ESTUDO DA APLICAÇÃO DOS EXTRATOS DE CAPIM-LIMÃO, ERVA-CIDREIRA, MALVA-DO-REINO E TBHQ COMO ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL DE SOJA

https://doi.org/10.63330/aurumpub.072-007

Ellen Cristina Pereira Santos
Mestre em Química
Universidade Federal do Piauí-UFPI
E-mail: ellen17cristina@hotmail.com

Carla Verônica Rodarte de Moura
Doutora em Química
Universidade Federal do Piauí-UFPI
E-mail: carla@ufpi.edu.br

Edmilson Miranda de Moura
Pós-Doutor em Química
Universidade Federal do Piauí-UFPI
E-mail: mmoura@ufpi.edu.br

Leanne Silva de Sousa
Doutora em Química
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí- IFPI
E-mail: leannesilva@ifpi.edu.br

Jurandy do Nascimento Silva
Doutor em Biotecnologia
Universidade Federal do Piauí-UFPI
E-mail: jurandy@ufpi.edu.br

Resumo

A estabilidade oxidativa do biodiesel é um fator crucial para sua viabilidade comercial e ambiental, pois influencia diretamente sua durabilidade, desempenho e segurança durante o armazenamento e uso. Nesse contexto, tem havido um crescente interesse em alternativas naturais aos antioxidantes sintéticos, especialmente extratos vegetais ricos em metabólitos secundários como flavonoides, taninos e fenóis. Neste estudo, apresentamos uma investigação sobre a aplicação de extratos vegetais e do antioxidante sintético TBHQ em biodiesel de soja. Os extratos foram testados em três concentrações distintas (500 ppm, 1500 ppm e 3000 ppm) e caracterizados por teor de fenólicos totais, determinação do ensaio de atividade antioxidante pelo método ABTS, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e pela técnica de oxidação acelerada Rancimat® (110 °C). Dentre os extratos avaliados, o maior teor de fenólicos totais foi observado no extrato de malva-do-reino (EMR), com 74,24 ± 1,9 mg EAG/g, seguido pelo extrato de erva-cidreira (EEC), que apresentou 41,77 ± 2,8 mg EAG/g, e pelo extrato de capim-limão (ECL), com

25,93 ± 0,8 mg EAG/g. Em relação à atividade antioxidante contra o radical ABTS•+, observou-se a mesma ordem decrescente: EMR (991,62 ± 11,18 mM Trolox/g) > EEC (428,30 ± 27,0 mM Trolox/g) > ECL (414,01 ± 24,4 mM Trolox/g). A análise térmica indicou que o TBHQ e o extrato de malva-do-reino foram os mais estáveis, seguidos pelo extrato de capim-limão e pelo extrato de erva-cidreira. Na concentração de 3000 ppm, observou-se um aumento no período de indução de 68,18%, 62,65% e 50,0% em comparação com a amostra controle para os extratos de capim-limão, melissa e malva, respectivamente. Os antioxidantes aumentaram o período de indução na seguinte ordem decrescente: TBHQ > extrato de capim-limão > extrato de erva-cidreira > extrato de malva-do-reino. No entanto, apenas o TBHQ prolongou o período de indução do biodiesel além de 13 horas. Os estudos destacaram a importância do uso de extratos vegetais e antioxidantes sintéticos no controle da degradação oxidativa do biodiesel de soja, aumentando significativamente sua estabilidade.

Palavras-chave: Antioxidantes; Biodiesel; Capim-limão; Erva-cidreira; Malva-do-reino.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável e menos poluente, quando comparado ao diesel fóssil, obtido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais por meio da reação de transesterificação (Devi; Das; Deka, 2018; Amran; Bello; Hazwan Ruslan, 2022). Esse processo químico, considerado o mais viável para a produção de biodiesel, promove a conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos (Souza et al., 2021).

Embora o biodiesel apresente muitas vantagens em relação ao diesel tradicional, também possui algumas limitações que não podem ser ignoradas, sendo a mais preocupante a degradação oxidativa (Shi *et al*., 2025). A composição química dos ésteres de ácidos graxos presentes nas matérias-primas influencia diretamente as propriedades físico-químicas do biodiesel (Oleinik *et al*., 2024). Quanto maior a concentração dos ésteres de ácidos graxos insaturados mais propenso será o biodiesel a auto-oxidação durante o armazenamento, gerando compostos como peróxidos , aldeídos e ácidos orgânicos que causam incrustações e corroem os componentes do motor (M. Nambiraj; K. Suresh Kumar, 2024).

A oxidação do biodiesel pode ser retardada pelo uso de antioxidantes, pela redução da exposição à luz e ao ar e pela seleção de matérias-primas com menor teor de ácidos graxos insaturados (Sonnemberg *et al*., 2024). Entre essas estratégias, a aplicação de antioxidantes naturais ou sintéticos é a mais simples e eficaz, pois inativa radicais livres e reduz a propagação das reações oxidativas (Hosseinzadeh-Bandbafha, 2022).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade antioxidante dos extratos de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf.), erva-cidreira (*Lippia alba* (Mill.) N.E.Br. ex Britton & P.Wilson) e

malva-do-reino (*Plectranthus amboinicus* (Lour.) Spreng.), bem como do antioxidante sintético terc-butil-hidroquinona (TBHQ), na redução da oxidação do biodiesel de soja pelo método acelerado Rancimat. Também buscou caracterizar estruturalmente esses antioxidantes por espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria, quantificar o teor de fenóis totais dos extratos pelo método de *Folin-Ciocalteu* e determinar sua atividade antioxidante pelo método ABTS. As propriedades físico-químico do biodiesel de soja também foram estudadas.

Um dos antioxidantes sintéticos mais utilizados trata-se do terc-butilhidroquinona (TBHQ) (Sousa; Moura; Moura, 2021). Seu mecanismo de ação é proposto como resultante do deslocamento de elétrons não-pareados do anel fenólico do aditivo, formando assim, um híbrido estabilizado pela ressonância interna do anel, gerando radicais inertes do antioxidante, retardando taxa de oxidação (Beker, 2014).

Antioxidantes naturais extraídos de plantas são ricos em compostos fenólicos, apresentam efeitos nocivos mínimos e desempenho comparável aos sintéticos (Sousa; Moura; Moura, 2021). As vantagens do uso de matrizes vegetais como aditivos antioxidantes incluem renovabilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade e menor custo (Ramos *et al*., 2021; Devi; Das; Deka, 2018,).

Nativa da Índia, *Cymbopogon citratus* (DC). Stapf recebe os nomes populares de capim-cidreira, capim-santo e capim-limão. Suas folhas são utilizadas no preparo de chás por apresentarem propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias e antiproliferativas, além de efeitos antitérmicos, antiespasmódicos, diuréticos e antitussígenos (Paiva; Domingues, 2021). A composição química do capim-limão tem sido amplamente investigada e inclui óleos voláteis, flavonoides, ácidos fenólicos, fenilpropanoides, álcoois, ésteres, aldeídos e alcaloides (Du *et al*., 2023).

Lippia alba (Mill.) N. E. Brown (Verbenaceae) é uma planta medicinal originária da América do Sul, conhecida popularmente por vários nomes, como erva-cidreira-de-arbusto, do-campo, brasileira, alecrim-do-campo ou selvagem, cidreira-brava, falsa-melissa, cidró e cidrão. Preparados feitos a partir de *L. alba* são empregados na medicina tradicional no tratamento de diversos problemas de saúde, entre eles distúrbios estomacais (como cólicas, indigestão, dores, náuseas e espasmos (Heinzmann; De Barros, 2007).

Plectranthus amboinicus (Lour.) Spreng ocorre naturalmente nos trópicos e regiões quentes da África, Ásia e Austrália, em toda a América Tropical desde as Antilhas até o Sul do Brasil (Arumugam; Swamy; Sinniah, 2016; Oliveira *et al*., 2007) e apresenta muitas propriedades farmacológicas incluindo urolitíase, propriedades antiepilépticas, antitumorogênicas, antimutagênicas, radioprotetoras, antivirais, antifúngicas e neurofarmacológicas (Bhatt; Negi, 2012).

