

INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM DIFERENTES PERCENTUAIS DE DIESEL/BIODIESEL UTILIZANDO O COMPOSTO ADITIVO OBTIDO A PARTIR DA *MORINGA OLEIFERA* LAM

L. C. T. de Andrade¹, F. R. M. França², A. L. D. Ramos³, G. F. da Silva¹

¹ Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia Ambiental

E-mail para contato: liviacaroline1987@yahoo.com.br

RESUMO – Os processos oxidativos no biodiesel ocorrem devido à temperaturas elevadas e a presença de ácidos graxos insaturados. O presente trabalho apresenta parâmetros indicativos da influência antioxidante do composto aditivo da *Moringa Oleifera* Lam em diferentes percentuais em biodiesel de soja comercial, sob decomposição oxidativa. As amostras foram caracterizadas mediante o estudo oxidativo, através do método Rancimat. Os resultados obtidos mostraram que o tempo de estabilidade oxidativa ultrapassou o limite estabelecido pela ANP (mínimo de 6 horas), chegando a ultrapassar 8 horas de estabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A instabilidade do biodiesel em contato com o ar ambiente (autooxidação), reduzindo sua qualidade durante o armazenamento, tem sido uma preocupação crescente. Nesse sentido, torna-se um desafio a produção de biodiesel a partir do óleo de soja, que possui uma baixa estabilidade à oxidação, para manter a qualidade do biodiesel e suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem. A sua determinação em laboratório baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (1974).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), em sua Resolução nº 14 de 2012, estabelece um limite mínimo de estabilidade à oxidação de 6 horas (ANP, 2013). Atualmente, estudos estão sendo realizados para aplicação de aditivos antioxidantes oriundos de fontes renováveis, adequadas ao cenário ambiental atual e que tenha baixo valor agregado, conforme comenta Thomazini *et al.* (2011).

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 óleo, tem uma excelente estabilidade à oxidação, ultrapassando o limite mínimo estabelecido pela

Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), chegando a atingir 93 horas de estabilidade (PEREIRA, 2011).

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. 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. 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 à outros combustíveis derivados de petróleo, já que esta substância é considerada menos agressiva ambientalmente, por ser obtida de biomassa.

Os óleos vegetais possuem uma grande variedade de antioxidantes que agem contra a ação de radicais livres responsáveis pela degradação destes, além de bioatividade no organismo humano (CASTELO-BRANCO e TORRES, 2011). Estudos realizados por Pereira *et al.* (2010) mostraram que o biodiesel produzido através do óleo da Moringa tem uma alta estabilidade e quando se analisou o biodiesel juntamente com extrato coagulante, extraído quimicamente utilizando-se hexano, a estabilidade aumentou consideravelmente.

Segundo Borsato *et al.* (2012), o biodiesel possui um alto nível de degradação quando em contato com contaminantes inorgânicos ou microbianos, ar atmosférico, altas temperaturas e muita luminosidade. Além destes, há também a preocupação com a sua obtenção a partir de algumas oleaginosas que possuem ácidos graxos em sua composição com um alto grau de insaturação, facilitando a oxidação e dificultando o armazenamento. Para prevenir essa problemática, não ultrapassar o limite máximo de armazenamento nos tanques reduz a quantidade de ar em contato com o combustível.

A estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel e depende de vários fatores e condições, como por exemplo, o manuseio, o processamento e a estocagem.

De acordo com Santos (2008), a estabilidade oxidativa pode ser avaliada através de alguns testes de oxidação acelerada. 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 tempo de indução é determinado pela medida da condutividade, na qual ocorre um aumento à medida que as reações de oxidação são intensificadas (PEREIRA, 2011).

No entanto, podem ser realizados outros testes para análise oxidativa, tais como a Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), com o intuito de comparar os parâmetros de oxidação em lubrificantes sintéticos e óleos de aviação, por exemplo (TEIXEIRA, 2010).

Os óleos e as gorduras podem ser utilizados como fontes de energia e vitaminas importantes para a saúde humana. No entanto, 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 idéia de se utilizar substâncias antioxidantes, podendo estas serem naturais ou sintéticas, que ajudam a controlar ou minimizar problemas de degradação. (CORDEIRO *et al.*, 2013).

Conforme comentam Thomazini *et al.* (2011), substâncias antioxidantes também podem ser encontradas em pequenas quantidades nos alimentos, tais como frutas, vegetais, cereais e especiarias. Diversos estudos mostram que os antioxidantes naturais são mais procurados pelas indústrias de alimentos pela sua importância na preservação de óleos e gorduras, no que diz respeito ao controle da ação de radicais livres que causam a degradação destes, além de não ser prejudicial à saúde humana.

