



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

GABRIELA MENEGON BUOSI

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100 OBTIDO A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA: COMPARAÇÃO ENTRE
ANTIOXIDANTE SINTÉTICOS E NATURAIS**

Londrina
2015

GABRIELA MENEGON BUOSI

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100 OBTIDO A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA: COMPARAÇÃO ENTRE
ANTIOXIDANTE SINTÉTICOS E NATURAIS**

Dissertação apresentado 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. Dionísio Borsato.

Londrina
2015

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

Buosi, Gabriela Menegon.

Estabilidade oxidativa de biodiesel B100 obtido a partir do óleo de soja : comparação entre oxidante sintéticos e naturais / Gabriela Menegon Buosi. - Londrina, 2015.
50 f. : il.

Orientador: Dionísio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Biodiesel - Tese. 2. Antioxidante Sintéticos e Naturais - Tese. 3. Parâmetros Termodinâmicos e Cinéticos - Tese. I. Borsato, Dionísio . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

GABRIELA MENEGON BUOSI

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100 OBTIDO A PARTIR
DO ÓLEO DE SOJA: COMPARAÇÃO ENTRE ANTIOXIDANTE
SINTÉTICOS E NATURAIS**

Dissertação apresentado 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. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Dra. Ivanira Moreira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Eduardo di Mauro
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 13 de novembro de 2015.

Dedico este trabalho a todos que colaboraram com ele de forma direta ou indireta.

AGRADECIMENTO (S)

Agradeço a Deus por estar em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Dr. Dionísio Borsato não só pela constante orientação neste trabalho, mas, sobretudo pela sua amizade, e dedicação, por compartilhar muitas experiências e conhecimentos.

Aos colegas do laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, a Kelly, Elisângela, Karina, Hágata, Érica, Lívia, Bruna e César obrigada pela ajuda e por me acolherem tão bem.

A minha família por me apoiar sempre nas minhas decisões e escolhas, por estar sempre ao meu lado.

Gostaria de agradecer também a todos que ingressaram comigo no mestrado em Bioenergia na UEL que de diretamente ou indiretamente ajudaram de alguma forma, vocês são muito especiais para mim.

A persistência é o caminho do êxito
(Charles Chaplin)

BUOSI, Gabriela Menegon. **Estabilidade Oxidativa de biodiesel B100 obtido a partir do óleo de soja**: Comparação entre antioxidante sintéticos e naturais. 2015. 50f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Em busca por energias limpas, vem sendo estudado alternativas aos biocombustíveis, como o biodiesel. O biodiesel de soja contém a susceptibilidade aos processos oxidativos por apresentar um teor elevado de ésteres insaturados. Para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, produzido com metanol e metóxido de sódio como catalisador, em mistura com os extratos naturais de alecrim, orégano e manjerição e os antioxidantes sintéticos TBHQ, BHA e BHT, foi avaliada pelo método Rancimat utilizando o delineamento experimental de mistura simplex-centroide. Os valores encontrados para o período de indução para todos os ensaios a 110 °C foram maiores que o valor mínimo permitido pela legislação brasileira e europeia. A otimização da equação preditiva que representa a energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel B100, em presença dos antioxidantes naturais e sintéticos, mostrou que o valor máximo de 95 kJ mol⁻¹ pode ser obtido quando se usa uma mistura contendo 50 % de alecrim e 50 % de manjerição e 110 kJ mol⁻¹ quando se usa o TBHQ. A entropia de ativação apresentou o valor máximo de 86 kJ mol⁻¹ com a mistura contendo 50 % de alecrim, 25 % de manjerição e 25 % orégano e 108 kJ mol⁻¹ com TBHQ. O valor ótimo da entalpia de ativação foi de 24 kJ mol⁻¹ com 100 % de TBHQ e -32 kJ mol⁻¹ com a mistura contendo 50 % alecrim, 21 % de orégano e 29 % de manjerição. A energia de Gibbs obteve seu valor máximo de 98,67 kJ mol⁻¹ na mistura com 75 % de alecrim e 25 % de manjerição e, a mistura ternária contendo 33 % TBHQ, 25 % BHA e 42 % BHT apresentou o valor de 98,70 kJ mol⁻¹.

Palavras-chave: Parâmetros termodinâmicos. Energia de ativação. Constante de velocidade. Período de indução. Biocombustível.

BUOSI, Gabriela Menegon. **Oxidative stability of biodiesel obtained from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidant.**2015. 50p. Dissertation (Master's degree in Bioenergy) – State University of Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

In search of clean energy, has been studied alternatives to biofuels, such as biodiesel. Soybean of biodiesel contains susceptibility to oxidative processes by having a high content of unsaturated esters. For the determination of the oxidative stability of biodiesel produced with methanol and sodium methoxide as catalyst, in mix with natural extracts of rosemary, oregano and basil and the synthetic antioxidant TBHQ, BHA and BHT was evaluated by the Rancimat method using the experimental design of simplex centroid mixture. The values found for the induction period for all tests at 110 ° C were higher than the minimum amount allowed by Brazilian and European legislation. The optimization of predictive equation which represents the activation energy of biodiesel oxidation reaction in the presence of natural and synthetic antioxidants showed that the maximum value of 95 kJ mol⁻¹ can be obtained when using a mixture containing 50 % rosemary and 50 % basil and 110 kJ mol⁻¹ when using TBHQ. The activation entropy showed the maximum value of 86 kJ mol⁻¹ with a mixture containing 50 % rosemary, 25 % oregano and 25 % basil and 108 kJ mol⁻¹ with TBHQ. The great value of activation enthalpy was 24 kJ mol⁻¹ with 100 % TBHQ and -32 kJ mol⁻¹ with a mixture containing 50 % rosemary, 21 % oregano and 29 % of basil. The Gibbs energy obtained maximum value of 98.67 kJ mol⁻¹ in mixture with 75 % of rosemary and 25 % of basil, the ternary mixture containing 33% TBHQ, 25 % BHA, 42 % BHT showed a value of 98 70 kJ mol⁻¹

Keywords: Thermodynamic parameters. Activation energy. Rate constant. Induction period. Biofuel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Reação de transesterificação de um triglicerídeo	15
Figura 2 -	Reações radicalares em cadeia.	18
Figura 3 -	Propagação acoplada na auto-oxidação de várias cadeias graxas, tal como no biodiesel.	19
Figura 4 -	Forma de ação dos antioxidantes primário.	20
Figura 5 -	Estrutura química dos principais ácidos fenólicos.	23
Figura 6 -	Princípio de funcionamento do Rancimat.	25
Figura 7 -	Espaço experimental para processos com três variáveis	27
Figura 8 -	Delineamento experimental para três componentes.	27
Figura 9 -	Curva de nível da energia de ativação utilizando antioxidantes naturais (9a) e sintéticos (9b).	35
Figura 10 -	Curvas de nível da entropia de ativação utilizando antioxidantes naturais (10a) e sintéticos (10b).	36
Figura 11 -	Curvas de nível da entropia de ativação utilizando antioxidantes naturais (11a) e sintéticos (11b).	37
Figura 12 -	Curvas de nível da energia livre de Gibbs utilizando antioxidantes naturais (12a) e sintéticos (12b).	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de algumas culturas de oleaginosas e gordura animal com potencial energético.	16
Tabela 2 - Propriedades químicas dos antioxidantes sintéticos.	21
Tabela 3 - Valores dos períodos de indução das diferentes temperaturas.	32
Tabela 4 - Valores das constantes de velocidade nas diferentes temperaturas estabelecidas pelo delineamento de mistura para antioxidantes naturais e sintéticos	33
Tabela 5 - Valores dos parâmetros termodinâmicos e cinético da oxidação do biodiesel	34
Tabela 6 - Valores experimentais e preditos da energia de ativação nas proporções ótimas apresentadas nas figuras 8a a 11b para antioxidantes naturais e sintéticos	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% m/m →	Porcentagem Massa/Massa
% v/v →	Porcentagem Volume/Volume
ANP →	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
g →	Gramas
g/mol →	Gramas por Massa Molar
kJ mol ⁻¹ →	Quilojoule por Mol
mL →	Mililitros
°C →	Graus Celsius
P.I →	Período de Indução
t óleo/há →	Toneladas de Óleos por Hectares
UV →	Raios Ultra Violetas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	DESENVOLVIMENTO	14
2.1	BIODIESEL	14
2.2	ÓLEOS E GORDURAS	15
2.2.1	Soja Para Produção do Biodiesel	16
2.3.	OXIDAÇÕES LIPÍDICAS	17
2.4	OXIDAÇÕES ANTIOXIDANTES.....	19
2.5	ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS	21
2.6	ANTIOXIDANTES NATURAIS	22
2.6.1	Metodologia de Extração	24
2.7	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA PELO RANCIMAT	24
2.8	DELINEAMENTO DE MISTURAS	25
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	BIODIESEL.....	28
3.2	PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	28
3.3	ANTIOXIDANTES NATURAIS	28
3.4	ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS	29
3.5	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA PELO MÉTODO RANCIMAT	29
3.6	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURA	29
3.7	MODELO MATEMÁTICO	30
3.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA	30
3.9	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5	CONCLUSÃO	40
6	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustível fóssil, como fonte de energia está causando grandes impactos ambientais. Devido a essa questão ambiental vêm sendo desenvolvidos processos tecnológicos para energias sustentáveis e renováveis, nesse contexto, merece destaque o biodiesel (RIZWANUL FATTAH et al., 2014; MASUM et al., 2013).

O biodiesel possui ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais, como o óleo de soja, gorduras animais e óleo residual, em que moléculas de triglicerídeos, que são os principais componentes desses óleos e gorduras transesterificadas com álcool e um catalisador transforma-se em ésteres. O perfil de ácidos graxos apresenta números de insaturações que influenciam na propriedade do biodiesel (ONG et al., 2013; ATABANI et al., 2013).

A estabilidade de oxidação do biodiesel, em geral, depende das composições dos ácidos graxos livres, a oxidação do biodiesel causa grandes preocupações sobretudo, quanto a questão do armazenamento e da conservação (SCHOBER et al., 2004; CHEN e LUO, 2011).