2 METODOLOGIA

2.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau de pureza analítica (Sigma-Aldrich, Vetec, Merk e Dinâmica) e usados sem nenhuma purificação previa. Os óleos vegetais usados foram da marca Concórdia, produzido pela ADM® Brasil.

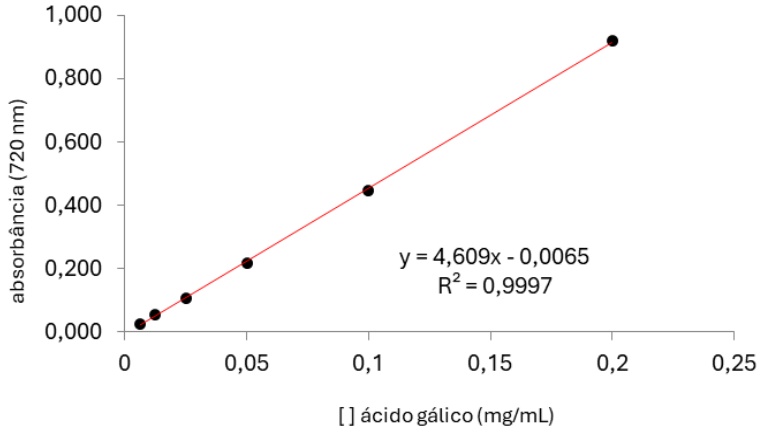
2.2 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS

As folhas de capim-limão (*Cymbopogon Citratus*(DC.) Stapf.), erva-cidreira (*Lippia alba* (Mill.) N.E. Br. ex Britton & P. Wilson) e malva-do-reino (*Plectranthus amboinicus)* foram adquiridas em horta comunitária na cidade de Timon (LAT: 5°12'26.2"S e LON: 42°50'55.5"W), Estado do Maranhão. Elas foram higienizadas e secas em estufa com circulação forçada de ar a 40 ºC durante cinco dias, posteriormente foram trituradas manualmente até forma de um sólido com partículas reduzidas (Macêdo et al., 2018). Em seguida as folhas foram imersas em etanol, sendo deixada em temperatura ambiente e agitada manualmente a cada vinte e quatro horas por um período de cinco dias, ao abrigo da luz, sendo posteriormente filtrada em papel de filtro quantitativo e a solução obtida concentrada em evaporador rotatório a 40°C (Sousa; 2019; Batista et al., 2016; Kasper *et al.*, 2018). Assim, os extratos etanólicos foram armazenados em recipientes plásticos protegidos da luz e refrigerados.

2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (POLIFENÓIS) DOS EXTRATOS

A determinação do teor de fenólicos totais seguiu a metodologia descrita por Swain e Hills (1959). Os extratos foram solubilizadas em etanol PA em concentração de 1000 $\mu g.mL^{-1}$. Da solução preparadas foi retirado uma alíquota de 0,5mL e transferidos para tubos de ensaio, adicionado 8mL de água destilada e 0,5mL do reagente *Folin Ciocalteau* 20% (v:v). Em seguida, a solução foi homogeneizada em agitador tipo vortex e após 3 minutos, acrescido 1mL de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 20% (m:v), após 1h em banho maria a 37°C foram realizadas as leituras das densidades óticas em espectrofotômetro à 720 nm. Utilizou-se como padrão de referência o ácido gálico marca Sigma®, para construção da curva de calibração. A partir da equação da reta obtida na curva de calibração, realizou-se o cálculo do teor de fenólicos totais, expresso em mg EAG (equivalente ao ácido gálico).g^{-1} de amostra **(**Figura 1). Todas as análises foram realizadas em triplicata. Para construção do gráfico e análises estatísticas utilizou-se o programa GraphPad Prism 8.0®.

Figura 1. Curva de calibração do padrão de referência ácido gálico.

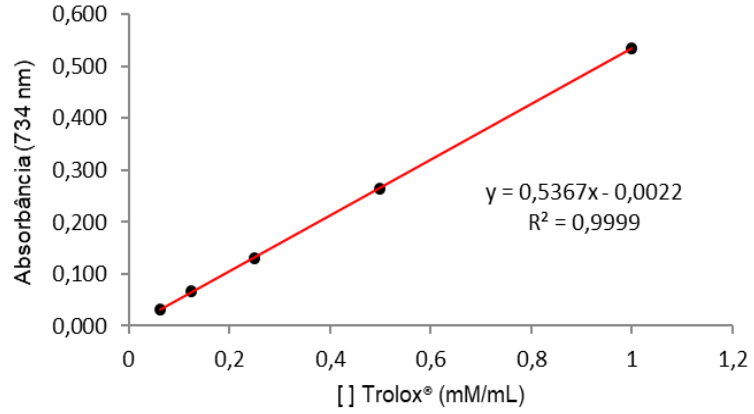


Fonte: Autores, 2025

2.4 DETERMINAÇÃO DO ENSAIO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (ABTS)

O radical $ABTS^{\bullet+}$ foi gerado a partir da reação de 7mM de ABTS com 2,45 mM de persulfato de potássio, sendo reservados à temperatura ambiente e na ausência de luz, por 12-16 horas. Transcorrido esse período, a solução foi diluída em etanol PA até obter-se uma solução com absorbância de 0,70 (± 0,05) (Rufino *et al*., 2007). Adicionou-se 40 µL das amostras diluídas (em etanol) a 1960 µL da solução contendo o radical, determinando-se a absorbância em espectrofotômetro a 734 nm, após 30 minutos do início da reação (Re *et al*., 1999, adaptado por Lima, 2008). Como solução padrão, usou-se o antioxidante sintético Trolox® análogo da vitamina E, para construção de uma curva de calibração. Para construção do gráfico e análises estatísticas utilizou-se o programa GraphPad Prism 8.0® (Figura 2). Todas as leituras foram realizadas em triplicata, e os resultados foram expressos em TEAC – Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox® (mM de trolox por grama de amostra).

Figura 2. Curva de calibração-resposta de inibição do radical livre $ABTS^{\bullet+}$ frente ao padrão antioxidante Trolox®.



Fonte: Autores, 2025

2.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas em um Espectrômetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 GTX e cela de ATR com cristal de ZnSe e ângulo de 45°. Empregou-se a técnica de transmissão usando pastilha de KBr (TBHQ) e janela de NaCl (extratos vegetais e biodiesel) e reflexão total atenuada, no intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1}.

2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

As curvas TG e DTG dos antioxidantes foram obtidas em um analisador térmico simultâneo TG-DTA SDT Q600-SHIMADZU. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}, na faixa de temperatura de 25-600 ºC, em atmosfera de nitrogênio, usando célula de platina.

2.7 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA PELO MÉTODO RANCIMAT®

O método de oxidação acelerado foi realizado conforme a norma EN 14112. Utilizou-se o equipamento Metrohm Rancimat, modelo 873. Em cada tubo de ensaio, foram adicionados aproximadamente 3g de amostra, submetidas a um fluxo de ar constante de 10 $L.h^{-1}$ e temperatura constante de 110 ºC. Cada recipiente de medição de condutividade elétrica continha 50 mL de água deionizada para a determinação do período de indução.

2.8 PROCEDIMENTO DE ADITIVAÇÃO DO BIODIESEL

As amostras foram aditivadas conforme Tabela 1, usando os antioxidantes nas concentrações 500ppm, 1500ppm e 3000ppm (mg de antioxidante. kg^{-1} de biodiesel). Todas as análises foram realizadas em triplicata. Para construção do gráfico e análises estatísticas utilizou-se o programa GraphPad Prism 8.0®.

