

Avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel a partir da moringa

Evaluation of stability in biodiesel oxidation from the “moringa” tree

Daiane Farias Pereira
daiane.engenharia@hotmail.com
Universidade Federal de Sergipe

Ana Paula da Silva
Graduanda em Química,
Universidade da Unigranrio.

Vanessa Moura Vasconcelos
vanessamoura@hotmail.com
Universidade Federal de Sergipe

Donato Alexandre Gomes Aranda
donato.aranda@gmail.com
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Gabriel Francisco da Silva
gabriel@ufs.br
Universidade Federal de Sergipe

Resumo

A manutenção da qualidade e integridade do biodiesel é fator a ser considerado não somente na molécula, mas no produto como um todo, pois, no sistema de transporte, deverá manter-se estável e com qualidade assegurada em limites pré-estabelecidos. A Resolução ANP N° 4, de 02/02/2010, estabelece o mínimo de 6 horas para estabilidade à oxidação do biodiesel. Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a estabilidade à oxidação do biodiesel a partir da moringa, tendo em vista a alta estabilidade do óleo de moringa. Reações de transesterificação *in situ*, hidroesterificação e transesterificação convencional foram realizadas a fim de verificar a estabilidade à oxidação do biodiesel. Os resultados mostraram uma excelente estabilidade à oxidação em todos os processos estudados, principalmente no biodiesel obtido pela transesterificação *in situ*, que foi maior do que 310 h, indicando que esse biodiesel pode ser utilizado como um antioxidante.

Palavras-chave: Moringa Oleifera, Biodiesel, Estabilidade à Oxidação.

Abstract

Keeping the quality and integrity of biodiesel is a factor to be evaluated not only in the molecular level but also in the entire product because it has to be stable and have quality between established limits during the transportation. The Resolution ANP N° 4, of 02.02.2010 establishes the minimum of 6 hours to stability and oxidation of biodiesel. Then, this research aims to evaluate the stability to oxidation of moringa biodiesel due to the high stability of moringa oil. Reactions of transesterification *in situ*, hydroesterification and conventional transesterification were carried out aiming to verify the oxidation stability of biodiesel. The results show excellent oxidation stability by all the processes, mainly in the biodiesel produced from transesterification *in situ*, higher than 310 hours, indicating that this biodiesel can be used as antioxidant.

Keywords: Moringa oleifera. Biodiesel. Stability and Oxidation

1 Introdução

Ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes, propiciando poucas alterações no que diz respeito às características essenciais ao longo da estocagem, o biodiesel degrada com o tempo. Essa suscetibilidade à oxidação depende da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel. Este poderá ter concentrações distintas de cadeias carbônicas, com múltiplas insaturações e estruturas particularmente instáveis, as quais, quando degradadas, formam produtos de oxidação que podem prejudicar o desempenho dos motores (Damasceno *et al.*, 2009).

A *Moringa oleifera* Lamarck é uma espécie perene, da família *Moringaceae*, originária do nordeste indiano, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Paquistão, Singapura, Jamaica e Nigéria (Pio Côrrea, 1984; Duke, 1987). Ela cresce tanto em regiões subtropicais secas e úmidas quanto em tropicais secas

e florestas úmidas. É tolerante à seca, florescendo e produzindo frutos (Duke, 1978). Adapta-se a uma ampla faixa de solos, porém, desenvolve-se melhor em terra preta bem drenada ou em terra preta argilosa, preferindo um solo neutro a levemente ácido (Dalla Rosa, 1993). Entre as 14 espécies conhecidas dessa família, 7 delas são muito raras e 7 têm sido encontradas em diversos países da Ásia, África e América Latina. A Tabela 1 mostra as espécies mais comuns de moringa e sua distribuição pelo mundo.

Tabela 1: Espécies mais comuns de moringa e sua distribuição pelo mundo.

Espécie	Distribuição pelo Mundo
<i>Moringa oleifera</i>	Pantropical
<i>Moringa concanensis</i>	Índia
<i>Moringa peregrina</i>	Egito, Sudão, Península
<i>Moringa stenopetala</i>	Etiópia, Quênia, Somália
<i>Moringa ovalifolia</i>	Namíbia
<i>Moringa drouhardii</i>	Madagascar

Fonte: Janh, 1986.