Como opção para retardar o processo de oxidação podem ser utilizados os antioxidantes, eles, pois inibem a iniciação e propagação de radicais livres, assim, minimizando a formação de compostos de degradação, sendo que os antioxidantes podem ser sintéticos ou naturais (SOUSA et al., 2014).

A utilização de antioxidantes e seus mecanismos de funcionamento têm sido amplamente estudados e podem ser classificados como: primário, sinérgico, sequestrantes de oxigênio, agentes quelantes, biológicos e antioxidantes misturados. Os antioxidantes sintéticos Butil-hidroxianisole (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) são os antioxidantes sintéticos primários mais frequentemente utilizados em biodiesel (BORSATO et al., 2014).

Como consequência, foram estudadas substâncias com atividade antioxidante, provenientes de fontes naturais, como alternativa para prevenir a degradação oxidativa de alimentos e outros produtos como o biodiesel e diminuir o uso dos antioxidantes sintéticos (RAMALHO e JORGE, 2006).

As fontes naturais como às especiarias possuem substâncias que são capazes de agir como antioxidantes. Entre as substâncias presentes consideradas mais importantes sob o ponto de vista tecnológico, pode-se citar os tocoferóis, os carotenoides, alguns ácidos orgânicos, como, ácido cítrico, ácido

ascórbico, e os flavonoides (AMAROWICZ et al., 2004; LUZIA e JORGE, 2014). Entre os antioxidantes naturais, merecem destaque o orégano, alecrim e manjeriço.

Tanto os antioxidantes sintéticos como os naturais vêm sendo utilizados separadamente ou em misturas para aumentar a estabilidade do biodiesel. Para formulações que envolvem mais de um componente, em diferentes proporções, os delineamentos de misturas, desenvolvidos inicialmente por Scheffé (1963), têm se mostrado adequados na otimização de produtos. Além disso, de acordo com Cornell e Deng (1982), eles permitem combinar variáveis de processo juntamente com aquelas que representam os componentes da mistura (BORSATO et al., 2014).

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a eficiência de antioxidantes naturais e sintéticos no controle do processo oxidativo do biodiesel metílico de soja.

2 DESENVOLVIMENTO

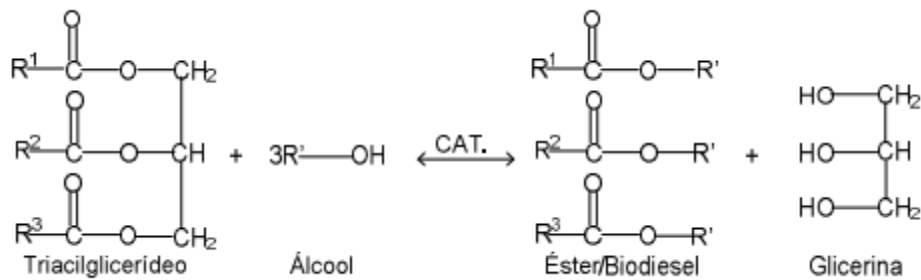
2.1 BIODIESEL

O biodiesel usado como combustível apresenta-se em um potencial promissor para o mundo devido à sua enorme contribuição ao meio ambiente e como fonte estratégica de energia renovável em substituição aos combustíveis e derivados de petróleo (FERRARI et al., 2005).

A produção do biodiesel no Brasil apresenta uma tecnologia bastante adequada, a em razão da disponibilidade de óleo de soja e do álcool etílico/metílico. Entretanto a comercialização apresenta alguns gargalos tecnológicos, ou seja, alguns obstáculos como os custos operacionais e de matéria-prima (MA et al., 1998; FERRARI et al., 2005). A maior parte do biodiesel produzido pelo mundo deriva do óleo de soja, porém todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Quimicamente, o biodiesel é um éster de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, podendo ser obtido por vários métodos, como a transesterificação dos triacilglicerídeos com alcoóis de cadeia curta, como o metanol e etanol, na presença de um catalisador homogêneo básico ou ácido (FERRARI et al., 2009; CALIXTO, 2011).

A produção do biodiesel pode ser realizada por diversas rotas químicas e bioquímicas, mas transesterificação é a mais utilizada e conhecida. A reação de transesterificação também pode ser chamada de alcoólise, que é caracterizada por uma reação na qual um triacilglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, estequiometricamente, uma razão molar 1:3 na presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo ésteres e glicerol, como demonstra a Figura 1, esses produtos devem ser formados a partir da quebra de moléculas dos triacilglicerídeos (ALVES, 2012).

Figura 1 : Reação de transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: Alves (2012)

Para que o biodiesel seja considerado especificado pela ANP, Segundo a Resolução nº 14, DOU 18.5.2012, a reação de transesterificação deve ser completa, ou seja, sem a presença de ésteres de glicerol remanescentes, com alta pureza, sem traços de glicerina, catalisador e excedentes de álcool da reação, além de atender a rigorosas análises (ANP, 2012).

O biodiesel se insere na matriz energética brasileira como um aditivo, segundo marco regulatório (Lei nº 11.097/2005), a contar da criação dessa lei, até a obrigatoriedade do uso do B7 (adição de 7% de biodiesel ao diesel), a partir de 2015.

2.2 ÓLEOS E GORDURAS

As matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais e a gordura animal. Algumas fontes para a extração de óleo vegetal com potencial na produção de biodiesel são: dendê, babaçu, girassol, soja, semente de algodão, canola, pinhão-manso e pequi, entre outras (VAN GERPEN et al., 2004; LEUNG e LEUNG, 2010).

O Brasil apresenta fontes variadas de extração do óleo vegetal com potencial para produção de biodiesel. Na Tabela 1 são apresentadas algumas características da gordura animal e de determinadas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos. Merece ser comentada a cultura da mamona, pela resistência à seca, e da soja, pelo seu plantio em abundância, destacando-se a gordura animal em seu conteúdo de óleo de 100% e independentemente da época

de colheita. Também merecem destaque o dendê, o coco e o girassol em relação ao seu rendimento em óleo por hectare (SILVA, 2011).

Tabela 1: Características de algumas culturas de oleaginosas e gordura animal com potencial energético.

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo do óleo	CME* (anos)	Meses de colheita	Rendimento (t.óleo/há)
Gordura animal	-	100	-	-	-
Soja	Grão	17	Anual	3	0,2-0,4
Dendê	Amêndoa	20	8	12	3,0-6,0
Coco	Fruto	55-60	7	12	1,3-1,9
Babaçu	Amêndoa	66	7	12	0,1-0,3
Girassol	Grão	38-48	Anual	3	0,5-1,9
Canola	Grão	40-48	Anual	3	0,5-0,9
Mamona	Grão	43-45	Anual	3	0,5-0,9
Amendoim	Grão	40-43	Anual	3	0,6-0,8
Algodão	Grão	15	Anual	3	0,1-0,3

*CME: Ciclo de máxima eficiência em anos.

Fonte: Adaptado de Silva(2011).

A matéria-prima mais abundante para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja. O elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não competitivo economicamente aparente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade (ABIOVE, 2015).

2.2.1 Soja Para Produção do Biodiesel

A soja (*Glycine Max*) é uma planta pertencente à classe Dicotyledoneae e família Leguminosae. Vem sendo utilizada como alimento devido ao seu teor de proteínas e óleos (GONÇALVES, 2014; CALIXTO, 2011). Atualmente, a soja domina o mercado mundial e brasileiro. O mercado brasileiro de agronegócio teve a produção de soja, em 2014, em torno de 85,6 milhões de toneladas, segundo os dados do Ministério da Agricultura (2014). Assim, é viável que a cultura dessa oleaginosa apresente-se com maior potencial para o desenvolvimento do programa nacional de biodiesel.

O grão de soja é constituído principalmente por proteínas, lipídios, carboidratos, cinzas e aminoácidos, com teor de óleo nas sementes entre 15 a 20%, composto majoritariamente por triacilglicerídeos, como os ácidos graxos palmítico (11%), esteárico (4%), oleico (24%), linoleico (54%) e linolênico (7%) (CANDEIA, 2008).

A produção do biodiesel derivado do óleo de soja apresenta alta concentração de ésteres de ácido graxos insaturados, propriedades físico-químicas bastantes indesejáveis e que apresentam limitações à estabilidade térmica e oxidativa (CALIXTO, 2011).

2.3.OXIDAÇÕES LIPÍDICAS

O processo oxidativo é a principal causa da degradação de alimentos lipídicos, tornando-os inapropriados ao consumo devido ao sabor desagradável e odor (OLIVEIRA et al., 2009; SHIMANO, 2012).

A oxidação lipídica pode ocorrer de várias formas, como enzimática, auto-oxidação e fotoxidação. O biodiesel é um biocombustível termodinâmico estável, porém é possível que sucedam reações de oxidações a partir do oxigênio presente no ambiente, do período de armazenamento, da exposição à luz, e das temperaturas elevadas (RIZWANUL FATTAH et al., 2014). O biodiesel é suscetível à degradação devido à cadeia de ácidos graxos insaturados presente em sua composição (SHIMANO, 2012).

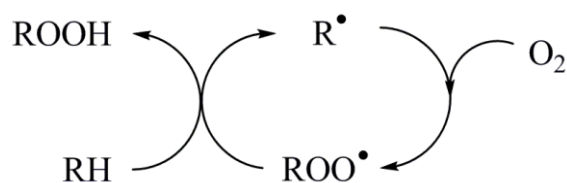
No mecanismo de oxidação enzimática, as reações ocorrem pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem se envolver em diferentes reações degradativas (RAMALHO e JORGE, 2006). O mecanismo de fotoxidação de gorduras é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e transferem-na para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), assim, gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que, se observam na ausência de luz e de

sensibilizadores, e que por degradação posterior originam alcoóis, aldeídos, e hidrocarbonetos (BERGER e HAMILTON, 1995 ;RAMALHO e JORGE, 2006).