Assim como os alimentos o biodiesel está suscetível à oxidação, ao contrário do diesel fóssil, e para garantir a sua estabilidade oxidativa pode-se utilizar, além de aditivos naturais, os aditivos sintéticos, tais como butil hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), galato de propila (GP) e terc-butil hidroquinona (TBHQ) (CASTELO-BRANCO e TORRES, 2011).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do composto antioxidante de baixo custo proveniente da *Moringa oleifera* Lam, como aditivo natural no biodiesel de soja com baixa estabilidade à oxidação.

2. METODOLOGIA

A moringa utilizada é de cultivo próprio da Universidade Federal de Sergipe no Campus “Professor José Aloísio de Campos”, situado em São Cristóvão. Desta foram separadas as sementes com a casca, logo após cominuídas em um triturador e em estufa com circulação de ar, com temperatura igual a 40 °C foi realizado o processo de secagem durante um período de 24 horas. É importante ressaltar que a temperatura não pode ultrapassar este valor para que não haja perda nas propriedades físico-químicas da matéria-prima.

Conforme a metodologia utilizada por Pereira (2010), o processo para obtenção do composto aditivo da moringa para conferir alta estabilidade foi realizado pela rota de transesterificação *in situ* utilizando-se álcool etílico, com proporção adequada óleo/álcool (1:161) em mistura com um catalisador básico, sendo este o hidróxido de sódio (NaOH), juntamente com o pó das sementes da moringa com casca. Para todas as soluções, foram adicionados 200 g do pó na mesma temperatura e 6 % 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 g de óleo em cada extração.

O processo de mistura da solução foi conduzido em um reator batelada agitado com duração em torno de trinta minutos ou até ocorrer a dissolução do catalisador. Após esta etapa foi adicionado o pó das sementes com casca ao misturador que realizou a homogeneização dos

materiais reacionais por 2 h e 30 min a uma temperatura de 25 °C. Em seguida, a mistura foi separada por filtração a vácuo, na qual foi retirado o filtrado composto aditivo da moringa e a torta, sendo esta utilizada como meio filtrante de água produzida por outro grupo de estudo. Ainda com álcool, o filtrado foi colocado em um rotaevaporador, com temperatura igual a 60 °C, para que este fosse totalmente recuperado e facilitasse a separação.

Então, livre de álcool, o filtrado foi colocado em um funil de decantação por 24 horas, para que ocorresse a separação de biodiesel e glicerina. Para o processo de lavagem foi utilizado água destilada e logo após esta etapa este passou por um processo de centrifugação para eliminar sais e impurezas. Em seguida o biodiesel foi seco em estufa a 100 °C para eliminação da umidade residual.

Para verificar a eficiência do composto aditivo foi realizado um estudo da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat. Uma suspensão foi preparada com 3 g de cada amostra e 50 mL de água deionizada, aquecidos a 110 °C. Primeiramente foi feito um teste de estabilidade com o biodiesel de soja puro para avaliar a sua estabilidade sem o aditivo e posteriormente foi avaliada após a adição desse. É importante comentar que a ANP tem interesse em aumentar o tempo de estabilidade para 8 horas e a melhor concentração do composto deve atender a este limite.

3. RESULTADOS

A Figura 1 apresenta o perfil da estabilidade à oxidação do biodiesel de soja puro. Pode-se observar a baixa estabilidade deste biodiesel (5,35 h), indicando ser um material adequado para ser utilizado neste estudo, com base na ANP.