A árvore possui diferentes subprodutos: vagens, folhas, flores, raiz e sementes, que podem ser empregados em agricultura, indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia, e até mesmo como lubrificante e biocombustível. Os estudos com a moringa vão desde o uso das sementes para tratamento de água produzida na extração de petróleo, tratamento de efluentes têxtil, tratamento de água para consumo humano a antibactericida. A Figura 1 mostra as partes da *Moringa oleifera*.

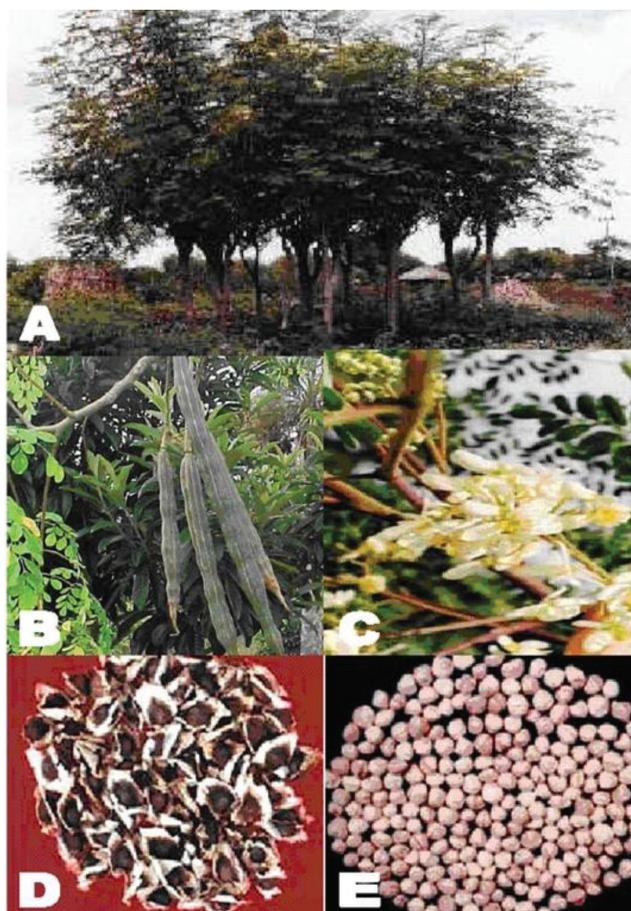


Figura 1: Características da *Moringa oleifera* Lam A - Planta Adulta; B- Vagens; C - Flores; D - Semente com Casca; E - Semente sem Casca.

Fonte: Todaba, 2009.

As vantagens da utilização da moringa vão além de seu uso nutricional, farmacêutico ou como coagulante natural. Estudos recentes mostram que o óleo extraído das sementes dessa planta possui um grande potencial para produção de biodiesel.

Silva *et al.* (2010) descrevem estudos com sementes de moringa obtidas no nordeste do Brasil, visando avaliar algumas propriedades e composição química do seu óleo, bem como o potencial de aplicação para produção de biodiesel. As reações de transesterificação foram realizadas utilizando catalisador ácido (H_2SO_4) e básico (NaOH), com razão molar 6:1 (álcool metílico:óleo) e 0,2% de catalisador. Os resultados mostraram conversões maiores do que 70% e 30% utilizando catalisador básico e ácido, respectivamente. Os autores afirmam que as propriedades físico-químicas do biodiesel de moringa estudado sugerem que esse material pode ser usado como combustível em motores a diesel, principalmente com uma mistura de diesel de petróleo.

