

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

LIVIA CAROLINE TAVARES DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL UTILIZANDO UM
COMPOSTO ADITIVO DA *MORINGA OLEIFERA* LAM**

São Cristóvão (SE)
(2015)

LIVIA CAROLINE TAVARES DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL UTILIZANDO UM
COMPOSTO ADITIVO DA *MORINGA OLEIFERA* LAM**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química,
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Coorientador: Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos

São Cristóvão (SE)
(2015)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

A553a Andrade, Livia Caroline Tavares de.
Avaliação da estabilidade do biodiesel utilizando aditivo da
moringa oleifera LAM / Livia Caroline Tavares de Andrade;
orientador Gabriel Francisco da Silva. – São Cristóvão, 2015.
57 f.: il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) –
Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Biodiesel - Armazenamento. 2. Oxidação. I. *Moringa oleifera*
LAM. II. Silva, Gabriel Francisco da, orient. II. Título.

CDU 662.756.3

LIVIA CAROLINE TAVARES DE ANDRADE

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL UTILIZANDO UM
COMPOSTO ADITIVO DA MORINGA OLEIFERA LAM

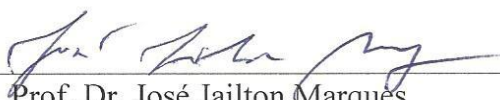
Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Sergipe em 26 de agosto de 2015.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva - Orientador
(Membro interno – PEQ/UFS)


Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos – Coorientador
(Membro interno – PEQ/UFS)


Prof. Dr. Daniel Pereira da Silva
(Membro externo – DEPRO/UFS)


Prof. Dr. José Jailton Marques
(Membro interno – PEQ/UFS)

Dedico este trabalho, primeiramente à Deus, pelo privilégio que me foi dado em adquirir tamanha experiência e concluir este curso; e de maneira especial, à aluna de Iniciação Científica: Carla Corina, que permaneceu sempre disponível aos estudos e descobertas, e pela amizade que se enraizou durante esse tempo.

“Aprender é a única coisa de que a mente
nunca se cansa, nunca tem medo e nunca
se arrepende” (Leonardo da Vinci)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela capacidade em reter os conteúdos ministrados e pelo desejo firme de poder aplicá-los na vida profissional.

Agradeço aos meus familiares, pela compreensão nas vezes em que deixei de participar de reuniões por não estar disponível, devido aos estudos. Aos meus amigos, pela compreensão nos momentos de ausência.

Um agradecimento muito especial à minha grande amiga Polena Peixoto, por tudo que passamos juntas, pelas pedaladas para tentar esquecer os problemas, pelos miojos deliciosos que só ela sabe fazer, pelas inúmeras conversas que acabaram em choro, enfim pela amizade que se concretizou e que quero levar para sempre.

Agradeço a Leo, pelos inúmeros sacrifícios que fez para a realização deste trabalho, pelo incentivo, apoio e pela paciência, e principalmente por andar ao meu lado durante quase todo o curso.

Não posso deixar de agradecer de um modo particular ao meu orientador, Gabriel Francisco da Silva, pelo apoio, amizade, teorias formidáveis, ensinamentos e conselhos transmitidos em conversas informais. Ao meu co-orientador André Ramos, pelas inúmeras correções e sugestões de melhorias para tornar este trabalho ainda melhor. Ao professor José da Paixão, pelos conselhos e contribuições para que ocorressem algumas mudanças de caráter pessoal. Aos professores do PEQ em geral, por me proporcionarem uma vida acadêmica construtiva.

Aos companheiros, Titto, Tamires, Anne, Dani, Tati, Cyrus, Lidiane, Taiguara, Denes, Weslla, Ana Amélia, Carlos Wagner, Regina (titia), Clécio (caboclo), Marcos (Fabinho), Raimundo (professor doutor), Roger (primo), Patrícia Rabelo, Augusto (sangue) pelos dias e noites intensas de estudos, sem elas não teria chegado até aqui. Vocês foram essenciais.

A todos que fazem parte da família LTA, por terem contribuído, de alguma forma para a realização deste trabalho. Em particular, Fernanda Moraes, Carla Corina, Carla Bery e Samia Maciel pessoas formidáveis, por não terem medido esforços para estar me auxiliando na conclusão desta pesquisa.

Para não esquecer ninguém, quero, então, agradecer a todos que eu não citei, mas que de alguma forma contribuíram para a realização desse sonho.

RESUMO

Alguns dos problemas encontrados nas indústrias produtoras de biodiesel estão relacionados à estabilidade do biocombustível durante o seu armazenamento. A composição de ácidos graxos do biodiesel determina a sua estabilidade à oxidação. Os processos oxidativos ocorrem devido às temperaturas elevadas e à presença de ácidos graxos insaturados, neste sentido, torna-se um desafio a produção de biodiesel de qualidade. A *Moringa oleifera* Lam é uma planta originária do nordeste indiano que, por ser amplamente utilizada em diversas áreas, tornou-se natural o seu plantio em diversos países. Além disso, possui um óleo de ótima qualidade, que além de servir para a produção de biodiesel, possui uma excelente estabilidade à oxidação. Neste sentido, o presente trabalho apresenta parâmetros indicativos da influência antioxidante do biodiesel obtido a partir da *Moringa oleifera* Lam em diferentes percentuais em biodiesel de soja, uma vez que é a partir deste que são produzidos 81% do biodiesel no Brasil. O biodiesel de moringa (antioxidante) foi sintetizado a partir do processo de transesterificação na proporção de 1:161 (óleo/álcool) e hidróxido de sódio 6% (m/m). As amostras foram caracterizadas mediante o estudo oxidativo, através do método Rancimat, e do estudo térmico através da Termogravimetria (TG) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), além de análises físico-químicas de densidade, viscosidade, índice de acidez, ponto de fulgor e teor de ésteres por cromatografia gasosa. As amostras de biodiesel de soja foram aditivadas com o antioxidante nas concentrações de 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm e armazenadas em frascos âmbar à uma temperatura de $27 \pm 3^\circ\text{C}$. Todas as amostras foram analisadas no tempo zero e após 15, 30, 60 e 90 dias de armazenamento, conforme descrito na NBR 15512:2014. Os resultados obtidos, a partir do Rancimat, mostraram que o tempo de estabilidade oxidativa ultrapassou o limite estabelecido pela ANP (mínimo de 8 horas) somente a partir da concentração de 2000 ppm e revelaram que quanto maior a concentração de antioxidante utilizada, maior é a estabilidade oxidativa. Nas maiores concentrações (4000 e 5000 ppm), houve resistência oxidativa até o período de 30 dias de armazenamento, observados tempos de indução de 8,93 e 9,18 horas, respectivamente. Apenas a maior concentração de 5000 ppm resistiu ao armazenamento de 60 dias com tempo igual a 8,45 horas. Sendo assim, não houve concentração que proporcionasse o valor mínimo de estabilidade até o final dos 90 dias, porém sendo útil para novas perspectivas futuras. As análises térmicas foram realizadas para o biodiesel de soja e para o antioxidante com taxas de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. As temperaturas de decomposição térmica foram apresentadas a partir do perfil termogravimétrico, mostrando que o antioxidante possui estabilidade térmica superior ao biodiesel de soja. As curvas DSC apresentaram algumas etapas, indicando mudanças físico-químicas referentes aos compostos intermediários de oxidação. A partir dos resultados obtidos, observou-se a eficiência do biodiesel de *Moringa oleifera* Lam como antioxidante natural, aumentando a estabilidade oxidativa de biodiesel com baixa estabilidade.

Palavras-Chave: Biodiesel; Estabilidade Oxidativa; Antioxidante; *Moringa oleifera* Lam.

ABSTRACT

Some of the problems encountered in the biodiesel industries are related to biofuel stability during storage. The fatty acids biodiesel composition determines their stability to oxidation. The oxidative processes occur due to high temperatures and the presence of unsaturated fatty acids, making a challenge to keep the quality of the biodiesel produced. *Moringa oleifera* Lam is a plant of the northeast India found in several countries and has been used in several applications. It also has oil with an excellent quality, with a high oxidation stability, property which is very desired for biodiesel production. In this sense, this paper presents data about the antioxidant influence of biodiesel obtained from the *Moringa oleifera* Lam mixed in different percentages with soybean biodiesel, the most used oil for biodiesel production in Brazil (81%). *Moringa* biodiesel (antioxidant) was synthesized from the transesterification process at a ratio of 1:161 (oil / alcohol), using sodium hydroxide (6% w/w) as catalyst. The samples were characterized about oxidative stability by the Rancimat method, and thermal study by Thermogravimetry (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), using a rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under nitrogen atmosphere, and also physico-chemical analyzes of density, viscosity, acid number, flash point and ester content by gas chromatography. Concentrations of 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 and 5000 ppm of *Moringa* biodiesel were used as additive for soybean biodiesel and stored in amber vials at a temperature of $27 \pm 3^{\circ}\text{C}$. All samples were analyzed at time zero and after 15, 30, 60 and 90 days of storage. The results obtained from the Rancimat method showed that the oxidative stability time exceeded the limit established by ANP (minimum 8 h) only from the concentration of 2000 ppm, and revealed that the higher antioxidant concentration used, the greater the oxidative stability. At higher concentrations (4000 and 5000 ppm), there was oxidative resistance until the period of 30 days of storage, with observed induction times of 8.93 and 9.18 hours, respectively. Only the highest concentration of 5000 ppm was effective to resist to oxidation above the ANP requirement (8.45 h). After 90 days any concentration was effective to keep the oxidative stability above 8 h. The thermal analyses have showed that all the samples with the additive were more stable than the pure soybean biodiesel. The DSC curves showed some steps, indicating physicochemical changes relating to intermediate oxidation compounds. The results obtained have shown that *Moringa oleifera* Lam was an efficient natural antioxidant, increasing the oxidative stability of biodiesel with low stability.

Keywords: Biodiesel; Oxidative Stability; Antioxidant; *Moringa oleifera* Lam

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Detalhamento das plantas de biodiesel autorizadas, por capacidade de produção, por região.....	4
Tabela 2- Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil, por região	6
Tabela 3 - Partes da árvore da moringa e suas aplicações.....	10
Tabela 4 - Normas técnicas para caracterização do biodiesel de moringa (antioxidante).....	24
Tabela 5 - Caracterização físico-química	29
Tabela 6 - Dados de temperatura e perda mássica obtidos a partir das curvas TG	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução anual do biodiesel no Brasil.....	4
Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional)	5
Figura 3 - Mecanismo da reação de esterificação.....	6
Figura 4 - Esquema de processo de transesterificação	7
Figura 5 - Mecanismo de decomposição térmica dos triglicerídeos	9
Figura 6 – Árvore da moringa e suas respectivas partes. A: flores; B: planta adulta; C: folhas; D: sementes com casca; E: vagem.....	11
Figura 7 - Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica	12
Figura 8 - Esquema básico de funcionamento do Rancimat	15
Figura 9 - Diagrama do processo produtivo do biodiesel de moringa	23
Figura 10 - Equipamento Rancimat utilizado para medir a estabilidade à oxidação	27
Figura 11 - Curvas TG/DTG do biodiesel de soja e do antioxidante de moringa	31
Figura 12 - Curvas TG/DTG da ação do antioxidante de moringa no biodiesel de soja após o armazenamento	32
Figura 13 - Curvas DSC do biodiesel de soja e do antioxidante	33
Figura 14 – Tempo de estabilidade oxidativa do biodiesel de soja em função da viscosidade	34
Figura 15 - Variação do tempo de estabilidade oxidativa em função da concentração de antioxidante no biodiesel de soja.....	35
Figura 16 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja durante o armazenamento	36
Figura 17 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com 100 ppm de antioxidante durante o armazenamento	37
Figura 18 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com 500 e 1000 ppm de antioxidante durante o armazenamento	38
Figura 19 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com maiores concentrações de antioxidante durante o armazenamento.....	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 BIODIESEL	3
2.1.1 Processo produtivo.....	5
2.1.2 Benefícios no uso do biodiesel	9
2.2 MORINGA OLEIFERA LAM	10
2.3 ARMAZENAMENTO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL	11
2.3.1 Métodos de estabilidade oxidativa para o biodiesel	14
2.4 ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	22
3.1.1 Obtenção e preparo do material oriundo da <i>Moringa oleifera</i> Lam	22
3.1.2 Desenvolvimento do antioxidante à base da <i>Moringa oleifera</i> Lam	22
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DA MORINGA	24
3.2.1 Determinação da densidade relativa	24
3.2.2 Determinação da viscosidade cinemática	24
3.2.3 Determinação do índice de acidez	25
3.2.4 Ponto de fulgor.....	25
3.2.5 Cromatografia gasosa.....	25
3.3 TESTES DE EFICIÊNCIA DO COMPOSTO ADITIVO DA MORINGA.....	26
3.4 ESTUDO DO ARMAZENAMENTO DE BIODIESEL ADITIVADO	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	29
4.2 AVALIAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	30
4.3 AVALIAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	33

4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA ANTIOXIDANTE DO BIODIESEL DE MORINGA OLEIFERA LAM	34
5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível já inserido na matriz energética brasileira, com incorporação de 7% ao diesel do petróleo. Uma atenção recente tem sido focada para os efeitos da oxidação causados pelo contato do biodiesel com o ar ambiente (autooxidação), reduzindo sua qualidade durante o armazenamento. Assim sendo, torna-se um desafio a produção de biodiesel de qualidade a partir de óleos e de suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem.

Alguns dos problemas encontrados nas indústrias produtoras de biodiesel estão relacionados à estabilidade do biocombustível durante o seu armazenamento. Alterações da qualidade do biodiesel, tais como modificação da sua acidez, corrosividade e a formação de produtos indesejáveis (como polímeros e depósitos) foram observadas por Bondioli *et al.* (2003) ao longo do tempo de estocagem. Isto ocorre devido a vários fatores, tais como oxidação e crescimento microbiológico, com consequente aumento de biomassa, material particulado e absorção de água no meio. Portanto, a estabilidade torna-se um parâmetro importante que também deve ser controlado. Estudos estão sendo realizados utilizando aditivos e biocidas artificiais, os quais podem acarretar outros problemas como corrosão e aumento de poluentes nos gases de combustão. Com isso, surge o interesse na aplicação de um aditivo que possa ter multiefeitos: lubrificante, antioxidante, anticorrosivo e biocida, sem alterar as características do biodiesel (SANTOS *et al.*, 2012).

O biodiesel produzido a partir do óleo de soja possui uma baixa estabilidade à oxidação, assim como o do óleo de girassol. A determinação da estabilidade oxidativa em laboratório baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (1974). A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em sua Resolução nº 45 de 2014, estabelece um limite mínimo de estabilidade à oxidação de 8 horas (ANP, 2013).

Segundo Sousa *et al.* (2014), atualmente, estudos estão sendo realizados para aplicação de aditivos antioxidantes oriundos de fontes renováveis, adequados ao cenário ambiental atual e que tenham baixo valor agregado, uma vez que no Brasil gasta milhões de dólares por ano em aditivos sintéticos.

Por outro lado, a *Moringa oleifera* Lam é uma planta originária do nordeste indiano que, por ser amplamente utilizada em diversas áreas como na medicina, na agricultura, na alimentação e nas indústrias produtoras de cosméticos, tornou-se natural o seu plantio em

diversos países. Além disso, a moringa possui um óleo de ótima qualidade, que, além de servir para a produção de biodiesel, possui uma excelente estabilidade à oxidação, ultrapassando o limite mínimo estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), chegando a atingir 93 horas de estabilidade (PEREIRA, 2011).