Tabela 1. Concentração de antioxidantes utilizados

Identificação da amostra	Teor de aditivo
B100	Biodiesel sem antioxidante
BCL500	Biodiesel + 500 ppm de capim-limão
BEC500	Biodiesel + 500 ppm de erva-cidreira
BMR500	Biodiesel + 500 ppm de malva-do-reino
BT500	Biodiesel + 500 ppm de TBHQ
BCL1500	Biodiesel + 1500 ppm de capim-limão
BEC1500	Biodiesel + 1500 ppm de erva-cidreira
BMR1500	Biodiesel + 1500 ppm de malva-do-reino
BT1500	Biodiesel + 1500 ppm de TBHQ
BCL 3000	Biodiesel + 3000 ppm de capim-limão
BEC 3000	Biodiesel + 3000 ppm de erva-cidreira
BMR 3000	Biodiesel + 3000 ppm de malva-do-reino
BT 3000	Biodiesel + 3000 ppm de TBHQ

Fonte: Autores, 2025.

2.9 RANCIMAT

Para avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel, usou-se o método padronizado pela norma EN 14112, adotado no Brasil pela ANP. O equipamento utilizado nos ensaios foi o Rancimat, marca Metrohm, modelo 743. No método, 3 g de amostra foram envelhecidas por um fluxo de ar (10 $L.h^{-1}$ a 110 ºC) em célula de medição abastecida por água deionizada. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade. No Brasil o limite adotado é no mínimo 13h de ensaio.

2.10 FATOR DE ESTABILIZAÇÃO

A eficiência antioxidante foi avaliada pelo fator de estabilização, também conhecido como fator de eficácia antioxidante, F, de acordo com a equação:

$$F = \frac{PIx}{PI0}$$

Onde PI_x é o período de indução com a presença de antioxidantes e PI_0 é o período de indução do biodiesel puro (amostra controle) (Sonnemberg et al., 2024).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 FENÓLICOS TOTAIS (POLIFENÓIS)

Compostos fenólicos são produtos do metabolismo secundário das plantas pelas vias pentose-fosfato, chiquimato e fenilpropanóide em resposta a estresse, radiação UV e pragas. Atuando como antioxidantes, protegem as plantas de agentes estressantes e da oxidação de biomoléculas (De Vargas; Bellaver, 2022). Estruturalmente, apresentam anel aromático e grupos hidroxila, podendo ser simples ou complexos (Arnoso; Da Costa; Schmidt, 2019) e incluem fenóis simples, ácidos fenólicos, cumarinas, flavonoides, estilbenos, taninos, lignanas e ligninas (Sousa; Moura; Moura, 2021).

Os compostos fenólicos presentes nesses extratos vegetais destacam-se por sua multifuncionalidade como antioxidantes, atuando principalmente na neutralização de radicais livres (Gonçalves; Santos; Morais, 2015). Essa ação ocorre por meio da doação de átomos de hidrogênio oriundos dos grupos hidroxila ligados ao anel aromático, o que lhes permite estabilizar elétrons desemparelhados (Sousa et al., 2014).

Conforme Tabela 2, o EMR apresentou o maior teor de fenólicos totais quando comparado a outros extratos vegetais utilizados. De acordo com os valores obtidos, o teor de fenólicos totais dos compostos investigados foi na seguinte ordem decrescente: EMR > EEC > ECL.

Os números obtidos para o ECL foram superiores aos obtidos por Pereira et al (2024) que obteve teor de fenólicos 1538,92 ± 30,88 EAG/100g de amostra usando o mesmo método e solvente.

Tabela 2. Fenólicos totais (polifenóis).

AMOSTRAS	mg EAG/g de amostra ± DPM*
ECL	25,93 ± 0,8
EEC	41,77 ± 2,8
EMR	74,24 ± 1,9

Fonte: Autores, 2025. *DPM: Desvio padrão da média. n=3.

Sacramento *et al* (2024) e Pavanelli e Povh, (2024) encontraram valores superiores de teor de fenólicos para o EEC, com 58,66 ± 0,98 mg EAG/g e 51,2 ± 4,23 mg EAG g^{-1}, respectivamente.

Estudos realizados por Nguyen *et al* (2020) apontam que a concentração de fenóis totais presentes no EMR foi de 26,84 ± 0,91 mg EAG/g, valor inferior aos obtidos neste trabalho. Shubha e Bhatt (2015) encontraram valores ainda maiores, 313 mg EAG/g para teor de fenólicos.

As diferenças entre os valores obtidos neste trabalho e os da literatura podem resultar de diversos fatores, como clima, método e temperatura de extração, tipo de solvente, estação, estágio de maturação, colheita, condições de cultivo e armazenamento após a colheita (Arnoso; Da Costa; Schmidt, 2019; Spacino *et al*., 2015; Gonçalves; Santos; Morais, 2015)

3.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (ABTS)

Neste estudo, o cátion radical $ABTS^{\bullet+}$ foi gerado por ação de persulfato de potássio, sendo 734 nm o comprimento de onda utilizado para avaliar as amostras. Na Tabela 3 estão evidenciados os resultados referentes a atividade antioxidante realizada pelo método $ABTS^{\bullet+}$ expressos em mM Trolox/g de amostra.

A avaliação da capacidade antioxidante frente ao cátion radical $ABTS^{\bullet+}$ indicou que os valores variaram de 414,01 a 991,62 mM Trolox/g nas amostras dos extratos analisados. O EMR destacou-se por apresentar a maior atividade antioxidante entre os extratos avaliados (991,62 mM Trolox/g de amostra), resultado atribuído à presença de compostos fenólicos advindos do metabolismo secundário desta espécie (Freitas et al., 2014). Em sequência, o EEC apresentou a segunda maior atividade antioxidante (428,30 mM Trolox/g de amostra), seguido pelo ECL (414,01 mM Trolox/g de amostra).

Tabela 3. Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox® (TEAC).

AMOSTRAS	mM Trolox/g de amostra
ECL	414,01 ± 24,4
EEC	428,30 ± 27,0
EMR	991,62 ± 11,18

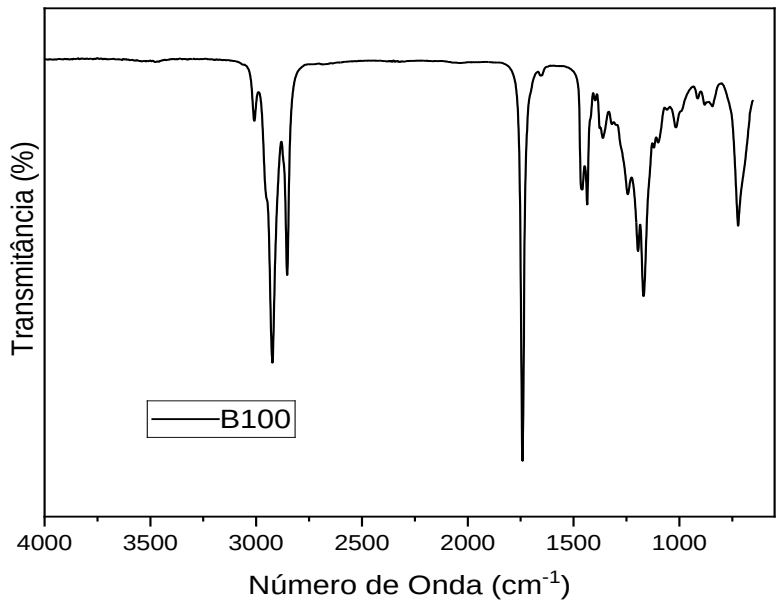
Fonte: Autores, 2025. *DPM: Desvio padrão da média. n=3.

A atividade antioxidante dos extratos apresentou uma correlação alta e positiva com o conteúdo de compostos fenólicos totais (Tabela 2), sugerindo que os compostos fenólicos presentes nos extratos possuem alta capacidade de sequestro de radicais livres e, por isso, são fontes importantes de agentes antioxidantes primários, que contribuiu para a maior atividade antioxidante obtida (Freitas et al., 2014; Sousa; Moura; Moura, 2021).

