



Programa de Pós Graduação em Química



Instituto de Química

UFU Universidade
Federal de
Uberlândia

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA (UFU)

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Utilização de derivados de *Moringa oleifera* Lam para produção de biodiesel e obtenção de aditivos antioxidantes

DAVID MAIKEL FERNANDES

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Utilização de derivados de *Moringa oleifera* Lam para produção de biodiesel e obtenção de aditivos antioxidantes

DAVID MAIKEL FERNANDES

(Tese de Doutorado)

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química como parte integrante das exigências para obtenção do título de Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Uberlândia, Julho de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F363u Fernandes, David Maikel, 1986-
2015 Utilização de derivados de Moringa oleifera Lam para produção de
 biodiesel e obtenção de aditivos antioxidantes / David Maikel Fernandes.
 - 2015.

 144 f. : il.

 Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Munoz.

 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
 de Pós-Graduação em Química.

 Inclui bibliografia.

 1. Química - Teses. 2. Antioxidantes - Teses. 3. Corrosão metálica -
 Teses. 4. Ésteres - Teses. I. Munoz, Rodrigo Alejandro Abarza. II.
 Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em
 Química. III. Título.

CDU: 54



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 39/PPQUI.**

DATA: 31/07/2015

DISCENTE: David Maikel Fernandes

MATRÍCULA: 11123QMI001

TÍTULO DO TRABALHO: Aplicação de moringa oleifera para produção de biodiesel e aditivos antioxidantes e análises de corrosividade do biodiesel frente a diferentes açós.

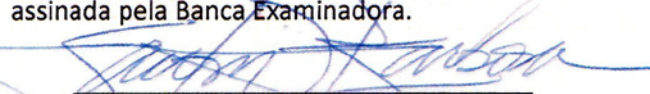
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química de Produtos Naturais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de métodos analíticos para o monitoramento in situ da contaminação/degradação do biodiesel e suas misturas com óleo diesel em condições simuladas de armazenamento.

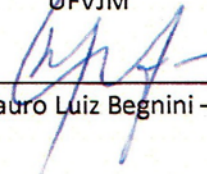
Às treze horas e trinta minutos do dia trinta e um de julho do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sandro Luiz Barbosa dos Santos e Wallans Torres Pio dos Santos, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Mauro Luiz Begnini, da Universidade de Uberaba e Hugo de Souza Rodrigues, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Utilização de derivados de Moringa oleifera Lam para produção de biodiesel e obtenção de aditivos antioxidantes

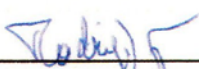
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 13 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos –
UFVJM


Prof. Dr. Wallans Torres Pio dos Santos
UFVJM


Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues – FACIP/UFU


Prof. Dr. Mauro Luiz Begnini – UNIUBE


Professor(a) Orientador(a): Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz – IQUFU

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.” (Theodore Roosevelt)

Dedicatória

Dedico este trabalho de Doutorado principalmente a Deus e aos meus pais, Osvaldo e Marli, pois, foram eles que me deram o dom da vida e a oportunidade de viver mais essa conquista. Sempre com suas palavras de apoio e carinho, eles me ensinaram que o caminho é árduo, porém gratificante. A minha esposa Fernanda, que esteve ao meu lado desde o início deste trabalho e me viu chegar ao fim de mais uma conquista. Ao meu irmão Maike, e a toda a sua família (Michele, Bruna e Gabriel) que estiveram ao meu lado e souberam entender e me apoiar incondicionalmente na busca por mais esse objetivo de vida. A todos vocês, meu muito obrigado.

Agradecimentos

A DEUS, por ter me dado saúde, paz e esperança em todos esses anos de trabalho, obrigado senhor pelo dom da vida.

Ao meu orientador e paciente amigo Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, por ter me dado a oportunidade de desenvolver esse projeto e além disso, por acreditar que seria capaz. Certamente carregarei muito da sua experiência e ensinamentos durante toda a minha vida. Meus mais sinceros votos de agradecimento Munoz. Você é um espelho para todos nós, como profissional e como pessoa.

À minha esposa Fernanda, que esteve ao meu lado durante todo esse período, meu agradecimento especial.

A todos os amigos do NuPE, em especial aos meus grandes amigos Rodrigo Montes (Banana), por sempre se disponibilizar a me ajudar nos experimentos e discussões de eletroanalítica, a minha grande parceira Daly, por inúmeras vezes ter me ajudado nos experimentos, quando estava na correria de sempre e momentos de discussões, e ao André, por dedicar-se tão integralmente ao desenvolvimento desse projeto.

Um agradecimento especial aos meus parceiros Alexandre Lima (Tchochoviskys) e Eduardo Almeida (Dudu) por terem sido essenciais nos testes de corrosão desenvolvidos nesse trabalho. Sem vocês, isso não seria possível, logo, meu muito obrigado por tudo.

Aos meus grandes amigos e “irmãos” Moacir, Deusmaque, Luizinho e Douglas. Vocês foram essenciais, me apoiando incondicionalmente para a realização desse projeto. Grande abraço.

A todos os meus amigos da UFTM, UNIUBE e Colégio Nossa Senhora do Amparo, obrigado pela paciência e compreensão. Foi difícil, mas cheguei ao final de mais um projeto de vida. Meus sinceros agradecimentos.

Aos meus primeiros “filhos científicos” Manoela, Fáilon e Fernando, obrigado pela paciência e pelos ensinamentos adquiridos nos momentos de discussão durante esse período na realização dos projetos e pela oportunidade de passar um pouco do conhecimento adquirido ao longo desses anos a vocês. Vocês serão grandes profissionais, com absoluta certeza.

A todos os meus amigos e familiares, meu muito obrigado. Sem vocês eu não teria conseguido essa vitória.

Resumo

O presente trabalho apresenta a utilização do óleo vegetal extraído das sementes e das folhas de *Moringa oleifera Lam* para produção de biodiesel e extratos etanólicos, respectivamente. O óleo vegetal extraído foi caracterizado, obtendo-se rendimento de 33% (m/m), índice de saponificação de 179 mg KOH g⁻¹, viscosidade cinemática de 44,5 mm² s⁻¹, índice de acidez de 13,2 mg KOH g⁻¹, índice de peróxido de 10,4 meq Kg⁻¹, teor de água de 840 ppm e estabilidade oxidativa > 60 h. Este óleo vegetal foi utilizado para a produção de biodiesel em uma catálise em duas etapas, ácida (H₂SO₄) e alcalina (KOH) em metanol, com rendimento em ésteres de 96,8% (m/m), sendo predominante o éster oleico (81,6%), viscosidade cinemática de 4,5 mm² s⁻¹, índice de acidez de 0,21 mg KOH g⁻¹, massa específica de 882,5 Kg m⁻³, teor de água de 257,3 ppm e estabilidade à oxidação de 19,3 h, sendo este o último parâmetro de grande destaque em comparação a outros biodieseis que apresentam valores não superiores a 4-6 h. Os extratos etanólicos das folhas de *Moringa* foram avaliados em relação a sua atividade antioxidante (teor de fenóis totais, teor de proantocianidina, pelo método do sequestro do radical DPPH e voltametria por pulso diferencial) e utilizados como aditivos em diferentes tipos de biodiesel, sendo verificado aumento da estabilidade oxidativa de todos os biodieseis com eficiência superior a do antioxidante sintético *tert*-butilhidroquinona (TBHQ). Adicionalmente, produziu-se em maior quantidade biodiesel metílico a partir de óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera Lam* de origem indiana, que devido à acidez reduzida (0,13 mg KOH g⁻¹) não exigiu a catálise em duas etapas (apenas a alcalina). A corrosividade deste biodiesel foi avaliada por meio de testes de imersão (3, 7, 14, 21, 28, 56 e 84 dias) com dois tipos de aço carbono (AC1015 e AC4140) na ausência e presença do antioxidante TBHQ em 500 ppm, à temperatura ambiente, na ausência de luz e sem agitação (ensaios estáticos). A presença de TBHQ levou a menores variações dos valores de índice de peróxido e período de indução e ao mesmo tempo retardou a corrosão das peças de aço (indicado pelo baixo teor de ferro liberado ao biodiesel em comparação aos ensaios controle). Mesmo assim, na ausência de TBHQ, as variações dos mesmos parâmetros foram baixas ao longo do experimento de corrosão, o que indicou compatibilidade do biodiesel de *Moringa oleifera Lam* com os aços avaliados.

Palavras-Chave: Antioxidantes, Corrosão, Metais, Ésteres metílicos, Estabilidade à oxidação, Armazenamento.

Abstract

This work presents the use of the oil extracted from seeds and the leaves of *Moringa oleifera Lam* for the production of biodiesel and ethanol extracts, respectively. The extracted oil was characterized to give yield of 33% (w / w), saponification number of 179 mg KOH g⁻¹, kinematic viscosity of 44.5 mm²s⁻¹, acid value of 13.2 mg KOH g⁻¹, peroxide value of 10.4 meq kg⁻¹, water content of 840 ppm and oxidative stability > 60 hours. This oil was used for biodiesel production in a two-step catalysis, acid (H₂SO₄) and alkaline (KOH) in methanol, to yield ester 96.8% (w/w) being the predominant ester oleic (81.6%), kinematic viscosity of 4.5 mm²s⁻¹, acid number of 0.21 mg KOH g⁻¹, density of 882.5 kg m⁻³, the water content of 257.3 ppm and stability oxidation of 19.3 h, which is the last highlight parameter compared to other biodiesels presenting not greater than 4-6 h. The ethanol extracts of *Moringa* leaves were evaluated for their antioxidant activity (total phenols, proanthocyanidin content, by the method of DPPH radical sequestration and differential pulse voltammetry) and used as additives to various types of biodiesel, and it was checked the increase in oxidative stability of all biodiesels with superior efficiency in comparison with the synthetic antioxidant *tert*-butylhydroquinone (TBHQ). Furthermore, it was produced in larger quantity methyl biodiesel from *Moringa oleifera Lam* refined oil of Indian origin, which, due to its reduced acidity (0.13 mg KOH g⁻¹), did not require a two-step catalysis (only alkaline reaction). The corrosivity of the biodiesel was assessed by immersion tests (3, 7, 14, 21, 28, 56 and 84 days) with two types of carbon steel (AC1015 and AC4140) in the absence and presence of TBHQ antioxidant in 500 ppm, at room temperature in the dark and without agitation (static testing). The presence of TBHQ led to smaller variations of peroxide index and induction period values and at the same time decreased the corrosion of the metallic coupons (indicated by the low content of iron released to biodiesel in comparison with control experiments). Furthermore, in the absence of TBHQ, the variations of the same parameters were low during the corrosion experiments, which indicated compatibility of *Moringa oleifera Lam* biodiesel with the evaluated steels.

Keywords: Antioxidants, Corrosion, Metals, Methyl esters, Oxidation stability, Storage.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. TEOR DE ÓLEO VEGETAIS PARA DIVERSAS OLEAGINOSAS CONSUMIDAS NO BRASIL..... | 7 |
| FIGURA 2. MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL..... | 8 |
| FIGURA 3. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL POR CATÁLISE HOMOGÊNEA..... | 14 |
| FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DO TOCOFEROL E DOS TOCOTRIENÓIS..... | 17 |
| FIGURA 5. ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS COMUMENTE COMERCIALIZADOS..... | 17 |
| FIGURA 6. IMAGEM DA FOLHA DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM DIRETAMENTE NA ÁRVORE (ESQUERDA) E IMAGEM AMPLIADA DAS FOLHAS DE <i>MORINGA</i> (DIREITA)..... | 19 |
| FIGURA 7. FRUTOS (VAGENS) DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM VERDES (ESQUERDA) E MADUROS (DIREITA)..... | 20 |
| FIGURA 8. SEMENTES DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM RETIRADAS DA VAGEM COM CASCA..... | 20 |
| FIGURA 9. CORROSÃO DE BICOS INJETORES..... | 35 |
| FIGURA 10. BOMBAS ROTATIVAS DE ALTA PRESSÃO ANTES (ESQUERDA) E APÓS (DIREITA) A FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS E BORRAS..... | 35 |
| FIGURA 11. ILUSTRAÇÃO DE SÍTIOS BÍS-ALÍLICOS EM ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS | 36 |
| FIGURA 12: MECANISMO GENÉRICO DE AUTOXIDAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS..... | 37 |
| FIGURA 13. REDUÇÃO DO RADICAL LIVRE DPPH..... | 40 |
| FIGURA 14. PROPOSTAS POSSÍVEIS DE MECANISMOS ENTRE COMPOSTOS FENÓLICOS E DPPH. | 41 |
| FIGURA 15. SISTEMA SOXHLET UTILIZADO PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM. | 47 |
| FIGURA 16. BIODIESEL DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM APÓS A CATÁLISE ÁCIDA ANTES (A) E APÓS A SEPARAÇÃO DA GLICERINA (B). | 48 |
| FIGURA 17. SISTEMA REACIONAL UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM UTILIZANDO CATÁLISE ALCALINA..... | 49 |
| FIGURA 18. BIODIESEL DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM APÓS A CATÁLISE ALCALINA ANTES DA SEPARAÇÃO DA GLICERINA (A), DURANTE AS LAVAGENS COM ÁGUA (B) E APÓS TER SIDO ROTA-EVAPORADO (C)..... | 49 |
| FIGURA 19. VISCOSÍMETRO CINEMÁTICO HOUILLON AUTOMÁTICO ISL VH-1..... | 51 |
| FIGURA 20. BIODIESEL RANCIMAT 873. | 53 |
| FIGURA 21. FUNCIONAMENTO DO EQUIPAMENTO RANCIMAT 873 DA METROHM | 53 |
| FIGURA 22. APARELHO KARL FISCHER USADO NA MEDIDA DO TEOR DE ÁGUA..... | 55 |
| FIGURA 23. EXTRATOS DE FOLHA DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM. EXTRATO 70% EM ETANOL (ESQUERDA) E EXTRATO 98% EM ETANOL (DIREITA). | 58 |
| FIGURA 24. EXTRATOS ETANÓLICOS DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM APÓS A SOLUBILIZAÇÃO EM DMF..... | 58 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 25. ESQUEMA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA PARA AS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS. | 62 |
| FIGURA 26: SISTEMA UTILIZADO PARA ENSAIOS EM LABORATÓRIO DE CORROSÃO DE METAIS POR IMERSÃO DE ACORDO A NORMA ASTM NBR 7413..... | 64 |
| FIGURA 27. ESQUEMA DA CÉLULA UTILIZADA NAS ANÁLISES EM BIA..... | 68 |
| FIGURA 28: MECANISMO DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER (MEIO ÁCIDO)..... | 73 |
| FIGURA 29. MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO – CATÁLISE ÁCIDA. 74 | |
| FIGURA 30. MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO – CATÁLISE ALCALINA..... | 75 |
| FIGURA 31. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO OLEATO DE METILA | 81 |
| FIGURA 32. PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE FASES POR DECANTAÇÃO ENTRE OS ÉSTERES METÍLICOS DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM (FASE SUPERIOR) E GICERINA (FASE INFERIOR)..... | 83 |
| FIGURA 33. REPRESENTAÇÃO DO ÁCIDO GÁLICO NA PRESENÇA DE ÍON MOLIBDÊNIO (REAGENTE DE FOLIN-CIOCCATEAU)..... | 87 |
| FIGURA 34. VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO PARA BODIESEIS DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM SEM E COM TBHQ (500 mg.Kg ⁻¹) EXPOSTOS A AC 1015 E AC 4140..... | 92 |
| FIGURA 35. VARIAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO PARA BODIESEIS DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM SEM E COM TBHQ (500 mg.Kg ⁻¹) EXPOSTOS A AC 1015 E AC 4140..... | 93 |
| FIGURA 36. VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ PARA BODIESEIS DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM SEM E COM TBHQ (500 mg.Kg ⁻¹) EXPOSTOS A AC 1015 E AC 4140..... | 94 |
| FIGURA 37. CONCENTRAÇÃO DE Fe PARA BODIESEIS DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM SEM E COM TBHQ (500 mg.Kg ⁻¹) EXPOSTOS A AC 1015 E AC 4140..... | 95 |
| FIGURA 38. PLACAS DE AÇO CARBONO (ESQUERDA) E AÇO GALVANIZADO (DIREITA) APÓS OS TESTES DE IMERSÃO..... | 97 |
| FIGURA 39. VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO PARA BODIESEIS DE <i>SOJA</i> SEM E COM TBHQ (500 mg kg ⁻¹) EXPOSTOS A AC E AG. | 98 |
| FIGURA 40. VARIAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO PARA BODIESEIS DE <i>SOJA</i> SEM E COM TBHQ (500 mg kg ⁻¹) EXPOSTOS A AC E AG | 99 |
| FIGURA 41. VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ PARA BODIESEIS DE <i>SOJA</i> SEM E COM TBHQ (500 mg kg ⁻¹) EXPOSTOS A AC E AG. | 100 |
| FIGURA 42. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Zn EM BODIESEL SE JÁ SEM TBHQ IMERSO EM AG..... | 102 |
| FIGURA 43. CONSUMO DE TBHQ PARA BODIESEIS DE <i>SOJA</i> EXPOSTOS AO TESTE DE CORROSÃO POR IMERSÃO ESTÁTICA EM AG E AC..... | 104 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| QUADRO 1 - Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel, nome científico das espécies, meses de colheita/ano e rendimento do teor de óleo vegetal extraído (ton/ha)..... | 5 |
| QUADRO 2 - Matérias primas disponíveis de acordo com a região do Brasil | 6 |
| QUADRO 3 - Descrição de alguns componentes da <i>Moringa oleifera Lam</i> | 22 |
| QUADRO 4 - Taxa de corrosão do Al e Cu e índice de acidez para a blenda de biodiesel-diesel de colza em contato com os dois metais..... | 31 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - Propriedades do óleo vegetal bruto de <i>Moringa oleifera</i> Lam..... | 70 |
| TABELA 2 - Propriedades do óleo vegetal refinado bruto de <i>Moringa oleifera</i> Lam..... | 77 |
| TABELA 3 - Teor de ésteres do Biodiesel metílico de <i>Moringa oleifera</i> Lam..... | 80 |
| TABELA 4: Caracterização físico-química do Biodiesel metílico obtido pelo óleo vegetal bruto de <i>Moringa oleifera</i> Lam..... | 82 |
| TABELA 5: Caracterização físico-química do Biodiesel metílico obtido pelo óleo vegetal bruto de <i>Moringa oleifera</i> Lam..... | 85 |
| TABELA 6: Rendimento, voltametria, DPPH, Fenóis totais e Proantocianidinas dos extratos de 70 e 98%..... | 86 |
| TABELA 7: Estabilidade oxidativa (período de indução) dos biodieseis metílico residual e de soja e com adição de diferentes concentrações de extrato 70%, extrato 98% e TBHQ..... | 90 |
| TABELA 8: Estabilidade oxidativa de diferentes biodieseis e com o acréscimo de 1000 ppm de extrato 98% em etanol | 91 |

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABIOVE** – Associação Brasileira das Indústrias de Óleo Vegetais
- AC** – Aço Carbono
- AG** – Aço Galvanizado
- AGL's** – Ácidos graxos livres
- AOCS** - *American Oil Chemists Society*
- ANP** – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ASTM** - *American Society of Testing and Materials* (Associação norte-americana de testes e materiais)
- BEN** – Boletim Energético Nacional
- BHA** - Butil-hidroxianisol
- BHT** – Butil- hidroxitolueno
- BIA** – *Batch Injection Analysis* (análise por injeção em batelada)
- BMC** – Biodiesel Metílico de Canola
- BMG** – Biodiesel Metílico Girassol
- BMM** – Biodiesel Metílico de Moringa
- BMMi** – Biodiesel Metílico de Milho
- BMR** – Biodiesel Metílico Residual
- BMS** – Biodiesel Metílico de Soja
- CE₅₀** – concentração eficiente
- CG** – Cromatografia Gasosa
- CI₅₀** – Concentração Inibitória
- DMF** - Dimetilformamida
- DP** – Desvio Padrão
- DPPH** - 2,2,-difetil-1-picrilhidrazina
- CG** – Cromatografia Gasosa
- EAG** – equivalente de ácido gálico
- ECEN** - Economia & Energia

ECV – Eletrodo de Carbono Vítreo

EN – Normas Europeias

ERO's – Espécies Reativas de Oxigênio

FFA - *Free Fatty Acids*

FFAS - *Flame atomic absorption spectrometry*

FID - *Flame ionization detector*

GEE – Gases do Efeito Estufa

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GPES - *General Purpose Electrochemical System* (sistema eletroquímico de uso geral)

GtC /ano – Gigatonelada de carbono por ano

HC – Hidrocarbonetos

HDT – hidrotratamento

RMN¹ – Ressonância Magnética Nuclear Protônica

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (*em português*)

IA – Índice de Acidez

IP – Índice de Peróxido

IR – *Infrared*

LD – Limite de Detecção

MME – Ministério das Minas e Energia

MS - *mass spectrometry* (espectrometria de massa)

mpy – milionésimo de polegada por ano

OPEC - *Organisation of the Petroleum Exporting Countries*

PI – Período de Indução

PSA - *Potentiometric stripping Analysis* (Análise por redissolução potenciométrica)

PG - Propil-Galato

PNPB – Plano Nacional de Pesquisa em Biodiesel

PRO-ÁICOOL – Programa Brasileiro de Álcool

PRO-ÓLEO VEGETAL - Plano de Produção de Óleo vegetais Vegetais para Fins Energéticos

PG – propilgalato

PY – pirogalol

S – *Standard* (Padrão)

tep – Tonelada Equivalente de Petróleo

TAG – Triacilglicerol

TBP – Terc-Butilphenol

TBHQ – Terc-Butilhidroquinona

WE – *working electrode*

WTI - *West Texas Intermediate*

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: David Maikel Fernandes

Data de Nascimento: 03 de Fevereiro de 1986

Naturalidade: Araxá, MG

Formação Acadêmica

Ensino Fundamental: Escola Estadual Padre João Botelho – **1997-2000**

Ensino Médio: Escola Estadual Dom José Gaspar – **2001-2003**

Graduação: Licenciatura e Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas –
Universidade Federal de Uberlândia - UFU – **2005-2009**

Pós-Graduação: Mestrado em Química – Universidade Federal de Uberlândia - UFU –
2009-2011

Publicações Científicas oriundas dessa tese:

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS CIENTÍFICAS

SQUISSATTO, A. L.; FERNANDES, D. M.; F. SOUZA, R.M.; CUNHA, R.R.;
SERQUEIRA, D. S.; RICHTER, E.M; MUNOZ, R. A. A. **Eucalyptus pulp as an
adsorbent for biodiesel purification.** Cellulose, v. 22, p. 1263-1274, 2015.