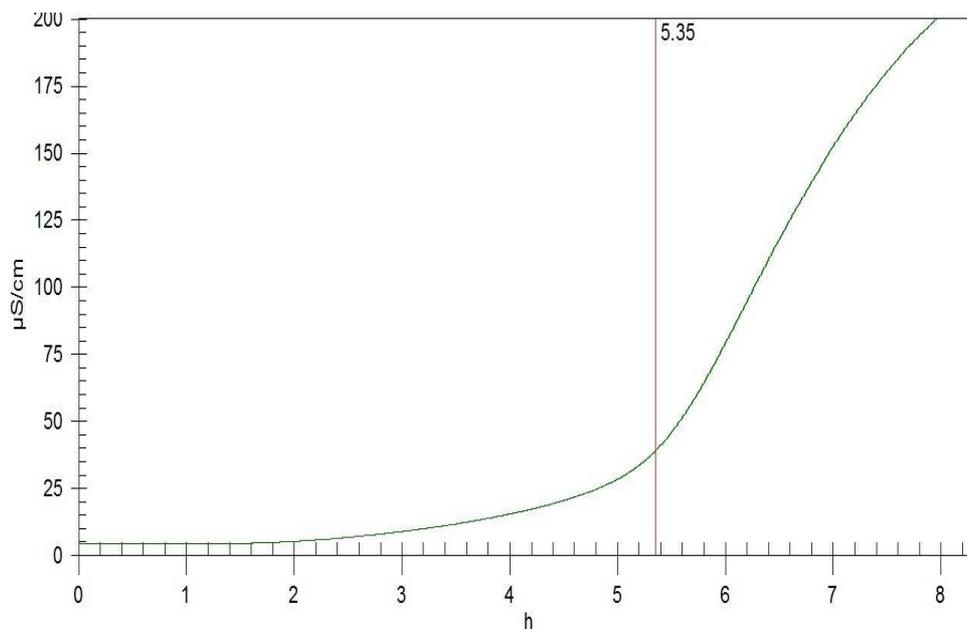


Figura 1 - Estabilidade à Oxidação do biodiesel de soja puro.

A Figura 2 apresenta o perfil da estabilidade de biodiesel de soja em mistura com o aditivo obtido a partir da moringa com concentração igual a 1000 ppm. Pode-se observar que utilizando-se a menor concentração do aditivo, é possível obter um aumento significativo na estabilidade do biodiesel de soja, passando de 5,35 h para 6,85 h.

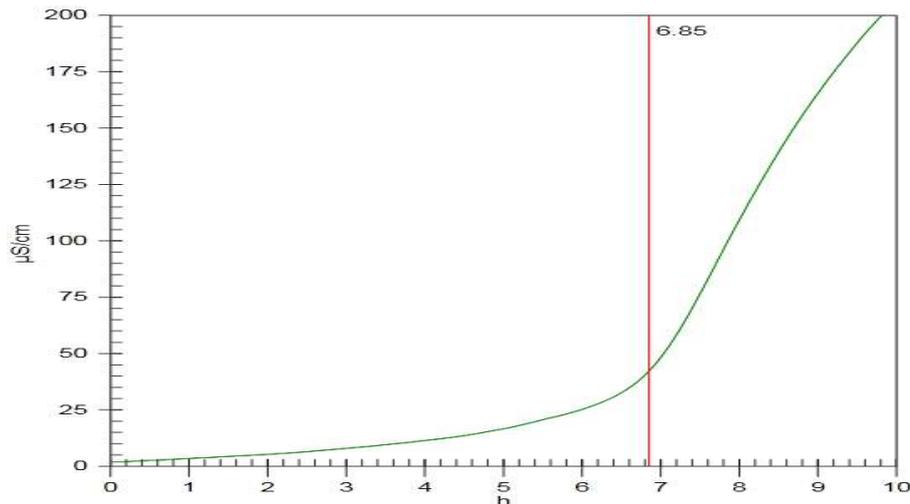


Figura 2 - Estabilidade à Oxidação do biodiesel de soja com 1000 ppm de aditivo.

Para a concentração de aditivo igual a 5000 ppm obteve-se um aumento atingindo o tempo de estabilidade igual a 7,64 h, aproximando-se do tempo estimado pela ANP. Já na terceira concentração, sendo essa de 7500 ppm obteve-se estabilidade durante 8,23 h, chegando a ultrapassar tal estimativa, conforme mostrado nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

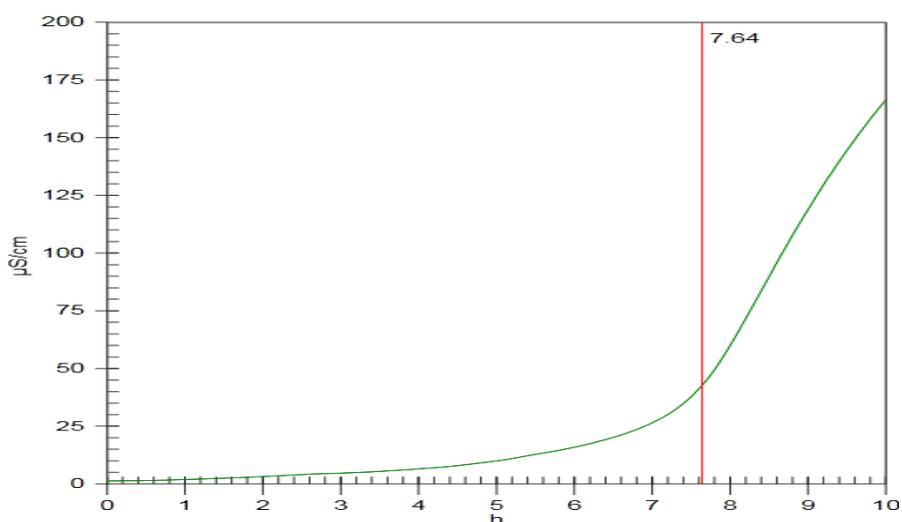


Figura 3 - Estabilidade à Oxidação do biodiesel de soja com 5000 ppm de aditivo.

