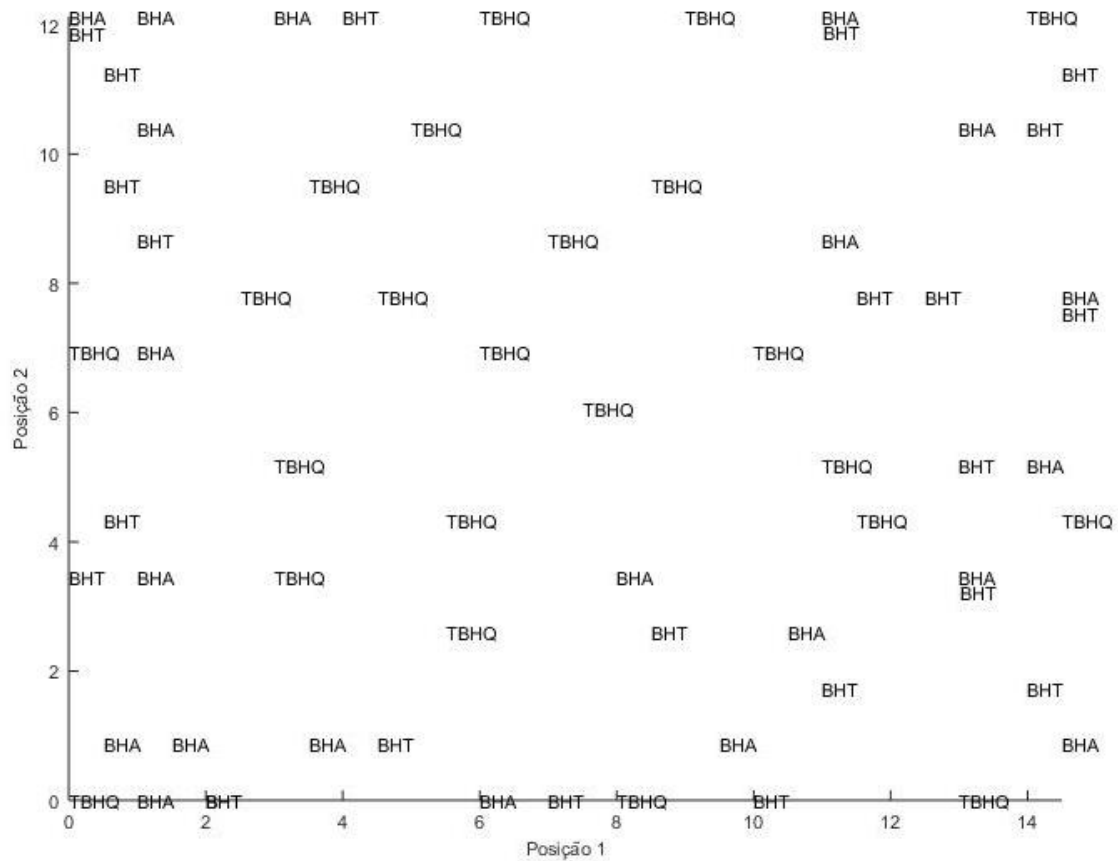
A topologia utilizada foi escolhida de acordo com a quantidade de amostras analisadas, e a que apresentou o melhor resultado foi de 15 x 15 (Figura 1).

Os valores dos parâmetros analisados período de indução (PI), constante de velocidade (k), densidade (d), ponto de fulgor (PF), teor de água (TA), teor de acidez (Ac), ponto de fluidez (F) e o fator de proteção relativo (FPR) foram utilizados para alimentar a MAO e para a análise estatística dos dados.

Figura 2 apresenta o mapa topológico fornecido pela rede, no qual é possível observar a formação de um grupo bem definido de amostras contendo o antioxidante TBHQ, enquanto que os biodiesel aos quais foram adicionados BHA e BHT foram classificados em apenas um grupo, sugerindo que possuem semelhanças entre si. A formação de grupos no mapa topológico é justificada pelos mapas de

pesos, obtidos a partir da rede treinada, que são capazes de determinar quais são os parâmetros mais importantes para cada classificação.