3.3 FTIR

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi usada para identificar os constituintes do biodiesel de soja (Figura 3). Verificou-se a presença de vibrações de estiramento C-H de alifáticos entre 3011 e 2853 cm^{-1}, sendo que a banda em 3011 cm^{-1} é referente a uma vibração de estiramento simétricos e assimétricos de CH (C-sp^2), em torno de 2925 cm^{-1} é observado uma vibração de estiramento assimétrico CH (C-sp^3) e em 2853 cm^{-1} uma vibração de estiramento simétrico (C-sp^3) (Pavia, 2015). A banda intensa em torno de 1740 cm^{-1} indica vibração de estiramento da carbonila (C=O) característica de ésteres, enquanto as bandas em 1171 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} confirmam a presença de estiramento característico de ligações C—O, reforçando a formação de ésteres. As vibrações em 1461 no biodiesel são características de CH_3. O sinal em 717 cm^{-1} corresponde a deformação angular CH_2 das cadeias longas de ácido graxo (Sousa, et al., 2014; Silvestein, Webster, Kiemle, 2015; Pavia, 2015).

Figura 3. Espectro de FTIR do biodiesel de soja.



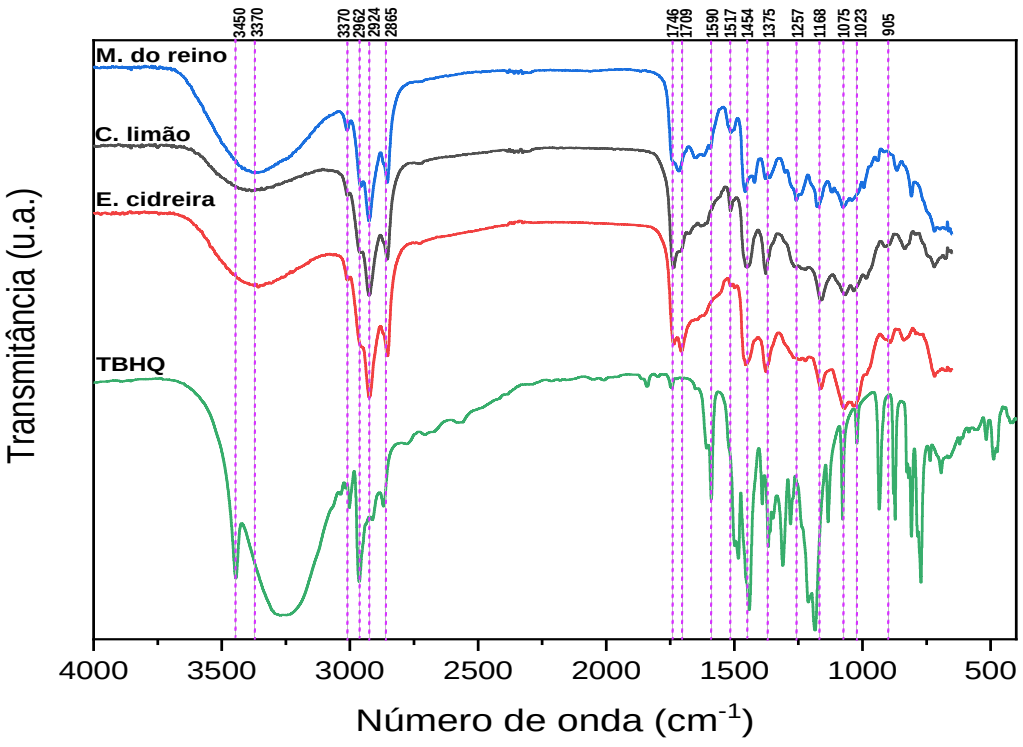
Fonte: Autora, 2025.

A análise dos espectros de FTIR também permitiu identificar os principais grupos funcionais presentes nos ECL, EEC e EMR, comparando-os com o antioxidante sintético TBHQ (Figura 4).

Conforme Figura 4**,** verificou-se uma banda larga entre 3400–3200 cm^{-1}, característica do estiramento O–H de fenóis e álcoois, comum a todas as amostras (Silvestein, Webster, Kiemle, 2015; Pavia, 2015; Ammawath, 2004; Mekala; Banu; Mathammal, 2025). Na região de 2924 e 2862 cm^{-1}, verificaram-se bandas de estiramento C–H alifático. (Ammawath, 2004; De Jesus et al, 2020).

A região de 1740–1709 cm^{-1} evidenciou vibrações de C=O de ácidos carboxílicos, aldeídos e ésteres presentes somente nos extratos, sugerindo que estes possuem compostos carbonílicos bioativos. Entre e 1845 e 1746 cm^{-1}, foi detectada um conjunto de bandas de C=C correspondente a sistema aromático trissubstituído (1,2,4-trissubstituído) (Ammawath, 2004). As bandas entre 1590–1450 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento de C=C aromático e deformações de C–H, enquanto em 1375 cm^{-1} foi atribuída a deformação simétrica de grupos CH_3 do grupo *t-butiala* do TBHQ (Silvestein, Webster, Kiemle, 2015).

Figura 4. Espectros de FTIR dos extratos vegetais e TBHQ



Fonte**:** Autores, 2025.

Na região de 1260–1000 cm^{-1}, intensas absorções foram registradas em todas as amostras, atribuídas a estiramentos de C–O em fenóis, álcoois e ésteres. Finalmente, abaixo de 900 cm^{-1}, aparecem bandas relacionadas às deformações –CH fora do plano de anéis aromáticos, bem marcadas no TBHQ (Ammawath,

2004; De Jesus et al, 2020). Os grupos funcionais presentes nos extratos e TBHQ estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Bandas (cm^{-1}) referentes aos grupos funcionais presentes nos extratos e TBHQ analisados por FTIR.

EEC	EMR	ECL	TBHQ	Tipo de Vibração	Grupo Funcional
3387	3395	3260	3250	Estiramento O-H	Fenol, Álcool
2924	2924	2924	2962	Estiramento C-H	Alcanos
1709	1709	1746	-	Vibrações C=O	Ác. Carboxílicos, aldeídos e ésteres
-	-	-	1845	Estiramento C=C	Aromático
-	-	-	1802	Estiramento C=C	Aromático
-	-	-	1746	Estiramento C=C	Aromático
1454	1454	1454	1454	Estiramento C=C	Aromático
1168	1168	1168	1168	Estiramento C–O	Fenóis, álcoois e ésteres

Fonte: Silvestein, Webster, Kiemle, 2015; Pavia, 2015.

De modo geral, os espectros dos extratos vegetais apresentaram semelhanças significativas com o TBHQ sugerindo que tais extratos possuem compostos bioativos com potencial antioxidante.

3.4 TG/DTG

Estudos envolvendo a técnica de análise termogravimétrica mostraram que a estabilidade de vários antioxidantes diminui com o aumento da temperatura (SANTOS, 2012). O tratamento termogravimétrico, TG/DTG (Tabela 5 e Figura 5) dos antioxidantes EMR, EEC, ECL e TBHQ mostrou que os extratos (EMR e EEC) apresentaram perda de massa em três etapas de decomposição, o ECL apresentou duas etapas e o TBHQ apresentou apenas uma etapa de perda de massa.

Tabela 5. Dados da análise térmica dos extratos de malva-do-reino (EMR), erva-cidreira (EEC), capim-limão (ECL) e TBHQ.