Na autoxidação, os iniciadores são radicais livres, mais provavelmente, produzidos pela decomposição de hidroperóxidos já presentes ou produzidos inicialmente por fotoxidação (ALBUQUERQUE, 2010). Existem duas etapas clássicas de propagação, uma etapa em que oxigênio é adicionado ao intermediário alquila radical e outra, parecida à etapa de iniciação, envolvendo a transferência de hidrogênio da espécie não radical para o peróxido. Inúmeras outras reações podem ocorrer na etapa de propagação, tais como decomposição de hidroperóxidos, que pode ser térmica, mas é mais provável a promoção por traços de íons metálicos que variam seu estado redox (SHAHIDI e ZHONG, 2005) e isomerização de peróxidos (OLIVELLA e SOLÉ, 2003). Na etapa de terminação ocorre a formação de produtos não radicalares como aldeídos, cetonas, éteres, alcanos e polímeros.

Todas as três formas de oxidação de cadeias graxas são importantes, e o biodiesel está susceptível a elas em alguma etapa da sua produção e armazenamento. A comparação entre várias reações radicalares sugere que a geração de radicais livres não é condição suficiente para que o processo em cadeia ocorra (SHAHIDI e ZHONG, 2005). Para tanto é necessária a regeneração de radicais por uma sequência cíclica de conversões (Figura 2).

Figura 2: Reações radicalares em cadeia.

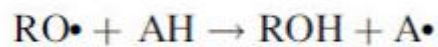


Fonte: Albuquerque (2010).

A força motriz da reação na cadeia é a repetida abstração de hidrogênios por peróxidos (LOO^\bullet) para formar hidroperóxidos ($LOOH$), além de mais radicais livres de novas cadeias graxas. O processo continua indefinidamente até o esgotamento da fonte de hidrogênio ou de oxigênio. A reação produz múltiplos

propagação da reação em cadeia. Dessa forma, espécies inativas são formadas (RAMALHO e JORGE, 2006). O radical proveniente do antioxidante é estabilizado por ressonância e, por isso, possui baixa reatividade ($A\bullet$) (Figura 4). Exemplos dessa classe são os antioxidantes sintéticos BHA, BHT e TBHQ, como antioxidantes naturais (REISCHE et al., 2008).

Figura 4 : Forma de ação dos antioxidantes primário.



Fonte: Adaptado de Akoh e Min (2008).

O sinergismo pode aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em uma mistura. Ácido cítrico, ácido ascórbico e palmitato de ascorbila são bons exemplos desse grupo. Os sequestradores de oxigênio são compostos que capturam o oxigênio presente no meio, mediante de reações químicas estáveis tornando-os, indisponíveis para atuarem como propagadores da autooxidação (BLUMENTHAL, 1996; RAMALHO e JORGE, 2006).

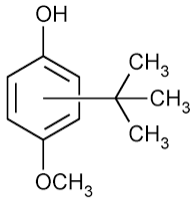
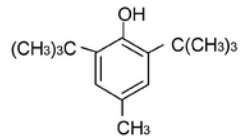
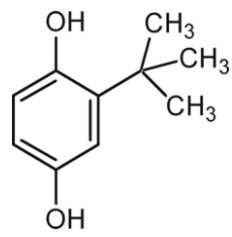
Os sequestradores de oxigênio singlete atuam como agentes redutores e capturam o oxigênio presente no meio, evitando a propagação da auto-oxidação. Como exemplos, podem ser citados o ácido ascórbico, seus isômeros e derivados (BLUMENTHAL, 1996; REISCHE et al., 2008).

Os agentes quelantes capturam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação. Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais que têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos. Entre eles estão várias proteínas hidrolisadas, flavonoides e derivados de ácido cinâmico (BLUMENTHAL, 1996; RAMALHO e JORGE, 2006).

2.5 ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS

Os antioxidantes sintéticos primários mais utilizados no biodiesel são: Butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) (BORSATO et al., 2014). Como pode ser observado na Tabela 2, os antioxidantes sintéticos possuem um anel fenólico e diferem entre si pelas substituições nesse anel.

Tabela 2: Propriedades químicas dos antioxidantes sintéticos.

Antioxidantes	Tipo	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Estrutura
Butil- Hidroxianisol (BHA)	Fenólico	$C_{11}H_{16}O_2$	180,24	
Butil-Hidroxitolueno (BHT)	Fenólico	$C_{15}H_{24}O$	220,35	
Terc-Butil-Hidroquinona (TBHQ)	Fenólico	$C_{10}H_{14}O_2$	166,22	

Fonte : Adaptado Rizwanul Fattah et al (2014).

O BHA e o BHT são compostos muito lipofílicos, pouco efetivos como antioxidantes isolados em óleos vegetais; assim, são normalmente usados em sinergia entre eles. Essas duas substâncias apresentam o inconveniente de serem voláteis, ou seja, pouco efetivas em condições de temperatura elevada (REISCHE et al., 2008).

O BHT tem propriedades similares ao BHA, porém, enquanto o BHA é um sinergista para propilgalatos, o BHT não possui essa função. O BHA e BHT podem causar odor em alimentos quando aplicados em altas temperaturas como em condição de fritura, por longo período (RAMALHO e JORGE, 2006). O BHA encontra-se comercialmente na forma de flocos brancos cerosos e o BHT, como composto cristalino branco. Ambos os antioxidantes são fortemente solúveis em gorduras e insolúveis em água (RIZWANUL FATTAH et al., 2014)

Já o TBHQ revela excelente antioxidante, sendo o melhor para óleos de fritura e está disponível comercialmente como pó de cor bege (SHIMANO, 2012). É considerado, mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT; em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT(RAMALHO e JORGE, 2006).

Esses compostos são regulamentados pelo país e possuem um limite máximo de adição aos alimentos. No Brasil, o uso desses antioxidantes é controlado pelo Ministério da Saúde que limita 200 mg/kg para BHA e TBHQ e 100mg/g para BHT como concentrações máximas permitidas (BRASIL, 2005).

2.6 ANTIOXIDANTES NATURAIS

Uma opção para atrasar a degradação oxidativa do biodiesel, pode ser a utilização de antioxidantes naturais presentes em especiarias como alecrim (*Rosmarinus sp*) orégano (*Origanum vulgare sp*) e manjerição (*Ocimum sp*). As especiarias podem ser denominadas como raízes, rizomas, bulbos, cascas, folhas, flores, frutos, sementes e talos de uma ou mais espécies vegetais utilizadas de modo tradicional para agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas (SHIMANO, 2012).

A família *Lamiaceae* consiste em aproximadamente 3.500 espécies nativas principalmente na área do Mediterrâneo, apesar de algumas terem origem na Austrália, no sudoeste da Ásia e na América do Sul (JUSTO et al., 2008). Alecrim (*Rosmarinus sp.*), manjerição (*Ocimum sp.*), manjerona (*Marjorana sp.*), orégano (*Origanum sp.*), tomilho (*Thymus sp.*) e sálvia (*Salvia sp.*) são exemplos conhecidos dessa família (MARIUTTI e BRAGAGNOLO, 2007).

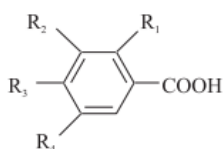
Entre as especiarias citadas, o manjeriço possui elevado poder antioxidante (GÜLÇİN et al., 2007; JUNTACHOTE et al., 2007). Os compostos fenólicos responsáveis pela atividade antioxidante do manjeriço estão presentes em ácidos fenólicos, como o ácido rosmarínico derivado do ácido cafeico (AGUIYI et al., 2000; CARVALHO FILHO et al., 2006; PIATRO et al., 2012).

O orégano, especiaria com sabor altamente favorável aos consumidores de todo o mundo, também, recebe destaque pelas propriedades antimicrobianas e antioxidantes (YANISHLIEVA et al., 2006). Estudo realizado por Bragagnolo e Mariutti (2007) relata vários compostos fenólicos obtido do orégano, incluindo luteolina, p-coumaric ácido, carvacrol, timol, p-Cimen, e campherol (COPPO et al., 2013).

Vários compostos fenólicos antioxidantes, têm sido isolados a partir de alecrim (carnosol, rosmanol, rosmaridiphenol e rosmariquinone) (ALMEIDA-DORIA e REGITANO-D'ARCE, 2000). De acordo com Nakatani e Inatani (1984), a adição de antioxidantes naturais, tais como carnosol e do ácido carnósico, a uma concentração de 0,01%, numa emulsão de ácido linoleico, tem níveis semelhantes de atividade aos daqueles dos antioxidantes sintéticos BHA e BHT, adicionados na mesma concentração (COPPO et al., 2013).

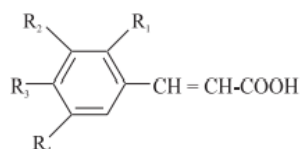
Os ácidos fenólicos, Figura 5, são moléculas que possuem um grupamento carboxílico funcional ligado ao anel fenólico. Podem ser divididos em: derivados de ácido benzoico e derivados de ácido cinâmico (RAMALHO e JORGE, 2006).

Figura 5 : Estrutura química dos principais ácidos fenólicos.



Ácido salicílico: $R_1 = \text{OH}; R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 Ácido gentísico: $R_1 = R_4 = \text{OH}; R_2 = R_3 = \text{H}$
 Ácido *p*-hidroxibenzoico: $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}; R_3 = \text{OH}$
 Ácido protocatequínico: $R_1 = R_4 = \text{H}; R_2 = R_3 = \text{OH}$
 Ácido vanílico: $R_1 = R_4 = \text{H}; R_2 = \text{OCH}_3; R_3 = \text{OH}$
 Ácido gálico: $R_1 = \text{H}; R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH}$
 Ácido siringico: $R_1 = \text{H}; R_2 = R_4 = \text{OCH}_3; R_3 = \text{OH}$

Ácidos benzóicos



Ácido cinâmico: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 Ácido *o*-cumárico: $R_1 = \text{OH}; R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 Ácido *m*-cumárico: $R_1 = R_3 = R_4 = \text{H}; R_2 = \text{OH}$
 Ácido *p*-cumárico: $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}; R_3 = \text{OH}$
 Ácido caféico: $R_1 = R_4 = \text{H}; R_2 = R_3 = \text{OH}$
 Ácido ferúlico: $R_1 = R_4 = \text{H}; R_2 = \text{OCH}_3; R_3 = \text{OH}$
 Ácido sinápico: $R_1 = \text{H}; R_2 = R_4 = \text{OCH}_3; R_3 = \text{OH}$

Ácidos cinâmicos

Fonte: Ramalho e Jorge (2006).