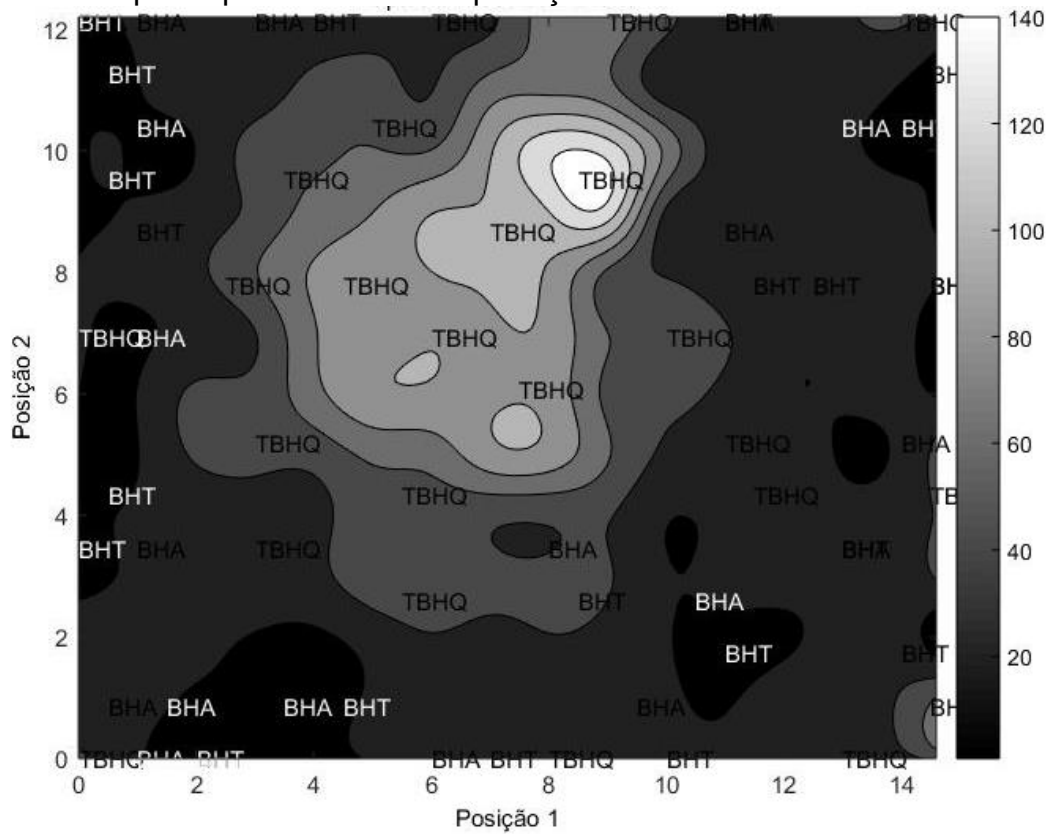
Figura 2– Distribuição das amostras de acordo com o neurônio vencedor.