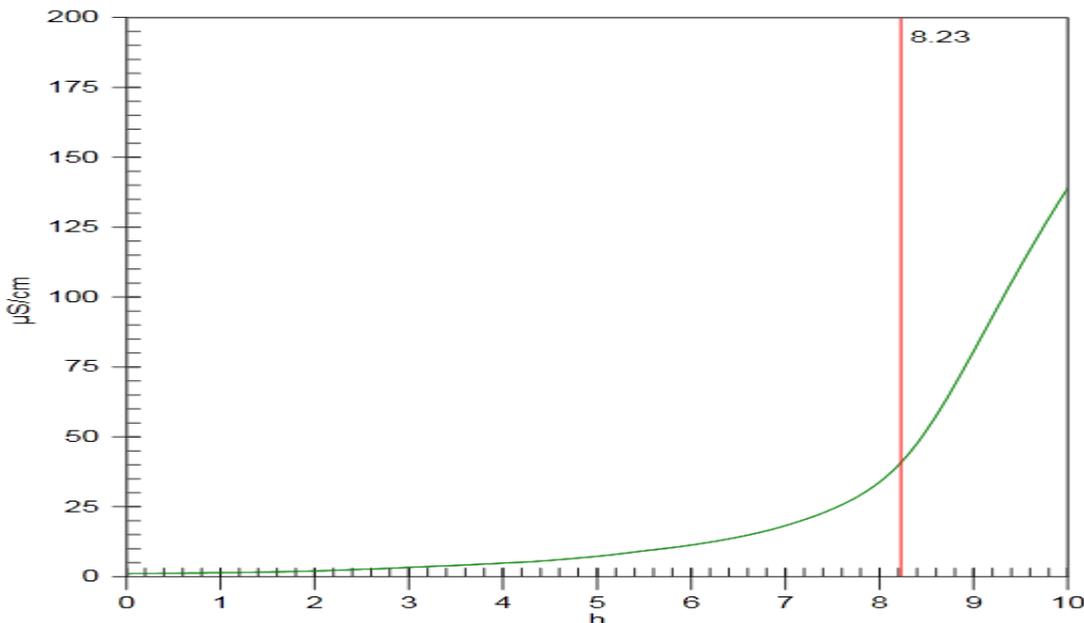


Figura 4 - Estabilidade à Oxidação do biodiesel de soja com 7500 ppm de aditivo.

Analisando-se os resultados, pode-se concluir que quanto maior for a concentração de aditivo, maior será o tempo de estabilidade à oxidação do biodiesel ao qual este for adicionado. E com base no Decreto 5.448/2005 que autoriza a adição de até 2 % em volume, o biodiesel de moringa mostrou ser um aditivo eficiente, já que com apenas 0,75 % adicionado ao biodiesel de soja, esse atingiu um tempo de estabilidade excelente.

4. CONCLUSÕES

O estudo da estabilidade do biodiesel da Moringa foi escolhido por ser de baixo valor agregado, pois este requer menores custos de produção. A reação de transesterificação nesse processo utilizou óleo de moringa, álcool etílico e hidróxido de sódio como regente e variaram-se parâmetros como as concentrações do aditivo. Com a finalização deste trabalho, observou-se que o biodiesel da *Moringa oleifera* LAM pode ser utilizado como aditivo antioxidante, a fim de aumentar a estabilidade oxidativa de biodieseis oriundos de outras fontes.

5. REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.05.2012 – DOU 18.05.2012, disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml, consultado em 28/08/2013.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; SILVA, H. C. DA; PEREIRA, J. L. Cinética da Oxidação de Biodiesel de Óleo de Soja em Mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. *Rev. Quím. Nov.* vol.35/ no. 4 /São Paulo, 2012.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade Antioxidante Total de Óleos Vegetais Comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. *Rev. de Nut.*, vol. 24/ n.1/ Campinas jan./fev, 2011.

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. *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 2013.

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

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.

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.

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.

TEIXEIRA, G. A. A. Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo Bovino e Óleos de Soja e Babaçu. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil, 2010.

THOMAZINI, M. H.; KLAGENBOECH, R.; MOTTA, C. V.; LENZ, G. F.; ZARA, R. F. Antioxidantes Sintéticos e Naturais Aplicados em Óleo Vegetal sob Condições de Oxidação. III Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil, 2011.