Esta pesquisa teve como objetivo geral produzir um antioxidante de baixo custo proveniente da *Moringa oleifera* Lam, para ser utilizado como aditivo antioxidante natural em óleos, biodiesel e misturas diesel/biodiesel, para aumentar suas estabilidades oxidativas. Para tanto, fez-se necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Produzir o antioxidante à base da *Moringa oleifera* Lam, para ser utilizado como antioxidante, por meio da reação de transesterificação *in situ*, pela rota etílica, assim como o de soja, através da reação de transesterificação convencional, pela rota metílica;
- Preparar misturas de biodiesel de *Moringa oleifera* (antioxidante) com biodiesel de soja;
- Avaliar as propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel e de suas misturas;
- Verificar a estabilidade térmica e oxidativa das amostras de biodiesel e de suas misturas;
- Monitorar os parâmetros de qualidade das misturas de biodiesel, durante noventa dias de armazenamento.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, são apresentados conceitos, formulações, caracterização do processo de desenvolvimento de biodiesel, estudo da estabilidade e armazenamento do biodiesel e uso de antioxidantes naturais e sintéticos.

2.1 BIODIESEL

De acordo com Singh e Singh (2010), o biodiesel é um combustível alternativo de queima limpa, biodegradável, não tóxico e essencialmente isento de enxofre e aromáticos, que pode ser utilizado em qualquer mistura com diesel de petróleo, uma vez que têm características semelhantes, de modo que a mistura pode ser usada em motor de ignição a compressão sem necessidade de modificação.

Conforme comenta Pereira (2011), por possuírem cadeias mais curtas, o metanol e o etanol tornam-se as principais rotas para a produção de biodiesel, já que a alta polaridade destes álcoois facilita a separação entre o biodiesel e a glicerina. A partir das reações de transesterificação *in situ*, feitas por Pereira (2011), utilizando a Moringa como matéria-prima pela rota metílica, não houve a separação da glicerina, porém, pela rota etílica houve maior extração de óleo das sementes.

Segundo Santos (2008), quando utilizado etanol em sua produção, o biodiesel caracteriza-se como um excelente combustível, pois causa menos danos ao meio ambiente quando comparado a outros combustíveis derivados de petróleo, já que esta substância é considerada menos agressiva ambientalmente, por ser obtida de biomassa.

Por ser considerado um combustível renovável e de baixo custo, o biodiesel torna-se um produto economicamente competitivo no mercado. Sendo assim, diversos países investem em pesquisas para o desenvolvimento de indústrias produtoras de biodiesel (HOEKMAN *et al.*, 2012). O Brasil possui uma grande variedade de oleaginosas e, por isso, a produção de biodiesel tornou-se uma realidade em um intervalo de tempo bastante curto, conforme mostra a Figura 1.

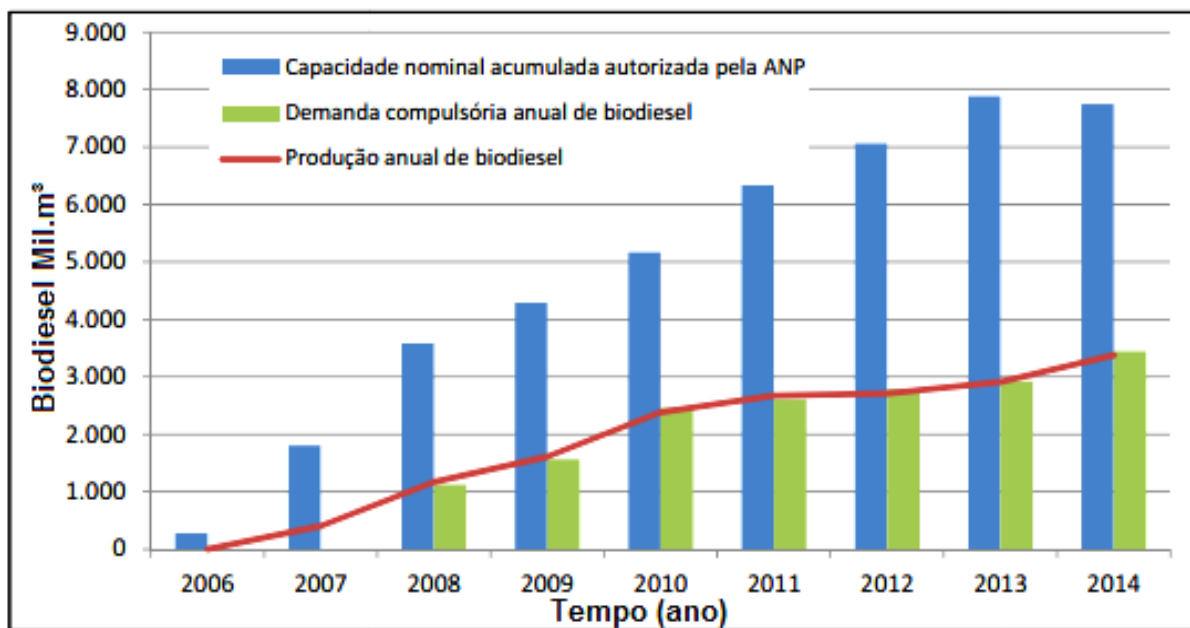


Figura 1 - Evolução anual do biodiesel no Brasil
Fonte: ANP, 2015

Atualmente existem no Brasil 62 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP 2015), conforme ilustrado na Tabela 1, correspondendo a uma capacidade total de 20.872,51 m³/dia.

Tabela 1 - Detalhamento das plantas de biodiesel autorizadas, por capacidade de produção, por região

Região	Unidade Federativa	Número de Usinas	Capacidade Total Autorizada (m ³ /d)
Norte	RO	1	90,00
	TO	2	581,00
		3	671,00
Nordeste	BA	2	963,42
	CE	1	301,71
	RN	1	56,00
		4	1.321,13
Centro-Oeste	GO	6	2.828,00
	MS	2	1.000,00
	MT	17	4.873,325
		25	8.701,25
Sudeste	MG	3	431,13
	RJ	1	166,70
	SP	6	2.055,97
		10	2.652,80
		4	1.183,00
Sul	PR	9	5.833,33
	RS	1	510,00
	SC	14	7.526,33
			7.526,33
Total		56	20.872,51

Fonte: ADAPTADO DE ANP, 2015

2.1.1 Processo produtivo

Segundo Atabani (2013), o biodiesel é produzido a partir de ácidos graxos originários de vegetais ou gordura animal e álcool, com ou sem catalisador. A sua produção pode ser diferenciada pela matéria-prima utilizada (as utilizadas no Brasil encontram-se na Figura 2), ou pelo processo de obtenção, podendo nestes serem utilizados catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos.

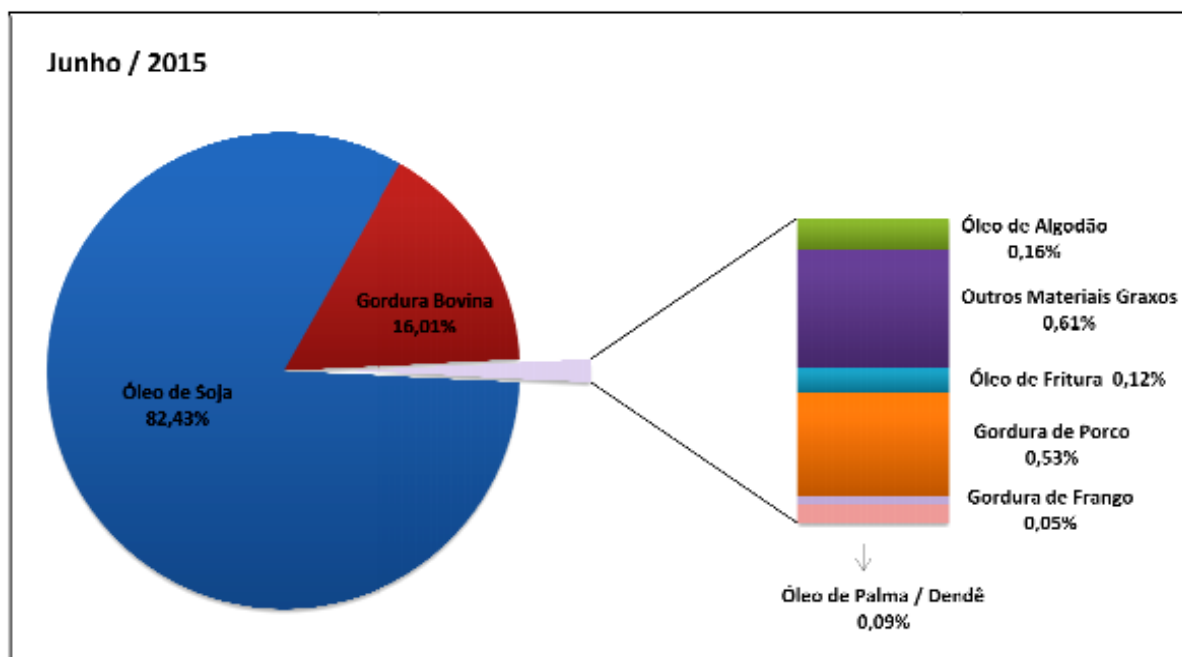


Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional)

Fonte: ANP, 2015

A função de catalisadores na produção de biodiesel é reduzir a energia de ativação e, consequentemente, melhorar as velocidades de reação e seletividade para os produtos desejados. No entanto, a utilização destes pode conduzir a reações indesejáveis se os teores de ácidos graxos livres e a umidade não forem suficientemente baixos (GALADIMA e MURAZA, 2014).

A partir da Tabela 2, extraída do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP em junho de 2015, pode-se observar os percentuais referentes ao total de matéria-prima processada em cada região brasileira. Percebe-se uma maior utilização do óleo de soja quando comparado às demais matérias-primas, com exceção apenas do Norte, que tem como principal fonte outros materiais graxos (80,33%).

Tabela 2- Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil, por região

MATÉRIA-PRIMA	REGIÃO				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	-	85,82%	89,61%	54,72%	80,21%
Gordura bovina	19,67%	10,39%	9,27%	44,38%	16,64%
Óleo de algodão	-	1,68%	0,15%	-	-
Outros materiais graxos	80,33%	2,11%	0,70%	-	1,62%
Óleo de fritura usado	-	-	0,07%	0,07%	0,22%
Gordura de porco	-	-	0,11%	-	1,28%
Gordura de frango	-	-	0,09%	-	0,03%
Óleo de palma/dendê	-	0,17%	-	0,83%	-

Fonte: ADAPTADO DE ANP, 2015

Dentre as reações para produção de biodiesel, pode-se citar a esterificação, a transesterificação e o craqueamento térmico (RINCÓN *et al.*, 2014). Sendo assim, tem-se as seguintes definições:

a) Esterificação

A esterificação é utilizada como método de pré-tratamento na produção de biodiesel, podendo ser combinada com a transesterificação, para obter uma conversão quase completa. Há dois métodos gerais utilizados para a esterificação: o processo em batelada, em um intervalo de temperatura entre 200 – 250°C, e o processo contínuo. Como é uma reação de equilíbrio, a água deve ser removida de forma contínua para se obter um rendimento elevado em biodiesel. A conversão também é fortemente influenciada pela temperatura da reação. Contudo, com o tempo suficiente para que ocorra a reação, a conversão será completa, mesmo ocorrendo à temperatura ambiente (RINCÓN, 2014). O mecanismo da reação de esterificação pode ser observado na Figura 3.

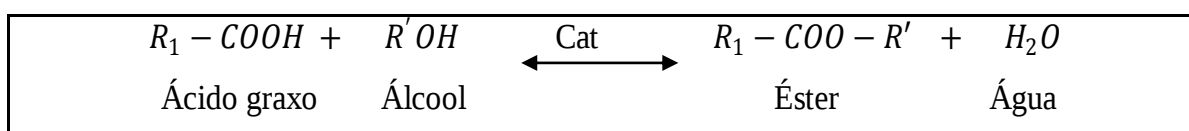


Figura 3 - Mecanismo da reação de esterificação

Fonte: COMAN E PARVULESCU, 2013

b) Transesterificação

Por definição, a transesterificação é um processo no qual há a conversão de triglicerídeos que reagem com álcoois, formando ésteres e glicerina, representada pelo esquema da Figura 4. Esta reação pode ocorrer na ausência ou presença de catalisador. É amplamente conhecido que a transesterificação catalítica é confrontada com alguns problemas, sendo o principal a necessidade de separação de óleo vegetal, álcool, catalisador, impurezas e glicerina.

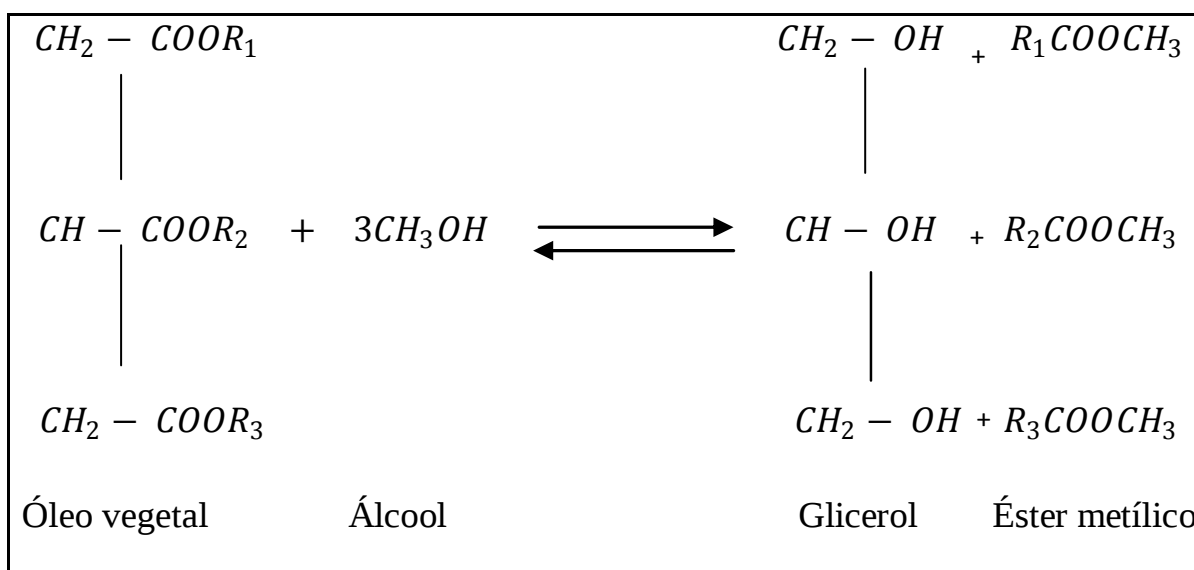


Figura 4 - Esquema de processo de transesterificação

Fonte: ADAPTADO DE ATABANI *et al.*, 2013

Segundo Rincón *et al.* (2014), os catalisadores básicos homogêneos mais utilizados na indústria de biodiesel para a reação de transesterificação são o NaOH e KOH, devido ao seu baixo custo, altas taxas de reação e temperaturas de reação mais amenas. Na catálise ácida homogênea, utilizada em processos que envolvem matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, tais como óleos de cozinha, graxas e resíduos animais (sebo), são utilizados ácidos fortes destacando-se o HCl e o H₂SO₄.