Kafuku *et al.* (2010) estudaram o biodiesel produzido a partir da transesterificação do óleo de moringa, usando óxido de estanho sulfatado, reforçado com SiO_2 como catalisador ácido. Os parâmetros de reação estudados foram a temperatura de reação (60°C a 180°C), o tempo de reação (1 h à 3 h) e a razão de óleo e metanol (1:6 - 1:24). Foi observado que o rendimento de até 84% de ésteres metílicos de moringa pode ser obtido com a razão molar **óleo:álcool 1:19,5, na temperatura de 150°C durante 150 minutos, enquanto a concentração de catalisador e a velocidade de reação foram mantidas em 3% e 350-360 rpm**, respectivamente. De acordo com os autores, esse estudo apresentou a possibilidade de converter óleo de moringa em biodiesel, e assim contribuir para tentar reduzir a dependência do mundo em óleos comestíveis como matéria-prima do biodiesel.

Kafuku e Mbarawa (2010) utilizaram a moringa para a produção de biodiesel. O valor dos ácidos graxos livres do óleo de moringa foi de 0,6%, tornando possível o método de transesterificação alcalina para a conversão de ácidos graxos do óleo de moringa. Os autores encontraram uma conversão em éster metílico de 82%, utilizando como parâmetros: 1% em peso de catalisador, 30% em peso de metanol, 60 °C a temperatura de reação, 400 rpm a taxa de agitação e tempo de reação de 60 min. De acordo com os autores, o óleo de moringa é uma fonte promissora para produção de biodiesel.

Um fator interessante é que as sementes podem ser primeiramente utilizadas para a extração do óleo, para depois serem usadas no tratamento de água, sem que isso diminua a eficiência do princípio coagulante da *Moringa oleifera* Lam. O óleo extraído das sementes de *Moringa oleifera* apresenta alta resistência à oxidação, em torno de 93 horas (estabilidade à oxidação realizada em sementes colhidas em Aracaju-SE), e elevados teores de ácidos graxos insaturados, especialmente o oleico (78%).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é estudar a estabilidade à oxidação do biodiesel a partir da moringa, tendo em vista a alta estabilidade do óleo de moringa. Reações de transesterificação *in situ*, hidroesterificação e transesterificação convencional foram realizadas a fim de verificar a estabilidade à oxidação do biodiesel em cada uma dessas rotas. Os resultados mostraram alta estabilidade à oxidação, principalmente no biodiesel produzido pelo processo de transesterificação *in situ*, indicando que esse biodiesel pode ser utilizado em *blends* com outros que contenham essa variável abaixo da norma estabelecida, ou seja, a otimização desse processo pode ser realizada para a produção de um antioxidante com uma maior eficácia e baixo custo, **e até substituir outros sintéticos.**

2 Metodologia

As vagens de moringa foram coletadas em árvores existentes em Aracaju-SE e passaram pelo processo de beneficiamento, obtendo sementes de moringa com casca e sem casca (Figura 2). As sementes de moringa com casca foram utilizadas como matéria-prima para produção de biodiesel, através do processo de transesterificação *in situ*, com o objetivo de estudar sua estabilidade à oxidação.



Figura 2: Beneficiamento da moringa para obtenção das sementes

O óleo foi extraído da semente de moringa quimicamente, utilizando-se hexano como solvente. A Figura 3 apresenta um desenho esquemático do sistema de extração química utilizado.