Fonte: Matlab® R2007

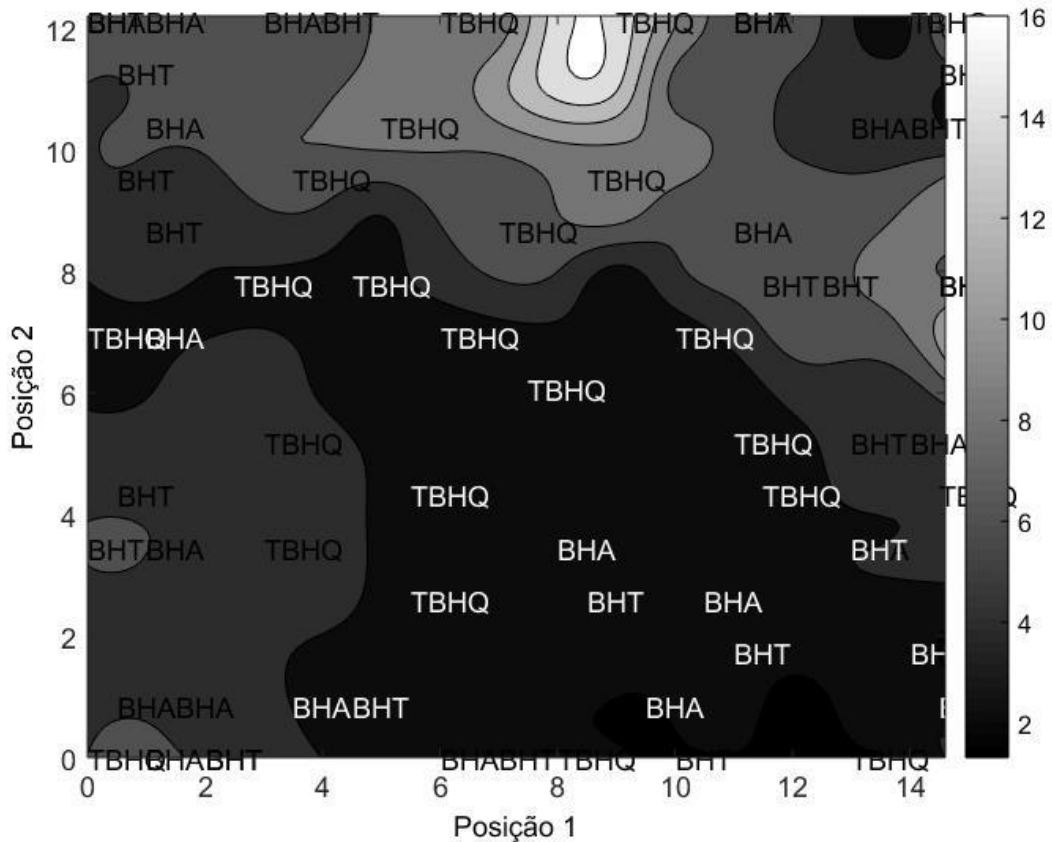
A Figura 3 apresenta o mapa de pesos para a variável fator de proteção relativo onde é possível observar que a maioria das amostras de biodiesel contendo TBHQ se encontram na região de pesos maiores e intermediários do mapa, que corresponde a cores branco e cinza claro.

Figura 3 - Mapa de peso do Fator de proteção relativo



O mapa de peso para a variável do período de indução (Figura 4) apresenta a maioria das amostras de biodiesel contendo TBHQ dispostas em regiões de pesos menores, que corresponde a região com as cores cinza médio e escuro no mapa.

Figura 4 - Mapa de peso do período de indução



Fonte: Matlab® R2007

Os mapas de pesos dos parâmetros não apresentados no trabalho não se mostraram eficientes para a classificação das amostras, o que ocorre quando grupos distintos são localizados nas regiões de pesos iguais no mapa ou amostras do mesmo grupo, distribuídas em pesos diferentes.

CONCLUSÃO

A rede neural do tipo MAO, se mostrou uma ferramenta adequada para a diferenciação de amostras de biodiesel contendo TBHQ de outros antioxidantes. O treinamento com 5000 épocas e topologia 15x15 apresentou o melhor desempenho da rede. O parâmetro mais importante para a classificação das amostras foi o fator de proteção relativo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. F. D.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A. ; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil:

Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v.133, p.152-160, 2015.

ASTM international; ASTM D2500 - 05 Standard Test Method for Cloud Point of petroleum products, 2005.

_____. ASTM D4052 – 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002., v. ASTM Inter.

_____. ASTM D6304 - 07 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2004.

_____. ASTM D664 – 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.

_____. ASTM D93 – 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.

BONA, E.; SILVA, R. S. D. S. F. D.; BORSATO, D. ; BASSOLI, D. G. Self-organizing maps as a chemometric tool for aromatic pattern recognition of soluble coffee. **Acta Scientiarum. Technology**, v.34, n.1, 2012.

BORSATO, D.; CINI, J. R. D. M.; SILVA, H. C. D.; COPPO, R. L.; 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.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; NOBREGA, M. M.; MOREIRA, M. B.; DIAS, G. H.; SILVA, R. S. D. S. F. ; BONA, E. Application of artificial neural networks in the identification of tampered gasoline commercialized in the region of Londrina-Paraná. **Química Nova**, v.32, n.9, p.2328-2332, 2009.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NOBREGA, M. M. ; CONSTANTINO, L. V. Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. **Acta Scientiarum - Technology**, v.32, n.2, p.187-192, 2010.