FERNANDES, D.M.; F. SOUZA, R.M.; OLIVEIRA, A.; MORAIS, S. A. L.; RICHTER,
EDUARDO M.; MUNOZ, R. A. A. **Moringa oleifera: A potential source for production
of biodiesel and antioxidant additives.** Fuel (Guildford), v. 146, p. 75-80, 2015.

FERNANDES, D.M.; SANTOS, D.Q.; VIEIRA, D.F.; MUNOZ, R.A.A. **Development of an
algorithm for correction of specific gravity of biodiesel.** Renewable Energy, v. 63, p.
507-510, 2014.

SERQUEIRA, D.S.; FERNANDES, D.M.; CUNHA, R.R.; SQUISSATO, A.L.; SANTOS,
D.Q.; RICHTER, E.M.; MUNOZ, R.A.A. **Influence of blending soybean, sunflower,**

colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. Fuel (Guildford), v. 118, p. 16-20, 2014.

SANTOS, D. Q.; LIMA, A. P.; FRANCO, M. M.; FERNANDES, D. M.; BORGES NETO, W.; FABRIS, J.D. **Evaluation and Characterization of Biodiesels Obtained Through Ethylic or Methylic Transesterification of Tryacylglycerides in Corn Oil.** AIMS Energy, v. 2, p. 183-192, 2014.

FERNANDES, D.M.; SERQUEIRA, D.S.; PORTELA, F.M.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MUNOZ, R.A.A.; TERRONES, M.G.H. **Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability.** Fuel (Guildford), v. 97, p. 658-661, 2012.

FERNANDES, D.M.; MONTES, R.H.O.; ALMEIDA, E.S.; NASCIMENTO, A.N.; OLIVEIRA, P.V.; RICHTER, E.M.; MUÑOZ, R.A.A. **Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels.** Fuel (Guildford), v. 107, p. 609-614, 2012.

CAPÍTULOS DE LIVROS PUBLICADOS

A. Munoz, Rodrigo A.; M., David; Q., Douglas; G. Barbosa, Tatielli G.; F. Sousa, Raquel M. Biodiesel: Production, Characterization, Metallic Corrosion and Analytical Methods for Contaminants. Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications. 1ed. 2012, v. , p. 129-176.

TEXTOS EM JORNAIS DE NOTÍCIAS/REVISTAS

FERNANDES, D. M.; MUNOZ, R. A. A. Biodiesel de Moringa. Universo Expandido. Revista Fapesp – Maio 2015. Disponível em www.revistapesquisa.fapesp.br

TRABALHOS COMPLETOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Foram apresentados 10 trabalhos em congressos nacionais e 2 em internacionais, com 2 apresentações orais.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS..... | 2 |
| 1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 4 |
| 1.2.1 FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA | 4 |
| 1.2.2 USO DE ÓLEO VEGETALS VEGETAIS | 6 |
| 1.2.3 HISTÓRICO SOBRE BIODIESEL | 8 |
| 1.2.4 SETOR ENERGÉTICO NACIONAL | 15 |
| 1.2.5 MATÉRIAS PRIMAS | 16 |
| 1.2.6 MÉTODOS DE PRODUÇÃO..... | 19 |
| 1.2.7 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO..... | 26 |
| 1.2.8 <i>MORINGA OLEIFERA LAM</i> | 30 |
| 1.2.9 CORROSÃO METÁLICA EM BIODIESEL | 37 |
| 1.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE..... | 45 |
| 1.3.1 ÓLEO VEGETAL | 45 |
| 1.3.1.1 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO | 45 |
| 1.3.1.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C..... | 45 |
| 1.3.1.3 ÍNDICE DE ACIDEZ | 46 |
| 1.3.1.4 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO..... | 47 |
| 1.3.1.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO..... | 48 |
| 1.3.1.6 TEOR DE ÁGUA E SEDIMENTOS | 50 |
| 1.3.2 BIODIESEL..... | 51 |
| 1.3.2.1 CROMATOGRAFIA GASOSA..... | 51 |
| 1.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DAS FOLHAS DE <i>MORINGA OLEIFERA LAM</i> | 52 |
| 2. OBJETIVOS | 55 |
| 2.1 OBJETIVOS GERAIS..... | 56 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 56 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 57 |
| 3.1 AMOSTRAS E REAGENTES UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO..... | 58 |
| 3.2 COLETA DE SEMENTES E FOLHAS DE <i>MORINGA OLEIFERA LAM</i> | 60 |
| 3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL BRUTO DE MORINGA | 60 |
| 3.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL – CATÁLISE <i>TWO-STEPS</i> | 61 |
| 3.5 PRODUÇÃO DE BIODIESEL – CATÁLISE ALCALINA..... | 63 |
| 3.6 PARÂMETROS FÍSICOS QUÍMICOS ANALISADOS PARA OS ÓLEO VEGETALS E BIODIESEL DE <i>MORINGA OLEIFERA LAM</i> OBTIDOS..... | 64 |
| 3.6.1 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO..... | 64 |

| | |
|--|----|
| 3.6.2 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO..... | 65 |
| 3.6.3 ÍNDICE DE ACIDEZ..... | 65 |
| 3.6.4 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO..... | 66 |
| 3.6.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO | 68 |
| 3.6.6 TEOR DE ÁGUA | 69 |
| 3.6.7 MASSA ESPECÍFICA..... | 70 |
| 3.6.8 CROMATOGRAFIA GASOSA..... | 71 |
| 3.7 PREPARO DOS EXTRATOS..... | 72 |
| 3.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS | 73 |
| 3.9 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PROANTOCIANIDINA | 74 |
| 3.10 ANÁLISE QUANTITATIVA DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO MÉTODO DO SEQÜESTRO DO RADICAL DPPH | 74 |
| 3.11 VOLTAMETRIA POR PULSO DIFERENCIAL | 75 |
| 3.12 ADIÇÃO DE EXTRATOS ETANÓLICOS 70% E 98% E TBHQ EM AMOSTRAS DE BODIESEL E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA | 76 |
| 3.13 ENSAIO DE CORROSÃO | 77 |
| 3.14 DETERMINAÇÃO DE Fe NAS AMOSTRAS DE BODIESEL SUBMETIDAS AOS TESTES IMERSÃO COM AÇO 1015 E 4140 POR FAAS..... | 79 |
| 3.15 DETERMINAÇÃO DE FE, P, S E ZN EM AMOSTRAS DE BODIESEL DE SOJA SUBMETIDAS AOS TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO POR ICP-OES..... | 79 |
| 3.16 DETERMINAÇÃO DE ZN POR ANÁLISE POR REDISSOLUÇÃO POTENCIOMÉTRICA (PSA)..... | 80 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 83 |
| 4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL BRUTO DE <i>MORINGA</i> <i>OLEIFERA LAM</i> | 84 |
| 4.1.1 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO | 84 |
| 4.1.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C | 82 |
| 4.1.3 ÍNDICE DE ACIDEZ | 86 |
| 4.1.4 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO..... | 90 |
| 4.1.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO | 90 |
| 4.1.6 TEOR DE ÁGUA E SEDIMENTOS | 84 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL REFINADO DE <i>MORINGA OLEIFERA LAM</i> .. | 91 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO VEGETAL BRUTO DE <i>MORINGA OLEIFERA LAM</i> | 91 |
| 4.3.1 TEOR DE ÉSTERES - COMPOSIÇÃO | 94 |
| 4.3.2 TEOR DE ÉSTERES - RENDIMENTO..... | 96 |
| 4.3.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C | 98 |
| 4.3.4 ÍNDICE DE ACIDEZ | 98 |
| 4.3.5 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.6 TEOR DE ÁGUA E SEDIMENTOS | 99 |
| 4.4 RENDIMENTO, VOLTAMETRIA, DPPH, FENÓIS TOTAIS E PROANTOCIANIDINAS DOS EXTRATOS ETANÓLICOS DE 70 E 98%..... | 100 |
| 4.5 TESTES DE ADIÇÃO DE EXTRATOS ETANÓLICOS 70 E 97% EM AMOSTRAS DE BIODIESEL | 104 |
| 4.6 ENSAIOS DE CORROSÃO COM BIODIESEL DE MORINGA OLEIFERA LAM – AÇO CARBONO 1015 E 4140..... | 106 |
| 4.6.1 ANÁLISE DO ÍNDICE DE PERÓXIDO DE BIODIESEL METÁLICO DE MORINGA OLEIFERA Lam SUBMETIDO À TESTES DE CORROSÃO POR IMERSÃO UTILIZANDO AÇO CARBONO 1015 E AÇO CARBONO 4140..... | 106 |
| 4.6.2 ANÁLISE DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DE MORINGA OLEIFERA LAM SUBMETIDO À TESTES DE CORROSÃO POR IMERSÃO UTILIZANDO AÇO CARBONO 1015 E AÇO CARBONO 4140..... | 108 |
| 4.6.3 ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ DE BIODIESEL METÁLICO DE MORINGA OLEIFERA Lam SUBMETIDO À TESTES DE CORROSÃO POR IMERSÃO UTILIZANDO AÇO CARBONO 1015 E AÇO CARBONO 4140..... | 109 |
| 4.7 DETERMINAÇÃO DE Fe NAS AMOSTRAS DE BIODIESEL SUBMETIDAS AOS TESTES DE IMERSÃO COM AÇO 1015 E 4140 POR FAAS..... | 110 |
| 4.8 ENSAIOS DE CORROSÃO COM BIODIESEL DE SOJA – AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO..... | 112 |
| 4.8.1 ANÁLISES DO ÍNDICE DE PERÓXIDO EM TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO..... | 112 |
| 4.8.2 ANÁLISES DO PERÍODO DE INDUÇÃO EM TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO..... | 114 |
| 4.8.3 ANÁLISES DO ÍNDICE DE ACIDEZ EM TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO | 115 |
| 4.9 DETERMINAÇÃO DE Fe, P, S E Zn EM AMOSTRAS DE BIODIESEL USANDO ICP OES E Zn POR PSA..... | 116 |
| 4.10 ANÁLISE DO CONSUMO DE TBHQ POR BIODIESEL EXPOSTO AO TESTE DE CORROSÃO POR IMERSÃO ESTÁTICO..... | 119 |
| 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... | 121 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 123 |
| ANEXOS..... | 126 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O descobrimento do petróleo e de toda a sua potencialidade energética desencadeou no início do século XX, uma revolução, representada principalmente, pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna, desenvolvido por Rudolf Diesel nos idos de 1900. No entanto, sabe-se que essa fonte de energia é considerada não renovável e, além disso, desencadeia um impacto negativo sobre o meio ambiente devido a emissões de óxidos de enxofre (SO_x), nitrogênio (NO_x) e carbono (CO_x) necessitando dessa forma uma busca e desenvolvimento de novas fontes de energia.

Como proposta de combustível renovável e alternativo, o biodiesel, produzido a partir de diferentes óleo vegetais, óleo vegetal residual de fritura e gordura animal, tem recebido grande atenção no âmbito industrial e acadêmico. O biodiesel é um substituto promissor de combustíveis derivados de petróleo, especialmente do diesel, devido às propriedades físicas similares de ambos que, portanto, não exigem modificações de motores a diesel e infraestrutura de armazenamento [1].

Atualmente, o biodiesel é produzido majoritariamente em todo mundo através da reação de transesterificação de triglicerídeos de óleo vegetais empregando vários tipos de catalisadores, dentre eles, os catalisadores ácidos (p.e. ácido sulfúrico) ou pelos precursores dos alcóxidos, catalisadores básicos (p.e. hidróxido de sódio) [2,3].

A industrialização do biodiesel teve início na Europa, na década de 90, tornando-se o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel puro, ou em mistura (blenda) com o óleo vegetal diesel. Outros países, tais como, Argentina, Estados Unidos, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan, apresentam significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias, estimulando o uso e a produção do biodiesel, assim como o Brasil.

Todos os países relacionados dispõem de programas que estimulam o uso e a produção do biodiesel. Os programas, em geral, tratam sobre medidas de apoio à implantação das indústrias, subsídios para os agricultores, isenção de impostos e percentuais escalonados para a mistura de biodiesel ao diesel. Os

percentuais de mistura do biodiesel ao óleo vegetal diesel variam de 2 a 30% (m/m).

Sabe-se que o biodiesel pode ser produzido utilizando diversas fontes oleaginosas, tais como, soja, milho, canola, dendê, pinhão-manso, algodão, dentre outras. Desse modo, o Brasil apresenta um grande potencial para utilização em larga escala desse biocombustível na sua matriz energética, pois apresenta condições favoráveis para o cultivo das matérias-primas, dentre outros fatores.

Nesse sentido figura como uma matéria-prima possível de ser destinada a esse fim, a *Moringa oleifera Lam.* Essa oleaginosa, é uma planta típica das regiões asiáticas e africanas e não apresenta dificuldades para a sua propagação, seja pelo plantio direto, produção de mudas a partir de sementes ou de estacas. Adapta-se bem as condições climáticas tanto do clima semiárido como sub-úmido, não sendo necessários altos volumes pluviométricos por ano, sendo bastante tolerante à seca e produtora de uma boa quantidade de óleo vegetal. Uma vez que a *Moringa oleifera Lam* possui um teor de óleo vegetal em torno de 30-40% (m/m) e não compete com fontes alimentícias de forma direta, a exemplo da soja, milho e girassol, esta se apresenta com uma matéria-prima possível para a produção de biodiesel.

Para a produção de biodiesel, deve-se avaliar primeiramente a matéria-prima escolhida, fazendo uma breve análise de parâmetros, como por exemplo, índice de acidez, teor de água e índice de saponificação, fatores estes que irão nortear o tipo de catálise a ser escolhida, ácida ou básica, homogênea ou heterogênea, enzimática, supercrítica, dentre outras, para a obtenção de um biodiesel que se enquadre nos parâmetros estabelecidos pelas legislações.

No que se refere à produção de biodiesel por transesterificação tanto por catálise homogênea como heterogênea, verifica-se, individualmente, vantagens e desvantagens que justificam um estudo detalhado para uma escolha do tipo de reação a ser escolhida.

A catálise básica é bastante influenciada pela alta acidez do óleo vegetal e ao conteúdo de água presente, propiciando a formação de sabões durante as etapas de lavagens, levando a dificuldades na separação e purificação dos produtos. Apesar da transesterificação empregando catalisadores ácidos

minimizar tais inconvenientes, a cinética da reação é extremamente lenta. Entretanto, em matérias-primas com alto teor de acidez e/ou conteúdo de água, a hidrólise ácida de ésteres pode ser empregada obtendo bons resultados [4].

Um fator importante a ser considerado quando o biodiesel é produzido, é o processo de auto-oxidação que ocorre devido à presença de metais, água, luz, dentre outros fatores, os quais diminuem o período de indução do biodiesel, ou seja, diminui o tempo que esse produto poderá ser armazenado em tanques. Sob estas condições, o biodiesel torna-se mais corrosivo devido ao aumento de sua acidez e formação peróxidos, levando ao desgaste de materiais metálicos que compõem tanques e partes de motores dos veículos automotivos e formação de polímeros causando o entupimento de filtros. Dessa forma, a adição de antioxidantes é imprescindível para que o produto produzido tenha a sua qualidade preservada, retardando os processos de oxidação. Nesse sentido, o uso de antioxidantes naturais, tais como o α -tocoferol, tem surgido como alternativa, pois possuem como vantagem o fato de não serem considerados tóxicos como os antioxidantes sintéticos e aumentarem o período de indução dos biodieseis com eficiência comparável ou maior que os antioxidantes comerciais, como apresentado nesse trabalho.

1.2.5 MATÉRIAS-PRIMAS

De forma geral, o biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer fonte que possua óleo vegetal (animal ou vegetal) constituído em sua maioria por triacilglicerídeos, porém, para garantir a qualidade do produto final, devem ser observados alguns fatores, como, cultivo perene, teor de óleo vegetal e de preferência, não apresentar potencial para indústria de alimentos, como ocorre principalmente para a soja no Brasil. Além disso, deve-se observar a produtividade por unidade de área, o equilíbrio agrônômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta (sazonalidade). Essas matérias-primas, juntamente com os processos de produção, dependem da região considerada. As diversidades econômicas, ambientais e sociais, deram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo.

No Quadro 1 são mostradas algumas matérias primas utilizadas para produção de Biodiesel, bem como seus nomes científicos, meses de colheita no ano e rendimento em (ton/ha).

Quadro 1: Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel, nome científico das espécies, meses de colheita/ano e rendimento do teor de óleo vegetal extraído (ton/ha)

| Nome | Nome científico | Meses de colheita/ano | Rendimento (ton/ha) |
|--------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Amendoim | <i>Arachis hypogea L.</i> | 3 | 0,6-0,8 |
| Algodão | <i>Gossipum Hirsutum L.</i> | 3 | 0,1-0,2 |
| Babaçu | <i>Orbiguya phalenta Mart.</i> | 12 | 0,1-0,3 |
| Canola | <i>Brassica napus L.</i> | 3 | 0,5-0,9 |
| Côco | <i>Cocos mucifera L.</i> | 12 | 1,3-1,9 |
| Dendê | <i>Elaeisis guineenses L.</i> | 12 | 3-6 |
| Girassol | <i>Helianthus annus L.</i> | 3 | 0,5-1,9 |
| Mamona | <i>Ricinus communis L.</i> | 3 | 0,5-0,9 |
| Moringa | <i>Moringa oleifera Lam</i> | 12 | 0,9-1,2 |
| Pinhão-Manso | <i>Jatropha Curcas</i> | 12 | 0,5-2,5 [36] |
| Soja | <i>Glycine Max (L.) Merril</i> | 3 | 0,2-0,4 |

Fonte: Autor, (2015). Adaptado de [5,6].

O Brasil, devido às suas condições de clima e solo favoráveis, apresenta inúmeras possibilidades para uso como matéria-prima para a indústria de biodiesel. Podem ser destacados o uso de soja, mamona, dendê, algodão, girassol, macaúba, canola, pinhão-manso, moringa, gordura animal (sebo) e óleo vegetais residuais, dentre os quais, esse último apresenta-se como excelente alternativa, pois trata-se de um material cuja reutilização a nível industrial era ínfima até a utilização na indústria de biodiesel. Algumas dessas matérias primas e as regiões as quais são encontradas em maior escala essas matérias primas são mostradas no Quadro 2.

Quadro 2: Matérias primas disponíveis de acordo com a região do Brasil

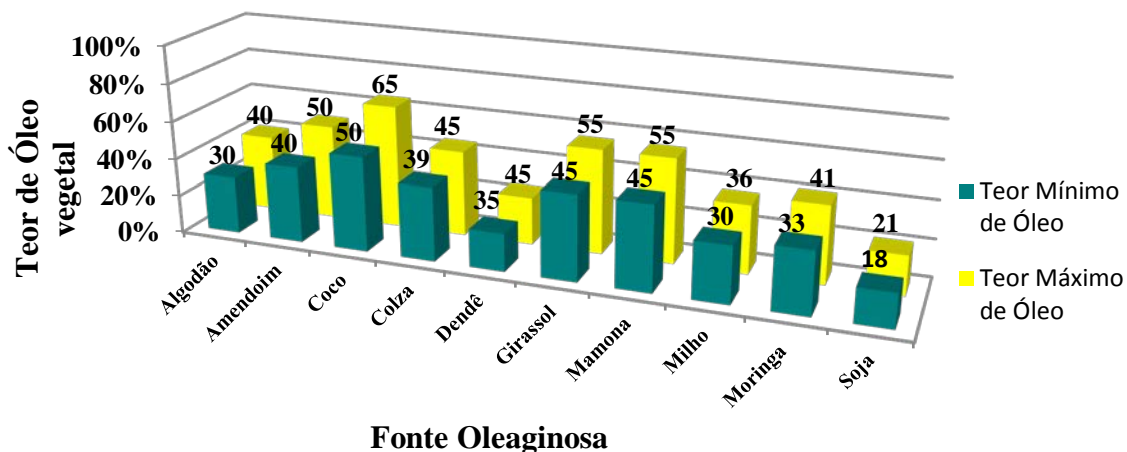
| Região | Matérias-Primas disponíveis |
|---------------|--|
| Sudeste | Soja, mamona, algodão, girassol, pinhão-manso e macaúba |
| Sul | Soja, milho, canola, girassol, pinhão-manso e algodão |
| Centro-Oeste | Soja, mamona, algodão, girassol, pinhão-manso, macaúba, dendê e gordura animal |
| Norte | Dendê, babaçu e soja |
| Nordeste | Babaçu, soja, mamona, dendê, pinhão-manso, algodão e côco |

Fonte: Autor, (2015). Adaptado de [7].