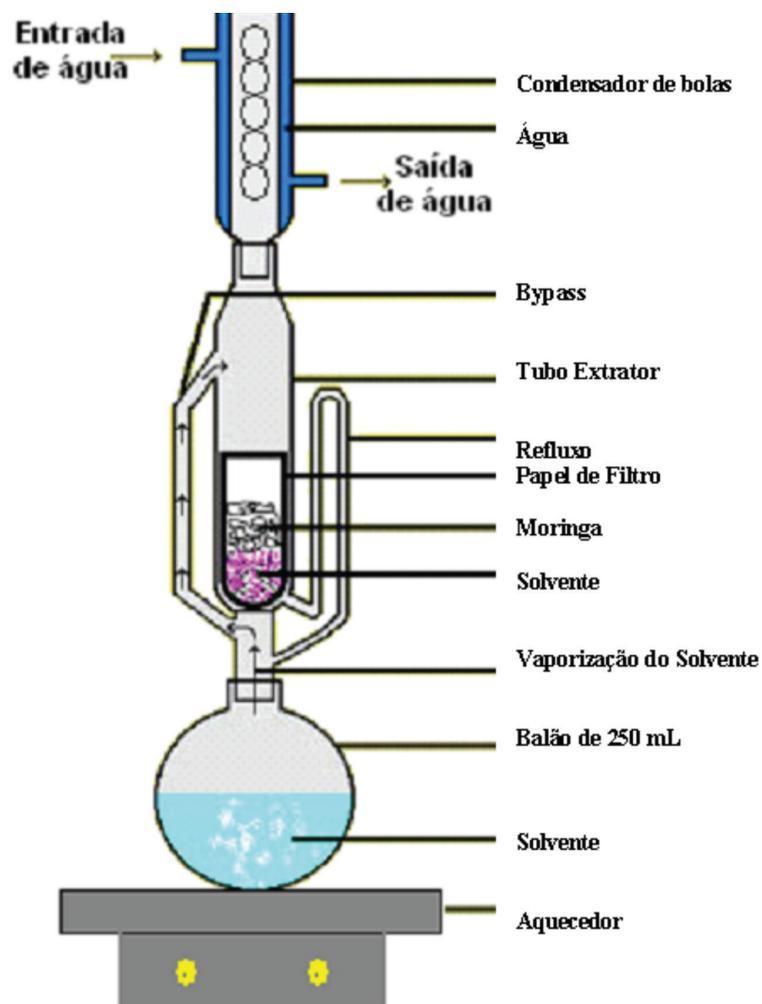


Figura 3: Sistema de extração soxhlet.

A torta de moringa, obtida após a extração química, foi utilizada como coagulante natural no tratamento de efluentes e o óleo (Figura 4), como matéria-prima para produção de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, visando estudar a estabilidade à oxidação desses produtos.



Figura 4: Óleo de Moringa

A caracterização e a composição (através de análise cromatográfica) do óleo de moringa foram realizadas antes de utilizá-lo como matéria-prima na produção de biodiesel. As normas utilizadas para sua caracterização estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Normas utilizadas para análise do óleo de moringa

Análise	Método
Índice de Acidez	AOCS Ca-5 ^a -40
Índice de Iodo	EN 14111
Teor de Água	EN 12937
Viscosidade Cinemática	ASTM D445
Massa Específica	ASTM D4052
Estabilidade à Oxidação	EN 14122
Índice de Saponificação	NBR 14854

As reações para produção de biodiesel foram realizadas de acordo com as variáveis da Tabela 3.

Tabela 3: Reações para produção de biodiesel

Processos	Razão Molar- álcool:óleo	Catalisador (%)
Transesterificação	6:1	0,75 KOH
Transesterificação <i>in situ</i>	181:1	4% NaOH
Hidroesterificação	3:1	20% Nb ₂ O ₅

No processo de transesterificação, a reação foi realizada durante 1 hora, à temperatura ambiente; já na transesterificação *in situ*, foi durante 2 horas, também à temperatura ambiente.

A hidroesterificação foi realizada segundo Gonçalves *et al.* (2010).

A determinação da estabilidade à oxidação do óleo e do biodiesel da moringa foi realizada utilizando-se o Rancimat (Figura 5). No equipamento Rancimat, os óleos e gorduras são prematuramente envelhecidos pela decomposição térmica. Os produtos formados pela decomposição são soprados 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. A avaliação é completamente automática.

A estabilidade à oxidação foi determinada de acordo com a norma EN 14112.