2.6.1 Metodologia de Extração

A eficiência antioxidante de determinados alimentos vegetais depende da presença de compostos fenólicos, sendo que a composição, a estrutura química e os efeitos interativos ou não desses compostos devem ser levados em consideração, bem como os fatores dos processos de extração (solvente, tamanho de partícula, tempo e temperatura). Além disso, fatores genéticos, condições ambientais e demais fatores influenciam a quantidade dessas substâncias nos vegetais (MOURE et al., 2001).

Existem diversos métodos para a extração dos compostos antioxidantes em vegetais, no entanto, não existe uma metodologia mais eficiente. Entre eles, podem ser citados os métodos de extração utilizando solventes líquidos como acetona, água, etanol, éter e metanol (PINELO et al., 2007).

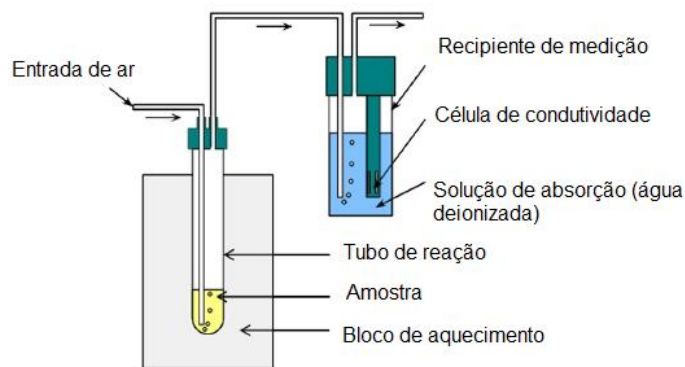
Sob o ponto de vista toxicológico, etanol e água são solventes mais seguros que acetona, metanol e outros solventes orgânicos, assim, mais aceitáveis para a indústria de alimentos (OKTAY et al., 2003). Solventes de maior polaridade, como etanol e água, ou sua mistura são eficazes na extração de compostos fenólicos (MELO, 2010). A atividade antioxidante de especiarias não depende somente da presença e concentração de compostos fenólicos, mas também da metodologia de extração e do solvente (HERNANDÉZ-HERNANDÉZ et al., 2009).

2.7 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA PELO RANCIMAT

O Rancimat é um aparelho desenvolvido para a determinação automatizada do período de indução. Os compostos voláteis, formados durante a oxidação das amostras de óleo, que são coletados em um frasco contendo água destilada. Muitos desses compostos são ácidos de baixo peso molecular, que mudam a condutividade da água, que é medida continuamente, e o período de indução (P.I) é determinado no ponto de inflexão em que a condutividade aumenta exponencialmente. (KRISTOTT, 2000). Quanto maior for o período de indução de uma amostra adicionada de antioxidantes, maior será a proteção oferecida à instalação do ranço. Esse método apresenta algumas inconveniências, tais como: obtenção de resultados mensuráveis em condições elevadas de oxidação; os

produtos de decomposição são de natureza diferente dos obtidos nas condições normais de armazenamento, e impossibilidade de avaliação da capacidade antioxidante de compostos termolábeis (SILVA et al., 1999). Na Figura 6 ilustra-se um modelo do aparelho Rancimat.

Figura 6 : Princípio de funcionamento do Rancimat.



Fonte: Adaptado Rizwanul Fattah et al (2014).

2.8 DELINEAMENTO DE MISTURAS

O desenvolvimento de qualquer produto envolvendo mais de um componente requer algumas formas particulares de experimentos de mistura. Os delineamentos de experimentos são uma base de conhecimento fundamentada em estatística e outras disciplinas científicas, para planejamentos eficientes e efetivos de experimentos e para fazer inferências significativas sobre os dados experimentais (CINI et al., 2013).

Atualmente, o delineamento de experimentos é visto como uma tecnologia de qualidade para se atingir a excelência de um produto, sendo um instrumento usado para aperfeiçoar sistemas e processos, acelerar o ciclo de desenvolvimento, reduzir os custos e solucionar problemas de fabricação. Entre os diversos tipos de delineamentos destaca-se o de misturas, que tem sido utilizado por diversos pesquisadores com o objetivo de desenvolver novos produtos (CORNELL, 1990). Nesses ensaios, dois ou mais componentes são misturados em várias

proporções e as características dos produtos resultantes são registradas. As respostas dependem, somente, das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade absoluta (CINI et al., 2013).

Além dos componentes de misturas, alguns tipos de problemas envolvem variáveis de processo. Fatores como pH, temperatura e concentrações dos reagentes são exemplos típicos de variáveis de processo. Alterações nos níveis dessas variáveis podem afetar o resultado experimental por meio de seus efeitos individuais e de interação com outras variáveis de mistura, mas seus níveis podem ser variados de forma independente (CINI et al., 2013). Scheffé(1963) e Hare(1979) apresentam trabalhos envolvendo delineamentos de misturas com variáveis de processo. Cornell e Deng (1982) combinaram variáveis de processo com ingredientes de misturas em experimentos na área de alimentos.

Segundo Barros Neto (1996), ao aperfeiçoar as propriedades de uma mistura mudando-se a sua formulação, as novas proporções têm de obedecer a equação 1.

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1,$$

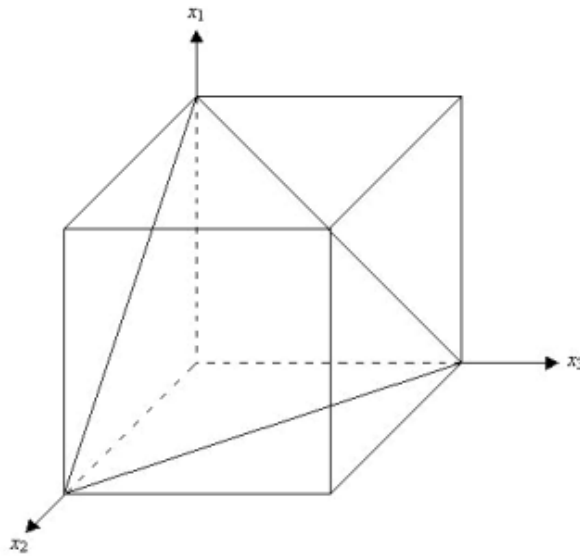
Equação 1

Onde x_i representa a proporção e i número de componentes

Para uma mistura com 3 componentes, a equação 1 reduz-se a $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

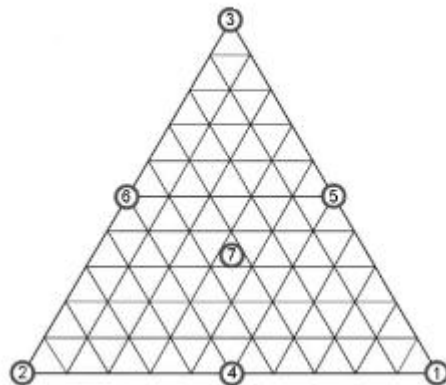
A região representada no espaço, obtida a partir de um experimento com mistura com q componentes, é chamada de simplex, que contém q vértices e $q-1$ dimensões. Assim o aumento do número matérias-primas elevada a complexidade do simplex inviabilizando a visualização do mesmo (CORNELL, 2002). Para uma mistura com três componentes o simplex corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, que é representado na Figura 7. E na Figura 8 mostra o delinemanento para três componentes para o modelo simplex centroide.

Figura 7: Espaço experimental para processos com três variáveis.



Fonte: Cornell (2002).

Figura 8: Delineamento experimental para três componentes.



Fonte: Borsato et al (2010).

Além dos delineamentos experimentais, os métodos de otimização têm sido aplicados de maneiras variadas na indústria de processos químicos, térmicos e gerenciados para redução dos custos (MAIA et al., 2011). Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura podem gerar várias respostas simultâneas, o que dificulta a busca da solução ótima (CINI et al., 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 BIODIESEL

Foi utilizado o óleo de soja como fonte de triglicerídeos para produção do biodiesel. Para a reação de transesterificação dos triglicerídeos foi efetuada com metanol absoluto, grau analítico, com metóxido de sódio como catalisador sob aquecimento e refluxo, na concentração de 0,8g/50 mL de álcool metílico, a 60°C e agitação lenta e contínua em um balão de 3 bocas (500 mL) específico para síntese, de acordo com Borsato et al (2010).

3.2 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Para promover a separação do glicerol do triglicerídeos e álcoois residuais, a partir dos resultados de transesterificação, os ésteres foram lavadas com solução de ácido acético a 1 % em água e, em seguida, com água, a 80 ° C, até se obter pH neutro. O produto foi seco com sulfato de sódio anidro (Anidrol PA, 99 %) e filtrado sob vácuo (DIAS et al., 2014).

3.3 ANTIOXIDANTES NATURAIS

Como antioxidantes naturais foram utilizados extratos alcoólicos de três condimentos: alecrim (*Rosmarinus sp*), orégano (*Origanum vulgare sp*) e manjerição (*Ocimum sp*). Foram pesados 10 g de cada condimento seco, separadamente, e adicionou-se em 250 mL de etanol absoluto; essa mistura foi mantida por 48 h em repouso e submetidos a filtração. Os filtrados foram evaporados com auxílio de uma chapa aquecedora até aproximadamente 50 mL, a 60 °C, e depois transferidos para balões volumétricos e seus volumes completados para 50 mL com etanol absoluto. A proporção dos extratos adicionados em cada amostra foi estabelecida pelo delineamento de mistura utilizado e adicionados ao biodiesel, na concentração de 0,8 %(v/v), após total evaporação do álcool etílico e antes da avaliação da estabilidade oxidativa (ALMEIDA-DORIA e REGITANO-D'ARCE, 2000; COPPO et al., 2014)

3.4 ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS

Como antioxidantes sintéticos foram utilizados o butil-hidroxianisol (BHA) (Synth, 98.50 %), butil-hidroxitolueno (BHT) (Synth, 99.00 %) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) (Acros, 97.00 %) todos grau P.A. adicionados diretamente ao biodiesel, antes da avaliação da estabilidade a oxidação, nas quantidades estabelecidas pelo delineamento de mistura, não ultrapassando uma concentração total de $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, aproximadamente 0.1% m/m. A escolha dos antioxidantes e suas concentrações foram realizadas com base em estudos preliminares, sua estrutura química, qualidade, custo, disponibilidade, bem como estudos anteriores em biodiesel e óleos vegetais utilizados na indústria.