Ainda segundo Rincón *et al.* (2014), a mistura de reação obtida após o processo de transesterificação contém ésteres alquílicos, glicerol, álcool não-convertido, catalisador e mono, di e triglicerídeos. Esta mistura deve ser purificada, a fim de obter um biodiesel de alta qualidade. Por esta razão, as fases de separação e purificação são importantes para a qualidade do produto final. O principal passo de purificação do biodiesel convencional pode ser efetuado utilizando-se duas vias principais: i) realizar a separação, recuperando ésteres alquílicos e em seguida separar o álcool não-convertido; ii) realizar a destilação a vácuo para

recuperar primeiro o álcool não-convertido e em seguida separar a glicerina e o biodiesel, sendo esta última etapa conhecida como lavagem com água.

Aparentemente, a primeira alternativa seria a opção mais favorável. No entanto, esta não é operacionalmente conveniente, pois uma pequena quantidade de glicerol permanece em mistura com o biodiesel, tornando difícil a sua purificação. Por outro lado, a segunda alternativa pode ser um pouco mais cara por causa da tecnologia de destilação a vácuo, mas a recuperação inicial de álcool torna a separação mais fácil. Após essa etapa, o catalisador deve ser neutralizado, produzindo sais que podem ser removidos em uma etapa subsequente, por meio de filtração ou centrifugação. Porém, se o catalisador não for neutralizado, uma emulsão não convertida de óleo-água pode ser formada, causando o aumento do consumo de energia no processo de separação. Após a neutralização, a fase enriquecida em éster é purificada e deve-se remover álcool residual, catalisador, sais de neutralização, sabões e glicerol residual (RINCÓN *et al.*, 2014).

c) Pirólise ou Craqueamento Térmico

Segundo Jain e Sharma (2010), trata-se da conversão térmica de uma substância em outra na ausência de oxigênio ou com o auxílio de um catalisador. Os materiais pirolisados podem ser óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais ou ésteres metílicos de ácidos graxos. A decomposição térmica dos triglicerídeos produz alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. As frações líquidas dos óleos vegetais em decomposição térmica são suscetíveis a se aproximarem quimicamente do diesel. Além disso, apresentam menores viscosidade, ponto de fulgor e ponto de fluidez, e poderes caloríficos equivalentes. A reação de decomposição térmica é mostrada na Figura 5.

precauções que podem evitar tais problemas, tais como a aliança com programas governamentais que possibilite a produção de biodiesel no país sem que haja tal ameaça.

2.2 MORINGA OLEIFERA LAM

A *Moringa oleifera* Lam é uma planta de crescimento rápido, de aproximadamente 12 m de altura, resistente à seca, de origem na Índia e amplamente utilizada em diversas áreas como na medicina (ARORA e ONSARE, 2014), na agricultura (SENGUPTA *et al.*, 2012), na alimentação (NKUKWANA *et al.*, 2014), nas indústrias produtoras de cosméticos, dentre outras. Com isso, tornou-se frequente a sua utilização em diversos países, incluindo todo o sul e o sudeste asiático, África, América Central e América do Sul. Na Tabela 3 encontram-se as utilidades que cada parte da moringa apresenta.

Tabela 3 - Partes da árvore da moringa e suas aplicações

Partes da Planta	Utilidades
Folhas	Nutrição, Medicamentos
Vagens	Nutrição, Medicamentos
Flores	Medicamentos
Sementes	Purificação da água, Medicamentos, Óleos, Alimentos, Cosméticos, Lubrificantes
Casca	Medicamentos
Raiz	Medicamentos

Fonte: MATHUR (2005)

Particularmente, as folhas da moringa, apesar de minúsculas, apresentam grandes benefícios como: 7 vezes mais vitamina C que a laranja; 4 vezes mais vitamina A que a cenoura; 4 vezes mais cálcio que o leite; 3 vezes mais potássio que a banana; e 2 vezes mais proteína que o iogurte (MATHUR, 2005).

Suas folhas aparecem no início do período da estação de seca e as suas flores ao final do período chuvoso. As flores possuem a cor creme, são perfumadas e muito procuradas pelas abelhas. A sua semente é comestível, além de poder ser utilizada como agente coagulante natural no tratamento de água e o óleo obtido, no preparo de alimentos e na fabricação de combustíveis. A Figura 6 mostra uma imagem da árvore da moringa e suas respectivas partes.



Figura 6 – Árvore da moringa e suas respectivas partes. A: flores; B: planta adulta; C: folhas; D: sementes com casca; E: vagem

Kafuku e Mbarawa (2010) aperfeiçoaram parâmetros para a produção do biodiesel a partir óleo de *Moringa oleifera*. Tais parâmetros considerados ideais foram determinados experimentalmente, sendo as quantidades de álcool e de catalisador 30% e 1%, respectivamente, em base mássica, à temperatura de 60°C, velocidade de agitação de 400 rpm e tempo de reação de 60 min. A partir destas condições, a eficiência de conversão foi de 82%, evidenciando que as propriedades do biodiesel da moringa estavam de acordo com os padrões estabelecidos pela ASTM D6751 e EN 14214, apesar de ter apresentado valores de ponto de fluidez e névoa de 3°C e 10°C, respectivamente, indicando que este combustível pode apresentar problemas quando utilizado em temperaturas muito baixas.

Além disso, o óleo extraído de suas sementes é de ótima qualidade, servindo também como matéria-prima para produção de biodiesel (MOFIJUR *et al.*, 2014). Santana *et al.* (2010) realizaram a extração do óleo de moringa através de uma prensa extratora de óleos vegetais, a fim de realizar a sua caracterização. Os resultados da análise do óleo mostraram um elevado percentual de ácido oléico (78%), indicando ser adequado para a obtenção de biodiesel, facilitando, portanto, o transporte e o armazenamento.

2.3 ARMAZENAMENTO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, a NBR 15512:2014 estabelece os requisitos e procedimentos para o armazenamento, transporte,

abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou mistura óleo diesel/biodiesel. A preocupação em assegurar a estabilidade do produto durante a estocagem é de responsabilidade dos produtores e distribuidores, uma vez que as características do combustível devem atender aos padrões regulamentados pela ANP, em todo o território nacional.

Segundo Yaakob *et al.* (2014), durante o armazenamento, o biodiesel pode estar bastante vulnerável, pois tem influência direta na qualidade e por isso alguns cuidados são indispensáveis. O principal causador de maiores danos ao biodiesel, do ponto de vista de armazenamento, é a oxidação - um processo de degradação que altera a qualidade deste, pois tende a modificar características físico-químicas relevantes. A presença de ar, luz, ou de metais, bem como de temperaturas elevadas, facilitam este processo. Além disso, outra consequência é a umidade e a formação de polímeros e sedimentos que tendem a entupir filtros e bicos injetores (FAZAL *et al.*, 2013).

A oxidação é uma das alterações mais importantes que afetam óleos, gorduras e alimentos. De acordo com Ramalho e Jorge (2006), a oxidação lipídica, ilustrada na Figura 7, é responsável por provocar alterações que afetam não só a qualidade, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, como também a integridade e segurança dos materiais, através da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos.

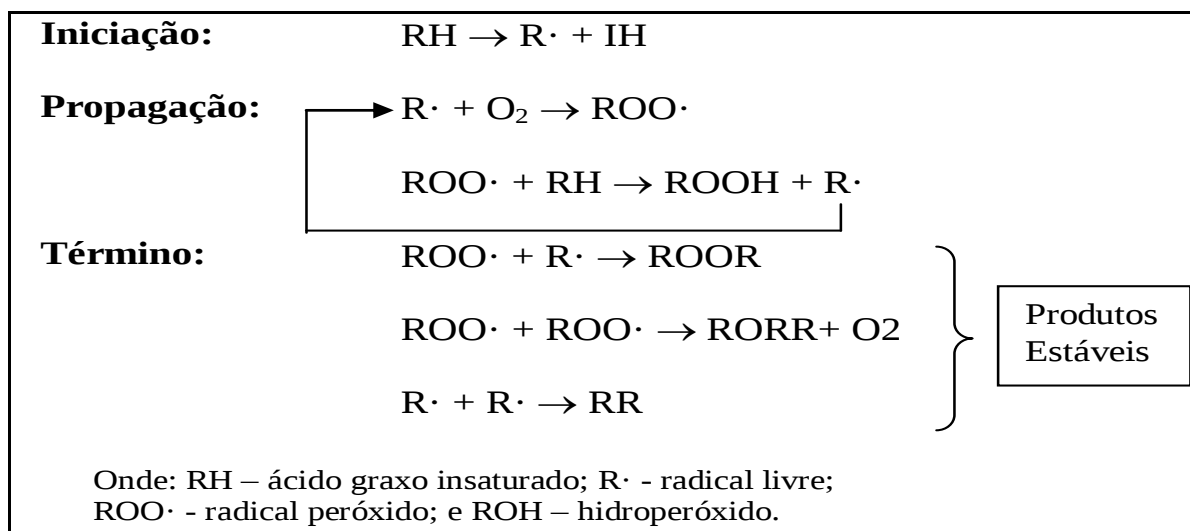


Figura 7 - Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica

Fonte: RAMALHO E JORGE, 2006

A autooxidação dos lipídios está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas. Na primeira, a etapa de iniciação, ocorre a formação dos radicais livres de ácidos graxos devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. Na etapa de propagação,

os radicais livres, que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cujas estruturas dependem da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico. Na etapa de término, dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (RAMALHO e JORGE, 2006).

Para evitar esse processo, há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que o favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, o contato com oxigênio e bloqueando a formação destes radicais por meio da utilização de antioxidantes, que atuam interferindo nos processos oxidativos.

Segundo Karavalakis *et al.* (2011), o biodiesel possui um alto potencial de degradação, assim como óleos e gorduras, quando em contato com contaminantes inorgânicos ou microbianos, e muita luminosidade. Há também a preocupação com a sua obtenção a partir de algumas oleaginosas que possuem ácidos graxos com estruturas mais suscetíveis ao processo oxidativo, tais como um alto grau de insaturação, facilitando a oxidação e dificultando o armazenamento.

Além disso, de acordo com Yaakob *et al.* (2014), a estabilidade à oxidação do biodiesel é menor do que a do diesel comum, por possuir uma capacidade menor de resistência à oxidação e poder ser facilmente afetado. Por isso, a estabilidade torna-se um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade desse e depende de vários fatores e condições, como por exemplo, o manuseio, o processamento e a estocagem. A formação de depósitos e de goma e o escurecimento dos combustíveis são resultados da formação de contaminantes, tais como álcoois, ácidos, aldeídos, peróxidos, etc, e ocorrem durante o armazenamento a longo prazo.

A minimização oxidativa é um novo tema de interesse de pesquisa, embora seja difícil evitar. De acordo com Dunn (2008a), o método mais eficaz para a prevenção da oxidação é evitar o contato com condições oxidantes, realizando o armazenamento adequado em tanques subterrâneos ou aéreos, como por exemplo, os tanques de combustíveis revestidos de material epóxi ou fibra de vidro. Estudos realizados sobre os efeitos dos antioxidantes para melhorar a estabilidade à oxidação revelam que a atividade de cada antioxidante difere de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada, a concentração, a percentagem de mistura como diesel, e as condições de armazenamento.

Os principais mecanismos de degradação relacionados à estabilidade oxidativa do biodiesel, segundo Fattahet *al.* (2014), estão diretamente ligados à autooxidação que ocorrem nos ácidos graxos insaturados quando na presença do ar atmosférico, à degradação térmica ou termo-oxidativa por excesso de calor, à hidrólise quando na presença de umidade ou de água durante o armazenamento e em linhas de combustível e à contaminação microbiana pelo contato com partículas de poeira ou gotículas de água contendo fungos ou bactérias no combustível. Esta degradação é aumentada caso exista, pelo menos, dois ou mais números de ligações duplas entre carbono nas suas cadeias de ácidos graxos.

Alguns extratos de plantas possuem uma grande variedade de antioxidantes naturais que agem contra a ação de radicais livres responsáveis pela degradação lipídica e microbiana (VELASCO e WILLIAMS, 2011). Estudos realizados por Pereira *et al.* (2010) mostraram que o biodiesel produzido a partir do óleo da *Moringa oleifera* tem uma alta estabilidade e quando se analisou o biodiesel juntamente com extrato coagulante, extraído quimicamente utilizando-se n-hexano, a estabilidade aumentou consideravelmente.

Outro estudo desenvolvido alguns anos antes, sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel obtido a partir da moringa, foi desenvolvido por Donli e Dauda (2003). Estes pesquisadores utilizaram as reações de transesterificação *in situ*, hidroesterificação e transesterificação convencional, com o intuito de verificar o comportamento da estabilidade em cada uma das rotas. Os resultados apresentaram maior estabilidade quando utilizada a reação de transesterificação *in situ*, ultrapassando 310 horas, indicando ser ideal para a utilização em misturas como antioxidante.

Aguiar *et al.* (2009), após realizarem a neutralização do óleo de moringa que apresentou alto índice de acidez, realizaram o processo de transesterificação pela rota etílica na razão molar 1:6 (óleo/etanol) e 1% do catalisador (KOH). A partir disto, foi verificado que as propriedades físico-químicas do biodiesel estavam de acordo com o especificado pela ANP, além da alta estabilidade térmica, já que a volatilização dos ésteres etílicos iniciou a 136°C.

2.3.1 Métodos de estabilidade oxidativa para o biodiesel

De acordo com Pullen e Saeed (2014), alguns testes de oxidação acelerada são necessários para prever a estabilidade oxidativa do biodiesel em determinadas condições de armazenamento. A sua determinação em laboratório baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (1974). O método Rancimat é o mais

recomendado para análise do biodiesel, podendo-se determinar a estabilidade à oxidação de cada amostra, utilizando-se a temperatura de 110°C.

Neste método, ocorre uma decomposição oxidativa, ocasionando o envelhecimento prematuro de óleos e gorduras e os produtos formados por esta decomposição são arrastados por um fluxo de ar dentro de uma célula de medição abastecida por água destilada. O período de indução, definido como o tempo entre o início da medição até a amostra atingir nível de rancidez, ou seja, até o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação, é determinado pela medida da condutividade, que aumenta à medida que as reações de oxidação são intensificadas (PEREIRA, 2011). O esquema de funcionamento pode ser visto na Figura 8.