COSTA, J. A. F. ; ANDRADE NETTO, M. L. D. Segmentação de mapas auto-organizáveis com espaço de saída 3-D. **Sba: Controle & Automação Sociedade Brasileira de Automatica**, v.18, n.2, p.150-162, 2007.

CREMASCO, H.; BORSATO, D.; ANGILELLI, K. G.; GALÃO, O. F.; BONA, E. ; VALLE, M. E. Application of self-organising maps towards segmentation of soybean samples by determination of inorganic compounds content. **Journal of the science of food and agriculture**, v.96, n.1, p.306-310, 2016.

DEBSKA, B. ; GUZOWSKA-ŚWIDER, B. Application of artificial neural network in food classification. **Analytica Chimica Acta**, v.705, n.1-2, p.283-291, 2011.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E. ; TATHAM, R. L. Multivariate Data Analysis. London, v.6. 2006

HAYKIN, S. Neural networks: principles and practice. **Bookman**, 2001.

HUANG, D.-W.; GENTILI, R. J. ; REGGIA, J. A. Self-organizing maps based on limit cycle attractors. **Neural Networks**, v.63, p.208-222, 2015.

KARELINA, K.; LIU, Y.; ALZATE-CORREA, D.; WHEATON, K. L.; HOYT, K. R.; ARTHUR, J. S. C. ; OBRIETAN, K. Mitogen and stress-activated kinases 1/2 regulate ischemia-induced hippocampal progenitor cell proliferation and neurogenesis. **Neuroscience**, v.285, p.292-302, 2015.

KOSIC, D. Fast clustered radial basis function network as an adaptive predictive controller. **Neural Networks**, v.63, p.79-86, 2015.

LINK, J. V.; LEMES, A. L. G.; MARQUETTI, I.; DOS SANTOS SCHOLZ, M. B. ; BONA, E. Geographical and genotypic segmentation of arabica coffee using self-organizing maps. **Food Research International**, v.59, p.1-7, 2014.

MILJKOVIĆ, D. Brief Review of Self-Organizing Maps. **Mipro 2017/Cts**, p.1252-1257, 2017.

NOBREGA, M. M.; BONA, E. ; YAMASHITA, F. An artificial neural network model for the prediction of mechanical and barrier properties of biodegradable films. **Materials Science and Engineering: C**, v.33, n.7, p.4331-4336, 2013.

PALOMO, E. J.; NORTH, J.; ELIZONDO, D.; LUQUE, R. M. ; WATSON, T. Application of growing hierarchical SOM for visualisation of network forensics traffic data. **Neural Networks**, v.32, p.275-284, 2012.

READ, S. J.; MONROE, B. M.; BROWNSTEIN, A. L.; YANG, Y.; CHOPRA, G. ; MILLER, L. C. A neural network model of the structure and dynamics of human personality. **Psychological review**, v.117, n.1, p.61-61, 2010.

SPACINO, K. R.; SILVA, E. T. D.; 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.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Foi possível modelar matematicamente os doze parâmetros físico-químicos de amostra de biodiesel comercial contendo os antioxidantes naturais e sintéticos utilizando duas técnicas de modelagem.

Ao utilizarmos a regressão linear múltipla obtivemos modelos preditivos do fator de proteção relativo dos antioxidantes naturais (Artigo1) e sintéticos (Artigo3), que foram adequados para estimar o fator de proteção relativo pois apresentaram alto coeficientes de determinação R^2 e R_{aju}^2 e valores do nível de significância (p) menores que 0,05 mostrando não haver desvios significativos em torno da função estimada e que as variações das respostas são explicadas pelos parâmetros utilizados. A partir desses modelos foi feita a otimização onde permitiu analisar quais termos foram significativos e quem ficou com a maior capacidade antioxidante.

Dos antioxidantes naturais empregados, o extrato de amora se mostrou mais eficiente pois apresentou um maior fator de proteção relativo.

Para os antioxidantes sintéticos, o TBHQ foi que apresentou o maior fator de proteção relativo contra o processo de oxidação. A justificativa da maior capacidade de proteção deste antioxidante foi devido a sua estrutura e pela entalpia de dissociação de ligação dos átomos de hidrogênios.