3.5 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA PELO MÉTODO RANCIMAT

Para avaliar a estabilidade oxidativa foram utilizados 3 g de biodiesel contendo os antioxidantes, bem como as amostras controle, totalizando 15 amostras com os antioxidantes e o controle, onde foram levadas ao aquecimento acelerado a 110, 115, 120 e 125 °C, com taxa de insuflação de ar de 10 L h^{-1} , para determinação do período de indução. Os ensaios com o controle os ensaios com antioxidantes foram realizados em duplicata, o ponto central em triplicata. O teste foi efetuado utilizando o Rancimat® 873 em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado (EN 14112, 2003).

3.6 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURA

Foi utilizado o planejamento simplex-centróide, com duas repetições no ponto central e uma repetição na amostra controle. O número de combinações de misturas foi de $2^q - 1$, onde q representa o número de componentes com soma igual a 1 ou 100%, (CALADO e MONTGOMERY, 2003). As demais combinações foram realizadas em amostra única.

3.7 MODELO MATEMÁTICO

O modelo foi ajustado para a combinação $(2^q - 1) \times 2^n$, onde n representa o número de variáveis discretas de processo, representada na equação (2) por z , que foi codificada para $z = +1$, quando foi utilizado o antioxidante natural e $z = -1$, para os dados obtidos com os antioxidantes sintéticos. Os coeficientes de regressão do modelo foram obtidos, pelo método dos mínimos quadrados, através da equação matricial $\gamma = (A'A)^{-1}A'B$, onde A é a matriz do delineamento, incluindo a variável de processo e B é o vetor resposta.

$$Y(x, z) = \sum_{1 \leq i \leq q} \gamma_i^{\circ} x_i + \sum_{1 \leq i \leq q} \gamma_i^1 x_i z + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij}^{\circ} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij}^1 x_i x_j z + \gamma_{123}^{\circ} x_1 x_2 x_3 + \gamma_{123}^1 x_1 x_2 x_3 z$$

Equação 2.

Onde γ° representa os parâmetros estimados para os termos sem a variável de processo e γ^1 os parâmetros estimados para os termos contendo a variável de processo (CORNELL, 1990).

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os coeficientes da regressão foram estimados utilizando o software Statistica v.9.0. (STATISTICA, 2009).

3.9 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Os valores das constantes de velocidade (k) foram determinados pela inclinação da reta ajustada para os valores da condutividade elétrica e tempo obtidos pelo ensaio com o Rancimat, para todos os ensaios realizados. Os parâmetros da energia de ativação (E_a) foram determinados utilizando a equação de Arrhenius (TAN et al., 2001). A entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) no estado ativado foram obtidas utilizando a equação de Eyring (EYRING, 1935; LABUZA, 1980; GALVAN et al., 2014). A energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) no estado ativado foi obtida

usando a equação fundamental da termodinâmica em todas as temperaturas do ensaio (GALVAN et al., 2014).

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra os valores do período de indução, nas diferentes temperaturas de ensaio, das amostras do biodiesel contendo antioxidantes naturais e antioxidantes sintéticos bem como do controle. Nos ensaios 1, 2 e 3 foram utilizados somente um antioxidante, natural ou sintético, nos ensaios 4 a 6 foram utilizadas misturas binárias contendo uma proporção de 50 % de antioxidantes e nos ensaios de 7 a 9 foram utilizados uma proporção de 33 % de cada antioxidante. Podemos observar que todos os ensaios apresentaram um aumento no período de indução quando comparado ao controle.

Os valores do período de indução para as amostras contendo os antioxidantes naturais, em todas as temperaturas, foram, na sua maioria, mais elevados que aqueles observados nas amostras que apresentavam antioxidantes sintéticos, com destaque para o ensaio 4 contendo os extratos de alecrim e orégano. Apenas na temperatura de 125 °C as misturas do biodiesel com os três antioxidantes sintéticos apresentaram períodos de indução mais elevados quando comparados com as amostras com antioxidantes naturais. De acordo com a norma EN 14214 todas as amostras contendo antioxidantes naturais e sintéticos apresentaram PI superior ao mínimo estabelecido de 6 horas quando realizado o experimento a 110 °C.

Tabela 3: Valores dos períodos de indução das diferentes temperaturas.

Ensaio	Misturas a ou b	110 °C/h		115 °C/h		120 °C/h		125 °C/h	
		Nat.	Sint.	Nat.	Sint.	Nat.	Sint.	Nat.	Sint.
1	(1; 0; 0)	9,40	9,34	6,79	6,86	4,92	4,30	3,59	3,41
2	(0; 1; 0)	9,20	8,25	6,65	5,36	4,74	3,97	3,25	2,56
3	(0; 0; 1)	8,02	7,30	5,41	5,05	3,88	3,73	2,63	2,52
4	(½; ½; 0)	10,18	7,69	7,49	5,22	5,14	3,37	3,58	3,15
5	(½; 0; ½)	9,43	7,37	6,07	5,11	4,47	3,13	3,09	2,37
6	(0; ½; ½)	9,44	8,23	6,03	5,22	4,17	3,94	2,80	2,74
7	(⅓; ⅓; ⅓)	9,68	9,17	6,75	6,47	4,82	4,20	3,45	4,18
8	(⅓; ⅓; ⅓)	9,56	9,16	6,83	6,13	4,75	4,58	3,38	3,67
9	(⅓; ⅓; ⅓)	9,10	8,03	6,80	6,26	4,80	4,39	3,42	3,55
Controle		2,73		2,11		1,51		1,11	

Proporções de ^a (alecrim, orégano e manjeriço) ou de ^b (TBHQ, BHA, BHT).

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 4 os valores das constantes de velocidades das reações de oxidação das amostras contendo os antioxidantes naturais (primeira coluna) apresentaram valores menores quando comparados com os antioxidantes sintéticos (segunda coluna) com exceção dos ensaios 5 e do ponto central na temperatura de 125 °C. Isto pode ser explicado pela maior estabilidade térmica verificada para o alecrim (121 °C) e principalmente para o manjerição (158 °C), quando comparados com TBHQ (127 °C) e BHT (90 °C) (BORSATO et al., 2014).

Tabela 4: Valores das constantes de velocidade nas diferentes temperaturas estabelecidas pelo delineamento de mistura para antioxidantes naturais e sintéticos.

Ensaio	Misturas ^{a ou b}	110 °C/h		115 °C/h		120 °C/h		125 °C/h	
		Nat.	Sint.	Nat.	Sint.	Nat.	Sint.	Nat.	Sint.
1	(1; 0; 0)	0,34	0,32	0,45	0,49	0,58	0,78	0,82	1,20
2	(0; 1; 0)	0,37	0,49	0,49	0,58	0,61	0,91	0,92	1,32
3	(0; 0; 1)	0,42	0,45	0,60	0,58	0,65	0,81	1,08	1,02
4	(½; ½; 0)	0,34	0,48	0,39	0,64	0,60	0,82	0,88	1,27
5	(½; 0; ½)	0,35	0,47	0,46	0,55	0,52	0,73	1,07	0,86
6	(0; ½; ½)	0,37	0,44	0,53	0,59	0,62	0,72	0,88	0,94
7	(⅓; ⅓; ⅓)	0,34	0,34	0,46	0,47	0,63	0,59	0,96	0,72
8	(⅓; ⅓; ⅓)	0,33	0,33	0,42	0,49	0,67	0,66	0,92	0,82
9	(⅓; ⅓; ⅓)	0,33	0,37	0,44	0,48	0,65	0,68	0,94	0,85
Controle		1,17		1,53		1,95		2,22	

Proporções de ^a (alecrim, orégano e manjerição) ou de ^b (TBHQ, BHA, BHT).

Fonte: Próprio autor.

Os valores do logaritmo neperiano das constantes de velocidade vs o inverso da temperatura de cada ensaio, em graus Kelvin, fornecem uma equação de reta cujos coeficientes angulares, bem como os interceptos obtidos podem ser aplicados às equações de Eyring, da energia livre de Gibbs e a equação de Arrhenius, para a determinação do parâmetro energia de ativação e dos parâmetros termodinâmicos da reação de oxidação do biodiesel, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Valores dos parâmetros termodinâmicos e cinético da oxidação do biodiesel.

Ensaio	Misturas a ou b	E _a (kJ mol ⁻¹)		ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)		ΔS [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)		ΔG [‡] (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	
		Nat.	Sint.	Nat.	Sint.	Nat.	Sint.	Nat.	Sint.
1	(1; 0; 0)	73,92	111,45	70,67	108,20	-71,60	26,01	98,63	97,90
2	(0; 1; 0)	75,29	87,34	72,05	68,45	-67,43	-75,04	98,38	97,56
3	(0; 0; 1)	74,11	71,70	70,87	82,98	-69,15	-36,81	97,87	97,40
4	(½; ½; 0)	82,11	79,46	78,87	76,22	-50,68	-54,28	98,65	97,71
5	(½; 0; ½)	95,37	65,67	83,74	62,43	-37,64	-91,23	98,44	98,01
6	(0; ½; ½)	69,10	62,67	65,86	59,43	-83,11	-98,55	98,31	97,91
7	(⅓; ⅓; ⅓)	87,15	62,76	83,90	53,38	-37,20	-116,55	98,43	98,89
8	(⅓; ⅓; ⅓)	89,13	77,08	85,89	73,84	-32,25	-63,13	98,48	98,50
9	(⅓; ⅓; ⅓)	88,26	71,51	84,92	68,26	-34,67	-77,06	98,45	98,65
Controle		54,98		51,73		-110,40		94,85	

Proporções de ^a (alecrim, orégano e manjeriço) ou de ^b (TBHQ, BHA, BHT).

Fonte: Próprio autor.