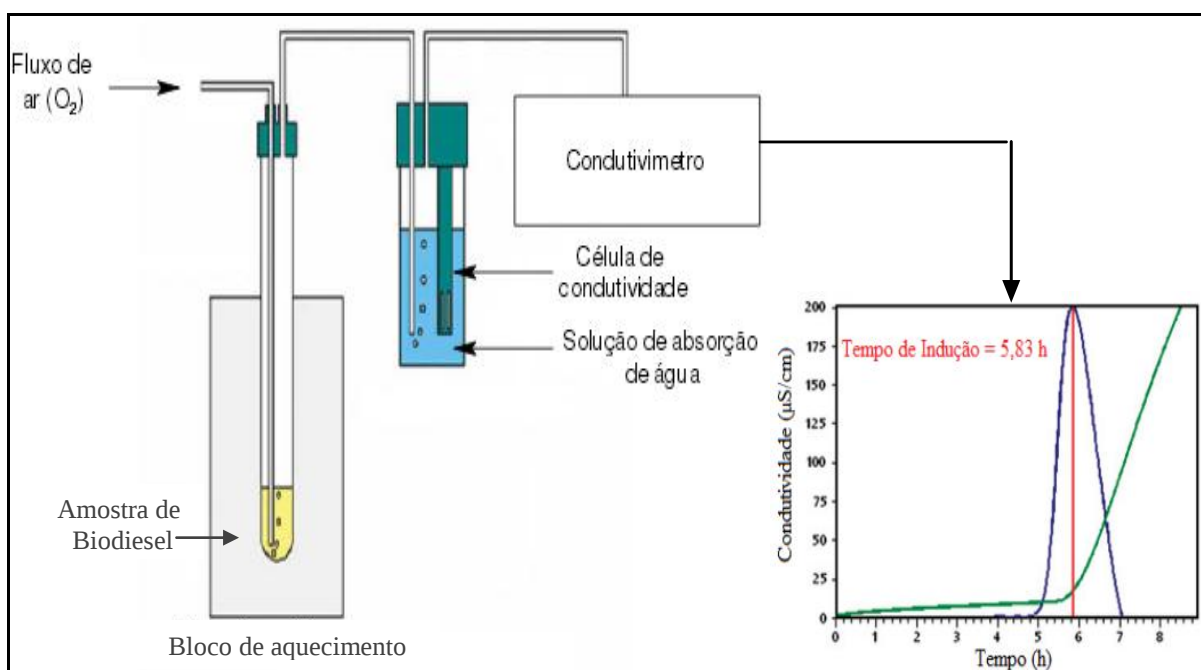


Figura 8 - Esquema básico de funcionamento do Rancimat

Fonte: ADAPTADO DE PULLEN E SAEED (2014)

No entanto, podem ser realizadas análises termooanalíticas, tais como a termogravimetria (TG), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC), dentre outras, com o intuito, por exemplo, de comparar os parâmetros de oxidação em lubrificantes sintéticos e óleos de aviação (DANTAS *et al.*, 2011).

A técnica PDSC é utilizada para medir a energia liberada durante a degradação de lipídios, sob alta pressão e temperatura para respectiva avaliação da estabilidade oxidativa. Além disso, esta técnica também pode ser utilizada com o intuito de comparar resultados obtidos a partir de técnicas mais convencionais, como é o caso do Rancimat (VIEIRA e PASQUINI, 2014).

Cordeiro *et al.* (2013), por meio das técnicas de aceleração Rancimat e PDSC, avaliaram a estabilidade oxidativa do extrato de alecrim e do antioxidante sintético butil-hidroxi-tolueno (BHT). Na técnica Rancimat o antioxidante natural foi mais eficaz do que o sintético. Na técnica PDSC foi notável a diferença entre os valores do tempo de indução dos antioxidantes. O aumento do efeito protetor de BHT nesta técnica, quando comparado com os resultados do Rancimat, pode ser atribuída à diferença de pressão que se verifica entre as duas técnicas, em que, no Rancimat, a análise é realizada à pressão atmosférica, ao passo que, no PDSC, é realizada em atmosfera de oxigênio puro, sob pressão elevada, impedindo a evaporação do BHT e aumentando a sua eficiência como antioxidante.

Através do método de espectroscopia de emissão no infravermelho (NIRES) a amostra passa por uma autooxidação acelerada, induzida termicamente. Assim, uma curva de estabilidade é obtida quando a emissividade é representada graficamente contra o tempo, logo o valor de tempo de indução (TI) pode então ser determinado de uma maneira análoga ao método do Rancimat. Vieira e Pasquini (2014) utilizaram esta técnica para a determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel, apresentando um estudo comparativo entre a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel e dos óleos vegetais utilizados como matérias-primas. Os resultados mostraram que o método de infravermelho proporciona valores de estabilidade oxidativa equivalentes aos obtidos a partir do método oficial Rancimat. Os autores concluíram, também, que o fotômetro apresenta várias vantagens, incluindo redução do tempo de análise, menor consumo de amostra, simplicidade no procedimento operacional e versatilidade.

No entanto, estudos foram realizados por Canha *et al.* (2012) para avaliar a capacidade de prever a estabilidade oxidativa de biodiesel não aditivado de uma maneira não destrutiva. Os autores afirmaram que, quando os compostos antioxidantes são adicionados às amostras de biodiesel, a precisão dos modelos multivariados diminui drasticamente. Desse modo, o método NIRES não se mostrou adequado para a determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel, uma vez que a adição de antioxidantes, que normalmente é obrigatório, dada a baixa estabilidade logo após a purificação, é indetectável por esta técnica. Portanto, ainda segundo os autores, alguns destes métodos podem apresentar limitações frente ao custo ou a simplicidade operacional.

A espectroscopia na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função do custo relativamente baixo e do grande número de aplicações desenvolvidas. De acordo com Canevarolo Júnior (2003), esta técnica baseia-se em transições eletrônicas intra-atômicas ou moleculares, responsáveis pela absorção de radiação

luminosa na região do ultravioleta (200-400 nm) e no visível (400-800 nm). Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos como cromatografia e análises em fluxo. Além disso, constitui-se uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e de velocidades de reações.

Recentemente, o método de degradação acelerada por estimulação com espectroscopia de UV-vis foi utilizado por Orozco *et al.* (2013), para fornecer valores em tempo consideravelmente mais curto do que os obtidos através do Rancimat. O método proposto mostrou-se útil, rápido, simples e eficaz para a determinação do tempo de indução de biodiesel industrial ou produzidos em escalas laboratoriais.

Segundo Canaverolo Júnior (2003), a análise térmica é constituída por técnicas nas quais podem ser medidas as propriedades físicas de substâncias e/ou derivados de reações, sob uma temperatura controlada e em atmosfera específica. Dentre essas técnicas, é possível citar a termogravimetria, realizada através de um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. A uma temperatura constante ou velocidade selecionada, a amostra é aquecida ou resfriada. O programa de aquecimento é, também, o modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos, com velocidades na faixa de 5 a 10°C/min (LUCAS *et al.*, 2001).

O método de Análise Termogravimétrica (TG) foi utilizado por Santos *et al.* (2012), para avaliar a estabilidade térmica de antioxidantes comerciais sintéticos e naturais. Os antioxidantes sintéticos apresentaram resistência a altas temperaturas, com exceção do Galato de Propila (PG), que apresentou temperatura de decomposição inicial inferior a 110°C. Dos antioxidantes naturais, o ácido gálico apresentou baixa temperatura de decomposição térmica inicial. Segundo os autores, os antioxidantes que apresentam temperaturas iniciais de perda de massa inferiores ou iguais a 110°C podem produzir resultados falsos quando avaliados através do método Rancimat. Assim, sugerem a modificação do método padrão, podendo ser através da normalização para baixas temperaturas ou utilizando métodos de alta pressão como a Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) ou opetroOxy, nos quais a volatilização dos antioxidantes é diminuída.

Ainda sobre técnicas de análise térmica, tem-se a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), técnica na qual se mede a diferença entre a energia fornecida a uma substância e um material de referência, em função da temperatura enquanto estes são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Através dessa técnica, é possível acompanhar os efeitos do calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais

como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução etc., capazes de causar variações de calor (IONASHIRO, 2013). Além disso, pode ser utilizada com o objetivo de corroborar com outras análises.

Pardauil *et al.* (2011) aplicaram a técnica DSC e o método Rancimat para avaliar a estabilidade oxidativa do óleo de buriti, de semente de seringueira e de maracujá. As medições no Rancimat para os tempos de indução à oxidação foram realizadas sob condições isotérmicas, a 100°C. A temperatura da célula de DSC foi fixada em cinco diferentes temperaturas: 100, 110, 120, 130 e 140°C. Durante a reação de oxidação, foi observado um aumento no calor através das curvas exotérmicas. Os autores concluíram que o método de DSC é útil, pois consome menos tempo e menos quantidade de amostra, indicando que esta técnica pode ser utilizada como um método adequado para avaliar a estabilidade de óleos vegetais, pelas fortes correlações apresentadas entre os valores.

De acordo com Lôbo e Ferreira (2009), através do método cromatográfico, é possível avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel através do parâmetro de determinação de glicerina residual, em que altas concentrações provocam problemas de armazenamento. Além disso, pode-se determinar o teor de ésteres, assim como o teor de álcool, tanto de metanol quanto de etanol. No entanto, a determinação de álcool é dispensada para o caso de valores de ponto de fulgor superiores a 130°C, conforme estabelecido pela ANP.

2.4 ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS

Os óleos e as gorduras podem ser utilizados como fontes de energia e vitaminas importantes para a saúde humana. No entanto, ao contrário do diesel fóssil, estão propensos a processos oxidativos causadores de efeitos tais como odores e a formação de compostos tóxicos que provocam certas restrições quanto ao seu uso. A partir disso, surge a ideia de se utilizar substâncias antioxidantes, podendo estas serem naturais ou sintéticas, que ajudam a controlar ou minimizar problemas de degradação (SUPRIYONO *et al.* 2015). É importante comentar que a utilização dessas substâncias em alimentos precisa ser fortemente controlada, pois podem causar possíveis danos à saúde humana (CORDEIRO *et al.*, 2013).

A utilização de aditivos capazes de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel tem se tornado um condicionante para a sobrevivência das indústrias produtoras no mercado associada à qualidade exigida por sua clientela. No entanto, eles ainda não são amplamente

utilizados na prática. Antioxidantes sintéticos têm sido utilizados para evitar a oxidação em biodiesel e outros combustíveis.

Assim como os alimentos, o biodiesel está suscetível à oxidação e para garantir a sua estabilidade oxidativa pode-se utilizar, além de aditivos naturais, os aditivos sintéticos classificados como BHT, BHA, GP e TBHQ, (FATTAH *et al.*, 2014). Alguns antioxidantes fenólicos podem ser citados, tais como hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), gaiato de propilo (PG) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Além disso, são utilizados, também, os antioxidantes naturais que podem melhorar a estabilidade oxidativa e aumentar a biodegradabilidade do combustível (SOUSA *et al.*, 2014).

Tais substâncias antioxidantes precisam apresentar ausência de efeitos indesejáveis na cor, no odor, no sabor e entre outras características do material ao que foi adicionado; compatibilidade com o mesmo; estabilidade nas condições de processo e armazenamento e o composto e seus produtos de oxidação não podem ser tóxicos (RAMALHO e JORGE, 2006). Por haver dúvidas sobre a segurança, aprovação, nível de uso, tipo e aplicação dos antioxidantes sintéticos, nos últimos anos, vem ocorrendo uma tentativa de substituição destes pelos antioxidantes naturais.

O primeiro estudo sobre as atividades ou mecanismos de ação dos antioxidantes foi realizado por Berthollet (1797). Bolland e Ten (1946) postularam as reações (1) e (2), nas quais o átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres $RO\cdot$ e $ROO\cdot$ com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte ($A\cdot$) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. As reações (3) e (4) competem com o processo de propagação da reação em cadeia.



Cordeiro *et al.* (2013) avaliaram a ação antioxidante de cinco extratos vegetais (alecrim, camomila, coentro, erva-doce e sene) e, também, do antioxidante sintético BHT, na concentração de 1000 ppm para o controle da estabilidade do óleo de soja. Os resultados

indicaram que o extrato de alecrim exibiu maior efeito antioxidante. Além disso, de acordo com a técnica do Rancimat, o período de indução foi 1,7 vezes maior do que o BHT.

Bondioli *et al.* (2003) estudaram a estabilidade oxidativa de biodiesel de soja B100, na presença do composto terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Os resultados mostraram que o período de indução, foi retardado na presença do antioxidante.

Dunn (2008b) avaliou a eficiência de cinco antioxidantes sintéticos: TBHQ, BHA, BHT, PG e o α -Tocoferol (TPC), em mistura com biodiesel de soja, e mostrou que com o aumento da concentração de antioxidante a estabilidade do biodiesel aumenta significativamente. Os resultados mostraram que PG, BHA e BHT foram mais eficazes que o α -tocoferol, no que diz respeito às concentrações de até 5000 ppm. Além disso, o autor também realizou estudo sobre o efeito dos antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja durante o armazenamento, o BHA e o TBHQ, utilizando-os com concentrações de até 3000 ppm para reduzir o processo de auto oxidação. Verificou-se que o BHT é adequado em concentrações relativamente baixas. O PG mostrou alguns problemas de compatibilidade e não pôde ser facilmente solúvel em misturas com proporções maiores. Apesar de α -Tocoferol ter mostrado boa compatibilidade em misturas, foi significativamente menos eficaz do que os demais antioxidantes.

Com o objetivo de encontrar a concentração mínima necessária para atender as especificações de estabilidade à oxidação do biodiesel obtido a partir do óleo de Karanja e em misturas com diesel, durante o armazenamento, Rawat *et al.* (2014) investigaram os efeitos dos aditivos antioxidantes sintéticos BHA, BHT, TBHQ, PG e Pirogalol (PY). Foi observada uma melhora significativa na estabilidade à oxidação das amostras, assim como da densidade e da viscosidade cinemática de misturas de diesel/biodiesel com todos os antioxidantes estudados. Os resultados mais eficazes foram encontrados nos aditivos PY, PG e BHT em biodiesel puro, bem como em misturas com o diesel. Portanto, os autores perceberam que os antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ são considerados os mais eficazes com vários registros de estudos sobre a adição desses em biodiesel com baixa estabilidade.

Taghvaei *et al.* (2014) realizaram estudos com o objetivo de reduzir a aplicação de antioxidantes sintéticos por causa de seus potenciais efeitos negativos, utilizando uma proteína do peixe carpa e do intestino de vaca como antioxidantes naturais, e concluíram que a maioria destes aditivos podem ter mais atividade antioxidante e estabilidade térmica do que os sintéticos em diferentes óleos comestíveis.

Focke *et al.* (2012) utilizaram dois diferentes tipos de aditivos sintéticos, sendo estes o di-terc-butil-hidroquinona (DTBHQ) ou 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina e o tris

(nonilfenil) fosfito (NaugardP), em amostra de biodiesel derivados de óleo de girassol, soja e canola em concentrações iguais a 0,5% (m/m) e obtiveram resultados satisfatórios, dentro do que especifica a norma ($> 6h$). Porém, quando utilizado em níveis baixos de concentração, o aditivo Naugard P causou uma diminuição no tempo de indução do Rancimat, ou seja, o biodiesel foi desestabilizado. Os autores concluíram que este comportamento não é coerente, uma vez que se prevê melhora da estabilidade oxidativa com a adição de antioxidantes, independentemente da concentração utilizada. A desestabilização pode ser causada por interações complexas entre os antioxidantes naturais já presentes e o antioxidante sintético adicionado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item, são apresentados os métodos e equipamentos utilizados para a realização deste trabalho, tendo sido todas as atividades realizadas no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

3.1 MATÉRIA-PRIMA

3.1.1 Obtenção e preparo do material oriundo da *Moringa oleifera* Lam

Para fins de experimento a moringa utilizada foi de cultivo próprio da Universidade Federal de Sergipe, na Cidade Universitária “Professor José Aloísio de Campos”, situada em São Cristóvão. Da moringa foram separadas as sementes com a casca, logo após cominuídas em um triturador e colocadas em estufa com circulação de ar sob temperatura de 40°C, realizando-se um processo de secagem durante um período de 24 horas, tendo em vista que em testes preliminares a humidade entra em equilíbrio a partir de 20 horas.