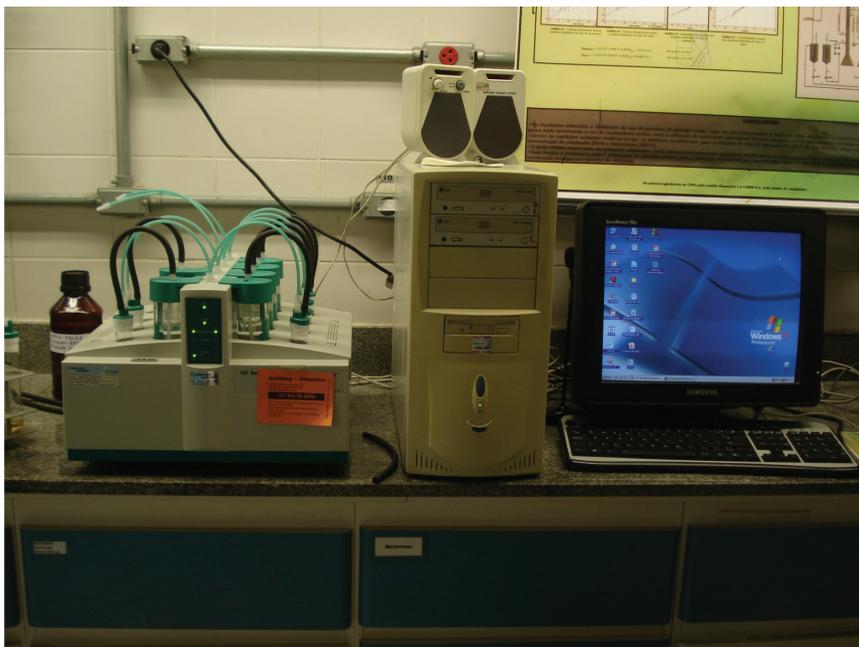


Figura 5: Rancimat

3 Resultados e discussão

A composição do óleo de moringa está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição do óleo de moringa

Ácido Graxo	Composição (%)
Merístico	0,10
Palmítico	6,00
Palmitoleico	1,30
Esteárico	3,40
Oleico	78,77
Linoleico	0,49
Linolênico	0,13
Araquídico	2,46
Gadoleico	1,71
Behênico	5,59
Lignocérico	0,06

A alta estabilidade do óleo de moringa (Tabela 5), apesar do seu alto nível de insaturações (Tabela 1), pode estar parcialmente atribuída à distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídeos e às ligações não conjugadas dos ácidos graxos insaturados, além do baixo teor de ácidos graxos poliinsaturados. Segundo Dantas (2006), 98% dos ácidos graxos do óleo de milho, esterificados na posição 2 dos triglicerídeos, são oleicos e linoleicos (insaturados),

enquanto as posições 1 e 3 são ocupadas por todos os saturados. Sendo as posições extremas dos triglicerídeos mais reativas, os ácidos graxos insaturados presentes na posição 2 estão mais protegidos de reações tipo oxidação.

O alto teor de oleico no óleo de moringa mostra que este pode ser comparado ao azeite de oliva. No óleo de oliva (azeite), a concentração de oleico chega ser maior do que 70%. O ácido oleico é um ácido graxo essencial (ômega 9), que participa do nosso metabolismo, desempenhando um papel fundamental na síntese dos hormônios.

A caracterização do óleo de moringa está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Caracterização do óleo de moringa

Análises	Resultados
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,33
Índice de Iodo (g/100g)	85,71
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	181,58
Estabilidade à Oxidação (hs)	93,0
Teor de Água (mg/kg)	1300
Viscosidade à 40°C (mm ² /s)	49,16
Densidade à 20°C (kg/m ³)	909,9

As características desse óleo, como a acidez, indicam que é uma excelente matéria-prima para produção de biodiesel pelo processo de transesterificação, pois a baixa acidez diminui a probabilidade da formação de outros produtos. Já o alto teor de água não influencia na reação de hidroesterificação.

A caracterização do óleo de moringa apresentou também alta estabilidade à oxidação, indicando que, possivelmente, o biodiesel produzido a partir desse óleo também terá uma alta estabilidade à oxidação. A estabilidade à oxidação do óleo de moringa foi de 93 horas. A Figura 6 apresenta seu perfil de estabilidade.