Amostras	1º evento (ºC)	Perda de massa (%)	2º evento (ºC)	Perda de massa (%)	3º evento (ºC)	Perda de massa (%)
EMR	26-88	8	103-250	27	250-296	10
EEC	31-67	7	95-252	24	269-300	6,71
ECL	27-78	3,56	100-297	34,91	-	-
TBHQ	132-205	98	-	-	-	-

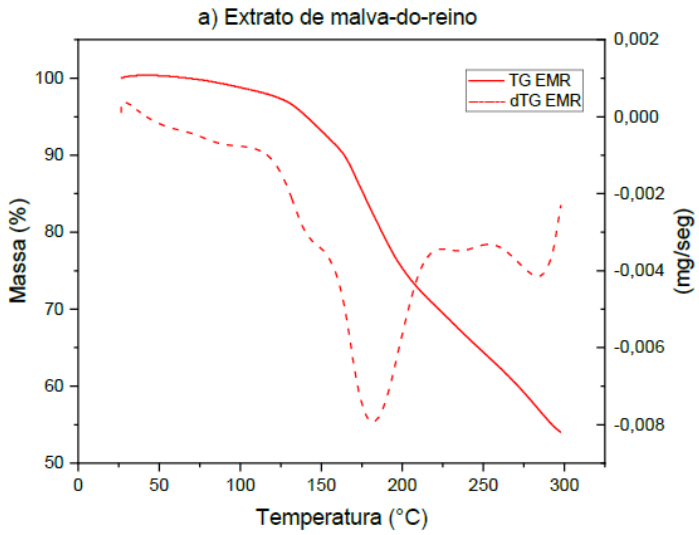
Fonte: Autores, 2025.

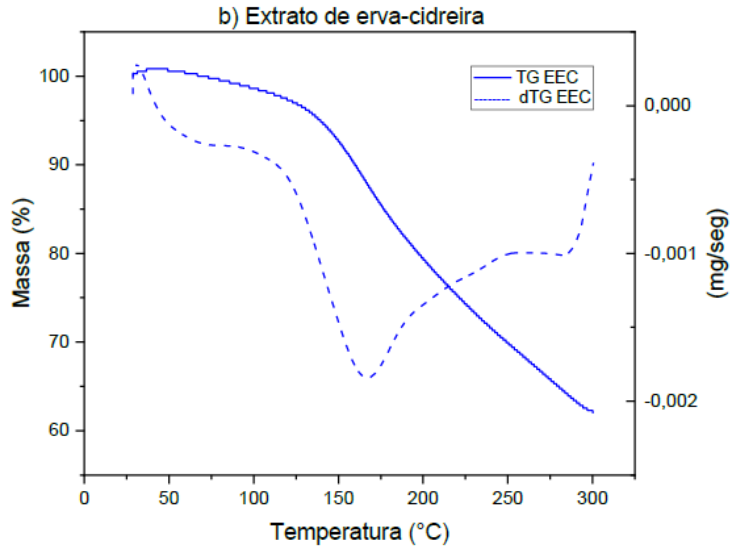
Na Tabela 5 têm-se os dados dos eventos térmicos obtidos através da interpretação das curvas TG/DTG. De acordo com as análises termogravimétricas dos extratos pôde-se observar que o primeiro evento de perda de massa em relação a temperatura, ocorreu aproximadamente entre 26-88 ºC para o extrato de malva-do-reino com perda de massa de 8%; para o extrato de erva-cidreira entre 31-67 ºC com perda de massa de 7%; para o extrato de capim-limão entre 27-78 ºC com perda de massa de 3,56%. Tal redução de massa neste primeiro evento está provavelmente atribuída à presença de umidade e vestígios de etanol, uma vez que esse foi o solvente utilizado para obtenção dos extratos (Chissico, 2019; Laureanti *et al*, 2023).

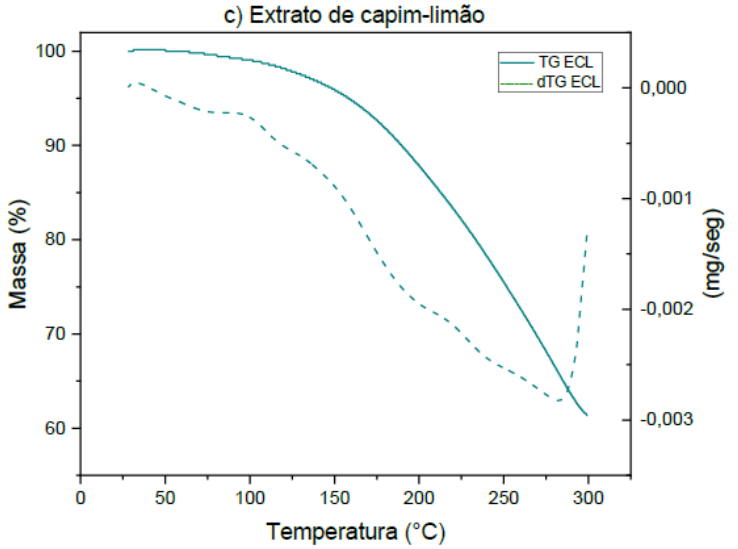
O segundo evento para os extratos ocorreu aproximadamente entre 103-250 ºC para o EMR, com perda de massa de 27%, para o extrato de EEC ocorreu aproximadamente entre 95-252ºC, com 24% de perda de massa. Para o ECL o evento ocorreu entre 100-297 ºC, com 34,91% de perda de massa (65,09% de massa residual). De maneira geral esta decomposição no segundo evento atribuída à degradação de metabólitos secundários como polissacarídeos (celulose, hemicelulose), compostos fenólicos (taninos, flavonoides), óleos fixos e compostos de média volatilidade presentes nestas amostras (De Sousa et al., 2019).

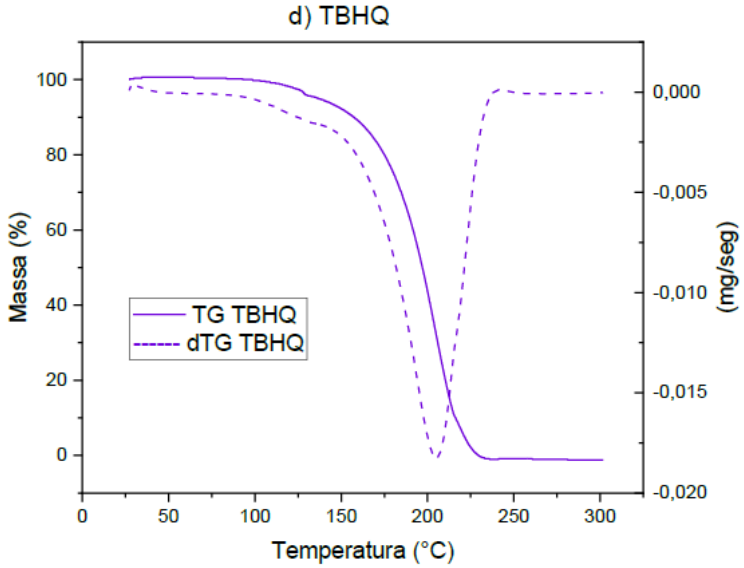
O terceiro evento para EMR ocorreu aproximadamente entre 250-296ºC, com 10% de perda de massa (55% de massa residual) e para o EEC ocorreu aproximadamente entre 269-300ºC com 6,71% de perda de massa (65,09% de massa residual). Esse terceiro e último evento indica a termodegradação total dos compostos bioativos e a decomposição de compostos complexos como a lignina (Rahman et al., 2024).

Figura 5. Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (dTG) do Extrato de malva-do-reino (a), Extrato de erva-cidreira (b), Extrato de capim-limão (c) e TBHQ (d).









Fonte: Autores, 2025.

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (dTG) do TBHQ evidencia um perfil térmico típico de um antioxidante sintético de alta pureza, com decomposição concentrada em uma única etapa. Inicialmente, observa-se estabilidade térmica da amostra até cerca de 130 °C, com variação mínima de massa, indicando ausência de umidade ou compostos voláteis de baixa temperatura (Laureanti *et al*, 2023). A principal etapa de degradação ocorre aproximadamente entre 130 °C e 220 °C, com perda de massa de aproximadamente 98% (2% de massa residual), como evidenciado pela acentuada queda na curva TG e pelo pico pronunciado na curva dTG, cuja intensidade revela uma decomposição rápida e intensa, com taxa máxima de perda de massa em torno de 200 °C. (De Jesus et al, 2020).