3.1.2 Desenvolvimento do antioxidante à base da *Moringa oleifera* Lam

Conforme a metodologia utilizada por Pereira (2010), o processo para obtenção do biodiesel da moringa (antioxidante), foi realizado pela rota de transesterificação *in situ*, utilizando-se álcool etílico, com proporção sementes/álcool [1:161 (m/v)], em mistura com um catalisador básico (NaOH), juntamente com o pó das sementes da moringa com casca. Para esclarecimento destas etapas um diagrama de blocos é apresentado na Figura 9.

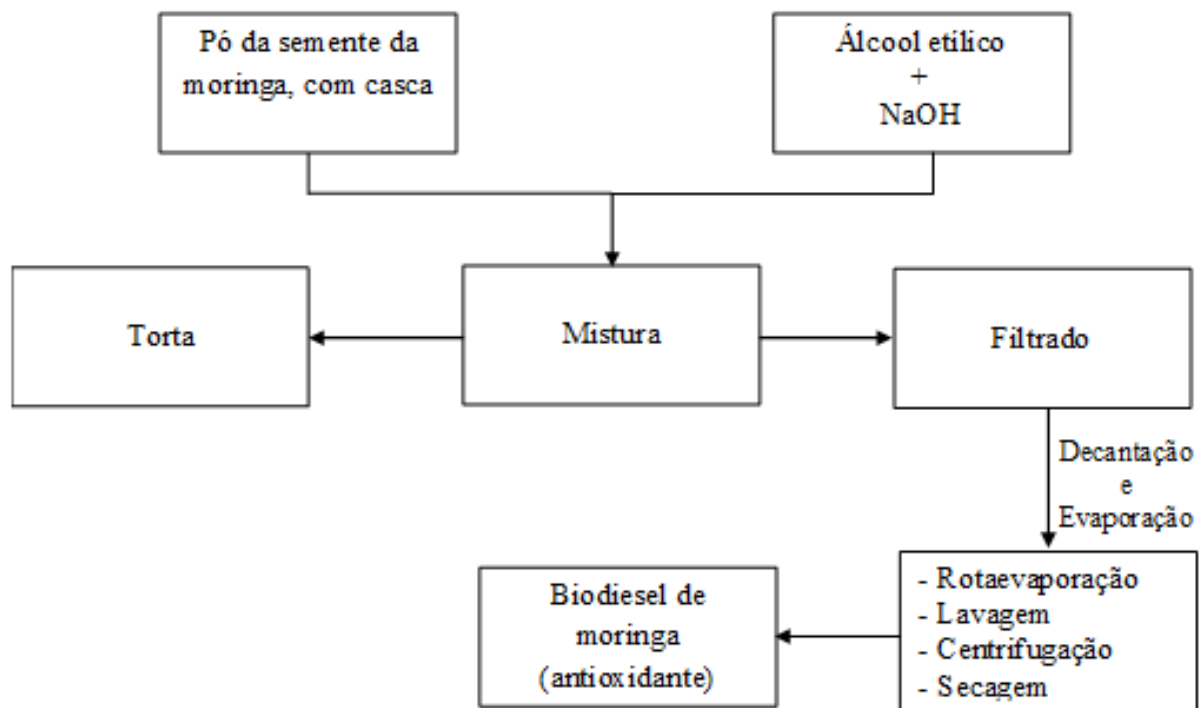


Figura 9 - Diagrama do processo produtivo do biodiesel de moringa

A partir do diagrama apresentado, torna-se relevante a abordagem das etapas para obtenção do composto. Na reação de transesterificação, foram adicionados 200 g do pó das sementes com casca e 6% em massa do catalisador básico. É importante salientar que a moringa contém um teor de óleo de 35 a 40% na semente com casca, ou seja, cerca de 70 a 80 g de óleo em cada extração.

O processo de mistura da solução de etanol com o catalisador foi conduzido em batelada por cerca de trinta minutos e, logo após, o pó das sementes foi adicionado ao misturador que realizou a homogeneização por 2,5 h. Após esta etapa, a mistura foi separada por filtração a vácuo, resultando em um filtrado de biodiesel de moringa (antioxidante) e a torta. Em seguida, o filtrado permaneceu por 24 horas em um funil de separação para a retirada do glicerol.

Ainda com álcool, o filtrado foi colocado em rotaevaporador com temperatura igual a 45°C, para que este fosse totalmente recuperado. O processo de lavagem ocorreu livre de álcool, com água destilada, à temperatura de 90°C e, logo após esta etapa, passou por um processo de centrifugação para eliminar sais e impurezas. Então, foi realizada a secagem para eliminar a umidade residual, em estufa a 100°C, até atingir o limite estabelecido pela ANP de 200 mg/kg, analisado através do método EN ISSO 12937.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DA MORINGA

Dentre os parâmetros físico-químicos foram realizadas análises conforme os métodos de determinação especificados na Tabela 4.

Tabela 4 - Normas técnicas para caracterização do biodiesel de moringa (antioxidante)

Características	Resolução ANP
Densidade a 20°C	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática a 40°C	EN ISO 3104
Índice de Acidez, máx	EN 14104
Ponto de Fulgor, máx	EN 3679
Ésteres	EN 14103

3.2.1 Determinação da densidade relativa

A densidade relativa (d_r) foi determinada por picnometria, que consiste em encher cuidadosamente o picnômetro com água deionizada a 1 atm e 20°C, determinando-se a massa do conjunto em seguida. O picnômetro foi esvaziado, seco e cheio com a amostra. Após essas etapas foi calculada a densidade relativa da amostra, usando-se a Equação 1.

$$d_r = \frac{m_A}{m_{H_2O}} \quad (1)$$

sendo, m_A a massa da amostra e m_{H_2O} a massa da água.

3.2.2 Determinação da viscosidade cinemática

Com o auxílio de uma pipeta, foram adicionados 10 mL de óleo, sendo esta quantidade suficiente para encher até a metade o bulbo do viscosímetro. Este foi introduzido num banho a 40°C. Por sucção, através de um pipetador, o líquido foi elevado para o bulbo, cuidando-se para que o mesmo chegasse até cerca de 1 cm acima da marca e então o líquido foi escoado livremente, cronometrando-se o tempo necessário para que o líquido escoasse entre as marcas. Os ensaios foram realizados de acordo com o método D-445 da ASTM em um viscosímetro capilar de vidro. Utilizando-se a Equação 2, a viscosidade cinemática da amostra foi determinada:

$$\nu = K \cdot t \quad (2)$$

sendo ν a viscosidade cinemática (mm^2/s), K a constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$) e t o tempo (s).

3.2.3 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez é definido como a massa de hidróxido de potássio utilizada para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra. O alto índice de acidez tem influência negativa no que diz respeito ao uso para alimentação humana ou para fins carburantes.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 25 mL de álcool etílico e 1 mL de fenolftaleína. Em seguida, 7,05 g de óleo foram adicionados à solução. Foi realizada a titulação com hidróxido de sódio 0,107 M até o aparecimento de coloração rósea (a coloração deve persistir por, no mínimo, 30 s). O volume de base gasto para cada amostra foi anotado e índice de acidez (IA) foi calculado utilizando-se a Equação 3.

$$IA = \frac{5,61 \cdot V \cdot N}{m} \quad (3)$$

sendo V o volume gasto de NaOH (mL), N a concentração da solução de NaOH e m a massa da amostra (g).

3.2.4 Ponto de fulgor

A análise de ponto de fulgor foi realizada para determinar a temperatura mínima na qual é observada a liberação de vapores do líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar.

Para a análise de ponto de fulgor foi utilizado o analisador da marca Pensky Martens modelo HFP 380. Este equipamento realiza a análise de ponto de fulgor em amostras de B0 a B100 e outros produtos de petróleo. Pode-se trabalhar com injetor elétrico ou a gás, com faixa de temperatura extensa de 0 a 370°C.

3.2.5 Cromatografia gasosa

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (CG-MS), equipado com injetor *split* da marca SHIMADZU, modelo GC-2010AF, com amostrador automático, controlado por computador. A coluna capilar utilizada foi a Duranbond – DB-23 (*Agilent Technologies*) e o gás de arraste foi o hélio com

vazão de 96 mL.min^{-1} e volume de injeção de $1 \mu\text{L}$. A temperatura do detector MS foi de 230°C .

Após adicionar-se $0,05 \text{ g}$ da amostra, no recipiente de análise, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de $0,0001 \text{ g}$, numa proporção de amostra/solvente de 1:20, foi realizada a caracterização dos perfis de ácidos graxos por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do *software* (*Mass Spectral Database* NIST/EPA/NIH).

3.2.6 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada através de um processo contínuo envolvendo a medida da variação de massa da amostra em função da temperatura. Os parâmetros utilizados na análise de TG foram a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 100 mL.min^{-1} , em um cadinho de alumínio. As curvas foram analisadas através do TA60 e os dados obtidos foram tratados utilizando-se o aplicativo Origin 8.5.

3.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para medir as temperaturas e os fluxos de calor associados às transições dos materiais em função da temperatura. Essas medidas informam, qualitativa e quantitativamente, sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica.

As curvas calorimétricas foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial Modulado na marca TA Instruments, modelo DSC 2920, situado no LTA/UFS, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 mL.min^{-1} , com temperatura variando de -25 até 600°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, em cadinho de alumínio. As curvas foram analisadas através do TA60 e os dados obtidos foram tratados no Origin 8.5.

3.3 TESTES DE EFICIÊNCIA DO COMPOSTO ADITIVO DA MORINGA

Para verificar a eficácia do antioxidante, foi realizado um estudo da estabilidade oxidativa com o uso do equipamento Rancimat, mostrado na Figura 10, instalado no LTA/UFS. Os óleos e gorduras são prematuramente envelhecidos pela decomposição oxidativa e os produtos formados por esta decomposição são separados por um fluxo de ar

dentro de uma célula de medição abastecida por água deionizada. Uma suspensão foi preparada com cerca de 3 g de cada amostra e 50 mL de água deionizada, aquecidos a 110°C. A condutividade da água deionizada, realizada pelo equipamento Rancimat, deve ser menor ou igual a 5 µS.



Figura 10 - Equipamento Rancimat utilizado para medir a estabilidade à oxidação

3.4 ESTUDO DO ARMAZENAMENTO DE BIODIESEL ADITIVADO

Os testes de armazenamento foram realizados no Rancimat em duplicata. No preparo das amostras, foram consideradas as seguintes concentrações de antioxidante: 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm. Estas concentrações foram refinadas após aumento na estabilidade acima do tempo especificado pela Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis - ANP, sendo este tempo de 8 horas. O estudo do armazenamento foi realizado com duração de três meses, nos tempos: 0, 15, 30, 60 e 90 dias.

Para os testes de armazenamento, foram utilizados recipientes de vidro âmbar, no volume adequado para a realização de todas as análises, neste caso, quantificados a necessidade de aproximadamente 200 mL, em temperaturas de $27 \pm 2^\circ\text{C}$. A cada tomada de amostra foi utilizado um único recipiente para evitar que houvesse alteração das propriedades do material em estudo, assim como evitar a interação entre o meio atmosférico e a amostra.

Optou-se por fazer o estudo em recipientes de vidro âmbar, por se entender que o presente estudo está centrado na interação, atuação e eficiência do antioxidante desenvolvido,

não sendo de interesse o estudo de armazenamento do biodiesel, no qual devem ser considerados os tipos de materiais, o sistema e regime de utilização, como tanques de armazenamento na indústria, na distribuidora, nos postos e nos veículos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o processo para obtenção do biodiesel a partir da *Moringa oleifera* Lam (antioxidante), fez-se necessária a realização de algumas análises para posterior avaliação dos dados obtidos. Neste capítulo do trabalho são apresentados os dados obtidos a partir das análises físico-químicas e estudos térmicos e oxidativos.

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Na Tabela 5 constam os resultados da caracterização do biodiesel da moringa, utilizado como antioxidante. Além disso, constam também os resultados das análises realizadas para o biodiesel de soja e para a mistura soja+antioxidante (misturas).

Tabela 5 - Caracterização físico-química

Características	Biodiesel de moringa (antioxidante)	Biodiesel de soja	Mistura (5000 ppm)	Resolução ANP*
Densidade (kg/m ³) a 20°C	870	853	855	850 - 900
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) a 40°C	6,43	4,30	5,03	3,0 - 6,0
Índice de acidez (mL/NaOH/g)	0,059	0,051	0,057	0,50 (máx)
Ponto de fulgor, °C	162	184	182	100 (mín.)
Ésteres (%)	58	98	90	96,5 (mín.)

Legenda: máx = valor máximo; min = valor mínimo

*Resolução nº 45 de 2014

Com os resultados obtidos, fica evidente que o antioxidante apresentou densidade dentro das especificações estabelecidas, podendo ser utilizado também como combustível, sabendo-se que a alta densidade pode dificultar a injeção do combustível, reduzindo o rendimento do motor (SANTOS, 2010). O valor da viscosidade do antioxidante apresentou-se, um pouco acima do intervalo permitido. De acordo com Oliveira *et al.* (2012), este valor é influenciado pelas propriedades do ácido oléico presente em maior quantidade no óleo da moringa, que são promovidas pelas interações intermoleculares, assim como as forças de van

der Walls, que se acentuam devido à molécula possuir grande massa molar, contribuindo para o aumento da viscosidade. Porém, quando utilizado como antioxidante no biodiesel de soja, este ocasionou uma pequena alteração, mas permanecendo dentro do intervalo que a norma estabelece. Este aumento é consistente com a mudança na composição química das misturas.

Os valores obtidos para o índice de acidez estão de acordo com a Norma, o que promove a minimização de reações indesejadas, como a saponificação ocasionada pelo meio básico do catalisador durante a reação de transesterificação. Os valores de ponto de fulgor também estão conforme a especificação permitida. Esta propriedade se torna importante quanto à segurança no manuseio e armazenamento do biodiesel, indicando a temperatura na qual surge a primeira observação de chama, uma vez que combustíveis com baixo ponto de fulgor indicam riscos com explosão. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são consideravelmente mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Como as temperaturas se apresentaram acima de 130°C, fica dispensada a análise de álcool nas amostras.

A cromatografia gasosa determinou o percentual de ésteres do biodiesel de moringa (antioxidante), de soja e de suas misturas. A partir do resultado obtido para o antioxidante, foi possível observar que houve a conversão de apenas 58% em ésteres, não sendo este valor representativo conforme estabelecido pela norma, restando em sua composição mono, di ou triglicerídeos. Esta baixa conversão, provavelmente, está atribuída à necessidade de otimização do processo produtivo, como a melhoria de alguns parâmetros, tais como temperatura, tempo e catalisador. Como o valor da blenda ficou abaixo da especificação, esta otimização e consequente aumento da conversão precisa ocorrer antes da mistura com o biodiesel de soja.

Vale ressaltar que as quantidades de antioxidantes utilizadas não alteraram significativamente as características físico-químicas do biodiesel de soja, uma vez que o máximo de aditivo utilizado foi 5000 ppm (v/v) e que a presença destes compostos, devido à sua ação de minimizar a formação de produtos causadores da oxidação, conferem maior proteção às características analisadas.