Um fator importante a ser considerado na escolha da matéria-prima para produção de biodiesel, é a qualidade do óleo vegetal extraído. Óleos vegetais com altas concentrações de ácidos graxos poliinsaturados são indesejáveis para produção de biodiesel, pois, diminuem a sua estabilidade à oxidação. Geralmente, os ácidos mais insaturados, como o linoleico e linolênico, respectivamente com duas e três insaturações, são mais suscetíveis à oxidação [8]. Além disso, esses óleos vegetais induzem um maior depósito de carbono que os óleo vegetal com alto teor de ácidos graxos monoinsaturados ou saturados como ocorre para o dendê.

Outro fator importante é a quantidade de óleo vegetal extraído de cada oleaginosa. Deve-se ressaltar que esse teor de óleo vegetal pode variar de acordo com a região cultivada. Porcentagens de óleo vegetais para algumas oleaginosas são mostradas na Figura 1.

Figura 1: Teor de óleo vegetais para diversas oleaginosas consumidas no Brasil



Fonte: Autor, (2015)

Estima-se que na produção de biodiesel utilizando óleo vegetal comestíveis, 70% do seu valor final seja relacionado ao custo dessa matéria-prima. Além disso, o aumento da quantidade de óleo vegetal destinado à produção de biodiesel pode aumentar significativamente essa porcentagem [9]. Dessa forma, busca-se por fontes que não concorram diretamente com fontes alimentícias, como ocorre com a soja. Nesse sentido, o óleo vegetal de Moringa apresenta vantagem pois seus múltiplos usos não são diretamente direcionados ao consumo humano em larga escala, como acontece com o óleo vegetal de soja. No Brasil, o mais relevante é o uso da soja para fabricação de biodiesel [10], seguida pelo sebo bovino e óleo vegetal de algodão sendo mostrado na Figura 2.

Figura 2: Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel.



Fonte: Autor, (2015). Adaptado de [10]

1.2.6 MÉTODOS DE PRODUÇÃO

Óleos vegetais e gordura animal podem conter, além dos triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e outras impurezas. Esses compostos, impedem o seu uso direto como combustível, devido entupimento dos bicos injetores e alta viscosidade [11].

A transesterificação é denominada uma reação química de transformação de um éster em outro éster, produzindo uma mistura de ésteres de cadeias menores e glicerol [12]. O processo global envolve uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, cujo os monoacilgliceróis e diacilgliceróis são formados como intermediários da reação. Na reação de transesterificação, 3 mols de álcool são necessários para cada mol de triacilglicerol. Na prática, é utilizado um excesso de álcool para o aumento do rendimento do teor de ésteres e para facilitar a separação dos ésteres em duas fases, uma contendo o ésteres formados (biodiesel) e a outra a fase contendo o glicerol este tido como subproduto do processo. Na transesterificação, a reação para a produção de biodiesel produz ésteres e glicerol, sendo o glicerol mais denso que os ésteres, este se deposita no fundo do frasco reator [12]. Além disso, existe uma diferença de polaridade, resultando em uma maior facilidade de separação dos mesmos por diferença de solubilidade. Alcoois como, metanol, etanol, propanol e butanol

podem ser usados na reação de transesterificação e produzir monoésteres como metil, etil, propil e butil ésteres, respectivamente.

Na tecnologia desenvolvida para a produção de biodiesel em todo mundo prevalece o uso de metanol. Essa opção ocorre devido principalmente à facilidades operacionais do processo. As vantagens da produção de biodiesel usando metanol incluem: a separação de fases entre os ésteres produzidos e a glicerina ocorre instantaneamente; o álcool é recuperado e pode ser reutilizado no processo; a glicerina obtida pode ser utilizada como matéria-prima na indústria.

No Brasil, maior parte das indústrias adotam a rota metílica, entretanto, devido ao etanol possuir algumas vantagens, algumas empresas adotam essa rota de produção. A principal vantagem do uso do etanol frente o metanol é que o primeiro é de uma fonte renovável e o segundo não, haja visto que o mesmo é um derivado de petróleo, sendo ainda nocivo a saúde pelo fato de ser um reagente tóxico. A produção por rota etílica, é mais complexa pois requer mais etapas que o processo convencional (rota metílica) como, por exemplo, um processo de centrifugação para separação dos ésteres formados e a glicerina. Além disso, uma quantidade maior de álcool é necessária para a rápida conversão em ésteres, entretanto, esse excesso de álcool estabiliza a emulsão formada, dificultando a separação do glicerol. A recuperação do álcool por rotaevaporação à pressão reduzida é possível para ambos os álcoois, minimizando dessa forma o custo do processo reacional.

As catálises usadas para a produção de biodiesel podem ser químicas ou biológicas, sendo divididas em homogêneas ou heterogêneas, com características ácidas ou básicas. O processo de produção de biodiesel usando catálise básica é mais rápido que a catálise ácida, e o biodiesel produzido apresenta uma menor corrosividade [4,13], sendo os catalisadores mais utilizados, o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH). No Brasil, o KOH é mais caro do que o NaOH, entretanto observa-se uma menor formação de sabão quando é usado o KOH [14]. O catalisador básico é preferencial quando a matéria-prima apresenta um baixo índice de acidez (geralmente abaixo de 3mg KOH/g amostra). Por outro lado, se os óleos vegetais e gorduras apresentarem um alto teor de ácidos graxos livres, é recomendado um pré-

tratamento com um catalisador ácido, anteriormente ao processo de transesterificação alcalina [15].

Em geral, a transesterificação de óleos vegetais e gorduras pode ser afetada por diversos fatores como [16]: presença de ácidos graxos livres, água [17], tipo de álcool utilizado, razão molar álcool/óleo vegetal, concentração e tipo de catalisador, tempo de reação, temperatura da reação [18] e intensidade de agitação [19].

O teor de ácidos graxos livres e teor de água são importantes parâmetros que determinam a viabilidade do processo de transesterificação alcalina de óleos vegetais e gorduras animais, a qual necessita, para uma alta eficiência de conversão, baixos níveis de ácidos graxos livres e baixos teores de água nas matérias primas. Estudos mostram [4] que a transesterificação de triacilgliceróis oriundos de sebo bovino catalisada por NaOH na presença de ácidos graxos livres (AGL's) e água é prejudicada devido à possibilidade da reação de hidrólise.

A produção de etil ésteres via catálise básica torna-se difícil quando comparada à produção de metil ésteres devido à formação indesejada de uma emulsão estável durante a reação. A formação dessa emulsão dificulta a separação de fases entre os ésteres e a glicerina. Metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídeos à temperatura ambiente, sendo necessária a agitação mecânica da mistura para aumento da transferência de massa.

Na metanólise, essa emulsão facilmente forma duas fases: uma rica em glicerol e a outra (superior) rica em ésteres. Na etanólise, essas fases são mais estáveis complicando a separação e purificação dos ésteres [12,17].

A razão molar álcool/óleo vegetal, a qual é calculada em função da proporção estequiométrica entre os triglicerídeos e o álcool e leva em consideração a massa molar média dos triglicerídeos, é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento no teor de ésteres na reação de transesterificação. A reação é de equilíbrio, e requer um excesso de álcool para que a mesma seja deslocada em direção aos produtos (ésteres). Para o máximo de conversão em ésteres a maior razão molar deve ser maior que 6:1 [12], mas uma razão molar muito alta interfere na separação da glicerina devido a uma maior interação desta com o álcool utilizado. Quando a glicerina permanece na solução, favorece a reação de equilíbrio em relação aos reagentes, diminuindo o rendimento em relação ao teor de ésteres [17]. Alguns pesquisadores

estudaram a faixa de razão molar entre 3:1 e 15:1 utilizando etanol, e observaram que o melhor rendimento em relação ao teor de ésteres foi obtido usando uma razão molar de 12:1 [12].

A concentração do catalisador é um outro fator extremamente importante na reação de transesterificação alcalina [20] de forma que a adição de catalisador em excesso promove a redução da acidez, mas por outro lado, favorece a formação de sabão, dificultando a separação do glicerol dos ésteres, diminuindo dessa forma o rendimento reacional.

Os catalisadores mais utilizados durante a transesterificação são alcóxidos [21,22], hidróxidos [23] e carbonatos de sódio e potássio. Os alcóxidos formados a partir de metais alcalinos como sódio ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) são os catalisadores mais reativos, atingindo rendimentos superiores a 98% em tempos curtos de reação (30 minutos) e em baixas concentrações ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A melhor eficiência do catalisador $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ quando comparado ao NaOH é descrita por Freedman e colaboradores [16, 21], o qual obteve conversões similares usando concentrações de 1% de NaOH e 0,5% de $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$. Vincent e colaboradores [24] reportaram que bons rendimentos foram obtidos com hidróxido de sódio ($86,71 \pm 0,28 \text{ (m/m)}$), porém, resultados melhores foram obtidos quando foi utilizado metóxido de sódio ($99,33 \pm 0,36 \text{ (m/m)}$) para a transesterificação de triacilgliceróis de girassol a 65°C , usando uma razão metanol/óleo vegetal de 6:1 e catalisador na concentração de 1%. No entanto, no trabalho desenvolvido por Frangui e colaboradores [4], o NaOH mostrou-se mais eficiente do que o CH_3ONa na transesterificação usando sebo bovino como matéria-prima, utilizando uma razão molar de 6:1, temperatura de 65°C , 0,3% de catalisador e 1 hora de reação.

A agitação da reação é um importante fator no processo de transesterificação. A agitação deve ser intensa para que ocorra a transferência de massa dos triglicerídeos para a interface com o metanol, uma vez que essa é uma mistura heterogênea, de duas fases [25]. Frangui e colaboradores [4] adicionaram NaOH e CH_3OH ao sebo bovino fundido em um reator e após algum tempo, sem agitação, observaram que nada aconteceu, sugerindo que a reação precisa de agitação para que possa ser iniciada.

Alguns óleos vegetais e gorduras, os quais são utilizados na produção de biodiesel, possuem altos níveis de ácidos graxos livres. A presença desses

ácidos graxos prejudica a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea [26]. Nesse caso, os catalisadores heterogêneos ácidos, que simultaneamente promovem reações de alcóolise dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos, apresentam-se como promissores substitutos dos catalisadores básicos homogêneos [27]. Além disso, esses catalisadores possuem como vantagem, a redução do número de etapas de purificação dos produtos, assim como, a possibilidade de reutilização desses catalisadores para a produção de combustíveis por processos contínuos em reatores de leito fixo [27].

Para a produção de biodiesel há outras rotas tecnológicas além da transesterificação, como por exemplo, a esterificação catalisada por ácido, preferencialmente por ácido sulfúrico ou sulfônicos. O rendimento obtido é muito alto (99%), porém a reação é lenta, em torno de 3 horas de reação [14,15,28,29]. Além disso, é necessário o uso em excesso de álcool para obter um alto rendimento reacional. Os catalisadores ácidos são indicados para triglicerídeos que contenham altos índices de ácidos graxos livres e teor de água.

A catálise enzimática (biológica) permite uma recuperação rápida do glicerol, a transesterificação dos triacilgliceróis com alto teor de ácidos graxos livres, a total esterificação desses últimos, e o uso de condições suaves no processo, com rendimentos de pelo menos 90%, viabilizando esse processo como uma alternativa comercial. Nesse tipo de catálise, não há reações paralelas que resultam na formação de produtos indesejados, os quais dispensam um processo de purificação adicional. Algumas enzimas requerem cofatores, íons metálicos ou compostos orgânicos (coenzimas). Esses cofatores, influenciam na atividade biológica do catalisador [30]. As vantagens desse processo são: não geração de resíduos alcalinos na fase aquosa (lavagem), menor produção de contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos. As desvantagens desse processo são os altos custos das enzimas, o alto custo para a extração e purificação das macromoléculas usadas e sua instabilidade em solução, que representa um obstáculo para a recuperação do biocatalisador após o processo [30]. Por outro lado, a imobilização das enzimas permite o seu reuso, reduzindo o preço do processo. Nesse caso, os biocatalisadores em meio não aquoso, a imobilização também resulta em um aumento da atividade biológica. Dessa forma, muitos processos de transesterificação usando enzimas imobilizadas tem sido desenvolvidos [18,31,32].

Outra possibilidade efetiva de reação é a transesterificação supercrítica usando metanol, cuja conversão está entre 60-90% em apenas 1 minuto de reação e maior que 95% em 4 minutos. As melhores condições para a reação são: temperatura de 350°C, pressão de 30 MPa e razão metanol/óleo vegetal de 42:1 (v/v) durante 4 minutos. O tratamento supercrítico de lipídios com solventes como o metanol depende da relação entre temperatura, pressão e algumas propriedades térmicas, como, constante dielétrica, viscosidade, massa específica (densidade) e polaridade [33,34]. Este processo é atrativo, uma vez que reduz a possibilidade de problemas que ocorrem no uso de óleo vegetal/gorduras que contenham um alto teor de ácidos graxos livres, presença de água e outros fatores que favorecem a formação de sabão. Entretanto, as reações secundárias envolvendo os ésteres insaturados passam a ocorrer quando a temperatura ultrapassa 300°C, resultando em perda de material [35].

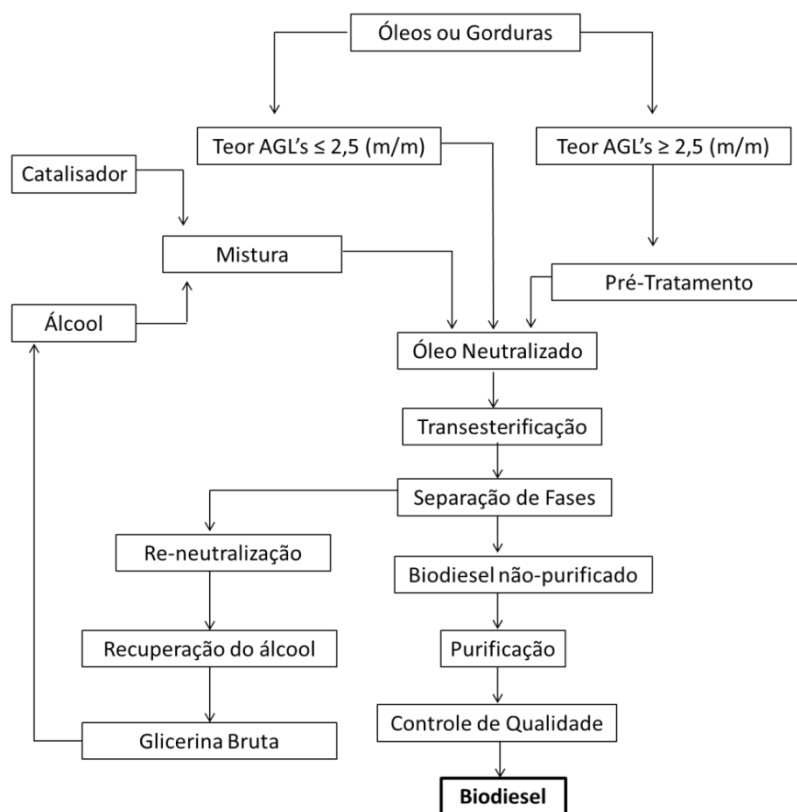
O processo H-Bio foi desenvolvido para a inserção de matérias primas do processo de refinamento do petróleo já existente e com intuito de aproveitamento da estrutura já existente. Os óleos vegetais são misturados com frações de diesel de petróleo e convertidos em unidades de hidrotreatamento (HDT), as quais, reduzem o teor de enxofre no diesel aumentando assim a sua qualidade, colocando-o dentro das especificações estabelecidas pelas normas. Foram realizados testes com a adição de 30% de óleo vegetal em uma unidade de HDT, sendo este misturados com frações de diesel, gerando produtos que possuem as mesmas características do diesel de petróleo, porém o uso em alta proporção do óleo vegetal na unidade, acarreta problemas, haja visto que o mesmo não foi projetado para utilização desses. Uma patente foi registrada para esse processo (INPI PI0900789-0A2) e a síntese desse método é encontrada na página da Petrobrás na Internet (Companhia Brasileira de Petróleo s) [36].

Além da transesterificação, diversos outros métodos têm sido avaliados e adotados para produção de biodiesel. Dentre eles destacam-se: uso de blendas com diesel, micro emulsões e craqueamento térmico [4, 36].

A transesterificação de triglicerídeos envolve a utilização de NaOH e KOH (catalisadores alcalinos), assim como ácidos de Bronsted (ácidos sulfúrico, fosfórico ou clorídrico) [37-40], como catalisadores homogêneos e óleo vegetal ou óleos residuais e gorduras animais como matéria-prima em temperaturas entre (50-80°C). As limitações desse método são que a mistura final necessita

ser separada, neutralizada e lavada, gerando uma grande quantidade de sais, sabão e água residual que necessita ser purificada ou tratada. Além disso, o catalisador não pode ser reutilizado e a escolha dessa catálise dependerá da acidez inicial do óleo vegetal ou da gordura animal [18,24,36,39-42]. Um esquema simplificado do processo de produção de biodiesel via catálise homogênea é mostrado na Figura 3.

Figura 3: Fluxograma simplificado do processo de produção industrial de biodiesel por catálise homogênea.



Fonte: Autor, (2015).

Os óleos vegetais extraídos por prensagem ou pela utilização de solventes geralmente contém ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e outras impurezas [4].

1.2.7 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

A estabilidade à oxidação foi estudada primeiro por Du Plessis et al. em 1985 [43], o qual monitorou a produção de ácidos, peróxidos e aldeídos, e como o aumento afetou o período de indução (PI) após um período de 90 dias. Nesse estudo foi observado que a exposição ao calor e ao ar acelerava a degradação do biodiesel, porém quando o biodiesel era armazenado a 20°C e com a adição de antioxidantes, o biodiesel se tornava estável [44]. Além disso, a estocagem do biodiesel por 180 dias mostrou que a presença de metais aumentou a sua degradação e o aumento da temperatura reduziu a estabilidade oxidativa [44].

Agarwal e Khurana destacaram que os ácidos graxos insaturados presentes nas moléculas de triacilglicerídeos oriundos de óleos vegetais são a maior causa da sua baixa estabilidade à oxidação. Quando esses triacilglicerídeos são transesterificados e convertidos à ésteres, o teor de insaturação dos ácidos graxos não variam [45].

Fernandes et.al avaliaram estabilidade à oxidação do biodiesel metílico e etílico de algodão e obtiveram períodos de indução de 4,9 e 4,8 horas, respectivamente, estando esse associado à uma maior quantidade de ácidos graxos insaturados (74,1% para o biodiesel metílico e 73,7% para o biodiesel etílico) [46].

Devido aos óleos vegetais, incluindo soja, canola (*rapeseed*), girassol e *Moringa oleifera Lam* possuírem uma quantidade significativa de ácidos graxos insaturados, a estabilidade oxidativa deve ser medida, principalmente quando o biodiesel é estocado por um longo período [47].

Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel é mais sensível à degradação, cujos resultados resultam na redução de eficiência da sua combustão. A estabilidade à oxidação do biodiesel é extremamente dependente do conteúdo de ácidos graxos da matéria-prima utilizada. Frações poliinsaturadas aceleram o processo de oxidação. Além do grau de instauração do biodiesel, condições de estocagem e presença de impurezas são determinantes para a oxidação dos ésteres [48].

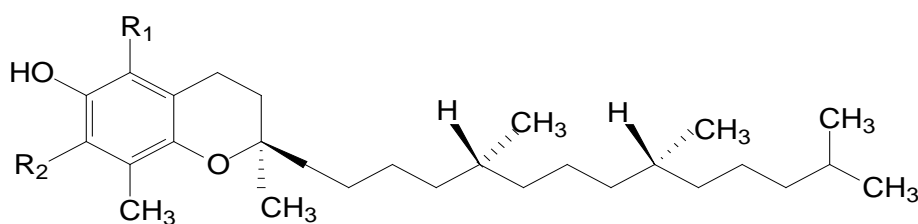
As propriedades físico-químicas do biodiesel podem ser alteradas pelo contato deste com o oxigênio presente no ar (oxidação ou autooxidação), excesso de calor (decomposição térmica), contato com água (hidrólise), pela presença de

microrganismos e pela presença de metais [47,49-55]. Dentre as propriedades que podem ser alteradas tem-se o ponto de fulgor, viscosidade, índice de cetano, índice de acidez e índice de peróxido [48,49].