Assim, segundo os dados termogravimétricos, os antioxidantes se mostraram mais termicamente estáveis na seguinte ordem decrescente: TBHQ > EMR > ECL > EEC. Os extratos podem ser utilizados em aplicações que envolvem aquecimento moderado, mas não suportam temperaturas muito elevadas sem perda significativa de constituintes bioativos, sendo adequados para a aplicação em indústrias farmacêutica, alimentícia, cosmética e combustíveis

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE SOJA

A qualidade do biodiesel foi avaliada através de alguns parâmetros de caracterização, ilustrados na Tabela 6. Os valores citados abaixo encontram-se dentro dos limites permitidos pela resolução vigente, com exceção da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja que foi de 3,52±0,02, estando este valor abaixo do limite mínimo de 13 horas estabelecido pela Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023. Como o biodiesel de soja possui em sua composição maior teor de éster linoleato, justifica o índice de estabilidade baixo (Aurelio, 2023; ANP, 2023).

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico de soja

Parâmetros	Unidade	Biodiesel de soja	Limite (ANP)
Viscosidade cinemática a 40 ºC	$mm^2\ s^{-1}$	4,40	3,0-6,0
Índice de acidez máximo	mg KOH g^{-1}	0,26	0, 5
Índice de Iodo	$gI_2/100\ g$	105,4	Anotar
Índice de peróxido	meq Kg^{-1}	1,81	*ni
Estabilidade à oxidação a 110 ºC	h	3,52	13

Fonte: Autores, 2025. *ni: não indicado

À medida que o biodiesel oxida as propriedades físico-químicas alteram, dessa maneira, a qualidade do biodiesel é afetada, logo, esses parâmetros devem ser cuidadosamente avaliados (M. Nambiraj; K. Suresh Kumar, 2024).

A oxidação gera contaminantes que afetam a qualidade do biodiesel e o funcionamento do motor, aumentando a viscosidade devido à formação de hidroperóxidos, dímeros e polímeros (Ashokan et al.,

2025). Conforme mostrado na Tabela 6, a viscosidade cinemática a 40 ºC do biodiesel está dentro das normas da ANP, garantindo sua qualidade (ANP, 2023).

O índice de acidez do biodiesel é relevante no armazenamento, pois variações indicam produtos do processo oxidativo (Ashokan et al., 2025; Saluja; Kumar; Sham, 2016). Conforme apresentado na Tabela 6**,** esse índice do biodiesel está dentro das normas da ANP, garantindo sua qualidade (ANP, 2023).

O índice de iodo indica o grau de insaturação, onde valores mais altos refletem maior número de insaturações e maior suscetibilidade à oxidação (M. Nambiraj; K. Suresh Kumar, 2024). Pode-se observar pela Tabela 6 que o valor obtido foi abaixo do valor limite estabelecido pela norma EN 14111 que é de 120 gI_2/100 g, indicando assim, que o biodiesel sintetizado apresenta um alto número de insaturações mesmo estando abaixo do valor limite estabelecido (Ramos et al., 2021).

O índice de peróxido, medido em miliequivalentes de peróxido por kg de amostra, mostra a quantidade de hidroperóxidos no biodiesel, produtos primários da oxidação, indicando o início da sua deterioração (M. Nambiraj; K. Suresh Kumar, 2024). Valores baixos apontam maior estabilidade oxidativa, como observado na Tabela 6, que apresenta baixa concentração desses compostos no biodiesel (Kanwal et al., 2025).

3.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

Conforme Figura 6, o biodiesel de soja isento de antioxidantes (B100), apresentou um período de indução de 3,52±0,02 horas no teste Rancimat a uma temperatura de 110 ºC. Este valor está abaixo do limite de 13 horas definido pela ANP (ANP, 2023) e pelo padrão Europeu de 8 h. A adição de antioxidantes, neste caso, é necessária para atingir o limite mínimo de estabilidade oxidativa, exigido pela norma que regula a comercialização do biodiesel (Romola et al, 2021; ANP, 2023).

Ao adicionar os antioxidantes naturais na concentração de 500 ppm obteve-se um aumento do período de indução. O biodiesel aditivado com o EMR apresentou melhor desempenho, alcançando o valor de 4,80±0,03 h, um aumento de 36,36% em relação a amostra controle, seguido do ECL com período de indução de 4,46±0,04 h (26,70% de aumento do PI) e 4,14±0,08 h de PI resultante da adição do EEC, com aumento de 17,6% no PI. Já o antioxidante TBHQ apresentou período de indução de 9,65± 0,9, apresentando o melhor desempenho entre os antioxidantes. Exceto o BEC500, todos os resultados diferem estatisticamente do valor de PI do B100. Os resultados são apresentados como média ± desvio padrão (n = 3).

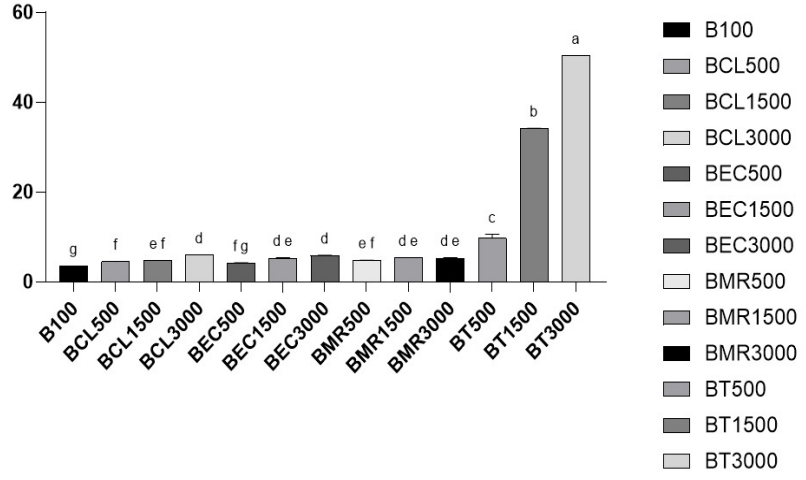
Ao triplicar a concentração, adicionando 1500 ppm de antioxidantes no biodiesel de soja, nota-se que há um incremento de estabilidade oxidativa muito pequeno, quando comparado com os resultados obtidos usando a concentração de 500 ppm. O biodiesel com EMR teve período de indução de 5,32±0,02 h, com EEC, 5,28±0,08 h e com ECL, 4,72±0,01 h. Ao observar o valor obtido de período de indução para

o biodiesel contendo o antioxidante TBHQ nota-se um aumento expressivo para 34,14 ±0,015 h. Todos os resultados diferem estatisticamente do valor de PI do B100, porém BEC1500 e BMR1500 são estatisticamente iguais.

De acordo com os valores para o tempo de indução obtidos, pode-se perceber que apenas o biodiesel na presença de antioxidante sintético (TBHQ) obteve um tempo de indução satisfatório, apresentando 50,38±0,01 h de estabilidade para a concentração de 3000ppm. Para os demais antioxidantes, o tempo de indução foi inferior a 13 horas. Ao observar o comportamento do biodiesel acrescidos dos antioxidantes naturais presentes nos extratos das folhas de capim-limão, erva-cidreira e malva-do-reino, o tempo de indução foi superior ao tempo de indução do Controle (B100) demonstrando uma possível ação antioxidante dos extratos, dando destaque para o valor obtido pelas amostras aditivadas com ECL que na maior concentração (3000 ppm), apresentou um PI de 5,92 ±0,02 h , seguido da amostra contendo o EEC com PI de 5,83±0,05 h e EMR com PI de 5,28±0,07, valores estatisticamente diferentes quando comparados ao PI do B100, mas estatisticamente iguais quando comparados entre si (extratos). Observando aumento no período de indução, em relação a amostra controle, de 68,18%, 62,65% e 50,0% para ECL, EEC e EMR, respectivamente. No entanto, não suficiente para elevar o período de indução a um valor superior às 13 horas determinadas pela ANP (ANP, 2023).