A rede neural do tipo mapas auto-organizáveis com topologia 35x35 e 3000 épocas de treinamento foi eficaz na separação de dois grupos de amostras de biodiesel, um contendo extrato de folhas de sene e a outra amora e flores de hibisco. Os parâmetros mais importantes para a segmentação das amostras foram o fator de proteção relativo, período de indução e constante da velocidade. Também coincide com os resultados dos modelos de regressão linear múltipla onde o extrato de amora possui o maior fator de proteção relativo e o extrato de folhas de sene o menor.

O treinamento com 5000 épocas e topologia 15 x 15 apresentou o melhor desempenho para a diferenciação de amostras de biodiesel contendo antioxidantes sintéticos, houve a distinção do TBHQ de outros antioxidantes. Os parâmetros mais importantes para a classificação das amostras foram o fator de proteção relativo e período de indução. Nesse caso também o TBHQ ficou com os maiores valores de fator de proteção relativo e período de indução.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se aplicar essas técnicas com outros antioxidantes, sejam sintéticos ou naturais.

Estudar a relação entre o fator de proteção relativo dos antioxidantes e a composição química do biodiesel.

Nos extratos naturais fazer a identificação e quantificação de cada composto antioxidante assim estudar a correlação com o fator de proteção relativo, composição química do biodiesel e propriedades físico-químicas

APÊNDICE

Tabela 1 – Resultados dos experimentos com extrato de amora

Parâmetros	FPR	PI	k	d	PF	TA	Ac	N	F	V	kc	PIC
Unidades		h	h ⁻¹	kg L ⁻¹	°C	mg kg ⁻¹	mg _{KOH} g ⁻¹	°C	°C	mm ² s ⁻¹	h ⁻¹	h
1	0,73	2,83	0,78	879,30	86,60	292,10	0,40	3,00	0,00	4,45	0,82	2,58
2	1,32	7,86	0,32	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,70	1,07	2,97
3	1,51	6,73	0,34	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,70	1,07	2,97
4	1,02	7,85	0,31	877,30	135,00	409,50	0,17	7,00	4,00	4,43	0,57	3,86
5	1,71	5,07	0,43	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,69	1,12	2,28
6	1,45	4,96	0,48	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,69	1,12	2,28
7	1,10	6,40	0,34	876,30	91,40	430,20	0,13	7,00	2,00	4,41	33,00	3,87
8	1,20	5,82	0,45	878,00	166,00	298,90	0,27	5,00	1,00	4,18	0,73	3,74
9	1,69	4,08	0,71	886,30	101,20	566,40	0,85	3,00	-5,00	5,02	1,39	1,61
10	1,14	5,78	0,43	878,00	121,30	342,80	0,48	4,00	-1,00	4,34	0,66	3,90
11	2,33	5,74	0,42	877,20	131,20	352,80	0,52	7,00	4,00	4,49	1,27	1,64
12	1,88	6,63	0,39	878,30	121,70	431,20	0,40	6,00	2,00	4,52	1,05	2,71
13	0,77	3,59	0,66	877,30	135,00	409,50	0,17	7,00	4,00	4,43	0,65	3,09
14	1,57	3,78	0,78	886,30	101,20	566,40	0,85	3,00	-5,00	5,02	1,39	1,61
15	1,00	5,84	0,43	878,00	121,30	342,80	0,48	4,00	-1,00	4,34	0,66	3,90

Fonte: Próprio autor

Tabela 2 – Tabela com os resultados dos experimentos contendo extrato de flor de hibisco