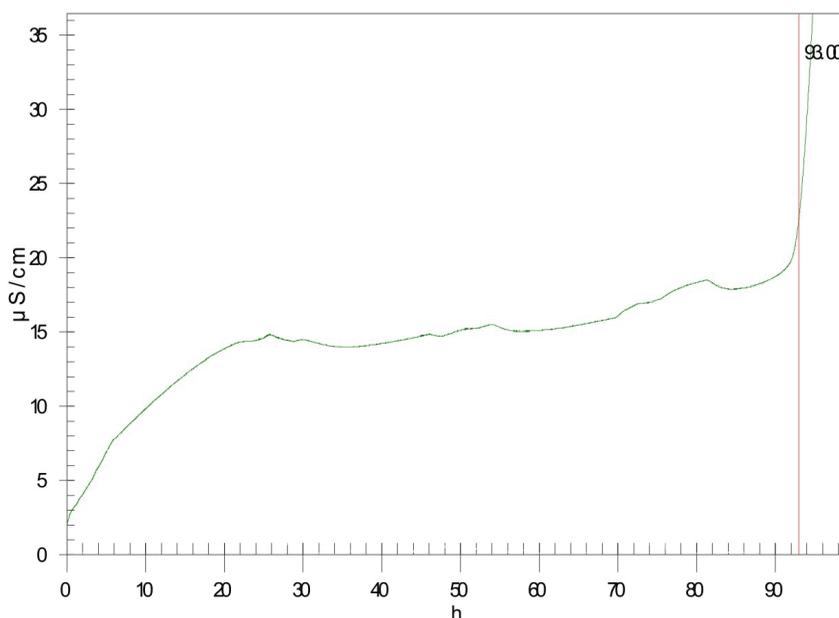
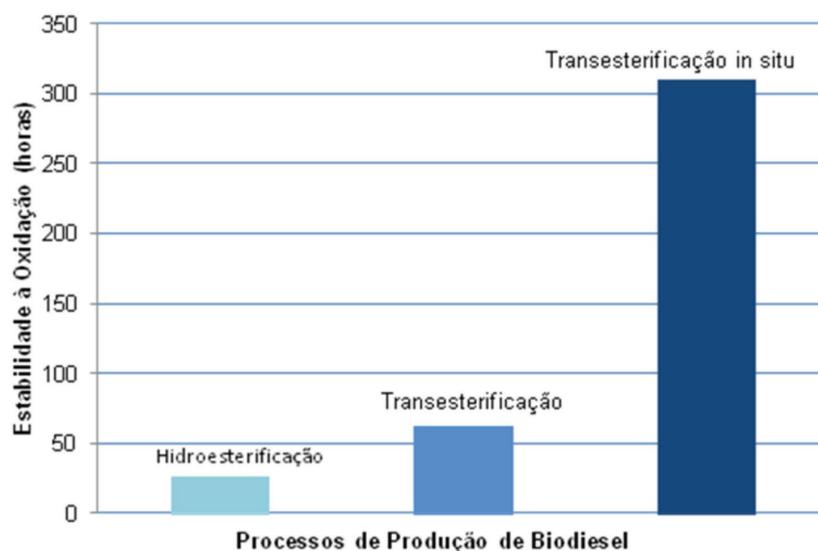


Figura 6: Estabilidade à oxidação do óleo de moringa

A Tabela 6 e a Figura 7 mostram os resultados da estabilidade à oxidação do biodiesel a partir da moringa obtida em cada processo estudado.

Tabela 6: Estabilidade à oxidação do biodiesel a partir da moringa

Processos	Estabilidade à Oxidação (hs)
Transesterificação	62
Transesterificação <i>in situ</i>	310
Hidroesterificação	26

**Figura 7:** Estabilidade à oxidação do biodiesel

Segundo a norma nº 4 da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Bicomcombustíveis (ANP), de 02/02/2010, o biodiesel deve ter uma estabilidade à oxidação de no mínimo 6 h.

A transesterificação do óleo de moringa produziu um biodiesel com excelente estabilidade à oxidação. Na hidroesterificação, a estabilidade à oxidação foi de 26 horas, indicando um biodiesel de excelente qualidade em relação a essa variável estudada. Já na transesterificação *in situ*, pode-se observar uma estabilidade à oxidação de 300 horas, indicando que esse biodiesel pode ser utilizado em *blends* com outros que contenham essa variável abaixo da norma estabelecida, ou seja, a otimização desse processo pode ser realizado para a produção de um antioxidante com uma maior eficácia e baixo custo, e até substituir outros sintéticos.