Os maiores valores para a E_a foram observados nos ensaios 1 e 2 contendo TBHQ e BHA respectivamente. Em todas as misturas contendo os antioxidantes naturais os ensaios tiveram melhor E_a, devido ao efeito sinérgico entre eles. Todas as amostras contendo antioxidantes sintéticos ou naturais apresentaram energia de ativação maior que o observado para a amostra controle.

A entalpia de ativação (ΔH[‡]) representa a energia consumida pelas reações que ocorrem durante a oxidação, ou seja, quanto maior esse valor, menos reativo o meio se torna. Os ensaios 1 e 3 contendo os antioxidantes sintéticos (TBHQ e BHT) foram os que apresentaram maiores valores para a entalpia do estado ativado. As misturas contendo antioxidantes naturais apresentaram maiores entalpias quando comparadas com as amostras contendo antioxidantes sintéticos, com isso a reação de oxidação no biodiesel acontecerá de forma mais lenta.

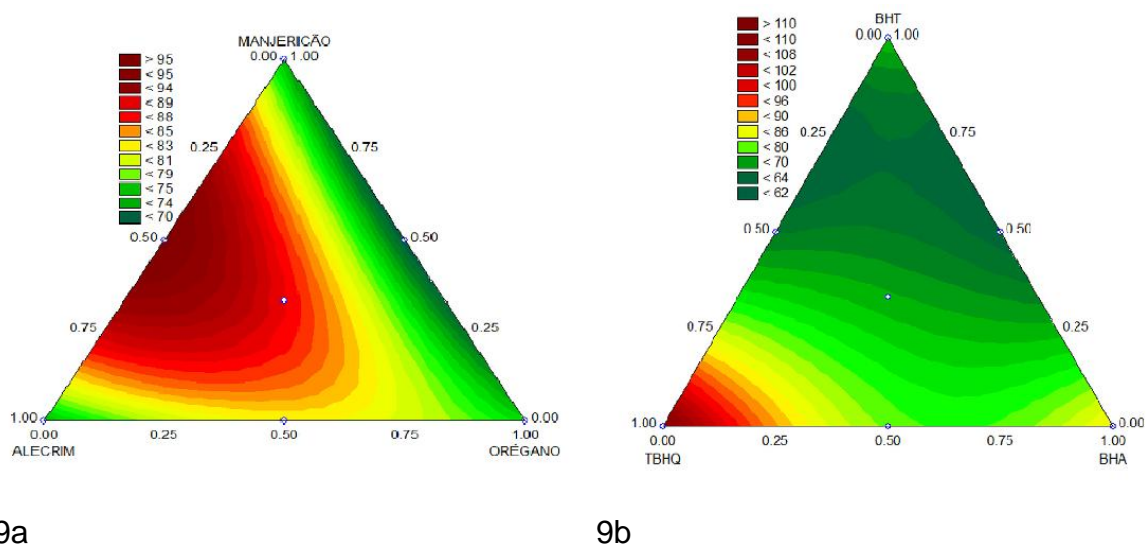
A entropia de ativação (ΔS[‡]) mostra o grau de desordem de um sistema. Entropias positivas indicam meios mais desorganizados, enquanto os valores negativos de entropia indicam grau menor de desordem. A reação de oxidação do biodiesel ocorre por meio de formação de complexo ativado, que é quando os reagentes se unem no estado de transição, diminuindo o número de espécies livres no meio e a desordem do sistema. Dessa forma, entropias menos negativas indicam que menos complexos ativados estão sendo formados e conseqüentemente, o meio ficou menos susceptível a oxidação do biodiesel (Tan et

al., 2001). De acordo com a tabela 5, os ensaios contendo antioxidantes naturais apresentaram ΔS^\ddagger mais favoráveis, principalmente a mistura ternária, devido ao maior número de complexos no meio, com exceção do ensaio 1 dos antioxidantes sintéticos (TBHQ) que se mostrou positivo devido a suas três hidroxilas presente em sua fórmula e, conseqüentemente, maior desordem do sistema.

A energia de Gibbs (ΔG^\ddagger) indica as reações ou transformações da amostra, no caso o biodiesel, que ocorrem de maneira espontânea. Valor mais positivo do ΔG^\ddagger , indica que o processo é menos favorável a degradação do biodiesel. Nos tratamentos com antioxidantes naturais e sintéticos não foi observado diferença significativa, porém ambos apresentaram valores maiores ao da amostra controle.

As figuras abaixo mostram a superfície de respostas dos parâmetros termodinâmicos apresentado na Tabela 5.

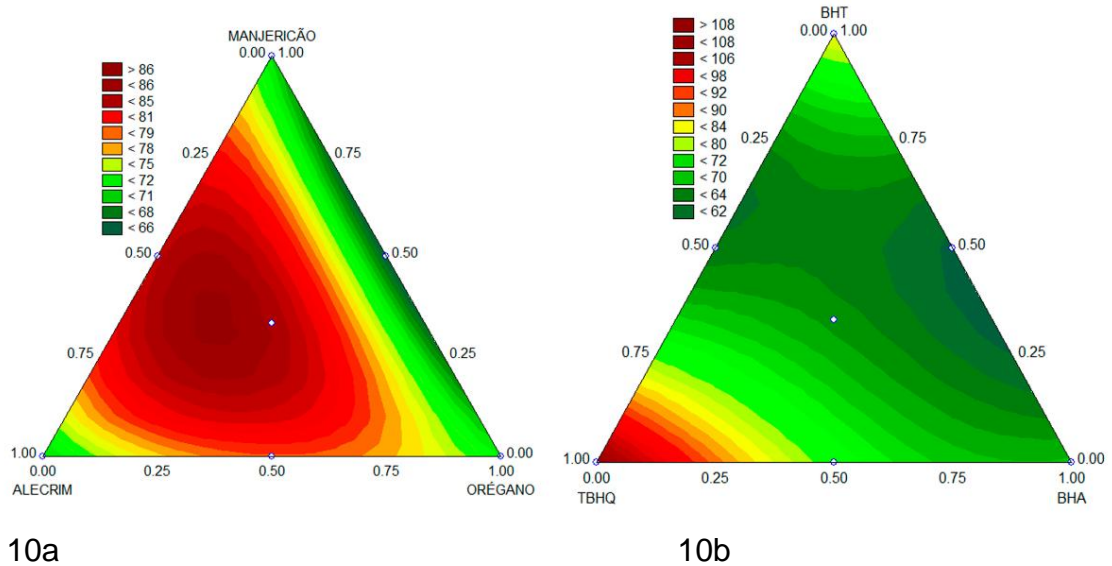
Figura 9: Curva de nível da energia de ativação utilizando antioxidantes naturais (9a) e sintéticos (9b).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 9 apresenta as curvas de nível da resposta da energia de ativação das amostras contendo antioxidantes naturais (9a) e sintéticos (9b). A Figura 1a mostra que o valor ótimo ($E_a= 95 \text{ kJ mol}^{-1}$) pode ser alcançado utilizando 50% de alecrim e 50% de manjeriçao. A Figura 9b mostra que a região ótima se desloca para o vértice que corresponde a influência do antioxidante TBHQ com um valor de 110 kJ mol^{-1} .

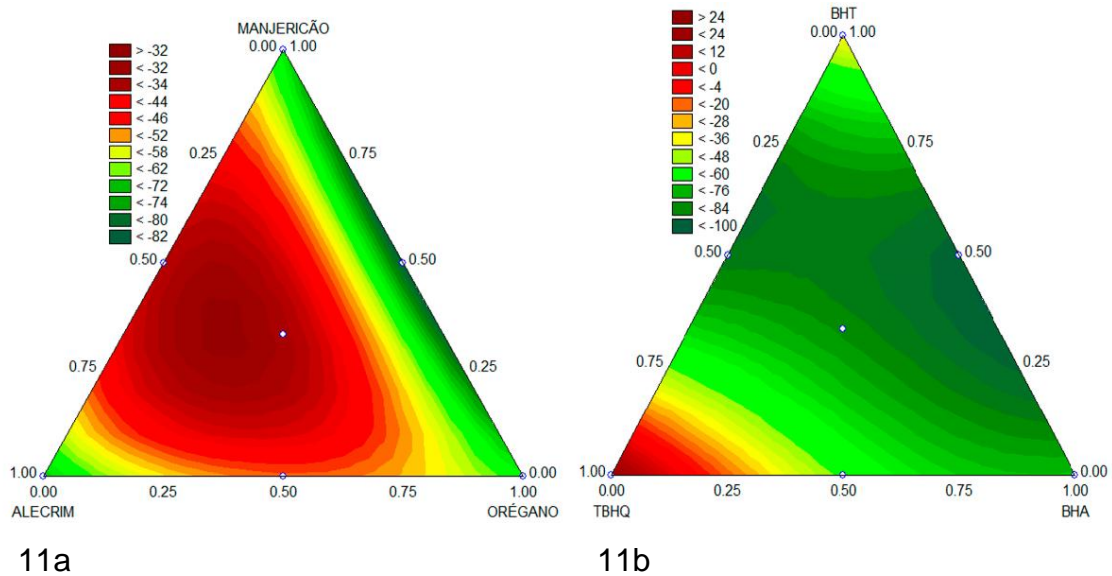
Figura 10: Curvas de nível da entropia de ativação utilizando antioxidantes naturais (10a) e sintéticos (10b).



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 10a podemos observar que o valor ótimo da entalpia de ativação pode ser obtido quando se usa uma mistura ternária, porém, com maior proporção do extrato de alecrim. A Figura 10b mostra comportamento semelhante ao apresentado pela energia de ativação quando se usa antioxidante sintético.