Para as amostras contendo ECL não há diferença estatística entre BCL500 e BCL1500 demonstrando ser mais eficiente para aumentar o PI da amostra controle apenas na maior concentração (3000ppm). Para o EEC apenas a menor concentração utilizada se mostrou eficiente, as demais são esteticamente iguais. As amostras contendo EMR também foram eficientes para aumentar o PI do B100 apenas usando a menor concentração, as demais concentrações testadas são estatisticamente iguais.

Figura 6. Período de indução a 110 °C pela técnica Rancimat do biodiesel aditivado com os antioxidantes nas concentrações 500ppm(a), 1500ppm e 3000ppm (b).



Fonte: Autora, 2025. [a,b,c,d,e,f,g] Médias seguidas com letras iguais sobre as colunas não diferem estatisticamente entre si pelo teste de múltiplas comparações de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

De modo geral, as amostras BCL, BEC e BMR apresentaram médias relativamente próximas, com incrementos modestos em função da dose, pois a estabilidade oxidativa é incrementada com o aumento da concentração de antioxidantes até atingir um ponto de saturação, após o qual não se observa um benefício adicional significativo (Souza et al., 2021). Em contraste, as amostras com TBHQ destacaram-se por promover aumentos expressivos e estatisticamente distintos entre todas as doses avaliadas, evidenciando maior eficiência. Isso ocorre devido aos grupos hidroxilas nas posições 1,4 do anel benzênico e ao grupo *ter-butila* na posição 2, que, ao reagir com espécies oxidantes, formam um radical TBHQ estável (Domingos et al., 2007).

3.7 FATOR DE EFICÁCIA ANTIOXIDANTE

O Fator de Estabilização (F), calculado pelos valores de período de indução, avalia a eficiência antioxidante (Tabela 8). F > 1 indica aumento de PI (Sonnemberg et al., 2024). O TBHQ apresentou valores de F significativos, demonstrando alta proteção ao biodiesel, já os extratos mostraram F próximo a 1, indicando baixa efetividade.

Tabela 7. Fator de estabilização

Amostra	F
BCL500	1,27
BEC500	1,18
BMR500	1,36
BT500	2,74
BCL1500	1,34
BEC1500	1,50
BMR1500	1,51
BT1500	9,69
BCL 3000	1,68
BEC 3000	1,66
BMR 3000	1,50
BT 3000	14,31

Fonte: Autores, 2026.

4 CONCLUSÃO

O extrato de malva-do-reino apresentou o maior teor de fenólicos totais entre os extratos vegetais analisados. De acordo com os valores obtidos, o teor de fenólicos totais dos compostos investigados foi na seguinte ordem decrescente: extrato de malva-do-reino > extrato de erva-cidreira > extrato de capim-limão.

Foi observado que na análise da capacidade antioxidante pelo método $ABTS^{\bullet+}$, ácido 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfônico o extrato de malva-do-reino apresentou maior atividade antioxidante dentre os extratos utilizados devido a maior concentração de compostos fenólicos.

A análise por FTIR permitiu a confirmação dos grupos funcionais presentes nos metabólitos secundários identificados nos antioxidantes avaliados.

Segundo os dados termogravimétricos confirmou-se o potencial de aplicação dessas amostras em biodiesel, uma vez que os extratos apresentam boa estabilidade térmica na seguinte ordem decrescente: TBHQ > EMR > ECL > EEC.

Os parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico de soja isento de antioxidantes encontraram-se dentro dos limites permitidos pela ANP, com exceção da estabilidade oxidativa.

Os extratos foram eficazes na proteção do biodiesel a fim de aumentar o valor da estabilidade oxidativa. O EEC e EMR foram mais eficientes quando usados na concentração de 500ppm. De acordo com os valores obtidos para a maior concentração utilizada, os antioxidantes apresentaram aumento do período de indução na seguinte ordem decrescente: TBHQ > extrato de capim-limão > extrato de erva-cidreira > extrato de malva-do-reino.

O estudo contribui significativamente para a comunidade científica ao avaliar a aplicação de extratos de fontes renováveis, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis, demonstrando o potencial dos compostos presentes nesses extratos para a proteção do biodiesel. Estudos futuros poderão aprimorar os métodos usados neste estudo e obter resultados ainda melhores.

REFERÊNCIAS

AMMAWATH, W. *et al*. A new method for the determination of tert-butylhydroquinone (TBHQ) in RBD palm olein using FTIR spectroscopy. **Journal of Food Lipids** , v. 11, n. 4, p. 266-277, 2004.

AMRAN, N. A.; BELLO, U.; HAZWAN RUSLAN, M. S. The role of antioxidants in improving biodiesel's oxidative stability, poor cold flow properties, and the effects of the duo on engine performance: A review. **Heliyon**, v. 8, n. 7, p. e09846, jul. 2022. Doi: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09846.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RESOLUÇÃO ANP Nº 920, DE 4 DE ABRIL DE 2023**. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio nacional?origin=instituicao&q=920/2023/. Acesso em: 23/01/2025

ARNOSO, B. J. DE M.; DA COSTA, G. F.; SCHMIDT, B. Biodisponibilidade e classificação de compostos fenólicos. **Nutrição Brasil**, v. 18, n. 1, p. 39, 4 ago. 2019. Doi: https://doi.org/10.33233/nb.v18i1.1432.

ARUMUGAM, G.; SWAMY, M.; SINNIAH, U. Plectranthus amboinicus (Lour.) Spreng: Botanical, Phytochemical, Pharmacological and Nutritional Significance. **Molecules**, v. 21, n. 4, p. 369, 30 mar. 2016. doi:10.3390/molecules21040369.

ASHOKAN, Anbuchezian *et al*. Influence of natural antioxidants on the thermo-oxidative stability of soybean ethyl and bovine tallow methyl biodiesels. **Results in Engineering**, p. 108559–108559, 1 dez. 2025. Doi: https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.108559.

AURELIO, M. *et al*. Estimation of the storage time of biodiesel at room temperature in mixture with natural antioxidants and metallic ions: A semi-empirical study. **Fuel**, v. 353, p. 129276–129276, 22 jul. 2023. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129276.

BATISTA, E. K. F. *et al*. Atividades antinociceptiva e antiinflamatória do extrato etanólico de Luehea divaricata. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 18, n. 2, p. 433–441, jun. 2016. Doi: https://doi.org/10.1590/1983-084X/15_140.

BEKER, Sara Anderson. **Avaliação do potencial antimicrobiano de tbhq (terc-butilhidroquinona) e de bio-óleo para uso em biodiesel de soja (B100) e óleo diesel B (B10).** 2014. Orientador: Fátima Menezes Bento. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agricola e do Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2014. Disponível em: http://hdl.handle.net/10183/126976

BHATT, P.; NEGI, P. S. Antioxidant and Antibacterial Activities in the Leaf Extracts of Indian Borage (*Plectranthus amboinicus*). **Food and Nutrition Sciences**, v. 03, n. 02, p. 146–152, 2012. doi: 10.4236/fns.2012.32022.

CHISSICO, Rodolfo Bernardo. Caracterização físico-química e actividade anti-inflamatóriado extrato hidroetanólico de olax dissitiflora. **Revista Científica SUWELANI**, 2019.

DE JESUS, J. H. F. *et al*. Thermal behavior and polymorphism of the antioxidants: BHA, BHT and TBHQ. **Fuel**, v. 278, p. 118298, 15 jun. 2020. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118298.

DE SOUSA, L. S. *et al*. Study of the kinetic and thermodynamic parameters of the oxidative degradation process of biodiesel by the action of antioxidants using the Rancimat and PetroOXY methods. **Fuel**, 2019. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.082.

DE VARGAS, G. C.; BELLAVER, E. H.. Estudo da atividade antioxidante dos compostos fenólicos na medicina preventiva: revisão de literatura. **Visão Acadêmica, Open journal Systems**, v. 23, n. 1, 2022.

DEVI, A.; DAS, V. K.; DEKA, D. Evaluation of the effectiveness of potato peel extract as a natural antioxidant on biodiesel oxidation stability. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 454–460, nov. 2018. Doi: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.022.

DOMINGOS, A. K. *et al*. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416–423, mar. 2007.