4 Conclusão

Este trabalho introduziu e mostrou a potencialidade da *Moringa oleifera* Lam na produção de um biodiesel com alta estabilidade à oxidação por processos como a hidroesterificação, transesterificação *in situ* e transesterificação, indicando que esse produto pode ser utilizado em *blends* com outros biodieseis que possuem essa variável abaixo das especificações da ANP.

O óleo de moringa apresentou estabilidade à oxidação de 93 horas, indicando a viabilidade de *blends* com outras matérias-primas que possuem essa variável baixa. O ácido oleico é um ácido graxo essencial (ômega 9) que participa do nosso metabolismo, desempenhando um papel fundamental na síntese dos hormônios e o alto teor desse ácido é observado no óleo de moringa.

Foi observado também que a estabilidade à oxidação do biodiesel de moringa depende do processo de produção utilizado. No processo de hidroesterificação, o biodiesel produzido mostrou uma estabilidade à oxidação de 26 horas. Já na transesterificação, essa variável foi igual a 62 horas, e na transesterificação *in situ*, essa estabilidade passou para 310 horas. É importante salientar que, em todos os processos, o biodiesel apresentou excelente estabilidade à oxidação, principalmente na transesterificação *in situ*.

Referências

- DAMASCENO, S. S. et al. Estabilidade a oxidação do biodiesel de mamona e algodão com aditivos. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32a, 2009, Fortaleza. *Anais...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1994.
- DANTAS, M. B. et al. 2006. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/AvaliacaoEstabilidade1.pdf>. Acesso em: 3 set. 2011.
- PIO CÔRREA, M. *Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas*. Rio de Janeiro: IBDF, 1984. v. 5, p. 276-283.
- DALLAROSA, K. R. *Moringa oleifera: a perfect tree for home gardens*. Hawaii: NFTA, Agroforestry Species Highlights, 1993. v. 1.
- DUKE, J. A. The quest of tolerant germplasm. In: YOUNG, G. (Ed.). Crop tolerance to subtropical land conditions. *Madison. American Society Agronomical Special Symposium*, v. 32, p. 1-16, 1978.
- DUKE, J. A. Moringaceae: Horseradish-tree, Drumstick-tree, Sohnja, Moringa, Murunga-kai, Mulungay. In: BENGE, M. D. (Ed.) MORINGA A MULTIPURPOSE TREE THAT PURIFIES WATER. Boston: science and technology for environment and natural resources, 1987. p. 19-28.
- GONÇALVES, J. A. et al. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. *Journal of Physical Organic Chemical Chemistry*, [s.l.] v. 24, p. 709-716, 2010.
- JAHN, S. A. A. *Proper use of African natural coagulants for rural water supplies*. Eschborn: German Agency for Technical Cooperation, 1986.
- KAFUKU, G. et al. Heterogeneous catalyzed biodiesel production from Moringa oleifera oil. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 11, p. 1525-1529, 2010.
- KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Alkaline catalyzed biodiesel production from Moringa oleifera oil with optimized production parameters. *Applied Energy*, [s.l.], v. 87, p. 2561-2565, 2010.
- SILVA, J. P. V. et al. Moringa oleifera oil: studies of characterization and biodiesel production. *Biomassa and Bioenergy*, [s.l.], v. 34, p. 1527-1530, 2010.
- TODABA. *Planta e partes da planta de Moringa oleifera L. A) planta adulta; B) vagens; C) flores; D) sementes com casca e E) sementes sem casca*. Disponível em: <<http://www.todaba.com.br/licenciamento/Moringa/index>>. Acesso em: 7 nov. 2009.

Sobre os autores

Daiane Farias Pereira

Engenheira Química pela Universidade Federal de Sergipe – UFS. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Sergipe – UFS.

Ana Paula da Silva

Graduanda em Química pela Unigranrio.

Vanessa Moura Vasconcelos

Graduada em Química Industrial pela Universidade Federal de Sergipe – UFS.

Donato Alexandre Gomes Aranda

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Professor Doutor da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

Gabriel Francisco da Silva

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Professor Doutor da Universidade Federal de Sergipe – UFS.