Diversos procedimentos têm sido desenvolvidos ou adotados para a medida dos diversos fatores relacionados com a oxidação e a instabilidade térmica do biodiesel. Estes podem ser divididos em medidas da composição inicial dos ácidos graxos, produtos primários de oxidação, produtos secundários de oxidação, propriedades físicas e químicas e testes de estabilidade que envolvem armazenamento [56].

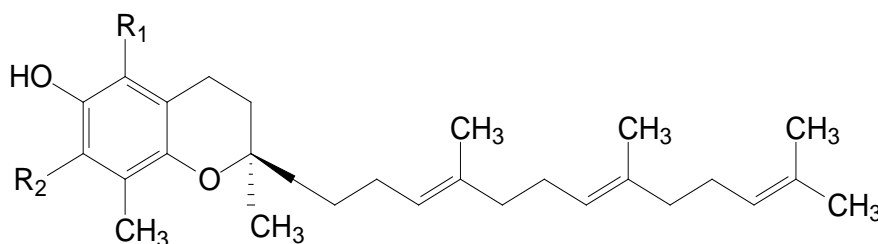
Os produtos primários da oxidação dos metil-ésteres são hidroperóxidos. A degradação desses produtos geram produtos secundários de oxidação, sendo produtos de cadeia curta, como aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos ou produtos de polimerização. A formação de ácidos orgânicos e aldeídos resultam em um aumento do índice de acidez. A hidrólise dos ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres também causam esse efeito [57]. A principal desvantagem do biodiesel em relação ao diesel de petróleo é a grande susceptibilidade à degradação oxidativa durante a estocagem [46,57,58]. Uma alternativa para a redução desse processo oxidativo, é o uso de antioxidantes. Em triglicerídeos e ésteres, os antioxidantes podem ser oriundos de duas fontes: antioxidantes naturais (tocoferóis), ácidos fenólicos e extratos de plantas como o alecrim e sálvia, e antioxidantes sintéticos [56,59]. Os tocoferóis são comumente conhecidos como Vitamina E, e são os mais importantes e mais efetivos compostos lipídicos solúveis que constituem a família dos antioxidantes [60]. A vitamina E é constituída, na verdade, por oito diferentes moléculas, entre quatro tocoferóis e quatro tocotrienóis, como mostrado na Figura 4, sendo que as estruturas α , β , γ ou δ são determinadas de acordo com a posição e quantidade do grupamento metila (CH_3) como substituinte no anel aromático.

Figura 4: Representação das estruturas dos tocoferóis e dos tocotrienóis



TOCOFEROL

| Tipo | R ₁ | R ₂ |
|----------|-----------------|-----------------|
| A | CH ₃ | CH ₃ |
| B | CH ₃ | H |
| Γ | H | CH ₃ |
| Δ | H | H |

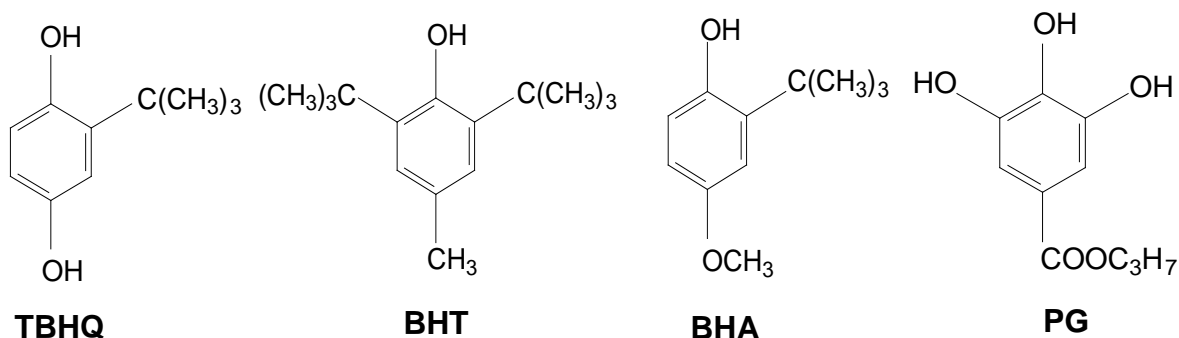


TOCOTRIENOL

Fonte: Autor, (2015)

Os antioxidantes mais comumente utilizados são os antioxidantes sintéticos como terc-butil hidroquinona (TBHQ), hidróxi-butil-tolueno (BHT), butil-hidróxi-anisol (BHA) e propil-galato (PG) (Figura 5).

Figura 5: Antioxidantes sintéticos comumente comercializados



Fonte: Autor, (2015)

Outros antioxidantes conhecidos por aumentar a resistência à oxidação de óleo vegetais incluem ascorbil palmitato [61,62]. Embora geralmente provoque um maior aumento do período de indução quando comparado aos

antioxidantes naturais [63], os antioxidantes sintéticos são originários de materiais não renováveis e são insolúveis em diversas concentrações [58].

Algumas matérias-primas apresentam antioxidantes naturais [64,65], os quais aumentam o período de indução dos biodiesel produzidos, sendo necessária uma menor quantidade de antioxidante a ser adicionada.

1.2.8 *Moringa oleifera* Lam

A *Moringa oleifera* pertence à família Moringaceae, composta de apenas um gênero (*Moringa*) e quatorze espécies conhecidas, nativa do norte da Índia. Esta espécie é bem distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Singapura, Cuba, Jamaica e Nigéria. É cultivada no oeste da Índia, América Latina, Costa Rica, México, Venezuela e Brasil [66]. É uma hortaliça arbórea não convencional, nativa de regiões sub-Himalaias, de Agra e Oudh, estendendo-se desde o rio Chenab até Sarda, e na região de Tarai de Uttar Pradesh, noroeste da Índia [64,65]. Foi cultivada na Índia e distribuída por outras áreas da Ásia Tropical e Oceania em tempos pré-históricos [66]. A árvore foi introduzida em muitos países por mercadores e viajantes individualmente. As autoridades coloniais francesas, britânicas e holandesas, e companhias particulares, iniciaram plantios de *Moringa Oleifera* a 150 anos atrás nas Antilhas e na América Central para produção de óleo vegetal [67]. Seu fruto é uma espécie de vagem com três faces (diferentes de uma vagem normal, que tem duas faces), e um grande número de sementes. *Moringa oleifera* Lam e *Moringa peregrina* são as mais conhecidas e utilizadas espécies. A *Moringa oleifera* tem sido investigada pelo seu rápido crescimento, altos atributos nutricionais e utilização como colheita de forragem de gado. Ela pode ser cultivada em terras marginais que tenham altas temperaturas e baixa quantidade de água, condições as quais são desfavoráveis para o cultivo da maioria das culturas agrícolas [68].

A *Moringa oleifera* Lam tem crescimento rápido, é uma árvore decídua e tem uma altura de 5-12 m, com uma copa do tipo guarda-chuva ligada diretamente ao tronco (10-30 cm) com uma cortiça branca avermelhada. A folhagem, como mostrado na Figura 6 é perene (dependendo do clima), tem

folhetos de 1 a 2 cm de diâmetro, sendo as flores brancas ou com coloração creme e bastante atraente para abelhas.

Figura 6: Imagem da folha de *Moringa oleifera* Lam diretamente na árvore (esquerda) e imagem ampliada das folhas de moringa (direita).



Fonte: Autor, (2015)

As folhas têm um alto conteúdo de proteína, em torno de 27% e são ricas em vitaminas A e C, cálcio, ferro e fósforo [69]. Por isso, as folhas de *Moringa oleifera* Lam servem como alimento para recuperar crianças e adultos muito desnutridos [70].

Os frutos (vagens) são inicialmente verde claro e finos e se tornam largos à medida em que vão evoluindo de verde escuro para marrom, quando maturados fisiologicamente. As vagens e os frutos são mostrados na Figura 7. Estes são firmes e podem atingir até 120 cm de comprimento dependendo da variedade.

Figura 7: Frutos (vagens) de *Moringa oleifera* Lam verdes (esquerda) e maduros (direita).



Fonte: Autor, (2015)

Quando completamente maduras, as sementes secas são redondas ou triangulares e o núcleo é rodeado por um tegumento que possui três pontas com aparência de papel transparente. As sementes são acondicionadas no interior das vagens em três conchas fechadas que se abrem quando maduras [71] como mostrado na Figura 8.

Figura 8: Sementes de *Moringa oleifera* Lam retiradas da vagem com casca



Fonte: Autor, (2015)

Foi introduzida no Brasil por volta de 1950 e é encontrada na região Nordeste, principalmente nos Estados do Maranhão, Piauí e Ceará [72]. Portanto, a Moringa é cultivada prioritariamente no sertão nordestino, onde

predomina o clima semiárido, porém existem culturas dessas oleaginosas em outras regiões, como no cerrado.

A Moringa é uma planta de múltiplos usos desde suas folhas até as suas sementes, apresentando diferentes propriedades. Todas as partes da planta podem ser aproveitadas, podendo ser usada como alimento, na medicina e no uso industrial [70]. As folhas de Moringa são fonte de uma alimentação rica em proteínas tanto para humanos quanto para animais. Além disso, a extração de óleo vegetal da semente viabiliza a possibilidade de utilização dessa matéria-prima para produção de biodiesel. As sementes de *Moringa oleifera* Lam contêm entre 33 e 41% m/m de óleo vegetal [73]. Este valor é considerado um bom emoliente natural para cosméticos, baseado em propriedades táteis, uma menor presença natural de cor e odor além de triacilglicerídeos formados por uma alta concentração de ácido oleico (>73%) [74].

Em estudos fitoquímicos realizados com as sementes de *Moringa oleifera* Lam verificou-se um teor de 33,9% de proteínas, 37% de lipídios, sendo que 71,6% de ácido oleico (ácido graxo insaturado) [75]. Dependendo do uso da planta (uso *in natura* ou fresco), pode apresentar variações em sua composição. A semente da moringa apresenta 59,45% de fibra total para semente seca e 177,13 mg de ácido ascórbico por 100 g na semente *in natura* e quantidades de 30,25 mg mL⁻¹ de carotenoides nas folhas e fibra alimentícia de 36,56% na vagem *in natura* [76]. O óleo vegetal obtido das sementes de moringa pode ser usado no preparo de alimentos, na fabricação de sabonetes, cosméticos e como combustíveis. A torta resultante da extração do óleo vegetal das sementes, pode ser usada como um condicionador do solo, fertilizante ou ainda na alimentação animal [77]. As variações no conteúdo de óleo vegetal dentro dos países e espécies são atribuídas às possíveis mudanças nas condições geológicas e ambientais das regiões [78].

Têm sido relatados estudos empregando a *Moringa oleifera* Lam no tratamento de água para uso doméstico e algumas outras aplicações [79]. O uso de sementes trituradas de *Moringa oleifera* funciona para a purificação de água, como um coagulante natural e poder bactericida, sendo mais uma vantagem para os agricultores familiares do Nordeste Brasileiro que possuem acesso limitado à água tratada. Esse uso deve-se à presença de proteínas de baixo peso

molecular e que quando seu pó é dissolvido em água adquirem cargas positivas que atraem partículas negativamente carregadas tais como argilas, siltes, formando flocos densos que sedimentam. A coagulação com *Moringa* ainda possui uma vantagem adicional de ter propriedades antimicrobianas e não modificar o pH e o gosto da água [80,81].

Muitas espécies de plantas têm sido investigadas devido às suas propriedades antioxidantes, porém geralmente há uma necessidade de informações mais detalhadas sobre o potencial antioxidante dessas espécies de plantas. No Brasil há um esforço para espalhar o uso de *Moringa oleifera* Lam tendo em conta os altos teores de proteínas, vitaminas, minerais e a baixa toxicidade das sementes e folhas.

No período entre Março de 1994 e Março de 1997, Da Silva e colaboradores [82] realizaram observações do comportamento agrônomo, fisiológico e fenológico, análise de peso de folhas, quantificação de vitamina A em folhas submetidas a diferentes maneiras de armazenagem, plantio de mudas e sementes no Campus Umuarama e na Fazenda Experimental do Glória, da Universidade Federal de Uberlândia – MG, cruzamentos intra e interespecíficos, experimentos com alimentação de ratos [82]. O quadro 3 mostra algumas propriedades da *Moringa oleifera* com base em 100 g de folhas.

Quadro 3: Descrição de alguns componentes da *Moringa oleifera* Lam

| Descrição | Quantidade |
|-------------------------------|--------------------|
| Carboidratos (g) | 3,45 |
| Gordura (g) | 1,60 |
| pH | 6,03 |
| Umidade (g) | 71,70 |
| Vitamina C (mg) | 39,20 |
| Vitamina A (U.I) ¹ | 44817 ² |

¹ 1 UI = 0,3 microgramas de vitamina A

² Processo de secagem realizado à temperatura ambiente

Fonte: Autor, (2015). Adaptado de [82]

Sabe-se que o processo de secagem, bem como, o cozimento das folhas que são utilizadas na alimentação humana, faz com que o teor de vitamina A seja reduzido, devido principalmente à perda de água das folhas em relação às folhas frescas.

A utilização do óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* para a produção de biodiesel tem sido reportada na literatura [73]. Este trabalho pioneiro utilizou sementes de *Moringa oleifera Lam* coletadas no Paquistão e o óleo vegetal foi tratado com um pré-tratamento ácido para a redução do índice de acidez seguido de uma metanólise usando uma razão molar 6:1 (metanol/óleo vegetal) e um catalisador básico. O biodiesel obtido apresentou um período de indução de 3,61 h. Biodieseis obtidos de sementes de *Moringa oleifera Lam* coletadas em diferentes países, como Paquistão [73], Tanzânia [83,84], Brasil [85], Índia [86] foram estudadas. O período de indução para o biodiesel de Moringa reportado em trabalhos anteriores foi de 5,05 h [84].

A baixa estabilidade à oxidação de biodieseis pode ser aumentada pela adição de antioxidantes. Os antioxidantes podem ser classificados em dois grupos: os separadores de cadeia e os hidroperóxidos. Os separadores de cadeia englobam aqueles oxidantes que são ativados pela produção do radical peróxido e enquadram dois tipos de antioxidantes: os fenólicos e os aminos podendo se dividir em antioxidantes naturais (tocoferóis presentes em óleos vegetais) e antioxidantes sintéticos como BHT, TBHQ, BHA, PG e pirogalol (PY) [53].

Segundo Ferrari e Souza [8], o uso de antioxidantes favorece a eficiência do biodiesel etílico obtido a partir do óleo vegetal de girassol melhorando o período de indução. O estudo foi realizado com acréscimo dos aditivos BHA, BHT e TBHQ, e posteriormente foram realizadas análises referentes à estabilidade oxidativa pelo teste Rancimat e pelo teste em estufa. Os aditivos utilizados apresentaram melhora significativa para a estabilidade à oxidação, no entanto, dentre os três aditivos, o TBHQ apresentou a melhor eficiência para o éster etílico de girassol, acordando com as normas propostas pela ANP [63,87]. O TBHQ adicionado ao biodiesel de algodão também apresentou melhora no seu PI, como ocorrido para biodiesel de girassol. Fernandes et al. [46] destacaram que o acréscimo de 300 mg Kg⁻¹ deste antioxidante ao biodiesel de

algodão foi suficiente para que o PI estivesse de acordo com os parâmetros estabelecidos na EN 14214.

Liang et al. [88] reportaram que os antioxidantes sintéticos possuem atividade antioxidante superior aos antioxidantes naturais em biodiesel de palma. Outros autores investigaram o BHT, BHA, TBHQ e alguns antioxidantes naturais como potenciais antioxidantes em biodiesel de soja e o TBHQ apresentou a maior atividade antioxidante [89,90]. Jain e Sharma [53] compararam a eficiência de oito antioxidantes sintéticos em diferentes biodieseis e concluíram que apenas três antioxidantes aumentaram significativamente a estabilidade à oxidação do biodiesel sendo a ordem TBHQ > PY > PG [91]. A adição de antioxidantes pode aumentar a estabilidade à oxidação de biodieseis mesmo quando contaminados com metais (experimentos com adição de padrões organometálicos) de forma a reestabelecer o tempo de indução mínimo necessário, sendo esse de 6 horas [50,91]. Esse é um importante fator a ser considerado uma vez que metais podem ser encontrados em biodiesel devido à corrosão de tanques de armazenamento e componentes do motor. Um dos mais efetivos antioxidantes utilizados é o TBHQ [46,92-97]. Almeida et al. [98] avaliaram o efeito do TBHQ no caráter corrosivo do biodiesel em testes de imersão utilizando placas de cobre. Devido ao grande poder do cobre na oxidação do biodiesel, a estabilidade oxidativa do mesmo decresceu drasticamente em um intervalo de 24 horas mesmo na presença do TBHQ. O teor de cobre no biodiesel continuou aumentando com o tempo de exposição, sobretudo quando o experimento foi feito na ausência de TBHQ. Portanto, a presença do TBHQ diminuiu a taxa de corrosão do cobre e os autores afirmaram que o antioxidante pode ter atuado como um inibidor de corrosão formando uma camada de proteção na superfície do metal. Utilizando um espectrômetro de massa (EM), e um analisador EM-EM para monitorar o biodiesel contendo TBHQ (após a corrosão do metal por 24 h e 168 h), os autores identificaram a formação de novas moléculas com alto peso molecular formadas pela associação entre as moléculas de antioxidantes e os radicais livres de moléculas de cadeias longas (derivadas dos ácidos graxos). Esses resultados mostram a possibilidade de reações paralelas entre os antioxidantes fenólicos e as moléculas de ésteres do biodiesel sob condições oxidativas. O uso de outros antioxidantes sintéticos,

como BHT, BHA e PG, também foi descrito na literatura para aumentar o período de indução de óleos vegetais refinados comerciais e de biodiesel [46,93,98,99].

Antioxidantes naturais também podem ser adicionados ao biodiesel para o mesmo propósito. Estes antioxidantes podem aumentar a estabilidade à oxidação com a vantagem de serem facilmente biodegradáveis, não tóxicos, embora eles não têm sido ainda amplamente utilizados. Alguns exemplos são o a curcumina e o β -caroteno que são adicionados a produtos alimentícios para restaurarem a cor que é perdida durante o processo de estocagem [94].

A atividade antioxidante dos extratos obtidos das folhas de *Moringa oleifera Lam* foi previamente investigada utilizando diferentes ensaios [96-98, 100]. Um extrato metanólico de folhas *Moringa oleifera Lam* foi utilizado como um antioxidante para óleo vegetal de soja exposto à oxidação por processos acelerados e teve seus resultados comparados com o antioxidante BHA [101].

Diversos antioxidantes sintéticos são considerados eficazes para a adição em alimentos tais como TBHQ, BHA e BHT, porém estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade destes antioxidantes apresentarem efeito carcinogênico em experimentos com animais. Os efeitos toxicológicos causados pelo uso de antioxidantes sintéticos e a consequente preferência por produtos naturais tem resultado em um aumento no interesse pela aplicação de antioxidantes naturais com foco especial nessas plantas consideradas comestíveis [100,101]. Sarin et al. [135], estudaram a eficiência de antioxidantes naturais (α tocoferol) e sintéticos (BHT e outro derivado fenólico terc-butilado (TBP), em relação à estabilidade à oxidação de biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas*). Nesse trabalho, foram variadas as concentrações dos antioxidantes (0-600 ppm) e observou-se que o mais efetivo dentre os estudados foi o TBHQ necessitando de 150 ppm desse antioxidante para que o período de indução mínimo estabelecido pela EN14214 fosse atingido (6 horas)¹.

1.2.9 CORROSÃO METÁLICA EM BODIESEL

O biodiesel é composto de uma mistura de ésteres e considerado quimicamente estável. Entretanto, as propriedades químicas desse combustível

¹ Esse valor mínimo de estabilidade à oxidação é anterior à mudança da resolução (RESOLUÇÃO ANP Nº 45 de 25/8/2014) a qual passou a estabelecer um tempo mínimo de 8 horas.

podem ser alteradas durante o armazenamento e transporte pela presença de água (absorvida do ar), calor, luz, traços de metais originários da corrosão dos containers e materiais automotivos, e ataque por microrganismos [98,102,103]. Embora o biodiesel possua muitas propriedades que o tornam vantajoso como combustível (alto ponto de fulgor e boa lubricidade quando comparado ao diesel), algumas de suas propriedades como, facilidade à auto-oxidação e oxidação causada por materiais metálicos os quais tenha algum contato, são os destaques negativos. As partes componentes do motor diesel que entram em contato com o combustível incluem uma variedade de metais, não metais e elastômeros. As principais partes dos motores diesel que possuem esse contato são: tanque de combustível, bomba de combustível, cilindro injetor de combustível, pistões e sistema de exaustão que são feitos de vários materiais metálicos, incluindo aço carbono e aço galvanizado [104,105]. A corrosão ocasionada por metais e ligas metálicas é um fator importante a ser considerado, pois, várias partes dos motores são compostas de metais como alumínio, cobre e ligas metálicas como o aço inoxidável. A porcentagem de alumínio em motores incluem pistões (100%), cabeçotes (70%) e blocos (19%). Bombas e injetores são compostos de cobre e ligas. As partes que utilizam aço inoxidável incluem filtro de combustível, válvula de injeção, bico e anéis de vedação da bomba de injeção [104-106]. A corrosão metálica pode ocorrer em função dos seguintes fatores:

a) biodiesel é um éster dessa forma poderá interagir com a água; isso o torna muito mais hidrofílico quando comparado ao diesel que é composto por hidrocarbonetos. A água promove a corrosão de materiais metálicos, ou pode causar a hidrólise dos ésteres, resultando em ácidos graxos, os quais causam um aumento da corrosão metálica, ou promovem o desenvolvimento microbiano e assim a corrosão microbiana [104,105,107,108].

b) a presença de impurezas como água, metanol, glicerol livre, ácidos graxos livres, resíduos de catalisador (Na^+ e K^+) devido à incompleta conversão ou purificação inadequada pode resultar em corrosão metálica [104-106].

c) devido à boa lubricidade, o biodiesel dissolve mais partes metálicas do que o diesel e esses traços de metais na solução aumentam a degradação do biodiesel e promove a corrosão metálica [104-106].

d) metais presentes no biodiesel, tais como bronze, cobre e alumínio, atuam como catalisadores no processo de oxidação do biodiesel. Além disso, o índice de acidez do biodiesel aumenta proporcionalmente com o aumento da taxa de corrosão para diversos metais [103, 109-111].