Parâmetros	FPR	PI	k	d	PF	TA	Ac	N	F	V	kc	PIC
Unidades		h	h ⁻¹	kg L ⁻¹	°C	mg kg ⁻¹	mg _{KOH} g ⁻¹	°C	°C	mm ² s ⁻¹	h ⁻¹	h
1	0,15	2,93	0,79	879,30	86,60	292,10	0,40	3,00	0,00	4,45	0,82	2,58
2	0,38	7,97	0,31	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,70	1,07	2,97
3	0,43	8,38	0,29	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,70	1,07	2,97
4	0,55	9,09	0,25	877,30	135,00	409,50	0,17	7,00	4,00	4,43	0,57	3,86
5	0,45	5,08	0,44	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,69	1,12	2,28
6	0,39	5,34	0,47	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,69	1,12	2,28
7	0,28	6,50	0,35	876,30	91,40	430,20	0,13	7,00	2,00	4,41	0,63	3,87
8	0,32	6,03	0,43	878,00	166,00	298,90	0,27	5,00	1,00	4,18	0,73	3,74
9	0,45	4,37	0,72	886,30	101,20	566,40	0,85	3,00	-5,00	5,02	1,39	1,61
10	0,30	5,82	0,43	878,00	121,30	342,80	0,48	4,00	-1,00	4,34	0,66	3,90
11	0,52	7,03	0,36	878,30	121,70	431,20	0,40	6,00	2,00	4,52	1,05	2,71
12	0,71	6,96	0,35	877,20	131,20	352,80	0,52	7,00	4,00	4,49	1,27	1,64
13	0,21	3,85	0,59	877,30	135,00	409,50	0,17	7,00	4,00	4,43	0,65	3,09
14	0,24	5,58	0,48	878,00	121,30	342,80	0,48	4,00	-1,00	4,34	0,66	3,90
15	0,41	3,97	0,76	886,30	101,20	566,40	0,85	3,00	-5,00	5,02	1,39	1,61

Fonte: Próprio autor

Tabela 3 – Resultados dos experimentos contendo extrato de folhas de sene

Parâmetros	FPR	PI	k	d	PF	TA	Ac	N	F	V	kc	PIC
Unidades		h	h ⁻¹	kg L ⁻¹	°C	mg kg ⁻¹	mg _{KOH} g ⁻¹	°C	°C	mm ² s ⁻¹	h ⁻¹	h
1	0,15	2,93	0,79	879,30	86,60	292,10	0,40	3,00	0,00	4,45	0,82	2,58
2	0,38	7,97	0,31	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,70	1,07	2,97
3	0,43	8,38	0,29	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,70	1,07	2,97
4	0,55	9,09	0,25	877,30	135,00	409,50	0,17	7,00	4,00	4,43	0,57	3,86
5	0,45	5,08	0,44	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,69	1,12	2,28
6	0,39	5,34	0,47	876,60	136,40	348,30	0,22	7,50	2,00	4,69	1,12	2,28
7	0,28	6,50	0,35	876,30	91,40	430,20	0,13	7,00	2,00	4,41	0,63	3,87
8	0,32	6,03	0,43	878,00	166,00	298,90	0,27	5,00	1,00	4,18	0,73	3,74
9	0,45	4,37	0,72	886,30	101,20	566,40	0,85	3,00	-5,00	5,02	1,39	1,61
10	0,30	5,82	0,43	878,00	121,30	342,80	0,48	4,00	-1,00	4,34	0,66	3,90
11	0,52	7,03	0,36	878,30	121,70	431,20	0,40	6,00	2,00	4,52	1,05	2,71
12	0,71	6,96	0,35	877,20	131,20	352,80	0,52	7,00	4,00	4,49	1,27	1,64
13	0,21	3,85	0,59	877,30	135,00	409,50	0,17	7,00	4,00	4,43	0,65	3,09
14	0,24	5,58	0,48	878,00	121,30	342,80	0,48	4,00	-1,00	4,34	0,66	3,90
15	0,41	3,97	0,76	886,30	101,20	566,40	0,85	3,00	-5,00	5,02	1,39	1,61