4.2 AVALIAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Primeiramente, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) para o biodiesel de soja e para o antioxidante. As curvas termogravimétricas obtidas para as amostras apresentaram apenas um evento de decomposição, conforme mostrado na Figura 11, nas faixas descritas na Tabela 6. Com relação ao resultado obtido para o antioxidante de moringa,

observou-se que o evento ocorreu quando se atingiu a temperatura de 251,19°C, que pode ser atribuído, de acordo com Oliveira *et al.* (2012), à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos de ácidos graxos, provavelmente o oléico, presente em maior quantidade no óleo da moringa, que compõem o biodiesel, ou seja, atribuído ao processo oxidativo. A curva termogravimétrica para o biodiesel de soja apresentou evento de perda na temperatura de 227,03°C.

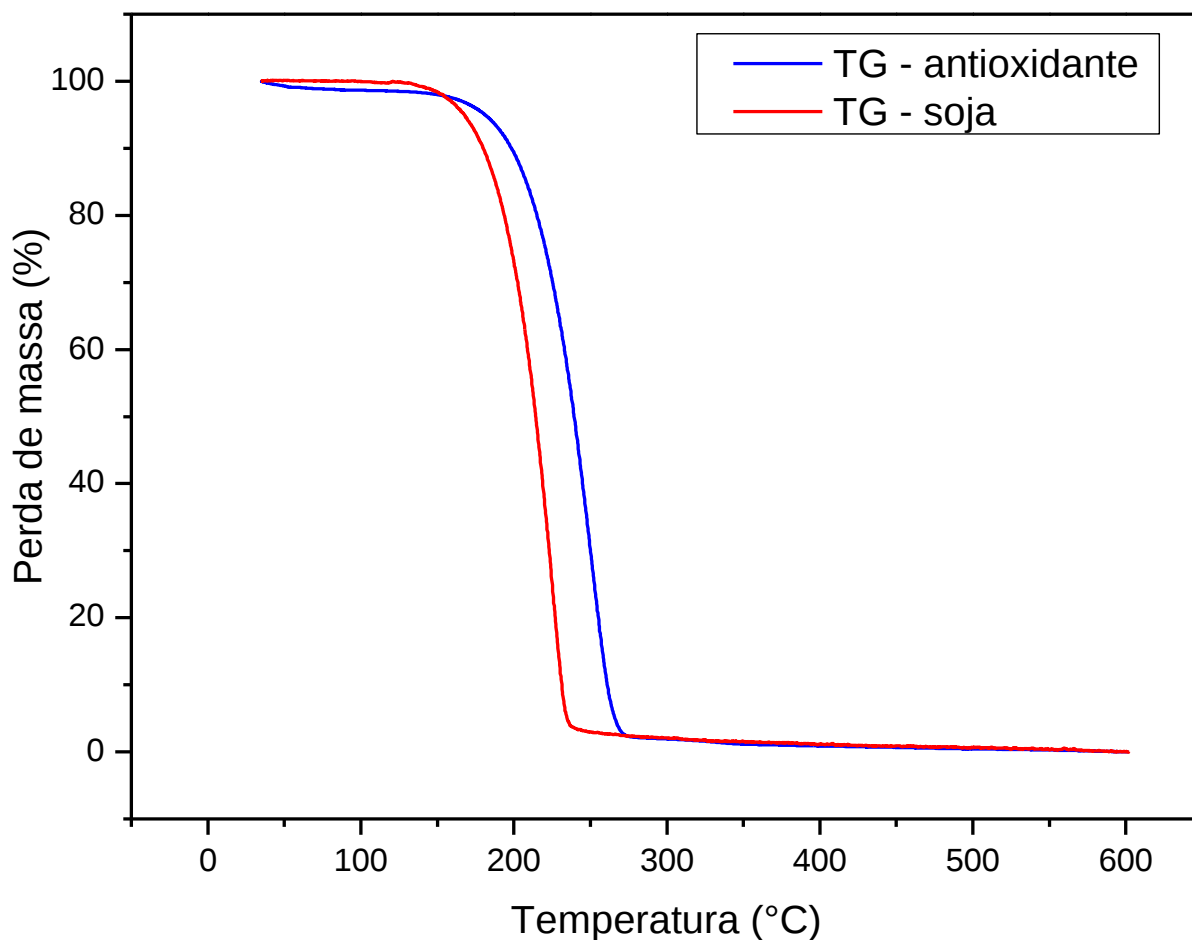


Figura 11 - Curvas TG/DTG do biodiesel de soja e do antioxidante de moringa

Tabela 6 - Dados de temperatura e perda mássica obtidos a partir das curvas TG

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Soja	107,59 – 309,76	100
Antioxidante	133,16 – 356,13	96,73

Analisando as curvas, é possível observar que o antioxidante possui estabilidade térmica superior ao biodiesel de soja, pois apresenta resistência térmica a maiores

temperaturas. As perdas podem ser atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos constituintes do material.

4.2.2 Avaliação térmica do biodiesel de soja aditivado, através da Análise Termogravimétrica, após o armazenamento

Na análise termogravimétrica, após o armazenamento de 90 dias, ocorreu melhora na estabilidade térmica do biodiesel de soja após a adição do antioxidante, porém não houve muita diferença entre as concentrações, conforme apresenta a Figura 12, já que se trata de um óleo, ou seja, os materiais possuem a mesma matriz. Melhores observações serão dadas através de outras análises.

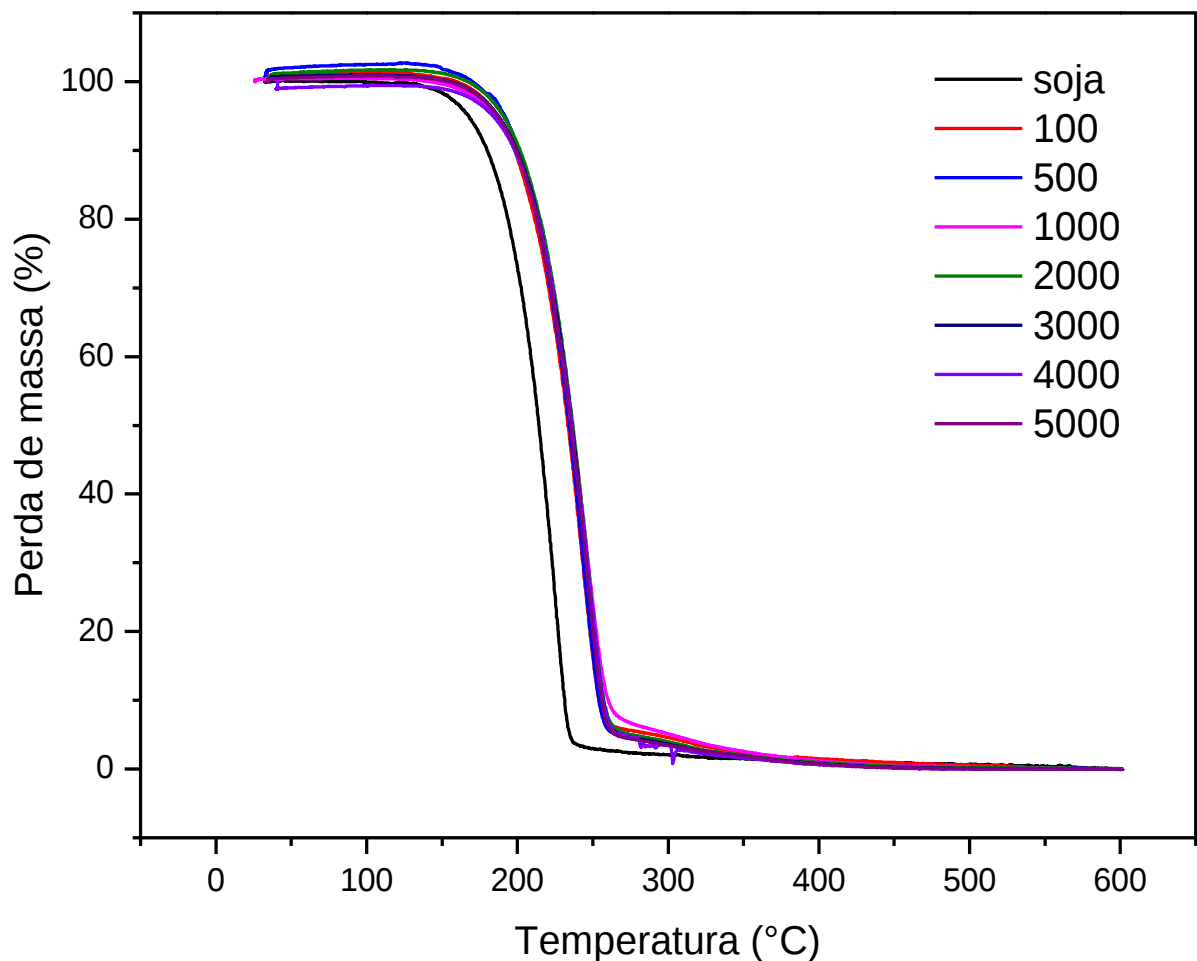


Figura 12 - Curvas TG/DTG da ação do antioxidante de moringa no biodiesel de soja após o armazenamento

4.3 AVALIAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada com o objetivo de corroborar os resultados de perda de massa obtidos na TG. As curvas DSC das amostras apresentaram um único e grande evento de caráter endotérmico, ocorridos entre 160 e 250°C, aproximadamente, devido ao processo de oxidação do biodiesel. Como não ocorreram eventos anteriores à oxidação, tipicamente endotérmicos, atribuídos à evaporação de água, estes resultados corroboram os resultados das TGs.

Analisando-se as curvas DSC do antioxidante e do biodiesel de soja, representadas na Figura 13, pode-se observar uma transição endotérmica, com temperatura de pico igual 219,97°C e entalpia igual a 225,13 J/g para o antioxidante. Essa transição foi atribuída ao processo de volatilização e/ou decomposição de ésteres que se formaram durante o processo de oxidação; os demais eventos são atribuídos à combustão da amostra. A análise calorimétrica para o biodiesel de soja apresentou uma transição entálpica, atribuída à vaporização de ésteres, com temperatura de pico igual a 207,56°C e entalpia de 169,70 J/g.

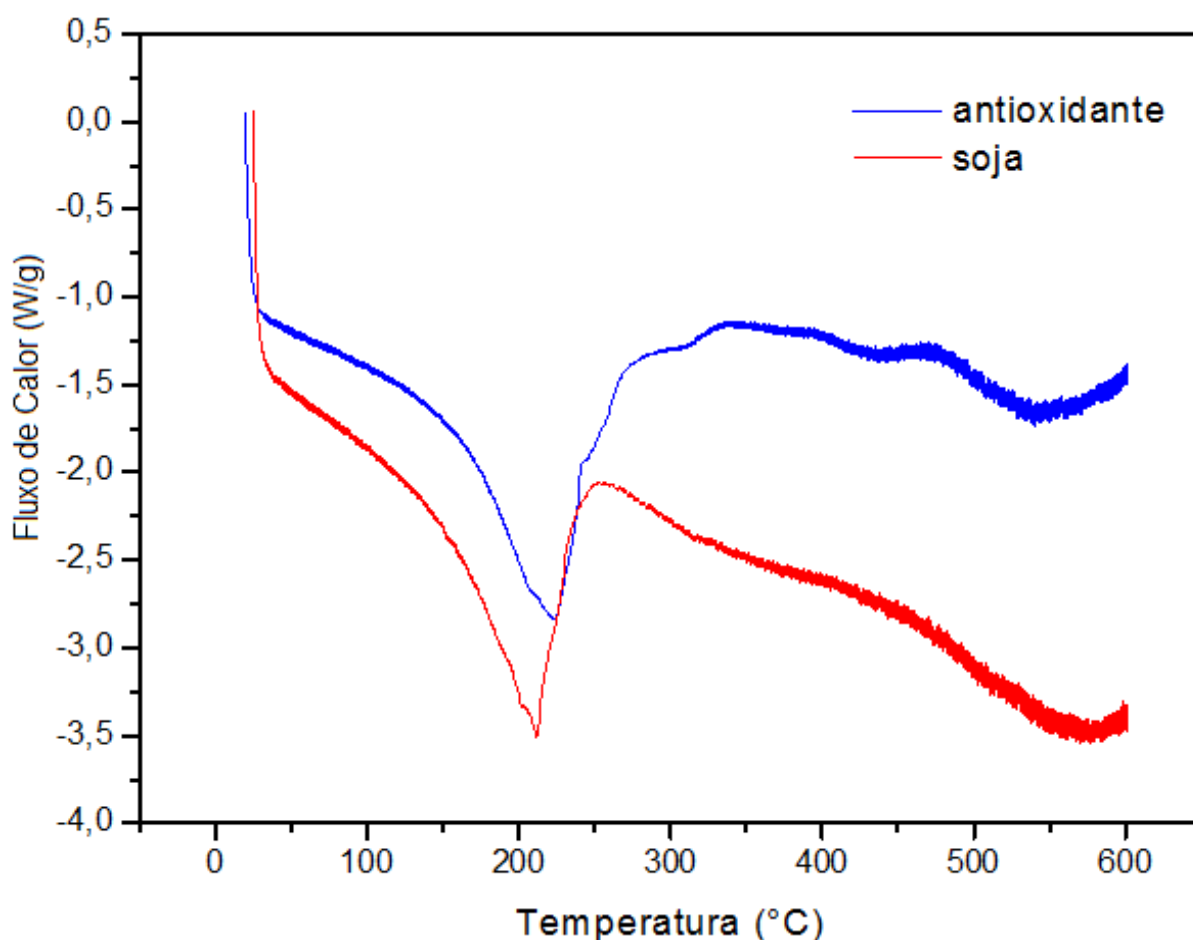


Figura 13 - Curvas DSC do biodiesel de soja e do antioxidante

4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA ANTIOXIDANTE DO BIODIESEL DE *MORINGA OLEIFERA* LAM

A Figura 14 apresenta o perfil da estabilidade à oxidação do biodiesel de soja. Pode-se observar a baixa estabilidade deste biodiesel ($5,35 \pm 0,2$ h), abaixo do limite estabelecido pela ANP (mínimo de 8 h), indicando a viabilidade de se estudar o uso de um composto aditivo antioxidante para aumentar esta estabilidade. Os valores de tempo de indução oxidativa para o óleo de soja, sem aditivos, está de acordo com o resultado encontrado por Cordeiro *et al.* (2013), que relataram 5,2 horas nas mesmas condições de estudo. Esta baixa estabilidade oxidativa do óleo de soja é atribuída à elevada percentagem de ácidos graxos insaturados.