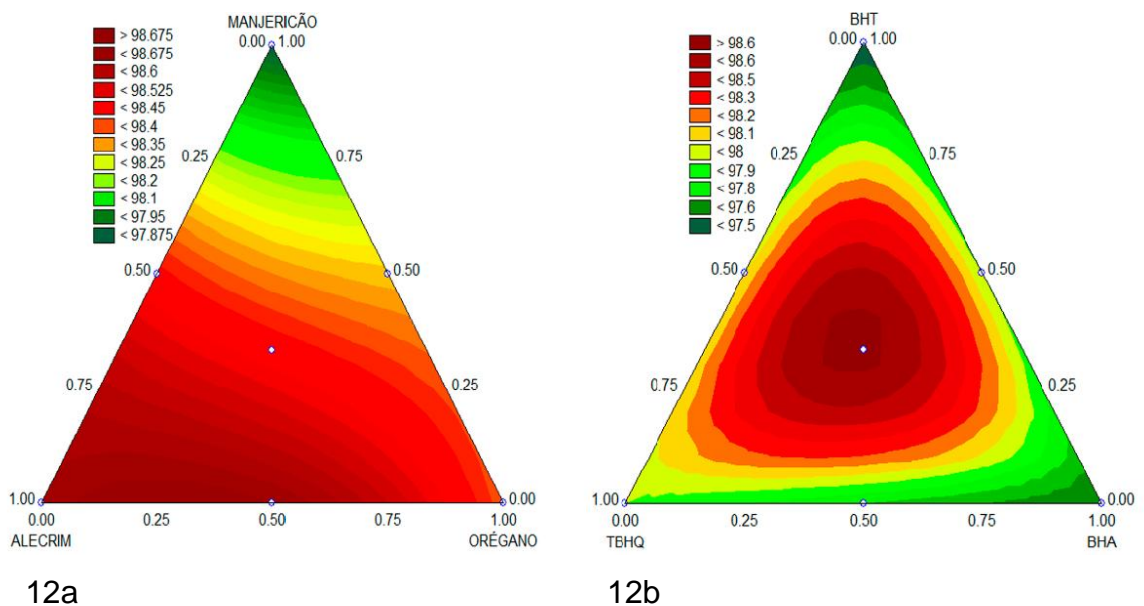
Figura 11: Curvas de nível da entropia de ativação utilizando antioxidantes naturais (11a) e sintéticos (11b).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 11 mostra o comportamento da entropia de ativação da reação de oxidação do biodiesel contendo antioxidantes naturais (11a) e sintéticos (11b). O valor ótimo pode ser encontrado quando se usa as mesmas proporções dos antioxidantes observados para a resposta entalpia da reação.

Figura 12: Curvas de nível da energia livre de Gibbs utilizando antioxidantes naturais (12a) e sintéticos (12b).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 12 mostra o comportamento da energia livre de Gibbs da reação de oxidação do biodiesel em mistura com antioxidantes naturais e sintéticos. Para os antioxidantes naturais o ótimo se desloca para a mistura binária contendo aproximadamente 75% de alecrim e 25% de orégano. Quando se utilizou antioxidantes sintéticos o ótimo foi obtido com uma mistura ternária com maior proporção de TBHQ.

Para comparar o comportamento dos antioxidantes naturais e sintéticos foi desenvolvido um modelo polinomial conforme proposta de Cornell e Deng (1982), que combinaram os componentes de mistura com variável de processo (Equação 2). Eles mostraram que é possível medir não somente como os componentes de mistura, isolados ou em conjunto, produzem diferentes efeitos nas respostas, mas também como mudanças nas condições de processo podem influenciar o comportamento das misturas desses componentes. As variáveis de processo (z) e de mistura (x) estão presentes nas formulações, e a habilidade de estudar ambos pode conduzir ao melhor entendimento do sistema como um todo. O delineamento de mistura simplex-centroide, no presente estudo, foi associado a uma polinomial, onde os ensaios realizados com os antioxidantes sintéticos foram codificados para $Z = -1$ e com os antioxidantes naturais codificados para $Z = +1$.

$$Y_{Ea} = 92,68x_1 + 81,31x_2 + 72,90x_3 - 21,56Z + 2,17x_1Z + 15,05x_2Z + 22,58x_3Z - 24,86x_1x_2 - 9,10x_1x_3 - 44,90x_2x_3 + 54,88x_1x_2Z + 94,52x_1x_3Z + 22,50x_2x_3Z + 155,94x_1x_2x_3 - 64,08x_1x_2x_3Z \quad \text{Equação 3.}$$

$$Y_{\Delta H\ddagger} = 89,43x_1 + 70,25x_2 + 76,92x_3 - 21,08Z + 2,01x_1Z + 21,88x_2Z + 14,62x_3Z - 9,19x_1x_2 - 40,38x_1x_3 - 43,77x_2x_3 + 39,23x_1x_2Z + 92,26x_1x_3Z + 21,37x_2x_3Z + 176,38x_1x_2x_3 + 15,13x_1x_2x_3Z \quad \text{Equação 4.}$$

$$Y_{\Delta S\ddagger} = -22,79x_1 - 71,23x_2 - 52,98x_3 - 8,50Z - 40,96x_1Z + 9,95x_2Z - 8,56x_3Z - 21,86x_1x_2 - 106,19x_1x_3 - 114,89x_2x_3 + 97,20x_1x_2Z + 237,13x_1x_3Z + 55,61x_2x_3Z + 428,04x_1x_2x_3 + 67,5x_1x_2x_3Z \quad \text{Equação 5.}$$

$$Y_{\Delta G\ddagger} = 98,26x_1 + 97,97x_2 + 97,63x_3 - 17,70Z + 18,02x_1Z + 18,04x_2Z + 17,88x_3Z + 0,25x_1x_2 + 1,10x_1x_3 + 1,23x_2x_3 + 0,33x_1x_2Z - 0,34x_1x_3Z - 0,49x_2x_3Z + 8,73x_1x_2x_3 - 10,65x_1x_2x_3Z \quad \text{Equação 6.}$$

A Tabela 6 mostra os valores ótimos dos parâmetros obtidos por meio das curvas de nível, apresentadas nas Figuras de 9 a 12, bem como os valores preditos por meio das equações de 3 a 6 utilizando a mesma proporção dos antioxidantes naturais e sintéticos. Os valores preditos foram obtidos a partir das equações, considerado $Z = +1$ para os antioxidantes naturais e $Z = -1$ para os antioxidantes sintéticos. Os valores observados por visualização gráfica podem resultar em regiões que apresentam valores ótimos aproximados. Por meio das equações os valores obtidos mostram um ótimo local muito próximo dos valores estimados graficamente com exceção do valor da entropia quando se utilizou antioxidantes sintéticos.

Tabela 6: Valores experimentais e preditos da energia de ativação nas proporções ótimas apresentadas nas figuras 8a a 11b para antioxidantes naturais e sintéticos.

	Exp. (A.N)	Pred.	Proporção			Exp. (A.S)	Pred.	Proporção		
			A	O	M			TBHQ	BHA	BHT
Ea	95,00	94,96	0,50	0,00	0,50	110,00	112,07	1,00	0,00	0,00
ΔH^\ddagger	86,00	85,38	0,50	0,25	0,25	108,00	108,50	1,00	0,00	0,00
ΔS^\ddagger	-32,00	-32,71	0,50	0,21	0,29	24,00	26,67	1,00	0,00	0,00
ΔG^\ddagger	98,67	98,62	0,75	0,25	0,00	98,60	98,70	0,33	0,25	0,42

A.N= Antioxidantes Naturais, A.S=Antioxidantes Sintéticos.

5. CONCLUSÃO

Tanto os antioxidantes naturais quanto os sintéticos foram eficientes na proteção do biodiesel contra a oxidação, apresentando período de indução a 110 °C maior que 6 horas, valor mínimo permitido pela legislação brasileira e europeia.

Considerando os parâmetros termodinâmicos o TBHQ mostrou-se mais eficiente na prevenção da reação de oxidação que os antioxidantes naturais utilizados porém, levando-se em consideração os parâmetros cinéticos, os antioxidantes naturais foram mais eficientes que o BHT.

Os modelos obtidos foram úteis para fins preditivos podendo ser utilizados para comparar a ação de antioxidantes naturais e sintéticos em processos de oxidação de biodiesel.

6. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais**. Acessado em < <http://www.abiove.com.br>> 28 de set de 2015.

AGUIYI,J.C; OBI,C.I; GANG,S.S; IGWEH, A.C. Hypoglycaemic activity of *Ocimum gratissimum* in rats. **Fitoterapia**, v.71, n.4, p.444-446.2000.

AKOH, C.C; MIN,D.B. Sterols and Sterols Esters. **Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. 3 ed. Nova York: CRC Press, 2008.p. 22-25.

ALBUQUERQUE, A.R . **Autoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos : estudo teórico-experimental**. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

ALMEIDA-DÓRIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Antioxidant activity of rosemary and oregano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 197-203, 2000.

ALVES, C.T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. 2012. 232 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

AMOROWICZ,R;PEGG,R.B;MOGHADDAM,P;MARL,B;WELL,J.A. Free radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. **Food Chemistry**, v.84, n.4,p.551-562. 2004.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **Resolução nº14, de 11.5.2012- DOU 18.5.2012**. Disponível em : < www.anp.gov.br>. Acesso em: 08 de junho 2015.

ATABANI,A.E; SILITONGA,A.S; ONG,H.C; MAHLIA,T.M.I; MASJUKI,H.H; BADRUDDIN,I.A. Non-edible vegetable oils: a critical evolution of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.18,p.211-245. 2013.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2.ed. Campinas: Unicamp, p.17-19. 1996.

BERGER, K.G.; HAMILTON, R.J. **Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice?** In: HAMILTON, R.J. Developments in oils and fats. Londres: Chapman & Hall, p.192-204. 1995.

BLUMENTHAL, M. M. Frying technology. In: BAILEY, A. E. **Bailey's industrial oil & fatproducts**. 3ed. New York: John Wiley, p. 429-481. 1996.

BORSATO, D; DALL'ANTONIA, L. H; GUEDES, C. L. B; MAIA, E .C. R;FREITAS, H.R., MOREIRA, I. E; SPACINO,K.R. Aplicação Do Delineamento Simplex-Centroide No Estudo Da Cinética Da Oxidação De Biodiesel B100 Em Mistura Com Antioxidantes Sintéticos.**Química Nova**, v. 33, n. 8, p.1726-1731. 2010.

BORSATO.D.;CINI.J.R.M.;SILVA.H.C.;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.

BRAGAGNOLO,N; MARIUTTI, L.R.B. Revisão: antioxidantes naturais da família lamiaceae.Aplicação em Produtos Alimentícios.**Brazilian Journal of Food Technology**, vol. 10, n.2, p. 96-103. 2007.