Fonte: Próprio autor

Tabela 4 – Resultados para o TBHQ

Parâmetro	FPR	PI	K	d	PF	TA	Ac	N	F	V	kc	PIC	m
Unidades		h	h ⁻¹	kg L ⁻¹	°C	mg kg ⁻¹	mg _{KOH} g ⁻¹	°C	°C	mm ² s ⁻¹	h ⁻¹	h	mg
1	32,52	1,46	1,53	879,70	116,70	797,40	0,66	3	0	4,45	1,40	0,89	50,44
2	70,99	15,32	0,15	887,20	118,60	305,40	0,34	6	2	4,79	0,91	3,60	59,95
3	36,98	2,72	0,81	878,90	131,50	304,60	0,45	4	0	4,33	0,97	2,23	32,98
4	35,66	2,70	0,89	878,90	131,50	304,60	0,45	4	0	4,33	0,97	2,23	33,95
5	39,67	3,94	0,41	879,30	86,60	292,10	0,40	3	0	4,45	0,82	2,58	38,50
6	39,46	4,34	0,63	878,50	141,50	260,90	0,45	3	0	4,50	0,78	3,24	33,95
7	138,3 5	9,33	0,09	878,50	131,30	422,80	0,30	3	1	4,54	1,12	0,68	99,91
8	98,66	3,23	0,21	878,50	131,30	422,80	0,30	3	1	4,54	1,12	0,68	48,50
9	96,46	3,65	0,87	877,90	131,60	456,00	0,40	4	2	4,47	1,64	0,83	45,59
10	81,83	3,66	0,20	876,60	111,60	457,80	0,30	7	3	4,64	1,31	0,87	51,41
11	101,3 3	6,70	0,14	877,90	131,30	416,00	0,45	6	2	4,52	1,41	1,14	58,00
12	37,23	8,88	0,23	877,20	129,50	353,60	0,23	7	3	4,55	1,38	2,32	102,82
13	23,67	2,93	1,50	877,20	129,50	353,60	0,23	7	3	4,55	1,38	2,32	53,35
14	52,93	7,84	0,29	875,50	98,70	401,80	0,28	10	3	4,46	1,00	3,06	48,40
15	35,91	4,01	0,67	876,30	109,50	390,53	0,30	9	4	4,57	1,38	2,22	50,30
16	24,64	3,60	0,90	876,30	109,50	390,53	0,30	9	4	4,57	1,38	2,22	65,80
17	60,97	8,04	0,34	876,20	110,00	310,00	0,29	6	2	4,44	0,44	5,94	22,20
18	57,29	3,13	0,88	879,00	117,70	316,60	0,26	1	-1	4,22	1,06	2,45	22,30
19	45,75	4,75	0,40	877,30	135,00	409,50	0,17	7	4	4,43	0,48	3,86	26,90
20	30,58	5,37	0,45	877,30	135,00	409,50	0,17	7	4	4,43	0,48	3,86	45,50
21	47,81	6,06	0,43	876,60	136,40	348,30	0,22	7	2	4,70	1,07	2,97	42,68
22	41,71	3,72	0,82	876,60	136,40	348,30	0,22	7	2	4,70	1,07	2,97	30,03

Fonte: Próprio autor

Tabela 5 – Resultados para BHT

Parâmetro	FPR	PI	k	d	PF	TA	Ac	N	F	V	kc	PIC	m
Unidades		h	h ⁻¹	kg L ⁻¹	°C	mg kg ⁻¹	mg _{KOH} g ⁻¹	°C	°C	mm ² s ⁻¹	h ⁻¹	h	mg
1	28,97	2,63	0,71	879,70	116,70	797,40	0,66	3	0	4,45	1,40	0,89	102,00
2	25,55	7,32	0,37	887,20	118,60	305,40	0,34	6	2	4,79	0,91	3,60	79,60
3	22,54	4,08	0,57	878,90	131,50	304,60	0,45	4	0	4,33	0,97	2,23	81,18
4	17,70	5,43	0,36	879,30	86,60	292,10	0,40	3	0	4,45	0,82	2,58	118,92
5	18,17	4,64	0,40	879,30	86,60	292,10	0,40	3	0	4,45	0,82	2,58	98,96
6	18,79	4,70	0,59	878,50	141,50	260,90	0,45	3	0	4,50	0,78	3,24	77,22
7	26,22	1,84	1,57	878,50	131,30	422,80	0,30	3	1	4,54	1,12	0,68	103,95
8	40,89	3,83	0,83	877,90	131,60	456,00	0,40	4	2	4,47	1,64	0,83	112,86
9	24,77	2,09	1,59	876,60	111,60	457,80	0,30	7	3	4,64	1,31	0,87	97,00
10	15,69	2,72	0,97	877,90	131,30	416,00	0,45	6	2	4,52	1,41	1,14	152,10
11	14,41	3,41	0,85	877,20	129,50	353,60	0,23	7	3	4,55	1,38	2,32	101,97
12	19,15	5,90	0,43	875,50	98,70	401,80	0,28	10	3	4,46	1,00	3,06	100,68
13	15,51	7,31	0,30	875,50	98,70	401,80	0,28	10	3	4,46	1,00	3,06	154,04
14	15,82	5,18	0,54	876,30	109,50	390,53	0,30	9	4	4,57	1,38	2,22	147,50
15	21,22	4,89	0,57	876,30	109,50	390,53	0,30	9	4	4,57	1,38	2,22	103,80
16	27,33	7,03	0,36	876,20	110,00	310,00	0,29	6	2	4,44	0,44	5,94	43,30
17	21,55	8,32	0,35	879,00	117,70	316,60	0,26	1	-1	4,22	1,06	2,45	157,60
18	22,00	7,06	0,35	879,00	117,70	316,60	0,26	1	-1	4,22	1,06	2,45	130,98
19	25,87	6,82	0,43	879,00	117,70	316,60	0,26	1	-1	4,22	1,06	2,45	107,60
20	18,58	5,00	0,44	877,30	135,00	409,50	0,17	7	4	4,43	0,48	3,86	69,70
21	14,89	5,95	0,40	877,30	135,00	409,50	0,17	7	4	4,43	0,48	3,86	103,50
22	17,66	5,54	0,45	876,60	136,40	348,30	0,22	7	2	4,70	1,07	2,97	105,63
23	15,52	5,75	0,37	876,60	136,40	348,30	0,22	7	2	4,70	1,07	2,97	124,74