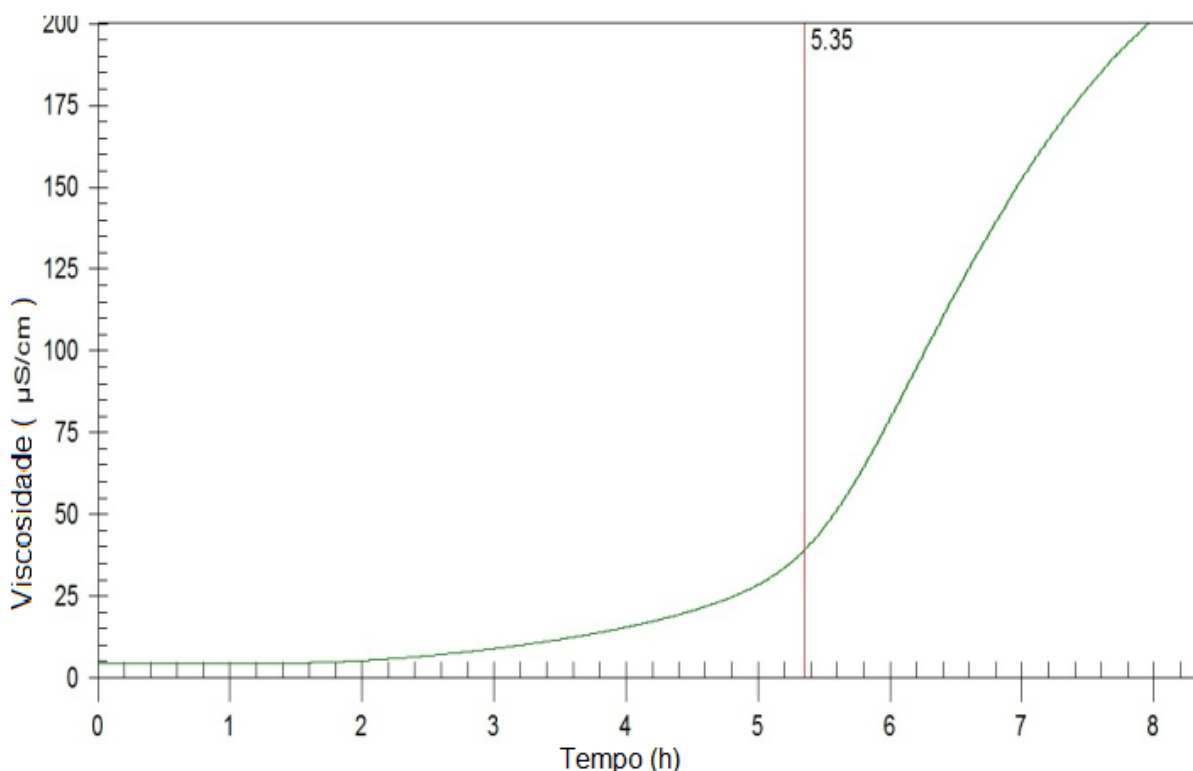


Figura 14 – Tempo de estabilidade oxidativa do biodiesel de soja em função da viscosidade

A Figura 15 apresenta a influência da razão mássica do antioxidante obtido a partir da *Moringa oleifera* na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, constatando-se que, quanto maior a concentração de aditivo utilizada, maior o tempo de estabilidade à oxidação do biodiesel ao qual este for adicionado, conforme comprovado em estudo realizado por Taghvaei *et al.* (2014). Mediante a adição da menor concentração de 100 ppm (v/v), a estabilidade saltou para $5,79 \pm 0,05$ horas. Já na maior concentração de 5000 ppm (v/v), a

estabilidade saltou para $16,59 \pm 0,02$ horas, superando em mais de 8 horas o limite estabelecido pela ANP.

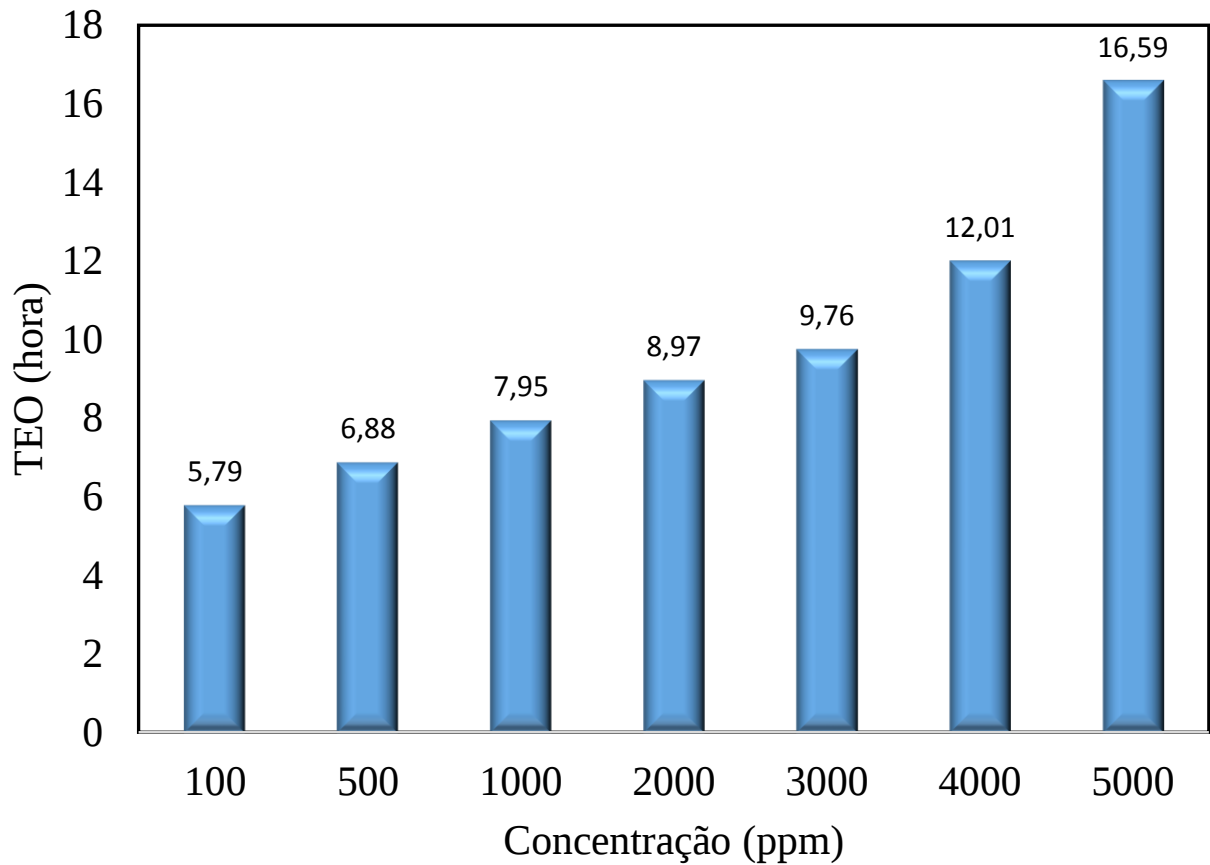


Figura 15 - Variação do tempo de estabilidade oxidativa em função da concentração de antioxidante no biodiesel de soja

A partir da Figura 16 pode-se observar uma redução de 67% na estabilidade do biodiesel de soja durante o período de 90 dias de armazenamento. De acordo com os resultados, ficou evidente que a degradação ocorre naturalmente antes mesmo da adição do antioxidante. Quando comparada com as amostras na presença do antioxidante, observou-se uma diminuição da redução do tempo de estabilidade oxidativa. Nas maiores concentrações (4000 e 5000 ppm) foram observadas reduções de 54 e 40%, respectivamente.

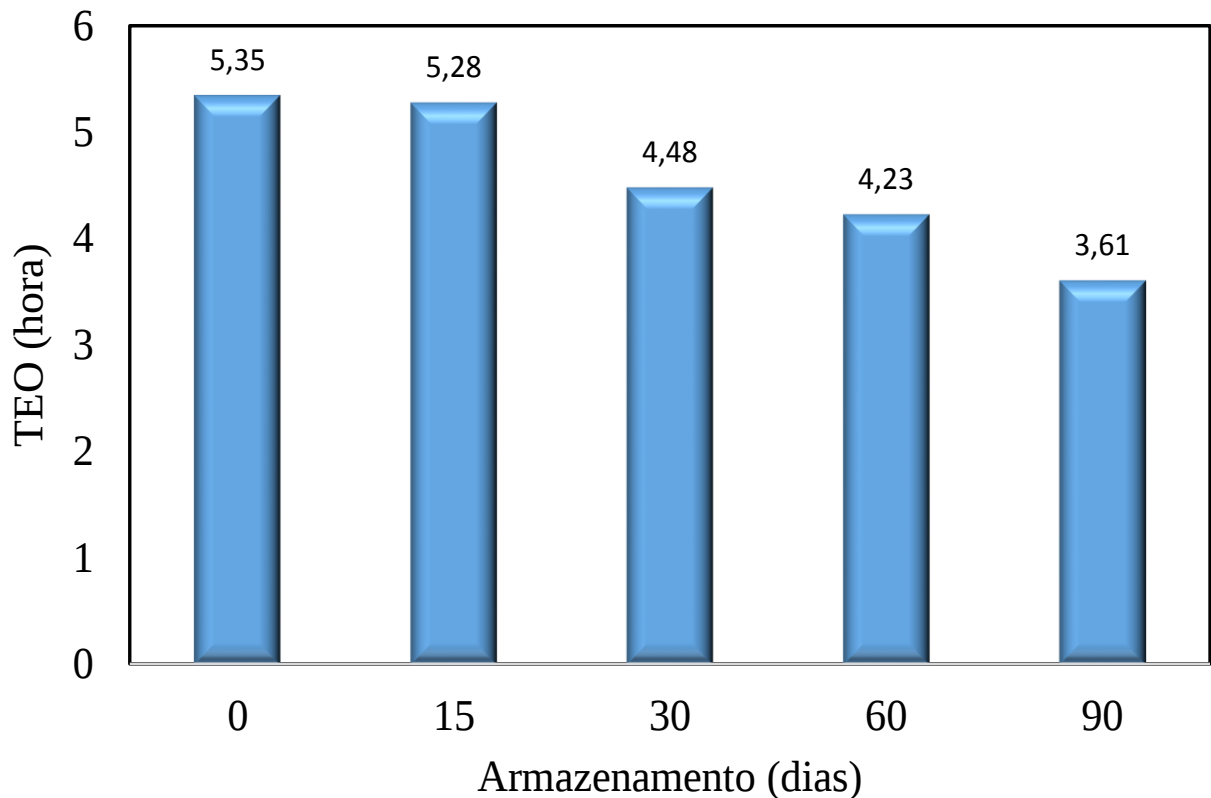


Figura 16 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja durante o armazenamento

Apesar da boa ação do antioxidante, após determinado período de armazenamento, os fatores envolvidos no processo oxidativo, tais como o aumento da viscosidade e dos índices de acidez e a influência da temperatura, contribuem para a degradação do biodiesel, reduzindo o potencial do antioxidante (PULLEN e KHIZER, 2012). Desta forma, a contribuição desta dissertação ao analisar a ação antioxidante do biodiesel de moringa foi identificar a concentração que atingisse o tempo mínimo de estabilidade, bem como a que ultrapassasse 8 horas, estabelecidas pela ANP. E ainda, verificar a estabilidade de atuação do antioxidante em função do tempo, armazenadas por um período de 90 dias. É importante comentar que o aumento da concentração até 5000 ppm (v/v) ocorreu devido ao interesse de manter o tempo de estabilidade oxidativa durante o período de armazenamento por no mínimo 8 horas.

A Figura 17 mostra a redução da estabilidade oxidativa, através do método Rancimat, das amostras com 100 ppm (v/v) de antioxidante em função do armazenamento.

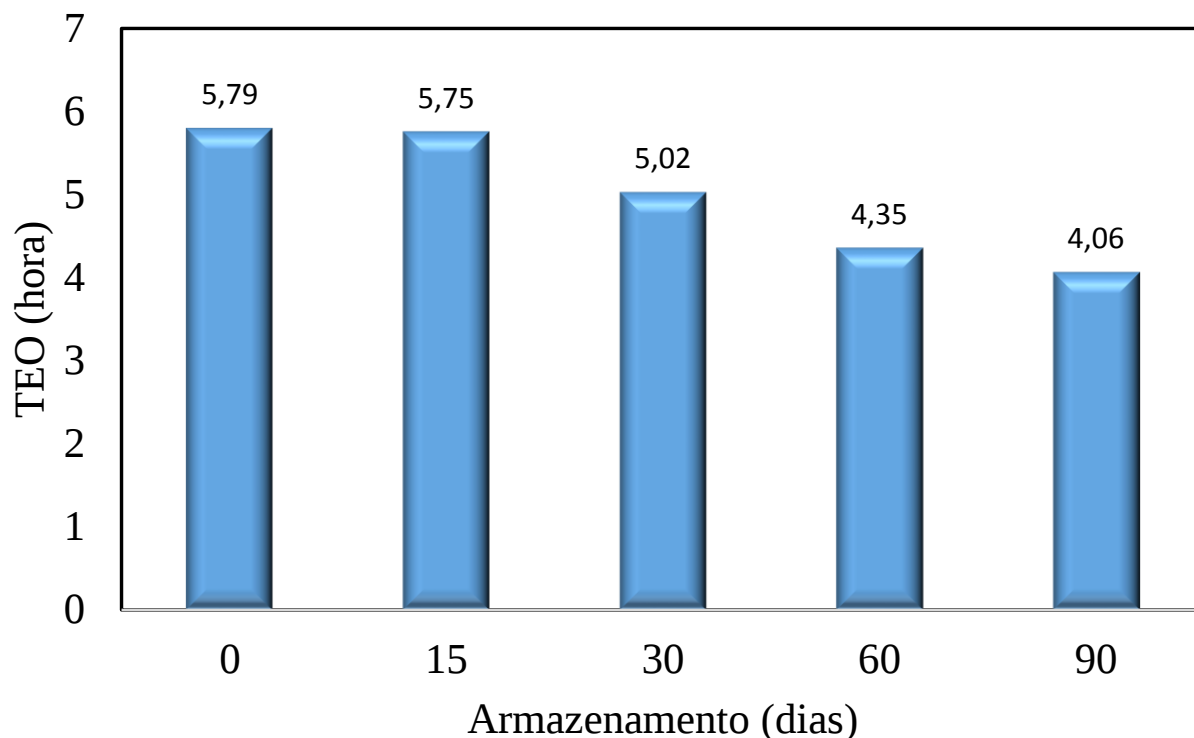


Figura 17 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com 100 ppm de antioxidante durante o armazenamento

Ainda que o uso de 100 ppm (v/v) do antioxidante tenha aumentado o tempo de estabilidade da amostra recém-produzida de 5,35 para 5,79 h, representando um aumento de 8%, esta não foi suficiente para atingir o tempo estabelecido pela ANP, que é de 8 horas. No período de 90 dias de armazenamento, a estabilidade oxidativa reduziu de 5,79 horas para 4,06 horas, apresentando, portanto, uma redução de 30%. Logo, esta concentração de aditivo não se mostrou suficiente.

O mesmo ocorreu nas concentrações de 500 e 1000 ppm (v/v) de antioxidante. O biodiesel de soja não alcançou o padrão de qualidade da ANP, apresentando os tempos de 6,88 e 7,95 horas, respectivamente, no tempo zero. Ao término do período de 90 dias, esses valores passaram a ser de 4,07 e 4,67 horas, havendo redução de 40% e 51%, respectivamente, na estabilidade oxidativa, conforme ilustra a Figura 18.