Geralmente, os testes de corrosão são realizados por imersão de placas metálicas no biodiesel [103,109,110,112].

Kaul et al. [110] estudaram a corrosividade do biodiesel para diferentes fontes oleaginosas por teste de imersão estática usando pistões de liga de alumínio durante 300 dias de 15 a 40°C. Nesse estudo os autores observaram que a taxa de corrosão variava de acordo com a composição química das diversas oleaginosas. Os testes de corrosão foram realizados para *Jatropha Curcas*, *Karanja*, *Madhuca indica* e *Salvadora* biodieseis. O biodiesel de *Jatropha Curcas* foi um pouco mais corrosivo do que o biodiesel de *Karanja* e *Madhuca indica* devido à elevada concentração de ésteres, principalmente linoleato de metila C18:2 (19-41%), o qual é mais susceptível à oxidação devido à presença de ligações duplas.

A corrosividade metálica depende da natureza do metal em que o biodiesel está exposto. Haseeb et al. [102] realizou testes de imersão estática com placas de cobre e bronze (87% Cu, 6% Sn e 6% Pb) em biodiesel oriundo de óleo de palma à temperatura ambiente (25-30°C) durante 840 h. Além disso, foi realizado a 60°C durante 2640h mostrando que a taxa de corrosão para esses dois metais foi relativamente alta. A maior resistência à corrosão do bronze está relacionada a presença na liga de elementos como estanho (Sn). Esses resultados mostraram claramente que o cobre é mais susceptível à corrosão por biodiesel. Comportamento similar foi observado por Fazal et al. [112] que realizaram um teste de imersão e avaliou a taxa de corrosão de cobre, bronze (Cu: 58,5%; Zn: 41,5%), alumínio, ferro fundido (C: 3%, Si: 1,84%, Mn: 0,82%, P: 0,098%, S: 0,089%, Fe: 94,153%) à temperatura ambiente (25-27°C) durante 120 dias usando biodiesel de palma. Os autores verificaram que a presença de cobre causa uma alta taxa de corrosão, seguido de bronze, o qual continha zinco em sua composição que provavelmente reduziu a corrosão. O alumínio apresentou maiores taxas de corrosão que o ferro. Isso está de acordo com Geller et al. [113], que reportaram que as ligas de cobre são mais susceptíveis à

oxidação do que as ligas de ferro. Hu et al. [114] compararam a taxa de corrosão de vários metais em biodiesel de colza e propôs mecanismos de corrosão para testes de imersão estática à 43°C durante 60 dias. Este estudo indica que o cobre e o aço carbono apresentaram taxa de corrosão superior ao alumínio e aço inoxidável.

Usando microscopia eletrônica de varredura com análise por dispersão de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raio-X para analisar os efeitos do biodiesel na corrosão de diferentes materiais metálicos [114], reportaram que o processo de corrosão da superfície de metais em contato com o biodiesel é atribuído à corrosão química e os produtos obtidos após a corrosão são primeiramente sais de ácidos graxos e óxidos metálicos, dependendo do metal analisado. Elementos como cobre e ferro são catalisadores para a decomposição de biodiesel porque permitiram a propagação de várias reações químicas. De acordo com Hu et al. [114], metais são oxidados por oxigênio e espécies atômicas de oxigênio dissolvidas no biodiesel, resultando na formação de óxidos metálicos (CuO, Cu₂O, Fe₂O₃, etc). Cobre e aço carbono são mais facilmente oxidados que alumínio e aço galvanizado, pois estes são protegidos por filmes de óxidos metálicos, sendo assim, a corrosão deles é menor. Essa proteção metálica previne que a superfície do metal entre em contato com o oxigênio e espécies de oxigênio atômicas assim como com a amostras de biodiesel ou triacilglicerídeos. Estudos de Fazal et al. 2011 [115] indicaram que o aumento da concentração de oxigênio associado ao aumento de temperatura também implica em um aumento da taxa de corrosão. No entanto, a água e os ácidos graxos livres são os maiores responsáveis pela corrosão metálica e precisam ser considerados.

Outro fator limitante a ser considerado é a agitação. Fazal et al. [102] obtiveram altas taxas de corrosão para cobre, alumínio, aço galvanizado em testes de imersão à 80 °C durante 50 dias e sob uma agitação de 250 rpm para biodiesel de palma. As taxas de corrosão obtidas em cobre e bronze (0,053 e 0,023 mpy, respectivamente) apresentam valores superiores aos obtidos para o teste de imersão estático (0,042 e 0,018 mpy, respectivamente) [102].

Kaul et al. estudaram a corrosividade de biodieseis obtidos a partir de diferentes oleaginosas por testes de imersão estático usando pistão de alumínio

metálico durante 300 dias com temperaturas entre 15 e 40°C. Foi observado que as diferentes matérias-primas promovem variações nas taxas de corrosões. Os ensaios de corrosão foram realizados com os biodieseis de *Jatropha Curcas*, *Pongamia pinnata* (Karanja), *Madhuca indica* (Mahua) e *Salvadora oleoides* (Pilu). Os valores encontrados para as taxas de corrosão foram de 0,0117, 0,0058, 0,0058 e 0,1236 mpy, respectivamente. O biodiesel de *Salvadora oleoides* apresentou a maior taxa de corrosão devido ao seu elevado teor de enxofre total (1200 ppm), enquanto outros biodieseis apresentaram concentrações baixas de total enxofre (cerca de 1 ppm), com exceção do biodiesel de *Madhuca indica* (164,8 ppm). O biodiesel *Jatropha curcas* foi levemente mais corrosivo do que o biodiesel de Karanja e Mahua devido à sua elevada concentração de linoleato de metila C18:2 (19-41%), o qual é mais propenso à oxidação, devido à presença de duas ligações duplas [110].

A corrosividade depende do tipo de metal que é exposto ao teste de corrosão. Hasseb et.al realizaram testes de imersão estática com placas de cobre e bronze (87% Cu, 6% Sn, 6% de Pb) em biodiesel de palma à temperatura ambiente (25-30°C) durante 840 h. As taxas de corrosão para cobre e bronze foram 0,042 e 0,018 mpy, respectivamente. Outros fatores que devem ser considerados é a temperatura e o tempo de exposição. Para esses dois metais, quando o experimento foi realizado à 60°C e durante um tempo de 2640h houve um aumento da taxa de corrosão (0,053 mpy para o cobre) e (0,023 mpy para o bronze) [102]. Novamente vale ressaltar a maior resistência do bronze à corrosão deve-se à presença de elementos como o estanho na liga. Esses resultados indicam que o cobre é mais susceptível à corrosão quando em contato com o biodiesel.

Similarmente a Hu et al. [114] que realizaram testes de imersão à 80°C por 600 h usando biodiesel de colza, Norouzi et al. [109] verificaram um aumento da taxa de corrosão para cobre e alumínio, confirmando que o aumento da temperatura ocasiona um aumento na taxa de corrosão.

Foram realizados testes com biodiesel oriundo de óleo de palma e óleo de colza os quais demonstraram que o biodiesel de palma é menos corrosivo que o biodiesel de colza. Esta diferença está relacionada à diferença na composição química dos biodieseis. O biodiesel de colza apresenta 68,821% de

oleato de metila (C18:1) e 19,5927% de linoleato de metila (C18:2) [109], enquanto o biodiesel de palma apresenta 41,8% de oleato de metila (C18:1) e 9,1% de linoleato de metila (C18:2) [116]. O teor de metais liberado para o biodiesel durante a corrosão pode ser quantificado. Nos testes de imersão estática em biodiesel de colza [114], foram quantificados 41,088 mg L⁻¹ de Cu (placas de cobre), 3,544 mg L⁻¹ de Fe (placas de aço carbono) e 2,756 mg L⁻¹ de Fe e 9,02 mg L⁻¹ de Cr (placas de aço galvanizado) foram obtidos. Por outro lado, Haseeb et al. [102] quantificaram baixas quantidades de metais em biodiesel de palma (Cobre: 5 ppm Cu, Bronze: 5 ppm Cu, 4 ppm Pb e 10 ppm de Zn) pois esse biodiesel é menos corrosivo. De acordo com McCormick et al. [117], a alta concentração de metais em biodiesel provoca aumento na oxidação desse biocombustível, sendo que biodieseis contendo mais de 6 ppm de metais exibiram baixos valores de períodos de indução. O efeito negativo da presença de metais contaminantes na estabilidade à oxidação de biodieseis é reportado por vários autores os quais realizaram experimentos adicionando padrões organometálicos ou metais na forma de pó em diferentes biodieseis.

Fazal et al. [103] obtiveram taxas de corrosão para placas de cobre, alumínio e aço inox de 0,586, 0,202 e 0,015 mpy, utilizando biodiesel oriundo de óleo de palma a 80°C e uma agitação de 250 rpm. Hu et al. [114] reportaram que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel (baseado nas diferentes taxas de corrosão de diversos materiais metálicos). A corrosão do cobre e de placas de aço carbono foi mais intensa do que em placas de alumínio e aço inox em biodiesel, respectivamente [114]. A taxa de corrosão do cobre em biodiesel foi aproximadamente seis vezes mais rápida do que o diesel. A taxa de corrosão do aço carbono em biodiesel foi aproximadamente 12 vezes mais rápida do que o diesel. A alta taxa de corrosão pode ser confirmada, pois metais livres em diesel e biodiesel foram determinados, especialmente cobre e ferro [114]. Portanto, estes trabalhos concluíram que o biodiesel apresenta uma corrosividade maior quando comparado ao diesel e o cobre não é compatível com o biodiesel em tanques de armazenamento.

O efeito negativo da presença de metais contaminantes na estabilidade oxidativa de biodiesel é documentado [50,52,87,119]. A adição de antioxidantes pode aumentar a baixa estabilidade oxidativa de biodiesel contaminados com

metais (padrões organometálicos ou na forma de pó) afim de reestabelecer o período de indução mínimo (8 h) [50,63,87,119]. Este fato é especialmente importante considerando a presença de metais no biodiesel devido à corrosão de containers e partes integrantes do motor. Entretanto, não é trivial o cálculo da concentração de metal liberado no processo de corrosão devido a diversos fatores relacionados à composição de materiais metálicos, natureza do biodiesel e condições ambientais. Isto torna difícil a identificação de espécies metálicas presentes no biodiesel (livres ou associadas com moléculas orgânicas) e quais são as espécies metálicas presentes que catalisam o processo de oxidação do biodiesel [118]. Além disso, os oxidantes presentes no biodiesel podem atuar como inibidores de corrosão de tal forma que essas moléculas podem ser consumidas por mecanismos distintos [120]. O Quadro 4 mostra as variações das taxas de corrosão do alumínio e cobre e o índice de acidez dos biodieseis expostos a esses materiais metálicos durante os testes de imersão.

Quadro 4: Taxa de corrosão do Al e Cu e índice de acidez para a blenda de biodiesel-diesel de colza em contato com os dois metais.

| Blenda | Metal | Taxa de Corrosão (mpy) | Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹) |
|-------------|-------|------------------------|--|
| B0 | Al | 0,003 | 0,1 |
| | Cu | 0,080 | 0,4 |
| B50 | Al | 0,005 | 0,5 |
| | Cu | 0,016 | 1,3 |
| B75 | Al | 0,007 | 1,3 |
| | Cu | 0,020 | 2,1 |
| B100 | Al | 0,008 | 1,7 |
| | Cu | 0,023 | 2,7 |

Fonte: Autor, (2015). Adaptado de [109].

Há uma relação entre a corrosão e o índice de acidez; quanto maior a taxa de corrosão maior será o índice de acidez. Esses resultados mostram que o cobre é mais corrosivo que o alumínio e, além disso, quanto maior for a quantidade de biodiesel na mistura biodiesel/diesel, maior será a taxa de corrosão e conseqüentemente o índice de acidez. Embora o biodiesel seja ambientalmente compatível, ele é susceptível à oxidação. Como se trata de moléculas de ésteres há a possibilidade de que na presença de ar ou oxigênio estas sejam hidrolisadas convertendo-se em álcool ou ácido [50].

Uma alternativa para a redução da corrosão causada pelo biodiesel é o uso de blendas com o óleo vegetal diesel. De acordo com Norouzi et al. [109] quanto maior for a quantidade de diesel nas blendas, menor será a taxa de corrosão e menor será o índice de acidez (IA). Um dos grandes problemas relacionados à utilização das blendas diesel/biodiesel, medida compulsória que obriga a adição de 7% de biodiesel ao diesel de petróleo, é que os mesmos foram projetados apenas para uma mistura de baixa proporção com biodiesel devido ao aumento da corrosão.

A corrosão é um importante fator a ser medido, pois diversas partes do motor são compostas de metais como ferro, alumínio, cobre e ligas como aço inoxidável, e a desintegração do material que reage com outros materiais os quais entram em contato [105,107]. Diversos outros fatores como aquecimento, luz e pró-oxidantes (hidroperóxidos e traços de metais) também podem acelerar a oxidação desse material [91,98,115]. Todos estes aspectos fazem com que o Biodiesel seja relativamente instável quando armazenado e os produtos residuais como gomas insolúveis, ácidos totais e aldeído formados na degradação, podem causar problemas no motor, tais como, entupimento do filtro, injetor de coque, e corrosão de partes metálicas [50,87]. Diferentes metais de transição como ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre, são comumente encontrados em tanques de armazenamento [51,121]. Dessa forma faz-se necessário o monitoramento da quantidade desses metais que são transferidos ao biodiesel durante o período de estocagem. A análise certificada que está relacionada a esse parâmetro é a corrosividade ao cobre. Essa análise é realizada de acordo com as normas ABNT NBR 14539/EN ISO 2160/ASTM D130. Esse parâmetro caracteriza a tendência de um combustível causar corrosão ao cobre, zinco e partes de bronze do motor e tanque de armazenamento. Nesse teste, um pedaço de uma placa de cobre polida é imersa em volume definido de biodiesel por um tempo e temperatura específica. Em seguida, a placa é lavada e comparada com laminas padrões que representam diferentes graus de corrosão, aos quais são atribuídos valores de 1 a 5. Na norma ASTM o método recomendado é o D130, enquanto que na norma EN 14214 o método é o ISO 2160. Na RANP 07/08, além desses métodos, é estabelecido também o método ABNT NBR 14359. Os valores máximos

aceitáveis são grau 1 de corrosão, tanto na norma EN 14214 quanto na RANP 07/08, e grau 3 para a Norma ASTM D6751 [122].

1.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE

1.3.1 ÓLEO VEGETAL

Comumente, para a análise da qualidade do óleo vegetal o qual será destinado para a produção de biodiesel, são realizadas análises físico-químicas de teor de água e índice de acidez. Para as matérias-primas que apresentam altos índices de acidez (geralmente acima de 3 mg KOH/óleo vegetal) a redução no índice de acidez diminui a quantidade de ácidos graxos livres, favorecendo a posterior reação de transesterificação, minimizando a possibilidade de formação de sabão [123].

1.3.1.1 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação consiste em definir a massa (mg) de álcali necessária para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama de amostra sendo inversamente proporcional a massa molecular média dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante, para demonstrar a presença de óleos vegetais ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em misturas com outros óleo vegetais e gorduras [124].

1.3.1.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

A viscosidade pode ser definida como a resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento (escoamento). De outro modo, pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno dos fluidos devido basicamente a interações intermoleculares, sendo associado à temperatura, de forma que ao alterá-la, a viscosidade também mudará. A medida de viscosidade é um importante parâmetro a ser analisado na produção de biodiesel, haja visto que um biodiesel com alta viscosidade promoverá uma baixa fluidez do combustível durante a injeção na câmara de combustão do motor diesel, prejudicando o sistema de injeção e promovendo o desgaste de seus componentes como por

exemplo da bomba injetora por realizar um trabalho excessivo e pesado no momento de injeção do combustível [125]. A alta viscosidade pode significar também uma baixa conversão de ácidos graxos ou triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos e ainda uma queima inadequada e/ou do combustível, aumentando a quantidade de gases poluentes na atmosfera, tais como monóxido de carbono ou mesmo carbono (fuligem), e até o entupimento dos bicos injetores. A baixa viscosidade também é um problema, pois pode causar vazamentos, desgastes às partes constituintes dos motores, como por exemplo, pistões, conexões e bombas combustíveis.

1.3.1.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio (em miligramas) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo vegetal [124] . A acidez livre dos óleos vegetais e gorduras decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos não sendo, portanto, uma constante ou característica, mas uma variável intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo vegetal, com o seu processamento e, principalmente, com as condições de armazenamento.

Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo vegetal, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, essa pronunciada acidez dos óleos vegetais pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo vegetal, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor [126] (Figura 9).

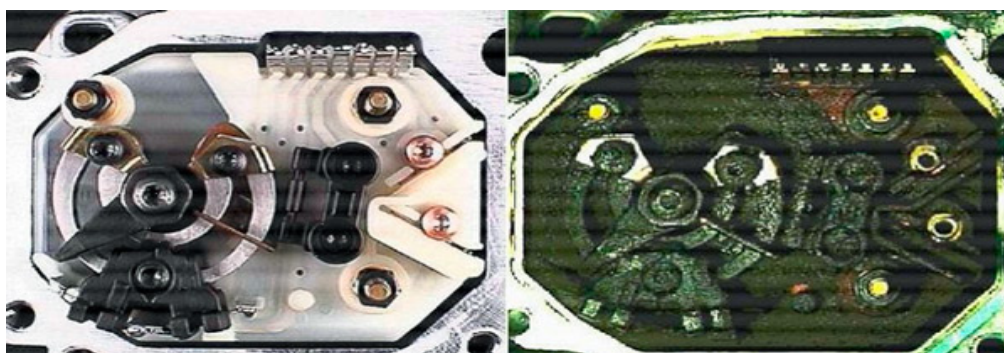
Figura 9: Corrosão de bicos injetores.



Fonte: <http://dicasmaonaroda.com.br> Acesso em 15/07/2015

Além disso, vale ressaltar que um alto índice de acidez remete à formação de incrustações e depósitos nas câmaras de combustão [126] como mostrado na Figura 10.

Figura 10: Bombas rotativas de alta pressão antes (esquerda) e após (direita) a formação de depósitos e borras.



Fonte: <http://dicasmaonaroda.com.br> Acesso em 15/07/2015

1.3.1.4 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

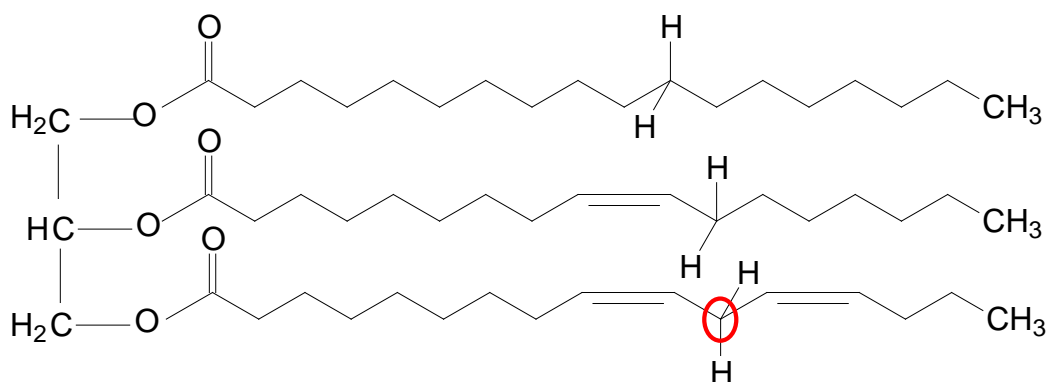
A estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente. A estabilidade depende da interação com compostos sulfurosos, nitrogenados, dienos e oxigênio que pode levar à formação de sedimentos e alteração de cor, dependendo do tipo e quantidade de materiais instáveis presentes [8].

Em virtude da composição do biodiesel, o entendimento da oxidação não é simples pelo fato de que os ácidos graxos geralmente ocorrem em misturas complexas, com componentes menores nas misturas, catalisando ou inibindo a

oxidação, além disso, quantidades significativas de oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila, também podem afetar a oxidação. Outros fatores como elevada temperatura, presença de luz, metais ou iniciadores promovem a oxidação desses materiais graxos [47].