Fonte: Próprio autor

Tabela 6 – Resultados para BHA

Parâmetro	FPR	PI	k	d	PF	TA	Ac	N	F	V	kc	PIC	m
Unidades		h	h ⁻¹	kg L ⁻¹	°C	mg kg ⁻¹	mg _{KOH} g ⁻¹	°C	°C	mm ² s ⁻¹	h ⁻¹	h	mg
1	41,39	3,61	0,53	879,7	116,7	797,4	0,66	3	0	4,45	1,4	0,89	98,00
2	30,59	7,16	0,39	887,2	118,6	305,4	0,34	6	2	4,79	0,91	3,6	65,01
3	24,84	3,82	0,52	878,9	131,5	304,6	0,45	4	0	4,33	0,97	2,23	68,95
4	21,27	5,43	0,41	879,3	86,6	292,1	0,4	3	0	4,45	0,82	2,58	98,96
5	23,73	5,15	0,5	878,5	141,5	260,9	0,45	3	0	4,5	0,78	3,24	66,98
6	28,25	2,01	1,41	878,5	131,3	422,8	0,3	3	1	4,54	1,12	0,68	105,40
7	43,79	3,58	0,69	877,9	131,6	456	0,4	4	2	4,47	1,64	0,83	109,00
8	28,47	2,7	1,1	876,6	111,6	457,8	0,3	7	3	4,64	1,31	0,87	157,60
9	18,76	3,37	0,73	877,9	131,3	416	0,45	6	2	4,52	1,41	1,14	104,41
10	18,58	4,5	0,62	877,2	129,5	353,6	0,23	7	3	4,55	1,38	2,32	104,31
11	20,96	6,69	0,39	875,5	98,7	401,8	0,28	10	3	4,46	1,00	3,06	149,20
12	18,36	6,08	0,41	876,3	109,5	390,53	0,3	9	4	4,57	1,38	2,22	47,50
13	17,00	3,82	0,8	876,3	109,5	390,53	0,3	9	4	4,57	1,38	2,22	151,50
14	25,41	7,17	0,38	876,2	110	310	0,29	6	2	4,44	0,44	5,94	98,10
15	22,93	8,51	0,37	879	117,7	316,6	0,26	1	-1	4,22	1,06	2,45	69,96
16	29,04	6,98	0,46	879	117,7	316,6	0,26	1	-1	4,22	1,06	2,45	106,70
17	21,92	5,92	0,44	877,3	135	409,5	0,17	7	4	4,43	0,48	3,86	78,94
18	21,33	6,76	0,41	876,6	136,4	348,3	0,22	7	2	4,7	1,07	2,97	65,14

Fonte: Próprio autor