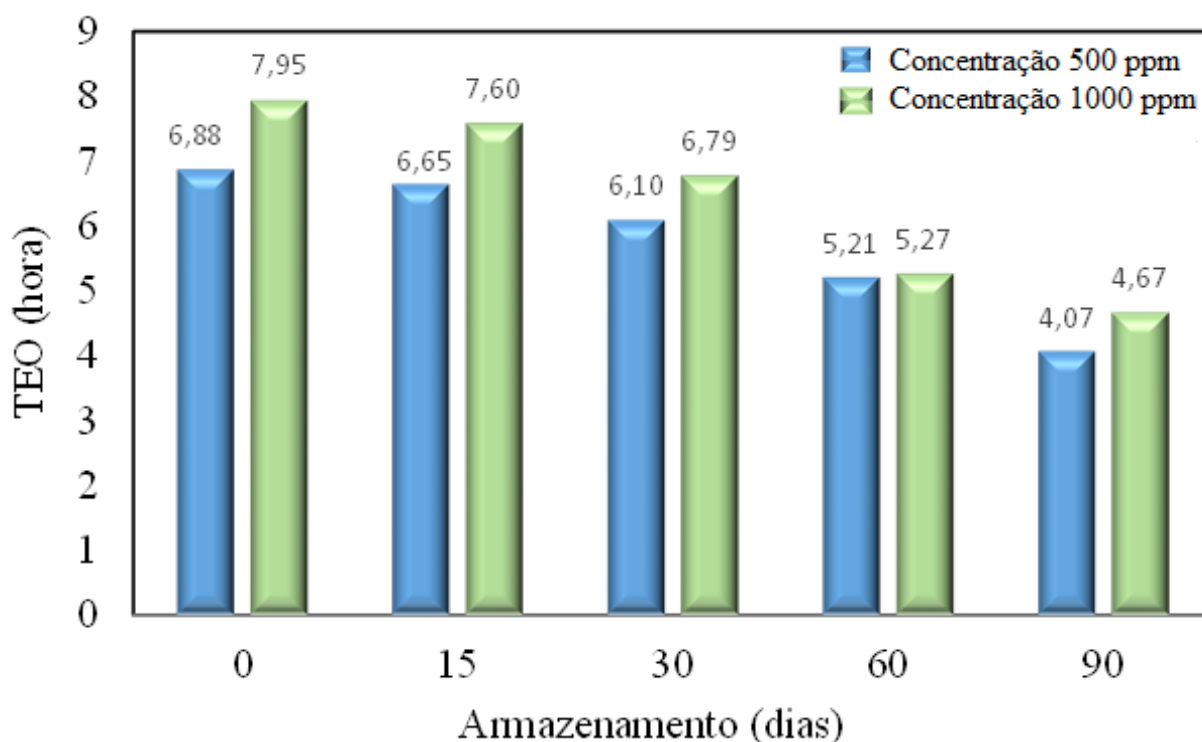


Figura 18 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com 500 e 1000 ppm de antioxidante durante o armazenamento

A Figura 19 ilustra a variação do tempo de estabilidade do biodiesel de soja com o antioxidante de moringa nas concentrações de 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm (v/v), em função do tempo de armazenamento.

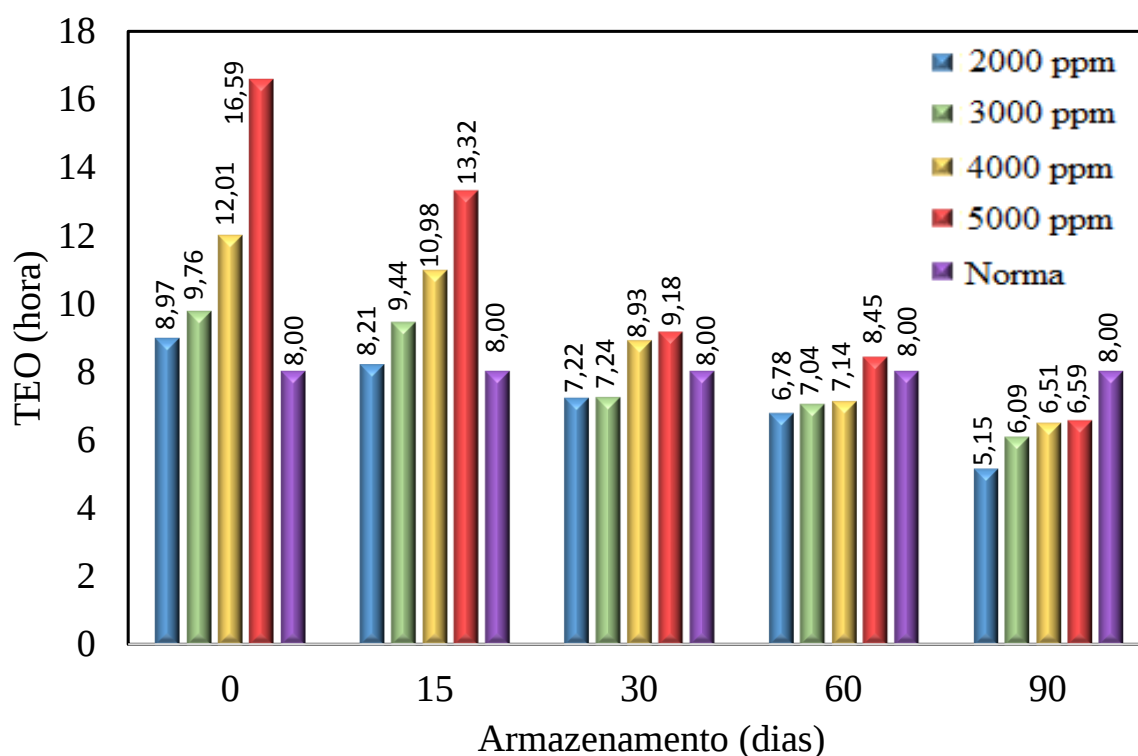


Figura 19 – Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com maiores concentrações de antioxidante durante o armazenamento

Analisando os resultados, pode-se observar que, nas amostras com menor quantidade de antioxidante, ocorre rapidamente a oxidação não restando antioxidante para impedir a propagação da oxidação ao longo do armazenamento.

No entanto, as amostras com maior quantidade de antioxidante (4000 e 5000 ppm) permaneceram com o tempo de estabilidade oxidativa acima de 8 horas, a níveis permitidos pela legislação, até o período de 30 dias, a saber 8,93 e 9,18 horas, apresentando uma redução de 40 e 55 %, respectivamente. Apenas a maior concentração de 5000 ppm resistiu ao armazenamento de 60 dias com tempo igual a 8,45 horas. Sendo assim, não houve concentração que resistisse com valor mínimo de estabilidade até o final dos 90 dias.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalização deste trabalho, observou-se a eficiência do biodiesel de *Moringa oleifera* Lam como antioxidante natural adicionado ao biodiesel de soja, no sentido de aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel com baixa estabilidade.

O biodiesel preparado a partir do procedimento da transesterificação pela rota etílica possui propriedades físico-químicas que atendem à Resolução nº 45 de 2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Nas análises do tempo de estabilidade oxidativa via Rancimat, o tempo de indução do biodiesel de soja, inicialmente em 5,35 h, foi aumentado em 8% com a adição de 100 ppm do biodiesel de moringa (antioxidante). Somente, a partir da adição de 2000 ppm, as amostras apresentaram estabilidade acima de 8 horas, tempo mínimo estabelecido pela ANP.

Nas maiores concentrações (4000 e 5000 ppm), houve resistência oxidativa até o período de 30 dias de armazenamento, observados os tempos de indução de 8,93 e 9,18 horas, respectivamente. Apenas a maior concentração de 5000 ppm resistiu ao armazenamento de 60 dias com tempo igual a 8,45 horas. Sendo assim, não houve concentração que resistisse, com valor mínimo de estabilidade, até o final dos 90 dias.

As curvas termogravimétricas das amostras mostraram que o biodiesel de moringa (antioxidante) é mais resistente à decomposição térmica, ou seja, sua degradação ocorreu a temperaturas maiores que a do biodiesel de soja. Desta forma, os dados observados apontam que quanto maior for a estabilidade térmica, maior será a ação antioxidante.

Diante dos resultados obtidos, caberão trabalhos futuros nos quais poderá ser avaliada a atividade antioxidante do biodiesel de moringa em outros óleos que apresentem baixa estabilidade, assim como no diesel derivado de petróleo. Ainda como sugestões, deve ser realizado o estudo do armazenamento em diferentes temperaturas, podendo estas representar temperaturas de diferentes localidades, para verificar a ocorrência de maior resistência das amostras por um período maior de armazenamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 15512:2014. ANP - AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. 29.09.2014.

ANP - AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 28.11.2014 – DOU 26.08.2014.

ANP - AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim Mensal do Biodiesel. Julho, 2015.

AGUIAR, R. T.; BOTELHO, J. R.; de SOUZA, A. G.; CARVALHO FILHO, J. R.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R. Estudo físico-químico e térmico do biodiesel etílico de *Moringa (oleifera Lam)*. ENCONTRO NACIONAL DE MORINGA. Universidade Federal de Sergipe, Aracaju-SE, Brasil, 2009.

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

ARORA, D. S.; ONSARE, G. J. In vitro antimicrobial evaluation and phytoconstituents of *Moringa oleifera* pod husks. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 125– 135. 2014.

BOLLAND, J.; TEN, H. P. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. IV. The inhibitory effect of hydroquinone on the thermal oxidation of ethyllinoleate. **Transaction of the Faraday Society Journal**, v. 43, p. 201–210. 1946.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Biodiesel Stability Under Commercial Storage Conditions Over one Year. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 735-741. 2003.

CANHA, N.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. **Fuel**, v. 97, p. 352–357. 2012.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1º ed. São Paulo. Artliber Editora, 2003. 448 p.

COMAN, S. M.; PARVULESCU, V. I. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. Chapter 4 – Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Production, p. 93–136. 2013.

CORDEIRO, A. M. T. M.; MEDEIROS, M. L.; SILVA, M. A. A. D.; SILVA, I. A. A.; SOLEDADE, L. E. B; SOUZA, A. L.; QUEIROZ, N.; SOUZA, A. G. Rancimat and PDSC Accelerated Techniques for Evaluation of Oxidative Stability of Soybean Oil With Plant Extracts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, p. 827-832.2013.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 773-778. 2011.

DONLI, P. O.; DAUDA, H. Evaluation of aqueous moringa seed extract as a seed treatment biofungicide for groundnuts. **Pest Management Science**, v. 59(9), p. 1060-1062. 2003.

DUNN, R.O. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel. **Energy Fuels**, v. 22, p. 657–662. 2008a.

DUNN, R. O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. **Biofuels Bioproducts Biorefining**, v. 2, p. 304–318. 2008b.

FATTAH, I. M. R.; MASJUKI, H. H., KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. Oxidation Stability of Biodiesel from Different Feedstocks: Influence of Commercial Additives and Purification Step. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 30, p. 356-370. 2014.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, v. 67, p. 50–59. 2013.

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

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy**, v. 78, p. 72-83. 2014.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zurbestimmung der Oxydationsstabilität Von Ölen und Fetten. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, v. 70, n. 2, p. 57-65. 1974.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169. 2012.

IONASHIRO, M. G. Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. Giz Editorial, p. 82. São Paulo, 2004.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel from Jatropha in India: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 763–771. 2010.

KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters. **Applied Energy**, v. 87, p. 2561–2565. 2010.

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

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608. 2009.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. E-Papers. p. 247-285. Rio de Janeiro, 2001.

MATHUR, B. **Moringa Book**. 1 ed. Trees for Life, 2005. 21 p.

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; ARBAB, M. I.; CHENG, S. F.; GOUK, S. W. Properties and use of Moringa oleifera biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine M. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 169-176. 2014.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009. 222 p.

NKUKWANA, T. T.; MUCHENJE, V.; MASIKA, P. J.; HOFFMAN, L. C.; DZAMA, K.; DESCALZO, A. M. Fatty acid composition and oxidative stability of breast meat from broiler chickens supplemented with Moringa oleifera leaf meal over a period of refrigeration. **Food Chemistry**, v. 142, p. 255-261. 2014.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa oleifera* Lam. **Holos**, v. 1, p. 49-61. 2012.

OROZCO, F. D. A.; SOUSA, A. C.; DOMINI, CLAUDIA E.; ARAUJO, M. C. U.; BAND, B. S. F. An ultrasonic-accelerated oxidation method for determining the oxidative stability of biodiesel. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 820–825. 2013.

PARDAUIL, J. J. R.; SOUZA, L. K. C.; MOLFETTA, F. A.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; COSTA, C. E. F. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5873–5877. 2011.

PEREIRA, D.F. **Potencialidades da Moringa oleifera Lam na Produção de Biodiesel e no Tratamento de Água Produzida na Extração de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju-SE, Brasil, 2011.

PEREIRA, D. F.; VASCONCELOS, V. M.; VIEIRA, A. C.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. F. Estudo da Estabilidade à Oxidação do Biodiesel a Partir da Moringa. II ENCONTRO NACIONAL DE MORINGA. Universidade Federal de Sergipe, Aracaju-SE, Brasil, 2010.

PULLEN, J.; SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 223-235. 2014.

PULLEN J., KHIZER S. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewables and sustainable energy reviews*, v.16, p. 5924-595. 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Revista Química Nova**, v. 29, p. 755-760. 2006.

RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; LAMBA, B. Y.; TIWARI, A. K.; MALLICK, S. Impact of additives on storage stability of Karanja (*Pongamia Pinnata*) biodiesel blends with conventional diesel sold at retail outlets. **Fuel**, v. 120, p. 30-37. 2014.

RINCÓN, L.E.; JARAMILLO, J.J.; CARDONA, C.A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 479-487. 2014

SANTANA, C. R.; PEREIRA, D. F.; ARAÚJO, N. A.; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. F. Caracterização Físico-química da Moringa (*Moringa oleifera* Lam). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.12, p. 55-60, 2010.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil, 2008.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil, 2010.

SANTOS, N. A.; CORDEIRO, A. M. T. M.; DAMASCENO, S. S.; AGUIAR, R. T.; ROSENHAIM, R.; CARVALHO, J. R. F.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G. Commercial Antioxidants and Thermal Stability Evaluations. **Fuel**, v. 97, p. 638–643. 2012.

SENGUPTA, M. E.; KERAITA, B.; OLSEN, A.; BOATENG, O. K.; THAMSBORG, STIG M.; PALSDOTTIR, G.R.; DALSGAARD, A. Use of Moringa oleifera seed extracts to reduce helminth egg numbers and turbidity in irrigation water. **Water Research**, v. 46, p. 3646-3656. 2012.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200-206. 2010.

SOUZA, 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.

SUPRIYONO; SULISTYO, H.; ALMEIDA, M. F.; DIAS, J. M.. Influence of synthetic antioxidants on the oxidation stability of biodiesel produced from acid raw *Jatropha curcas* oil. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 133–138. 2015.

TAGHVAEI, M.; JAFARI, S. M.; MAHOONAK, A. S.; NIKOO, A. M.; RAHMANIAN, N.; JAVAD, H.; MESHGINFAR, N. The effect of natural antioxidants extracted from plant and animal resources on the oxidative stability of soybean oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, p. 124-130. 2014.

VELASCO, V.; WILLIAMS, P. Improving Meat Quality Through Natural Antioxidants - Review. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 71, p. 313-322. 2011.

VIEIRA, F. S.; PASQUINI, C. Determination of the oxidative stability of biodiesel using near infrared emission spectroscopy. **Fuel**, v. 117, p. 1004-1009. 2014.

YAAKOB,Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; SURYA, U. K.; MOHAMMED, A. P.A Review on the Oxidation Stability of Biodiesel. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p 136-153. 2014.