As cadeias alquílicas dos ácidos graxos possuem vários níveis de insaturações, com duplas ligações em configuração cis. Quando essas múltiplas ligações duplas estão presentes e não estão conjugadas, são separadas por um único grupo metileno. A estabilidade à oxidação não depende somente do número total de duplas ligações, mas também do número total de sítios bis-alílicos, que são os hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes aos carbonos insaturados [117,127,128]. Na figura 11 são apresentados os sítios (carbonos) que contém hidrogênios bís-alílicos.

Figura 11: Ilustração de sítios bís-alílicos em ésteres de ácido graxos.



Fonte: Autor, (2015)

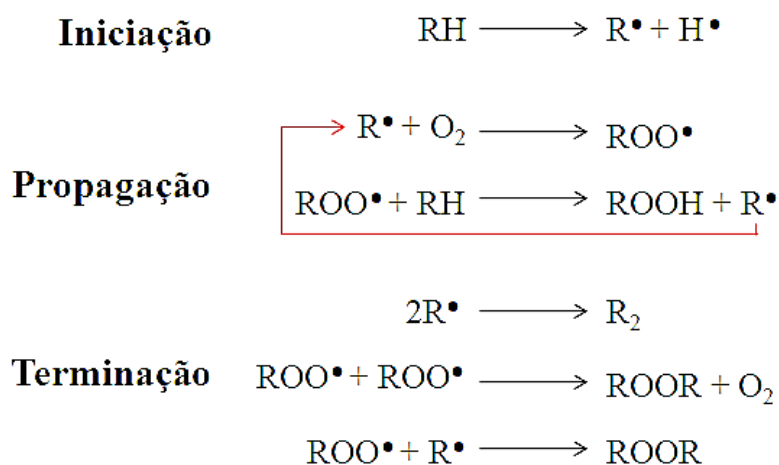
Na presença de oxigênio molecular, O₂, o processo de autoxidação das cadeias olefínicas, geralmente, apresenta um tempo de indução durante o qual a reação de formação de peróxidos ou hidroperóxidos é lenta, chamada iniciação, seguido por uma fase mais rápida denominada propagação, a qual finda em reações entre radicais gerando produtos diversos e a uma etapa de terminação, sendo, a utilização de antioxidantes feita para prolongar a etapa de iniciação ou de reduzir a duração da propagação.

A complexa variedade de produtos da oxidação de propagação é o reflexo do processo de decomposição de peróxidos e hidroperóxidos. Vários tipos de reações podem ocorrer durante o processo de decomposição, incluindo a

desidratação, ciclização, rearranjo, a substituição radicalar, a clivagem da cadeia, dimerização, etc.

A etapa de iniciação é a formação do radical livre que pode reagir diretamente com o oxigênio para a formação do peróxido ou hidroperóxido. A mais reativa posição para a formação do radical inicial é a posição bis-alílica. A posição alílica (um metileno adjacente a uma dupla ligação) é muito menos reativa, por esse motivo ocorre uma menor oxidação do ácido oléico. O radical formado no sítio bis-alílico imediatamente isomeriza-se para formar uma estrutura conjugada mais estável, que reage diretamente com o oxigênio para formar um peróxido. O peróxido formado pode quebrar-se para formar ácidos e aldeídos ou pode reagir com outra cadeia de ácidos graxos para formar um dímero [129]. Essa etapa é considerada a etapa de maior importância no processo de oxidação, sendo os antioxidantes, tais como TBHQ e PG adicionados com o intuito de inibirem esta etapa. O mecanismo da autoxidação de óleos vegetais e gorduras é mostrado na Figura 12.

Figura 12: Mecanismo genérico de autoxidação de óleos e gorduras vegetais



Onde: **RH** = Ácido graxo insaturado

R[•] = Radical Livre

ROO[•] = Radical Peróxido

ROOH = Radical Hidroperóxido

Fonte: Autor, (2015)

O estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente, sendo este tempo chamado de período de indução e expresso em horas [61,130].

O tempo de indução oxidativa é usado para estimar a relação à estabilidade relativa de várias espécies expostas à passagem de um gás oxidante (ar atmosférico seco) isotermicamente e em elevadas temperaturas.

Pode-se ter uma mudança no valor do período de indução de acordo com a concentração adicionada do antioxidante e da temperatura a qual é feita a análise [55]. Essa característica é normatizada e regulamentada pela ANP, prevendo que independente da matéria-prima utilizada em seu feitiço, em sua resolução de número 45 de 2014, estabelece a determinação da estabilidade oxidativa, tida como a resistência de um óleo vegetal à oxidação sob algumas condições definidas, segundo metodologia EN14112, que para o biodiesel B100 deve ser de no mínimo 8 horas a 110°C.

1.3.1.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de peróxido é a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1kg de gordura, sendo que este método determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, consideradas esses como peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras, estando então esse índice diretamente relacionado com a estabilidade à oxidação [131].

Essa medida determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1kg de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação dos ácidos graxos, portanto qualquer variação no procedimento do teste pode alterar o resultado da análise.

1.3.1.6 TEOR DE ÁGUA E SEDIMENTOS

A água, além de promover a hidrólise dos ésteres metílicos ou etílicos, resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento. Apenas a norma ASTM D6751 adotou o método ASTM D2709 para determinação de água e sedimento por centrifugação, estipulando um valor máximo permitido de 0,05% volume. Tanto a RANP 07/08 quanto a norma EN 14214 adotaram o método coulométrico (Karl Fischer) EN ISO 12937, com maior sensibilidade para determinar o teor de água. A RANP 07/08 fixava o valor do teor de água em 500 mg/kg porém atualmente é válida a RANP 45/2014 a qual estabelece um teor máximo de 200 mg/kg para este parâmetro. Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor. A norma brasileira também indica o método ASTM D6304.

1.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DAS FOLHAS DE *MORINGA OLEIFERA* Lam

Há uma crescente busca por novas fontes de antioxidantes naturais, principalmente para uso na degradação oxidativa de alimentos, ração animal e outros produtos como cosméticos [132,133].

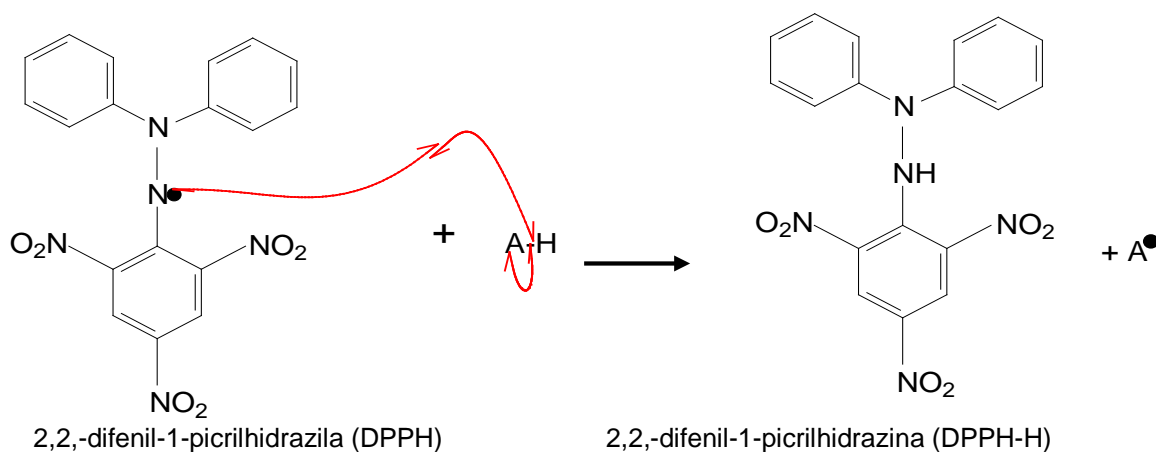
Antioxidantes são substâncias que podem prevenir, impedir ou reduzir o dano causado pela oxidação [134]. Eles minimizam os danos oxidativos causados ao DNA, proteínas, lipídeos atuando como sequestradores de espécies reativas de oxigênio (ERO's), [135,136], diminuindo a incidência de doenças como catarata, diabetes, Alzheimer dentre outras, atribuídas a essas espécies radicais [137]. Antioxidantes não enzimáticos envolvem muitas moléculas orgânicas de baixo peso molecular, tais como, α -tocoferol, ácido ascórbico, ubiquinol, β -caroteno, etc. Esses antioxidantes considerados de baixo peso molecular são usados para proteção de sistema biológicos, isolar substâncias de plantas para verificar as atividades antioxidantes e sintetizar antioxidantes com novas estruturas baseadas nos produtos naturais bioativos

[138]. Já os antioxidantes BHT e BHA, os quais previnem danos causados pelos radicais livres, também têm sido relacionados com doenças carcinogênicas [139], tornando atrativa a busca de compostos antioxidantes de origem natural tais como os presentes nas folhas de *Moringa oleifera* Lam.

Dentre os métodos mais utilizados para a identificação e quantificação de compostos antioxidantes, o que mais se destaca é o da reação com o reagente Folin-Ciocalteu, em que este tem a capacidade de reduzir fenóis formando um complexo azul cuja intensidade é registrada em 760 nm [140].

Vários ensaios tem sido desenvolvidos para avaliar a capacidade antioxidantes de diferentes amostras, devido principalmente à grande diversidade química dos compostos fenólicos. Entre os métodos existentes, destaca-se o ensaio com o 2,2,-difênil-1-picril-hidrazila (DPPH), em que este radical livre reage com o antioxidante que o converte para a forma reduzida. A redução dos radicais DPPH pode ser acompanhada espectrofotometricamente a 517-518 nm, pela diminuição da absorbância da solução metanólica de DPPH que é inicialmente violeta e torna-se amarela à medida que a amostra sequestra os radicais livres [141]. Quanto maior a atividade antioxidante, menor será a coloração violeta da solução, ou seja, menor a concentração de DPPH residual após certo tempo. A Figura 13 mostra um mecanismo hipotético quando o radical DPPH reage com um antioxidante doador de hidrogênio, formando a molécula de 2,2-difênil-picril-hidrazina (coloração amarela).

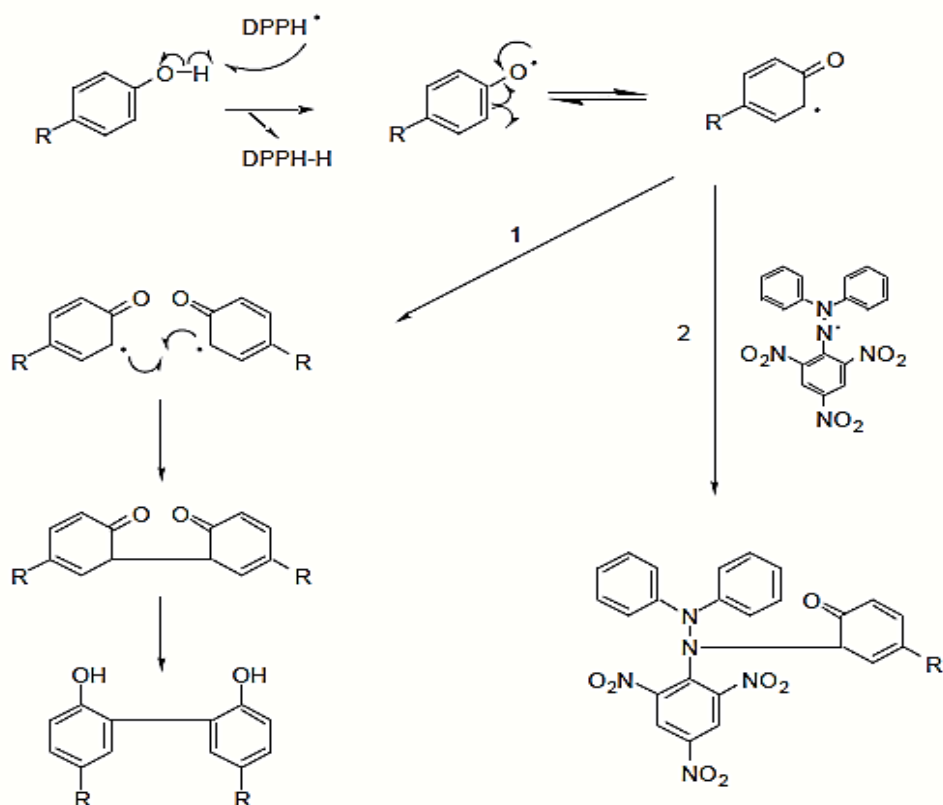
Figura 13: Redução do radical livre DPPH.



Fonte: Autor, (2015)

A capacidade antioxidante dos fenóis é devida principalmente às suas propriedades redutoras, cuja intensidade da ação antioxidante depende fundamentalmente do número e da posição de hidroxilas presentes na molécula [142]. As hidroxilas fenólicas por reação radicalar doam elétrons através do hidrogênio para os radicais DPPH, que são por sua vez estabilizados. Com a reação, radicais fenolatos e fenoxil são formados. Entretanto, são espécies bastante estabilizadas por efeitos de ressonância. As estruturas radicalares podem reagir entre si e até mesmo com os radicais. O mecanismo de ação desses compostos com o DPPH é ilustrado na Figura 14:

Figura 14: Propostas possíveis de mecanismos entre compostos fenólicos e DPPH. [143]



Fonte: [143]

A quantidade do reagente DPPH consumido e a consequente formação de DPPH-H permite dessa forma, estabelecer a capacidade antioxidante do material analisado.

2. OBJETIVOS



2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade do uso de óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* provenientes das sementes, para a produção de biodiesel. Além disso, o objetivo é usar as folhas de *Moringa oleifera Lam* para a produção de um extrato, avaliar a sua atividade antioxidante por diferentes métodos, usar este como aditivo antioxidante para amostras de biodiesel, e compará-los com um antioxidante comercialmente utilizado (TBHQ). Além dos objetivos acima citados, destaca-se a realização de testes de imersão utilizando diferentes aços para avaliação da corrosividade do biodiesel de *Moringa oleifera Lam* e de soja na presença e ausência de TBHQ.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir o biodiesel metílico por catálise em duas etapas utilizando óleo vegetal bruto extraído das sementes de *Moringa oleifera Lam*;
- Produzir o biodiesel metílico por catálise homogênea alcalina (KOH) para realização dos testes de corrosão por imersão a partir do óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* comercial;
- Analisar os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) dos biodieseis obtidos assim como do óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* utilizado (matéria-prima);
- Utilizar as folhas para a obtenção de extratos naturais, bem como a sua caracterização;
- Adicionar os extratos produzidos em amostras de biodiesel para testar a melhoria da estabilidade à oxidação e comparar com o TBHQ;
- Estudar a estabilidade de armazenamento dos biodieseis de *Moringa oleifera Lam* e de soja em teste de imersão utilizando placas de aço carbono e aço galvanizado.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



3.1 – AMOSTRAS E REAGENTES UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

| AMOSTRAS | PROCEDÊNCIA | % (m/m) |
|---|--|----------------|
| Biodiesel metílico de canola (BMC) | NuPE* | - |
| Biodiesel metílico de girassol (BMG), | NuPE* | - |
| Biodiesel metílico de moringa (BMM) | NuPE* | - |
| Biodiesel metílico de milho (BMMi) | NuPE* | - |
| Biodiesel metílico de soja (BMS) | NuPE* | - |
| Biodiesel metílico de óleo vegetal residual de frituras (BMR) | NuPE* | - |
| Óleo vegetal Bruto de <i>Moringa oleifera Lam</i> | Sementes coletadas em Uberlândia (Latitude: - 18.9113, Longitude: - 48.2622, 18° 54' 41" Sul, 48° 15' 44" Oeste) | - |
| Óleo vegetal refinado de <i>Moringa oleifera Lam</i> | Herbs & Agro Products® (Delhi, Índia) | - |
| REAGENTES | PROCEDÊNCIA | PUREZA |
| Ácido acético glacial | Synth | 99,7 % |
| Ácido clorídrico | Sigma-Aldrich | 37% |
| Ácido fosfórico | Reagen | 85 % |
| Ácido gálico | Sigma-Aldrich | 98% |
| Ácido nítrico | Synth | 64 % |
| Ácido perclórico | Reagen | 70 % |
| Ácido sulfúrico | Vetec | 95 % |
| Amido Solúvel | Merck | PA |
| Carbonato de sódio | Reagen | PA |
| Catequina | Sigma Aldrich | PA |
| Cloreto de potássio | Proquimios | PA |

| | | |
|--|---------------|-----------|
| Clorofórmio | Sigma-Aldrich | 99,5% |
| Dimetilformamida | Vetec | PA |
| 2,2-difenil-1-picrilidrazila (DPPH) | Sigma Aldrich | PA |
| Éter Etílico | Sigma-Aldrich | 99,7 % |
| Etanol Absoluto | Vetec | 99,8% |
| Fenolftaleína | Dinâmica | PA |
| Folin-Ciocalteu | Cromolite | 2N |
| Hidróxido de potássio | Dinâmica | PA |
| Iodeto de Potássio | Vetec | PA |
| Metil-heptadecanoato | Sigma-Aldrich | >99% (CG) |
| Metanol | Vetec | 99,8% |
| <i>n</i> -hexano | Vetec | 99% |
| HYDRANAL®-Coulomat | Sigma-Aldrich | PA |
| TBHQ | Sigma-Aldrich | 97% |
| Tiosulfato de sódio | Sigma-Aldrich | PA |
| Tolueno anidro | Sigma-Aldrich | 99,8% |
| Vanilina | Isofor | PA |

*NuPE – Produzidas no Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica por colaboradores

3.2 COLETA DE SEMENTES E FOLHAS DE *MORINGA OLEIFERA Lam*

A coleta das sementes e das folhas de *Moringa oleifera Lam* foi realizada na cidade de Uberlândia (Latitude: -18.9113, Longitude: -48.2622, 18° 54' 41" Sul, 48° 15' 44" Oeste) no mês de Março de 2012.

3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL BRUTO DE MORINGA

Algumas análises físico-químicas do óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* foram determinadas antes da produção do biodiesel. As análises de índice de

acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, estabilidade à oxidação, teor de água e sedimentos e viscosidade cinemática a 40°C, foram realizadas de acordo com as normas da AOCS (American Oil Chemists Society) [144]. Para os biodieseis, as análises de Teor de éster, Estabilidade à Oxidação e Teor de Água e Índice de Acidez foram realizadas de acordo com a European Standard (EN). Viscosidade Cinemática a 40°C e Massa específica, de acordo American Society of Testing Material (ASTM) [145].

O óleo vegetal das sementes de *Moringa oleifera Lam* utilizado no presente trabalho foi extraído usando o Soxhlet e n-hexano como solvente em um sistema em refluxo durante 6 horas. O óleo vegetal foi separado do solvente por evaporação usando um rotaevaporador por 40 minutos e 85 rpm a 80°C. O sistema montado para extração do óleo vegetal é mostrado na Figura 15.

Figura 15: Sistema Soxhlet utilizado para extração do óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam*.



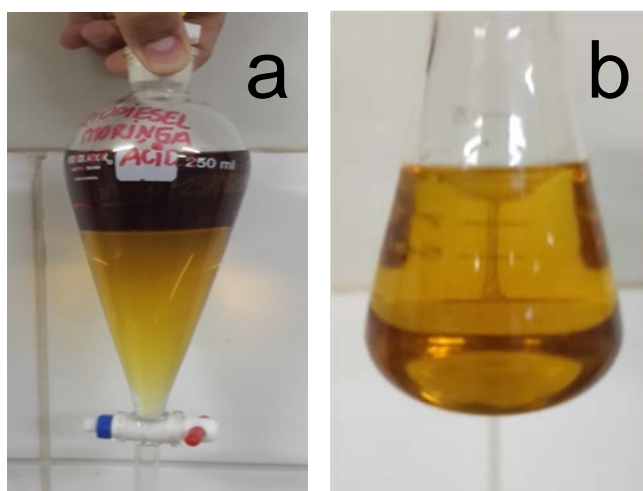
Fonte: Autor, (2015)

3.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL – CATÁLISE EM DUAS ETAPAS

Os ésteres metílicos de *Moringa Oleifera* foram produzidos usando um processo catalisado por um ácido seguido de uma base (Two-steps) [146,147] devido à elevada acidez apresentada pelo óleo vegetal bruto. Anterior ao processo de transesterificação ácida, o óleo vegetal de *Moringa* foi aquecido a 70°C usando um rotaevaporador rotativo sob vácuo para a retirada do conteúdo de água. Para o processo de transesterificação ácida, a razão molar de 10:1 de metanol/óleo vegetal foi utilizada usando 1% (m/m) de ácido sulfúrico (H₂SO₄),

sendo estes adicionados ao balão e aquecidos em uma manta de aquecimento. Um condensador foi acoplado ao frasco e a manta foi aquecida até a ebulição da mistura. O aparato utilizado foi semelhante à Figura 15. Após 4 horas, a mistura foi transferida para um funil de decantação para a separação das fases. A fase mais densa, foi purificada usando 5 lavagens com 40mL de água quente (80°C) para a remoção do ácido e do álcool residual. A Figura 16 mostra os ésteres obtidos pela esterificação ácida junto com a glicerina formada antes (a) e após a separação por decantação (b).