BRASIL. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 23, de 15 de fevereiro de 2005. Aprova "Regulamento Técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos óleos e gorduras - subcategoria creme vegetal e margarinas".

Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 fev. 2005. Disponível em:<www.anvisa.gov.br> . Acesso em: 26 ago. 2015.

BRASIL. Lei n.º 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil**. Brasília, DF, v. 184, n. 117, p. 12037, 13 jan, Seção 1, pt. 1. 2005.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Disponível em <www.presidencia.gov.br/seap>. Acesso em : 29 de agosto de 2015.

CALADO, V; MONTGOMERY, D.C; **Planejamento de experimentos usando Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 260p. 2003.

CALIXTO, C. D. **Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja**. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CANDEIA, R. A; SINFRONIO, F. S; BICUDO, T. C; QUEIROZ, N; BARROS FILHO, A. K. D; SOLEDADE, L. E. B; SANTOS, I. M. G; SOUZA, A. L; SOUZA, A. G. Influence of the storage on the thermo-oxidative stability of methyl and ethyl esters by PDSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 2, p. 581-586. 2008.

CAREY, F.A; SUNDBERG, R.J. **Advanced Organic Chemistry** – Part A: Structure and Mechanism. 5ed. Nova Iorque: Springer, 2007.

CARVALHO FILHO, J.L.S; BLANK, A.F; PÉRICLES B. ALVES, P.B ;EHLERT, P.A.D; MELO,A.S; CAVALCANTI,S.C.H; ARRIGONI-BLANK,M.F; RENATA SILVA-MANN,R.S. Influence of the harvesting time, temperature and drying period on basil (*Ocimum basilicum* L.) essential oil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.16, n.1, p.24-30. 2006.

CHEN.Y.H; LUO.Y.M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v.92, n.7, p. 1387-1393. 2011.

CINI, J.M.M;BORSATO, D; GUEDES, C. L. B;SILVA,H.C; COPPO,R.L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel b100, em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplexcentroide com variável de processo. **Química Nova**, , v. 36, n. 1, p.19-84, nov. 2013.

COPPO, R. L; BORSATO, D; PEREIRA, J. L;CREMASCO.H.S. FAME Storage Time in an Optimized Natural Antioxidant Mixture. **Journal Of Renewable Energy**, v.1, p. 1-11.2013.

COPPO, R. L; PEREIRA, J. L; SILVA, H. C; ANGILELLI, K. G; RODRIGUES P. R. P; GALVAN, D ; BORSATO, D . Effect of Natural Antioxidants on Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil. Applying Simplex-Centroid Design. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 8, p. 545-551.2014.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 632p. 1990.

CORNELL, J. A.; DENG.J.C.Combining process variables and ingredient components in mixing experiments. **Journal Of Food Science**, v. 47, p. 836-848, 1982.

CORNELL, J.A. **Experiments with mixtures: designs, models, and analysis of mixture data**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

DIAS,G.H; GUEDES,C.L.B;SILVA,E.T; ANGILELLI,K.G;COPPO,R.L; BORSATO.B. Application of the simplex-centroid design with process variable in the optimization of production conditions of B100 biodiesel from sunflower oil. **Acta Scientiarum. Technology**,v.36,p.505-512.2014.

EN 14112 - EN 14112; Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test) **(2003)**.

EN 14214; Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines, Requirements and test methods **(2008)**.

EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, p. 107-115.1935.

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

FERRARI, R. A; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**.v. 32, n. 1, p.106-111. 2009.

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

GONÇALVES, L. C. **Avaliação química e tecnológica de grãos de soja para elaboração e caracterização de tofus**. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

GÜLÇİN, I; ELMASTAŞ,M; ABOUL-ENEIN, H.Y. Determination of antioxidant and radicalscavenging activity of basil (*Ocimum basilicum* L.) assayed by different methodologies. **Phytotherapy Research**, v.21, n.4, p.354-61. 2007.

HARE, L. B. Designs for mixture experiments involving process variables. **Technometrics**, v.21, n.2, p. 159 – 173, 1979.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, E; PONCE-ALQUICIRA, E; JARAMILLO-FLORES, M.E; LEGARRETA, G.I. Antioxidant effect rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*) and oregano (*Origanum vulgare L.*) extracts on TBARS and colour of model raw pork batters. **Meat Science**, v.81, n.2, p.410-417. 2009.

JUNTACHOTE, T; BERGHOFER, E; SIEBENHANDL, S; BAUER, F. Antioxidative effect of added dried holy basil and its ethanolic extracts on susceptibility of cooked herbs and spices. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.108, n.9, p.776-793. 2007.

JUSTO, O.R; MORAES, A.M; BARRETO, G.P.M; MERCADANTE, A.Z; VIEIRA E ROSA, P.T. Evaluation of the antioxidant potential of plant extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Química Nova**, v.31, n.7, p.1699-1705. 2008.

KRISTOTT, J. Fats and oils. In: KILCAST, D.; SUBRAMANIAM, P. **The Stability and Shelf-Life of Food**. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, p.279-310. 1990.

LABUZA, T. P. Enthalpy/Entropy Compensation in Food Reactions. **Food Technology**, v. 34, n. 2, p.67-77. 1980.

LEUNG, D; LEUNG, X. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095. 2010.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Study of antioxidant activity of non-conventional Brazilian fruits. **Journal of Food Science and Technology**, v. 43, n.6, p. 245-251. 2014.

MA, F; CLEMENTS, L. D; HANNA, M. A. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow. **Food Science And Technology, Biological Systems Engineering, And Industrial Agricultural Products**. v. 9, n. 37, p.3768-377. 1998.

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.

MARIUTTI, L.R.B; BRAGAGNOLO, N. Revisão: Antioxidantes naturais da Família Lamiaceae. Aplicação em produtos alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.10, n.2, p.96-103. 2007.

MASUM,B.M; MASJUKI,H.H; KALAM, M.A; RIZWANUL FATTAH, I.M; PALASH, S.M; ABEDIN, M.J. Effect of ethanol gasoline blend on NO_x emission in SI engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.24, p.209-222. 2013.

MELO, P. **Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais**. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

MOURE, A; CRUZ,J.M; FRANCO, D; DOMINGUEZ, J.M; SINEIRO, J; DOMINGUEZ, H.; NUÑEZ, M.J; PARAJÓ, J.C. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry**, v.72, n.2, p.145-171. 2001.

NAKATANI,N; INATANI,R. Two antioxidative diterpenes from rosemary(*Rosmarinus officinalis* L.) and a revised structure for rosmanol. **Agricultural and Biological Chemistry**, vol. 48, n.8, p.2081–2085. 1984.

OKTAY, M; GÜLÇİN, I; KÜFREVIÖĞLU, I. Determination of in vitro antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seed extracts. **LWT - Food Science and Technology**, v.36, n.2, p. 263-271. 2003.

OLIVEIRA, A. C de; VALENTIM, I. B; GOULART, M. O. Vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.689-702. 2009.

OLIVELLA, S; SOLÉ, A. Mechanism of 1,3-Migration in Allylperoxyl Radicals:Computational Evidence for the Formation of a Loosely Bound Radical-

Dioxygen Complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n.35, p. 10641-10650. 2003.

ONG,H.C;SILITONGA,A.S;MASJUKI,H.H;MAHLIA,T.H;CHONG,W.T;BOOSRO,H.M. H. Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pantandra*. **Energy Conversion Management**,v 73, p 245-255. 2013.

PINELO, M; RUIZ-RODRÍGUEZ, A; SINEIRO, J; SEÑORÁNS, F.J; REGLERO, G; NÚÑEZ, M.J. Supercritical fluid and solid–liquid extraction of phenolic antioxidants from grape pomace: a comparative study. **European Food Research and Technology**, v.226, n.1, p.199-205. 2007.

PITARO, S.P; FIORANI, L.V; JORGE, N. Potencial antioxidante dos extratos de manjeriço (*Ocimum basilicum* Lamiaceae) e orégano (*Origanum vulgare* Lamiaceae) em óleo de soja. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.14, n.4, p.686-691. 2012.

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

REISCHE, D.W; LILLARD, D.A; EITENMILLER, R.R. Antioxidants. In: AKOH, C.C.; MIN, D.B. **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology**. 3 ed. Nova York: CRC Press, p.409-434. 2008.

RIZWANUL FATTAH, I.M;MASJUKI,H.H; KALAM,M.A;MOFIJUR.M; ABEDIN,M.J. Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. **Energy Conversion and Management**, v.79. p.265-272. 2014.

SCHEFFÉ.H. The simplex–centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B: Methodological**, p.235–263. 1963.

SCHOBER,S; MITTELBAACH, M. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 6, p.382-389. 2004.

SHAHIDI,F;ZHONG, Y. Antioxidants: Regulatory Status.IN: SHAHIDI,F. **Bailey's industrial oil & fats products and health effects**. 6 ed, v.1. Canada,p 230-240.

SHIMANO, M.Y.H. **Ação antioxidante de extratos de especiarias e suas misturas binárias ternárias sobre a estabilidade oxidativa de óleo de soja**. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia em Alimentos, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2012.

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

SILVA,T.A.R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e atanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 152 f. Tese (Doutorado em Química) – Escola Universidade Federal de Uberlândia , Uberlândia, 2011.

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

Statistica for Windows Software. v.9.0, Tulsa, OK, USA .2009.

TAN,C.P;CHE MAN,Y.B;SELAMAT,J;YUSOFF,M.S.A .Application of Arrhenius Kinetics to Evaluate Oxidative Stability in Vegetable Oils by Isothermal Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**,v. 78, p. 1133-1138. 2001.

VAN GERPEN, J; SHANKS, B; PRUSZKO, R; CLEMENTS, D; KNOTHE, D. Biodiesel Production Technology. **National Renewable Energy Laboratory**, v.1, p.110. 2004.

YANISHLIEVA,N.V; MARINOVA,E;POKORNÝ,J.Natural antioxidants from Natural antioxidants from herbs and spices. **European Journal of Lipids Science and Technology**, v. 108, n. 9, p. 776-793. 2006.