DU, X. *et al*. Ethnopharmacology, chemical composition and functions of Cymbopogon citratus. **Chinese Herbal Medicines**, 1 nov. 2023.

FREITAS, Rosangela Correia et al. Avaliação da atividade antimicrobiana e antioxidante das espécies *Plectranthus amboinicus (Lour.) e Mentha x villosa (Huds.).* **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, n. 1, 2014.

GONÇALVES, J. H. T.; SANTOS, A. S.; MORAIS, H. A. Atividade antioxidante, compostos fenólicos totais e triagem fitoquímica de ervas condimentares desidratadas. **Revista Da Universidade Vale Do Rio Verde**, 2015. Doi: http://dx.doi.org/10.5892/ruvrd.v13i1.2003.

HEINZMANN, Berta Maria; DE BARROS, Francisco Maikon Correa. **Potencial das plantas nativas brasileiras para o desenvolvimento de fitomedicamentos tendo como exemplo Lippia alba** (Mill.) NE Brown (Verbenaceae). Saúde (Santa Maria**)** , pág. 43-48, 2007.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H. et al. Biodiesel antioxidants and their impact on the behavior of diesel engines: A comprehensive review. **Fuel Processing Technology**, v. 232, p. 107264, jul. 2022. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107264.

KANWAL, H. *et al*. Oxidative stability and emission profiles of biodiesel from hemp, karanja, castor, and amla oils: impact of natural antioxidants. **RSC Advances**, v. 15, n. 47, p. 39408–39416, 2025. Doi: https://doi-org/10.1039/d5ra05704c .

KASPER, A. A. M.; SOUSA, S. F. D.; SOUSA JÚNIOR, J. J. V. D.; ESCHER, S. K. S.; BARATA, L. E. S.. Comparison of antifungal activity of commercial oil and ethanolic extract of neem (Azadirachta indica Juss) leaves against phytopathogenic fungi. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, p. 54-62, 2018.

LAUREANTI, E. J. G. *et al*. Microencapsulation of bioactive compound extracts using maltodextrin and gum arabic by spray and freeze-drying techniques. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 253, p. 126969, dez. 2023. Doi: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126969.

LORENZETTI, E. R. *et al*. Controle da ferrugem das folhas do capim-limão [*Cymbopogon citratus (DC:) Stapf*] com produtos naturais. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 14, n. 4, p. 571–578, 2012.

LIMA, A. **Caracterização química, avaliação da atividade *in vitro* e *in vivo*, e identificação dos compostos fenólicos presentes no Pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.)**. (Tese Doutorado), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2008, 219p.

MACÊDO, C. G.; SOUSA, B. C. M.; FRAGA, S. S.; LOURIDO, K. A.; LUSTOSA, D. C.; SILVA, E. O.; CASTRO, K. C. F.. Fitoquímica e atividade antifúngica do extrato de folhas de Piper marginatum no controle de fitopatógenos. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v.9, n.6, p.70-77, 2018.

MEKALA, R.; BANU, N. T.; MATHAMMAL, R. Green synthesis of gold nanoparticles using Morinda citrifolia leaf extract: Its characterization and biological activities. **Next Research**, v. 2, n. 3, p. 100629, set. 2025. Doi: https://doi.org/10.1016/j.nexres.2025.100629.

M. NAMBIRAJ; K. SURESH KUMAR. Exploring the role of natural antioxidant additives extracted from agro wastes in prolonging biodiesel's storage stability. **Industrial Crops and Products**, v. 212, p. 118321, jun. 2024. Doi: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118321.

NGUYEN, NQet et al. Evaluation of total polyphenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of Plectranthus amboinicus leaves. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2020. p. 062017. Doi: 10.1088/1757-899X/736/6/062017

OLEINIK, G. et al. Rubber tree (Hevea brasiliensis) seed shell extracts as a promising green antioxidant alternative to increase biodiesel oxidation stability. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 190, p. 429–437, out. 2024. Doi: https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.07.123

OLIVEIRA, R. DE A. G. DE . et al.. Interference of Plectranthus amboinicus (Lour.) Spreng essential oil on the anti-Candida activity of some clinically used antifungals. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 17, n. 2, p. 186–190, abr. 2007. doi: https://doi.org/10.1590/S0102-695X2007000200009.

PAIVA, L. F. DE; DOMINGUES, S. DE A. Atividade antifúngica de Cymbopogon citratus (DC) Stapf frente à leveduras do gênero Candida sp. **Revista Fitos**, v. 15, n. 1, p. 22–31, 31 mar. 2021.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PAVANELLI, André Silveira; POVH, Juliana Aparecida. Óleos essenciais e potencial antioxidante de Lippia alba (Mill.) N. E. Brown sob ação de reguladores vegetais. **Brazilian Journal of Development**, v. 10, n. 4, p. e69005–e69005, 18 abr. 2024. Doi:10.34117/bjdv10n4-039.

RAHMAN, MD. MAHMUDUR. et al. Cellulose nanocrystal (CNC) from okra plant (*Abelmoschus esculentus L*.) stalks as a reinforcement in bionanocomposite fabrication: Extraction, processing, and characterization study. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 8, p. 100581, dez. 2024. Doi: https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100581.

RAMOS, T.C.P.M. *et al*. Eugenol and TBHQ antioxidant actions in commercial biodiesel obtained by soybean oil and animal fat. **Fuel**, [S.L.], v. 286, p. 119374, fev. 2021. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119374.

RE, R. *et al*., Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

ROMOLA, C.V. J. *et al*. A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111109, jul. 2021. Doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111109.

RUFINO, M. S. M. *et al*., Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS $^{\bullet+}$. **Comunicado Técnico online-EMBRAPA**, 2007.

SACRAMENTO, Felipe Silva *et al*. Caracterização e atividade antifúngica do extrato vegetal da Lippia alba como potencial controle da antracnose do mamão. **Revista de Biotecnologia & Ciência**, v.13, e14772, 2024.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866–881, set. 2016. Doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001.

SANTOS, Nataly A. et al. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. **Fuel**, v. 97, p. 638-643, 2012. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.074

SHI, X. et al. Biochemical to enable Biorefinery: A case study of polyphenols extraction from Bio-oil for Utilization as Biodiesel Antioxidants. **Green Chemistry**, 1 jan. 2025. Doi: https://doi.org/10.1039/d5gc00184f.

SHUBHA, J. R; BHATT, P. Plectranthusamboinicus leaves stimulate growth of probiotic L.plantarum: Evidence for ethnobotanical use in dia-rrhea. **Journal of Ethnopharmacology.** V. 166: 220-227. 2015. Doi: https://doi.org/10.1016/j.jep.2015.02.055

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

SONNEMBERG, M.N. Santos et al. Investigation of curcumin antioxidant efficiency on oxidation stability of biodiesel from soybean oil and beef tallow, contaminated with metals: Kinetic and storage studies. **Fuel**, v. 368, p. 131520–131520, 1 jul. 2024. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131520.

SOUSA, L. S *et al*. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel,** v. 134, p. 420-428, 2014.

SOUSA, L. S. et al. Study of the kinetic and thermodynamic parameters of the oxidative degradation process of biodiesel by the action of antioxidants using the Rancimat and PetroOXY methods. **Fuel**, 2019.

SOUSA, L. S; MOURA, C. V. R; MOURA, E. M. Action of natural antioxidants on the oxidative stability of soy biodiesel during storage. **Fuel**, v. 288, p. 119632, mar. 2021. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119632

SOUZA, D. A. A. DE et al. Assessment of the potential of natural and synthetic antioxidants blends on biodiesel oxidative stability. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 11782–11799, 2021. Doi: https://doi.org/10.34117/bjdv7n2-008.

SPACINO, K. R. et al. 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, set. 2015. Doi: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.006.

SWAIN, T.; HILLS, W. E. The phenolic constituints of *Punnus domestica.* I- quantitative analysis of phenolics constituints. **Journal of the science of food and agriculture**, v. 19, p.63-68, 1959.