Figura 16: Biodiesel de *Moringa oleifera* Lam após a etapa de esterificação ácida, antes (a) e após a separação da glicerina (b).



Fonte: Autor, (2015).

Após a separação das fases e posterior lavagem dos ésteres obtidos, foi realizada a secagem utilizando um rotaevaporador rotativo, e a seguir, o produto foi destinado à reação de transesterificação alcalina a qual foi utilizada uma razão molar de 6:1 (álcool/óleo vegetal) na presença de 1% (m/m) de KOH como catalisador à uma temperatura de 35°C durante 1 hora. O sistema reacional utilizado para a produção do biodiesel através da transesterificação alcalina é mostrado na Figura 17.

Figura 17: Sistema reacional utilizado para a produção de biodiesel de *Moringa oleifera* Lam utilizando catálise alcalina.



Fonte: Autor, (2015)

Após 1 hora de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde após aproximadamente 10 minutos iniciou-se a separação das fases superior (ésteres metílicos) e inferior (glicerina) como ilustrado na Figura 18(a). Após 24 horas de decantação, as fases foram separadas e o biodiesel foi lavado com 6 lavagens de 50 mL cada com água destilada à uma temperatura de 90°C para retirada do excesso de catalisador, como mostrado na Figura 18(b). Após a lavagem, o excesso de álcool da mistura reacional foi extraído através da utilização de um rotaevaporador com banho à uma temperatura de 85°C, rotação de 80 rpm, durante 40 minutos sendo essa a amostra utilizada para análises posteriores, Figura 18(c).

Figura 18: Biodiesel de *Moringa oleifera* Lam após a catálise alcalina antes da separação da glicerina (a), durante as lavagens com água (b) e após ter sido rotaevaporado (c).



Fonte: Autor, (2015).

3.5 PRODUÇÃO DE BIODIESEL – CATÁLISE ALCALINA

O biodiesel produzido para os testes de imersão utilizando os açoos carbono (AC 1015 e 4140) foi produzido de forma semelhante à catálise alcalina realizada na segunda etapa da catálise *two-steps* e utilizou o óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera Lam*. A figura 17 ilustra a aparelhagem utilizada na reação de transesterificação alcalina. O biodiesel obtido teve os seguintes parâmetros analisados: teor de ésteres, viscosidade cinemática (40°C), índice de acidez, estabilidade à oxidação, massa específica e índice de acidez. As metodologias utilizadas para análises desses parâmetros serão descritas em seguida.

3.6 PARÂMETROS FÍSICOS QUÍMICOS ANALISADOS PARA OS ÓLEO VEGETAIS E BIODIESEL DE MORINGA OLEIFERA LAM OBTIDOS

3.6.1 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação foi determinado de acordo com a ASTM D-5558. Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de uma solução alcóolica de KOH a 4% (m/v). Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se ainda quente com HCl 0,5 mol L⁻¹ até o desaparecimento da cor rósea. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na equação 1.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{fc \times 28,06 \times (B - A)}{P}$$

Equação 1: Cálculo do índice de saponificação

Onde:

fc = Fator de correção da amostra de HCl 0,5 mol L⁻¹

28,06 = massa referente à solução de HCl 0,5 mol L⁻¹

B = volume gasto na titulação do branco (mL)

A = volume gasto na titulação da amostra (mL)

P = peso da amostra (g)

3.6.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

As análises foram realizadas em um viscosímetro cinemático Houillon Automático ISL VH-1, modelo TVB445, utilizando um capilar do tipo Cannon Fenske, onde a amostra foi injetada e depois escorreu pela parte de dentro do capilar, a temperatura de 40°C. Durante a descida, a amostra atinge a temperatura do banho viscosimétrico, composto de uma cuba de vidro com aproximadamente 5 L de óleo vegetal de silicone. Quando a amostra passa pelo primeiro detector, a marcação do tempo é iniciada. Quando passa pelo segundo detector, o tempo é parado. O tempo entre essas duas marcações permite ao software calcular a viscosidade. O equipamento utilizado nessa análise é mostrado na figura 19. Essa análise foi realizada de acordo com a ASTM D445.

Figura 19: Viscosímetro Cinemático Houillon Automático ISL VH-1



Fonte: Autor, (2015).

3.6.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é medido pela massa de KOH (em mg) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo vegetal [148]. A acidez livre dos óleos vegetais e gorduras decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos não sendo, portanto, uma constante ou característica,

mas uma variável intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo vegetal, com o seu processamento e, principalmente, com as condições de armazenamento [148].

Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo vegetal, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos vegetais pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo vegetal, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. Essa análise foi realizada de acordo com a EN 14104. Em um erlenmeyer de 125 mL, dissolveu-se 2,0 g de amostra com 25 mL de solução neutra de uma solução 2:1 (v/v) éter etílico: etanol. Após a adição de 2 gotas de solução 1% de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de KOH 0,1 mol L⁻¹ até a coloração rósea persistente. Um ensaio do branco foi conduzido paralelamente. A determinação do índice de acidez foi calculada em função do volume de solução de hidróxido gasto na titulação. Os resultados foram obtidos de acordo com a equação 2.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{[Vb - Va] \times C \times fc}{P}$$

Equação 2: Cálculo do Índice de Acidez

Onde:

C = concentração da solução titulante (molL⁻¹)

Vb: volume em mL da solução titulante gasta para a amostra

Va: volume em mL da solução titulante gasta para o branco

fc = fator de correção da solução titulante

P = massa da amostra em gramas (g)

3.6.4 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

A medida de estabilidade à oxidação foi realizada utilizando um equipamento Rancimat modelo 873 (Metrohm, Herisau, Suíça) de acordo com a EN14112 (figura 20). Nesse teste, 3,0 g de amostra são aquecidas em um tubo

de vidro (a) à uma temperatura de 110°C e fluxo de ar atmosférico seco e constante à uma vazão de 10 L h⁻¹. Após todos os componentes com efeitos antioxidativos terem sido consumidos, substâncias facilmente voláteis são formadas no composto. Eles são, então, expelidos pelo fluxo de ar e coletados em outro recipiente com água destilada, aumentando sua condutividade de acordo com a emissão das substâncias voláteis provenientes da degradação do óleo vegetal/biodiesel. Geralmente há um salto abrupto nesses valores de condutividade da água, ponto este que determina o período de indução. Todas as análises foram feitas em triplicata.

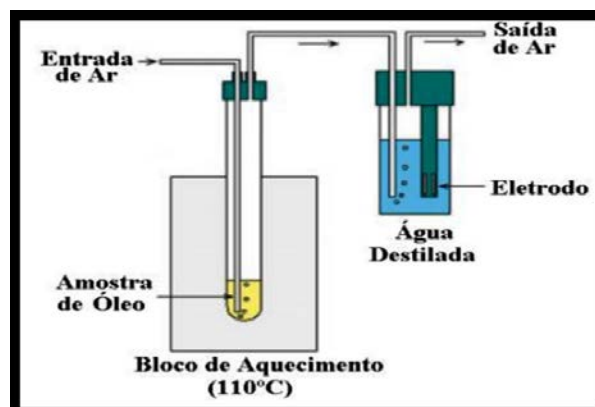
Figura 20: Biodiesel Rancimat 873



Fonte: Autor, (2015)

O princípio de funcionamento do equipamento é ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Funcionamento do equipamento Rancimat 873 da Metrohm.



Fonte: Autor, (2015)

3.6.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de Peróxido foi medido de acordo com a NBR 9678. Adicionou-se iodeto de potássio (KI) em 250 mL de água, previamente fervida em erlenmeyer de 500 mL de capacidade, até obtenção de solução saturada com excesso de sólido. Armazenou-se o conteúdo em frasco com tampa na ausência de luz.

Preparou-se uma mistura com proporção de 3:2 (v/v) de ácido acético:clorofórmio. O preparo da solução a ser titulada foi feito pesando-se aproximadamente 5 g da amostra em um béquer de 100 mL. Adiciona-se 30 mL de uma solução 3:2 (v/v) de ácido acético: clorofórmio e agita-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e deixa-se em repouso ao abrigo da luz por aproximadamente 1 minuto. Acrescenta-se 30 mL de água destilada e titulou-se com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1M até atingir uma coloração alaranjada. Um volume de 0,5 de solução aquosa de amido a 1% m/v foi adicionada e o sistema novamente titulado até o desaparecimento da coloração azul. Um ensaio do branco foi realizado paralelamente. A preparação do branco elimina ou mesmo minimiza a possibilidade de interferentes, garantindo assim a confiabilidade da análise.

Os resultados obtidos foram determinados usando a fórmula descrita na equação 3.

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{[(V_b - V_a) \times M \times f_c \times 1000]}{P}$$

Equação 3: Cálculo do índice de peróxidos

Onde:

V_b : volume em mL da solução titulante gasta para a amostra

V_a : volume em mL da solução titulante gasta para o branco

M : molaridade da solução titulante

f_c : fator de correção da solução de tiosulfato

P : massa da amostra

3.6.6 TEOR DE ÁGUA

O teor de água dos biodieseis foi medido de acordo com a EN ISO 12937. Uma alíquota da amostra foi injetada dentro do frasco de titulação de um

aparelho Karl Fischer Coulométrico 831 da Metrohm (Figura 22), na qual o iodo para a reação de Karl Fischer é gerado coulometricamente no ânodo. Quando toda a água foi titulada, o excesso de iodo é detectado por um detector de ponto final eletroquímico e a titulação finalizada, de acordo com a configuração do aparelho. Baseado na estequiometria da reação, 1 mol de iodo reage com 1 mol de água. Então, a água é quantificada de acordo com a Lei de Faraday, da eletrólise. A lei diz que o avanço de uma reação em um eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa por ele. Para a medida do valor de teor de água é utilizada a equação 5, a qual está incorporada no software do aparelho.

$$\text{Teor de Água } (E_{KF}) = \frac{5,6 \times V_{kf} \times 100}{P}$$

Equação 4: Cálculo do teor de água pelo método coulométrico (Karl Fischer).

E_{KF} = Equivalente em água do reagente Karl Fischer (mg/mL)

5,6 = massa de água padronizada para cada 1 mL de reagente Karl Fischer (mg)

V_{kf} = volume de reagente Karl Fischer gasto na titulação (mL)

P = massa da amostra (g)

Figura 22: Aparelho Karl Fischer usado na medida do teor de água



Fonte: Autor, (2015)

3.6.7 MASSA ESPECÍFICA

As medidas de massa específica foram realizadas por gravimetria utilizando o picnômetro de Gay-Lussac. Nesse método, o picnômetro foi calibrado com água destilada em temperatura definida de análise (10-50°C). Dessa forma, fez-se necessário o uso de um banho termostático para controle da temperatura de amostragem, balança digital e termômetros também calibrados.

Primeiramente, encheu-se o picnômetro evitando a formação de bolhas em seu interior e o colocou dentro do banho termostático inicialmente à uma temperatura de 10°C ± 2. Posicionou-se o picnômetro dentro do banho termostático de forma que ele não se movimentasse dentro do banho, devido à circulação de água. O picnômetro foi mantido durante 20 minutos dentro do banho para que fosse atingido o equilíbrio térmico. Após esse período, secou-se a vidraria e pesou-se. De posse da massa medida e da densidade da água na temperatura indicada (valor tabelado) obteve-se o volume real do picnômetro. Essa calibração foi realizada para todas as temperaturas de análise realizadas. Em seguida, foi realizada a análise de massa específica do biodiesel metílico de Moringa nas temperaturas indicadas, iniciando-se em 10°C, sendo o mesmo procedimento anteriormente citado, porém agora com a amostra de biodiesel no picnômetro.

3.6.8 CROMATOGRAFIA GASOSA

O teor de ésteres do biodiesel foi determinado usando um cromatógrafo a gás modelo 7890^a (CG, Agilent Technologies, USA) com uma coluna capilar CPWAX 52CB (30m x 0,25 mm x 0,15 µm), de volume de injeção de 0,5 µL (injetor a 250°C) temperatura do forno a 170°C com detector de ionização em chama (FID) a 390°C com hidrogênio a uma pressão de 200 kPa e taxa de aquecimento de 2 mL min⁻¹. As análises foram realizadas em triplicata. Essa análise foi realizada de acordo com a EN14103 usando metileptadecanoato como padrão interno, sendo as amostras e o padrão diluídos em *n*-heptano. A identificação dos ésteres metílicos foram determinados baseados nos tempos de retenção em relação ao padrão interno. A composição do teor de ésteres foi calculada de acordo com as áreas dos picos. O resultado para o teor de ésteres foi expresso como a fração percentual em massa usando o metileptadecanoato.

A fórmula utilizada para o cálculo da porcentagem de ésteres metílicos obtidos é mostrada na equação 5:

$$C = \frac{(\sum A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI \times VEI}{W} \times 100$$

Equação 5: Cálculo do teor de ésteres usando as relações entre as áreas do picos encontrados e do padrão utilizado (metileptadecanoato).

Onde:

$\sum A$ – Área total dos picos partindo do éster de metila em C14 até aquele em C24:1

AEI – Área do pico correspondente ao metileptadecanoato

CEI – É a concentração (mg mL^{-1}), de solução de metileptadecanoato

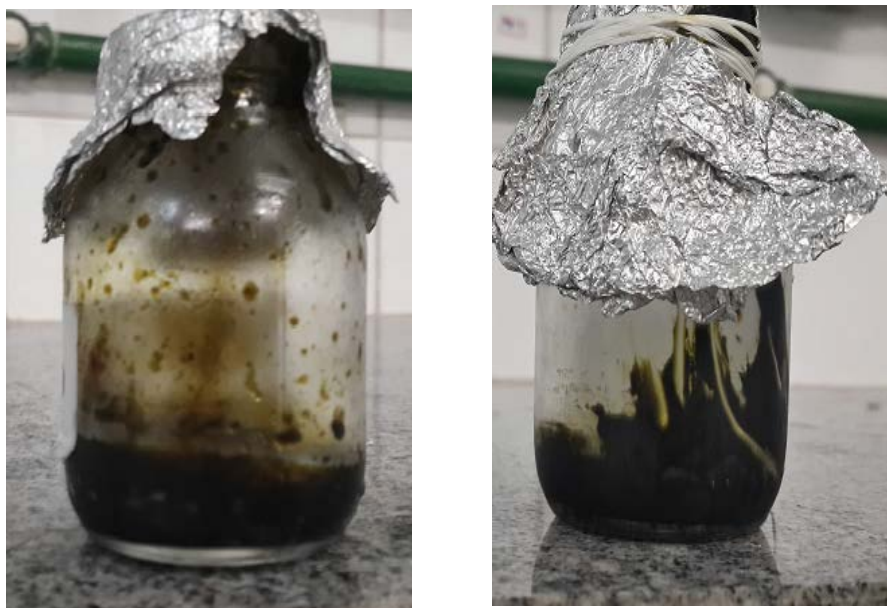
VEI – volume (mL) de solução de metileptadecanoato

W – massa da amostra (mg).

3.7 PREPARO DOS EXTRATOS

O material vegetal (folhas) foi seco em temperatura cerca de 40°C e, em seguida, triturado em moinho de facas. A seguir, foram preparados dois tipos de extratos utilizando etanol 70% e etanol 98%. A extração foi realizada por maceração onde, após 7 dias, cada extrato foi filtrado e em seguida adicionado novamente os respectivos solventes. Este processo foi repetido por três vezes. Ao final deste procedimento os solventes dos extratos foram evaporados no evaporador rotatório a pressão reduzida. A água remanescente foi congelada e liofilizada. O rendimento dos extratos foram de 31,2% para o extrato 70% e 11,5% para o extrato 98% em etanol. Os extratos são apresentados na Figura 23.

Figura 23: Extratos de folha de *Moringa oleifera* Lam. Extrato 70% em etanol (esquerda) e Extrato 98% em etanol (direita)



Fonte: Autor, (2015)

Foram realizados testes de solubilidade dos extratos, sendo o melhor solvente dentre os testados (metanol, etanol, tolueno, hexano e dimetilformamida), sendo a DMF, escolhida para a preparação dos extratos para a inserção no biodiesel para testes de estabilidade à oxidação. Os extratos após a solubilização no solvente proposto são mostrados na Figura 24.

Figura 24: Extratos etanólicos de *Moringa oleifera* Lam 70% (esquerda) e 98% (direita) após a solubilização em DMF.



Fonte: Autor, (2015)

Observa-se uma coloração verde intensa, principalmente para o extrato etanólico de 98% (imagem à direita da Figura 24), devido à presença da clorofila, porém não foi objetivo de estudo desse trabalho, procedimentos para a retirada de clorofila do mesmo, haja visto que o objetivo era avaliar a atividade antioxidante das folhas da planta em questão, quando adicionada a uma matriz, como testado posteriormente para o biodiesel.

3.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS

Essa análise foi realizada usando um espectrofotômetro UV/VIS HITACHI modelo U-200 baseado em um método já reportado na literatura [149]. Em tubo de ensaio foi adicionado 0,5 mL de solução metanólica do extrato ($300 \mu\text{g mL}^{-1}$), 2,5 mL de solução aquosa do reagente de Folin-Ciocalteu 10% (v/v) e 2 mL de uma solução recém preparada de carbonato de sódio 7,5% (m v^{-1}). A mistura foi mantida por 5 min em banho a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, em seguida a absorbância foi lida a 760 nm em um espectrofotômetro UV/VIS. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se 0,5 mL de metanol para obtenção do branco. O teor de fenóis totais das amostras foi determinado pela equação da reta da curva de calibração construída com padrões de ácido gálico (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e $80 \mu\text{g mL}^{-1}$) e expressos como mg de EAG (equivalente de ácido gálico) por grama de extrato. Foi descontada a absorbância do branco da absorbância das amostras. As análises foram realizadas em triplicata.

3.9 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PROANTOCIANIDINA

O procedimento foi realizado segundo *Morais et al* [150], no qual, em um tubo de ensaio foi adicionado 2 mL de solução metanólica do extrato ($80 \mu\text{g mL}^{-1}$) e 3 mL solução de vanilina (5 mg mL^{-1}) em ácido sulfúrico 70% (v/v). A mistura foi mantida por 15 min em banho de aquecimento à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, em seguida, a absorbância foi lida a 500 nm. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se 2 mL de metanol para obtenção do branco. O teor de proantocianidinas foi

determinado pela equação da reta da curva de calibração construída com padrões de catequina (1, 4, 7, 10, 13, 16, 19 e 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e expressos como mg de EC (equivalente de catequina) por grama de extrato. Foi descontado o valor de absorvância medido como sendo o branco das amostras. As análises foram realizadas em triplicata.

3.10 ANÁLISE QUANTITATIVA DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO MÉTODO DO SEQÜESTRO DO RADICAL DPPH

Essa análise foi realizada usando um espectrofotômetro UV/VIS HITACHI modelo U-200 baseado em um método já reportado na literatura [149]. Foram preparadas uma solução metanólica de DPPH na concentração de 35 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com absorvância máxima de 0,99 em 517nm e, uma solução metanólica de concentração de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para os extratos. Estas soluções foram diluídas para 830, 660, 490, 320 e 160 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Em uma cubeta de quartzo foi adicionado 0,4 mL da solução do extrato e 2,6 mL da solução de DPPH. O decréscimo da absorvância em 517 nm foi registrado em um espectrofotômetro durante 1 hora, em intervalos de 5 minutos, em temperatura ambiente.

A atividade antioxidante (AA) que corresponde à porcentagem de DPPH sequestrado foi determinada pela equação 6:

$$AA = \text{DPPH}_{\text{sequestrado}} (\%) = \{[\text{Abs}_{\text{controle}} - (\text{Abs}_{\text{amostra}} - \text{Abs}_{\text{branco}})] \times 100\} / \text{Abs}_{\text{controle}}$$

Equação 6: Cálculo da quantidade de DPPH sequestrado no ensaio de atividade antioxidante.

Onde: **Abs_{controle}** é a absorvância inicial da solução metanólica de DPPH, **Abs_{amostra}** é a absorvância da mistura reacional (DPPH + amostra), **Abs_{branco}** é a absorvância da amostra em metanol.

As medidas da concentração eficiente (CE_{50}), que representam a concentração da amostra necessária para sequestrar 50% dos radicais de

DPPH, foram calculadas pelo gráfico da atividade antioxidante *versus* as concentrações de extrato na cubeta.

3.11 VOLTAMETRIA POR PULSO DIFERENCIAL

As técnicas voltamétricas de pulso são destinadas a reduzir os limites de detecção das medidas voltamétricas, devido ao aumento da relação entre as correntes faradaica e capacitiva. As diferentes técnicas de pulso são todas baseadas em medidas de potencial/corrente.

A voltametria de pulso diferencial é uma técnica extremamente útil para medir traços de espécies orgânicas e inorgânicas. A maior sensibilidade da voltametria de pulso diferencial pode ser atribuída à diminuição na corrente capacitiva [151]. O ensaio por voltametria de pulso diferencial foi realizado no potenciostato Drop Sens μ Stat 200 e software Drop View 1.0 para a aquisição dos dados. Foi utilizada uma célula eletroquímica, conforme mostrado na figura 25, na qual continha um sistema com três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) [152].

O eletrodo de trabalho (WE) utilizado foi o de carbono vítreo, o de referência (RE) de Ag/AgCl (saturado em KCl) e o auxiliar (CE) um fio de platina. Os eletrólitos utilizados constituíam de 10 mL de solução tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹, pH 7,0 contendo KCl 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e o outro eletrólito 10 mL de solução tampão acetato 0,2 mol L⁻¹, pH 4,5 contendo KCl 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Utilizou-se 1 mL de solução de extrato de 1000 μ g mL⁻¹ em etanol. A velocidade de varredura de 0,025 V s⁻¹, taxa de varredura de 0,006 V com faixa de potencial entre -0,3 a 1,2 V. O eletrodo de carbono vítreo foi polido entre as medidas voltamétricas.

Figura 25: Esquema da célula eletroquímica utilizada para as medidas voltamétricas.



Fonte: Autor, 2015.

3.12 ADIÇÃO DE EXTRATOS ETANÓLICOS 70% E 98% E TBHQ EM AMOSTRAS DE BODIESEL E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Amostras de 100, 500 e 1000 mg kg⁻¹ de extrato etanólico 70 e 98% foram adicionadas aos biodieseis metílico de soja (BMS) e de óleo vegetal residual de frituras (BMR) com o objetivo de avaliar a melhoria na estabilidade oxidativa dos mesmos. Como critério comparativo, foi adicionado nas mesmas concentrações o TBHQ.

Além disso, foram realizados testes com a adição de 1000 mg kg⁻¹ de extratos etanólico 98% em amostras de biodiesel metílico de soja (BMS), biodiesel metílico de óleo vegetal residual de frituras (BMR), biodiesel metílico de girassol (BMG), biodiesel metílico de canola (BMC) e biodiesel metílico de milho (BMMi) com o objetivo de avaliar a melhoria da estabilidade oxidativa em comparação com as amostras sem a adição do extrato.

3.13 ENSAIOS DE CORROSÃO

O processo de corrosão em combustíveis foi simulado por testes de imersão estático em biodiesel. Esse processo foi executado em acordo com a

norma ASTM G31-72, método proposto para ensaios em laboratório de corrosão de metais por imersão (correspondente à norma brasileira ABNT NBR 7413).

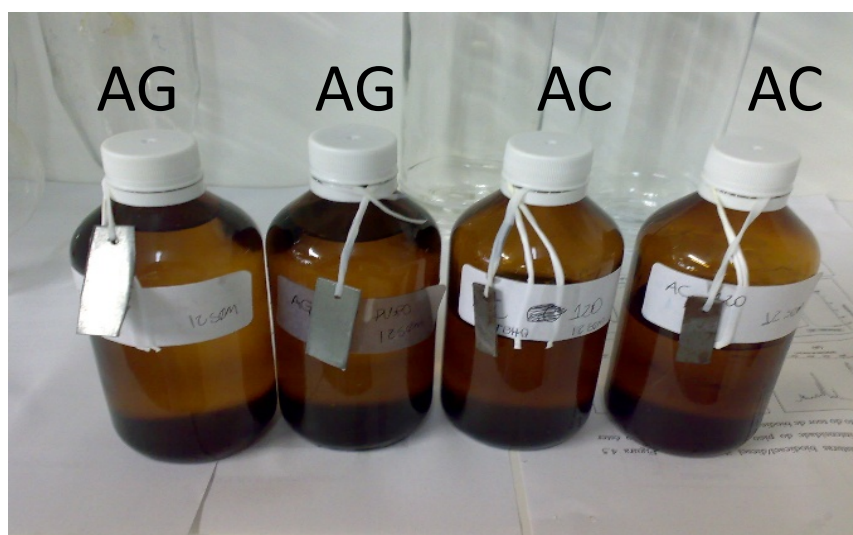
Foram realizados testes de imersão para o biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam*, sendo este obtido a partir de óleo vegetal refinado importado pela Mother Herbs & Agro Products® (Delhi, Índia) através da reação de transesterificação alcalina, utilizando metanol e hidróxido de potássio como catalisador, semelhante à segunda etapa do processo de transesterificação *two-steps*, anteriormente descrito. Nesse teste foram utilizados 2 tipos de aço carbono diferentes, usados em tanques de armazenamento de biodiesel, denominados Aço Carbono ABNT 1015 e Aço Carbono ABNT 4140, que possuem a seguinte composição: 0,13-0,18% C, 0,30-0,60% Mn, 99,48% Fe, 0,04% P, 0,05% S e 0,380-0,430% C, 0,75-1,0% Mn, 96,785-97,77% Fe, 0,8-1,10% Cr, 0,15-0,30% Si, 0,15-0,25% Mo, 0,040% S e 0,035% P, respectivamente.

Um pedaço de aço carbono foi retirado de uma placa metálica com 1 mm de espessura e 6,0 cm² de área (considerando as duas faces da placa, espessura e desconsiderando a área correspondente ao furo para aprisionamento da placa) foi imerso em 120 mL de biodiesel à temperatura ambiente (sendo a razão volume/área de 20 mL cm⁻², o mínimo exigido de acordo com a ASTM G31-12 e ABNT NBR 7413). Esse procedimento foi realizado individualmente para cada aço (1015 e 4140) na presença e na ausência de antioxidante TBHQ (500 mg kg⁻¹) para diferentes tempos de exposição (t = 3, 7, 14, 28, 56 e 84 dias), resultando em 28 experimentos de imersão estáticos. Dois frascos contendo biodiesel, um com e outro sem a presença de antioxidantes nas mesmas condições, foram utilizados para controle. Esses frascos não tiveram as placas submersas para o teste de imersão

Foram realizados também experimentos de imersão utilizando biodiesel de soja para avaliar diferentes tipos de aço (carbono e galvanizado), também usados em tanques de armazenamento de biodiesel. Este aço carbono possui 96% de Fe em sua composição, ou seja, com mesmo teor do metal em relação ao aço AC 4140. Um pedaço de aço carbono e aço galvanizado foi retirado de uma placa metálica com 1 mm de espessura e 10,5 cm² de área (considerando as duas faces da placa, espessura e desconsiderando a área correspondente ao furo para aprisionamento da placa) foi imerso em 210 mL de biodiesel à

temperatura ambiente (sendo a razão volume/área de 20 mL cm⁻², o mínimo exigido de acordo com a ASTM G31-12 e ABNT NBR 7413). Esse procedimento foi realizado individualmente para cada aço (carbono e galvanizado) na presença e na ausência de antioxidante TBHQ (500 mg kg⁻¹) para diferentes tempos de exposição (t = 3, 7, 14, 28, 56 e 84 dias), resultando em 28 experimentos de imersão estáticos. Cada experimento foi realizado em um frasco âmbar e colocado ao abrigo da luz para que a interferência causada pela mesma fosse reduzida. Dois frascos contendo biodiesel, um com e outro sem a presença de antioxidantes nas mesmas condições, foram utilizados para controle. Esses frascos não tiveram as placas submersas para o teste de imersão. As amostras utilizadas nesse teste foram de biodiesel de soja obtidas por doação pela Caramuru Alimentos ® sediada na cidade de São Simão – Goiás. O sistema utilizado para os ensaios de imersão são mostrados na figura 26:

Figura 26: Sistema utilizado para ensaios em laboratório de corrosão de metais por imersão com placas de AG e AC de acordo a norma ASTM NBR 7413.



Fonte: Autor, (2015)

3.14 DETERMINAÇÃO DE Fe NAS AMOSTRAS DE BIODIESEL SUBMETIDAS AOS TESTES IMERSÃO COM AÇO 1015 E 4140 POR FAAS

As amostras de biodiesel (~5 g) foram calcinadas e as cinzas diluídas em solução 1:1 (v/v) HCl: HNO₃ 1 mol L⁻¹ para posterior análise em um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS- GBC 932AA,

Melbourne, Australia). A corrente da lâmpada, banda espectral de passagem e o comprimento de onda para a determinação de ferro foram 10,0 mA; 0,2 nm e 248,3 nm, respectivamente. Foram utilizadas taxas de fluxo de ar de 10 L min⁻¹ e de acetileno de 2 L min⁻¹, com tempo de leitura de 1 s e altura de observação de 7 mm. Todas as amostras tiveram as suas leituras realizadas em triplicata. Para a curva de calibração foram utilizadas soluções padrão de 1,0 e 4,0 mg L⁻¹ preparadas em HCl. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a IUPAC (LD = 3DP / S e LQ = 10DP / S, em que DP é o desvio padrão de 10 medições consecutivas de uma solução em branco e S é a inclinação das respectivas curvas) sendo esse valor estimado em 2 µg g⁻¹ para a análise de Fe.

3.15 DETERMINAÇÃO DE Fe, P, S e Zn EM AMOSTRAS DE BIODIESEL DE SOJA SUBMETIDAS AOS TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO por ICP-OES

A determinação de Fe, P, S e Zn em amostras de biodiesel expostos ao aço carbono foram analisados por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES - iCAP 6500 Thermo Fischer Scientific, Cambridge, United Kingdom) com um detector RA CID carga 86 (CID) e um sistema de câmera de alta performance no estado sólido CID. As condições de operação para potência de radiofrequência, fluxo de gás nebulizador, fluxo de gás auxiliar, gás refrigerante e tempo de integração foram respectivamente, 1250 W, 0,1 MPa, 1 mL min⁻¹, 12 L min⁻¹ e 15 s. A amostra introduzida foi analisada usando um nebulizador concêntrico (Meinhard), uma câmara ciclônica, e um maçarico de quartzo (2 mm). A introdução da amostra ocorreu por uma bomba peristáltica com uma rotação de 25 rpm usando o software (iTEVA); os comprimentos de onda utilizados para Fe, P, S e Zn foram 239,5 nm; 214,9 nm, 182 nm e 206,2 nm, respectivamente. Para formação do plasma foi utilizado argônio (99,999% v/v) Air Liquid, São Paulo, SP, Brasil). Os limites de detecção (LD) foram 3 µg g⁻¹ (Fe), 10 µg g⁻¹ (P), 10 µg g⁻¹ (S) e 0,2 µg g⁻¹ (Zn). Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a IUPAC (LD = 3DP / S e LQ = 10DP / S, em que DP é o desvio padrão de 10

medições consecutivas de uma solução em branco e S é a inclinação das respectivas curvas).

Aproximadamente 0,1 g de biodiesel foram digeridos usando uma mistura de 4 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂ + 2 mL H₂O. A digestão das amostras com a mistura oxidante diluída foi realizada utilizando um forno de microondas-vaso fechado sistema (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria), equipado com 16 vasos de Teflon encamisados com cerâmica. O programa de aquecimento foi realizado em três etapas (temperatura, °C; rampa, min; duração, min): 1 (80; 5; 2); 2 (140, 5, 2); and 3 (190, 10, 35). Houve uma quarta etapa para resfriamento do sistema utilizando ventilação forçada durante 20 minutos. Após a digestão, as amostras e o branco foram transferidos para tubos volumétricos de propileno (Axygen Scientific, Califórnia, USA), os quais foram adicionados 30 mL de água destilada. Este procedimento de digestão foi realizado em triplicata para cada amostra. As curvas analíticas foram preparadas da seguinte forma: Branco 1,0 mg L⁻¹ (0,063 mol L⁻¹) HNO₃; 0,5 – 50 mg L⁻¹ Fe e Zn; 5,0 – 500 mg L⁻¹ P; and 5,0 – 500 mg L⁻¹ S. Todas essas soluções foram preparadas em solução 0,063 mol L⁻¹ de HNO₃ [153].

3.16 DETERMINAÇÃO DE Zn POR ANÁLISE POR REDISSOLUÇÃO POTENCIOMÉTRICA (PSA)

Métodos eletroquímicos de análise, em especial a análise por redissolução, apresenta elevada sensibilidade e seletividade e, portanto, são empregados para a análise de elementos traço. Dessa forma, com o intuito de detectar a presença de Zn nas amostras de biodiesel, (176 mg) foram tratadas com uma mistura de 2 mL de HCl + H₂O₂ (1:1 v/v) em um tubo de polietileno com volume de 15 mL e deixado em banho ultrassônico durante 30 minutos. Após a sonicação, uma alíquota da fase aquosa foi neutralizada e diluída em um tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ em uma célula eletroquímica (célula de vidro com 12 mL de capacidade). Os eletrodos empregados foram eletrodo de disco de carbono vítreo (1,6 mm de diâmetro) modificado com filme de mercúrio, Ag/AgCl/saturado com KCl e fio de platina como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente [154]. Um sistema de 3 eletrodos imersos na solução e o

método PSA foi utilizado para a determinação de zinco. O LD para o Zn usando PSA foi estimado em 50 ng g^{-1} usando um potencial de deposição de $-1,4 \text{ V}$ por 180 s .

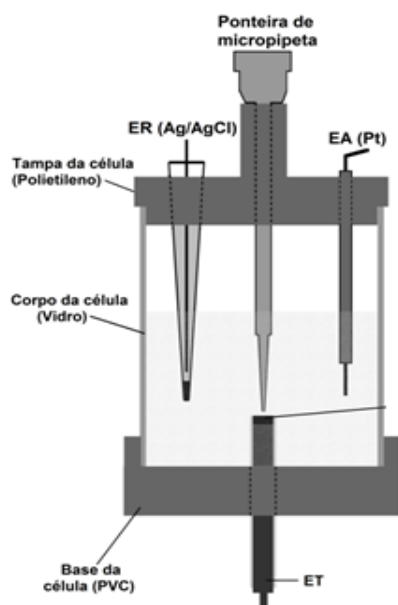
3.17 DETERMINAÇÃO DE TBHQ EM BIODIESEL

A determinação de TBHQ em amostras de biodiesel foi realizada baseada em um método eletroquímico desenvolvido anteriormente pelo grupo de pesquisa [155]. As amostras foram diluídas em 50% (v/v) de uma solução hidroetanólica com $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e injetada com o uso de uma micropipeta eletrônica (Multipette® stream) na direção de um eletrodo de carbono vítreo limpo, com um potencial aplicado constante de $1,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl/saturado KCl). Nesse potencial, o TBHQ é oxidado e a corrente gerada é proporcional à concentração. O LD para o TBHQ foi estimado em 100 ng g^{-1} .

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato μ -Autolab Tipo III (EcoChemie, Utrecht, Holanda). Os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar utilizados foram um eletrodo de disco de carbono vítreo (2 mm de diâmetro) um eletrodo de Ag/AgCl/saturado KCl e um eletrodo de fio de platina. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Todas as análises usando o sistema BIA foram feitas em uma célula construída no próprio laboratório, constituído por um tubo de vidro com as seguintes dimensões: $\phi_{\text{interno}} = 7,3 \text{ cm}$; altura = $7,1 \text{ cm}$; volume total = 190 mL . A Figura 27 ilustra um diagrama esquemático da célula utilizada no trabalho.

Figura 27: Esquema da célula utilizada nas análises em BIA. Volume total da célula = 190 mL.

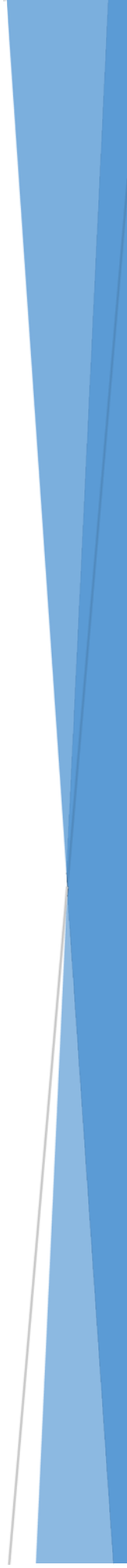


Fonte: Tormin, et.al [155]

Uma tampa superior de polietileno e uma tampa inferior de PVC foram firmemente instaladas no cilindro de vidro. No topo, a tampa de polietileno continha 3 furos para posicionar os eletrodos auxiliar e de referência, a ponteira da micropipeta (posicionada no centro da tampa) e outro para, caso houvesse necessidade, posicionar um micro motor para convecção da solução. Na base da célula foi feito um orifício de 11,5 mm de diâmetro exatamente no centro para o encaixe do eletrodo de trabalho (ET), que era inserido na posição “wall jet” (invertida em relação aos outros eletrodos) e logo abaixo da ponteira da micropipeta (aproximadamente 2 mm).

Um suporte de acrílico foi feito no próprio local de trabalho para posicionar a célula BIA e realização de todas as análises. As injeções foram realizadas com uma pipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream), a qual oferece dez velocidades de injeção diferentes (níveis de 1 a 10), sendo que estes níveis correspondem, respectivamente, às seguintes velocidades de injeção: $v_1 = 28$; $v_2 = 43$; $v_3 = 56$; $v_4 = 75$; $v_5 = 100$; $v_6 = 113$; $v_7 = 156$; $v_8 = 193$; $v_9 = 256$ e $v_{10} = 344 \mu\text{L s}^{-1}$. A extremidade da ponteira da pipeta foi posicionada a 2 mm do ET [156] com o objetivo de obter resultados reprodutíveis e livre de efeitos de transporte de massa que pudessem alterar os resultados durante as análises.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES



4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL BRUTO DE MORINGA OLEIFERA LAM

O rendimento da extração de óleo vegetal de *Moringa oleifera* Lam foi de 33% (m/m) baseado na massa da semente seca, estando próximo de valores encontrados na literatura, a qual reporta um teor de óleo vegetal de 31 a 40% [85]. Este óleo vegetal foi caracterizado anteriormente à produção do biodiesel, sendo os resultados mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo vegetal bruto de *Moringa oleifera* Lam

| Propriedades | Unidades | Valor (Desvio n = 3) | Método | Limites |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------|------------------------|---------|
| Índice de Saponificação | mg KOH g ⁻¹ | *179 | ^a MB-75 | 189-198 |
| Viscosidade Cinemática | mm ² s ⁻¹ | 44,5 ± 0,1 | ASTM D-445 | NC |
| Índice de Acidez | mg KOH g ⁻¹ | 13,2 ± 0,2 | ^a NBR 14448 | Máx 0,5 |
| Estabilidade Oxidativa | h à 110°C | >60 ± 0 | EN 14112 | - |
| Índice de Peróxido | meq Kg ⁻¹ | 10,4 ± 1,1 | ^a NBR 9678 | Máx 10 |
| Teor de Água | ppm | 840 ± 10 | EN ISO 12937 | - |

^a = Normas Brasileiras

*Foi realizada apenas uma análise.

4.1.1 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação está relacionado com o grau de deterioração e estabilidade dos óleos vegetais e gorduras, uma vez que, é determinado pela quantidade de base necessária para neutralizar a quantidade de ácidos graxos livres presentes em 1,0 grama de amostra. Dessa forma, um óleo vegetal ou gordura deteriorados, possuem uma maior quantidade de ácidos livres e conseqüentemente, um maior índice de saponificação. De acordo com Moretto [131] quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. Para um óleo vegetal deteriorado, a maioria dos ácidos graxos presentes são de cadeia curta, já que ele possui um menor peso molecular. Este parâmetro também está relacionado à quantidade de base necessária para a realização da reação de transesterificação, sendo que, quanto maior o índice de

saponificação, maior a quantidade de catalisador alcalino necessário para que a reação de conversão em ésteres ocorra, pois parte desse catalisador adicionado pode ser destinado à neutralização de parte desses ácidos graxos livres [3,157-159].

O índice de saponificação apresentado pelo óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* foi de 179 mg KOH g⁻¹, valor este inferior ao de outros óleo vegetais reportados na literatura, tais como óleo vegetal de algodão (197 mg KOH g⁻¹) e óleo vegetal de soja residual (199 mg KOH g⁻¹) [92], indicando a ausência de triacilgliceróis de ácidos graxos de baixa massa molecular [160,161].

4.1.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

Sabe-se que a viscosidade promove influência no processo de queima do combustível, de forma que uma alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando depósito de resíduo em partes internas do motor. A viscosidade é uma medida de resistência ao escoamento do fluido de forma que quanto maior é o tamanho da cadeia carbônica maior é a viscosidade, sendo essa dependente ainda do grau de saturação e do quão ramificada é a cadeia carbônica em questão. A inutilização do óleo vegetal *in natura* como combustível deve-se principalmente à alta viscosidade apresentada, o que dificulta a injeção desse nos bicos injetores [162]. De forma geral, o óleo vegetal usado como matéria-prima apresenta cerca de 10 a 12 vezes o valor da viscosidade cinemática apresentada pelo biodiesel produzido, indicando nesse último caso que a reação de conversão dos triglicerídeos em ésteres de cadeias menores ocorreu. Assim sendo, o óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* apresentou uma viscosidade cinemática de 44,5 mm² s⁻¹, cerca de 10 vezes ao apresentado para o biodiesel dessa oleaginosa, estando esse valor dentro do apresentado para as demais oleaginosas que são destinadas para esse fim [46, 163]. A viscosidade cinemática apresentada pelo óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* apresenta valores próximos aos apresentados para os óleo vegetais de algodão (44,6 mm²s⁻¹) e óleo vegetal residual de frituras (43,7 mm²s⁻¹) [92].

Esse parâmetro está relacionado com o grau de insaturação e o tamanho das cadeias de ácidos graxos que os compõem, e além disso, pode ser

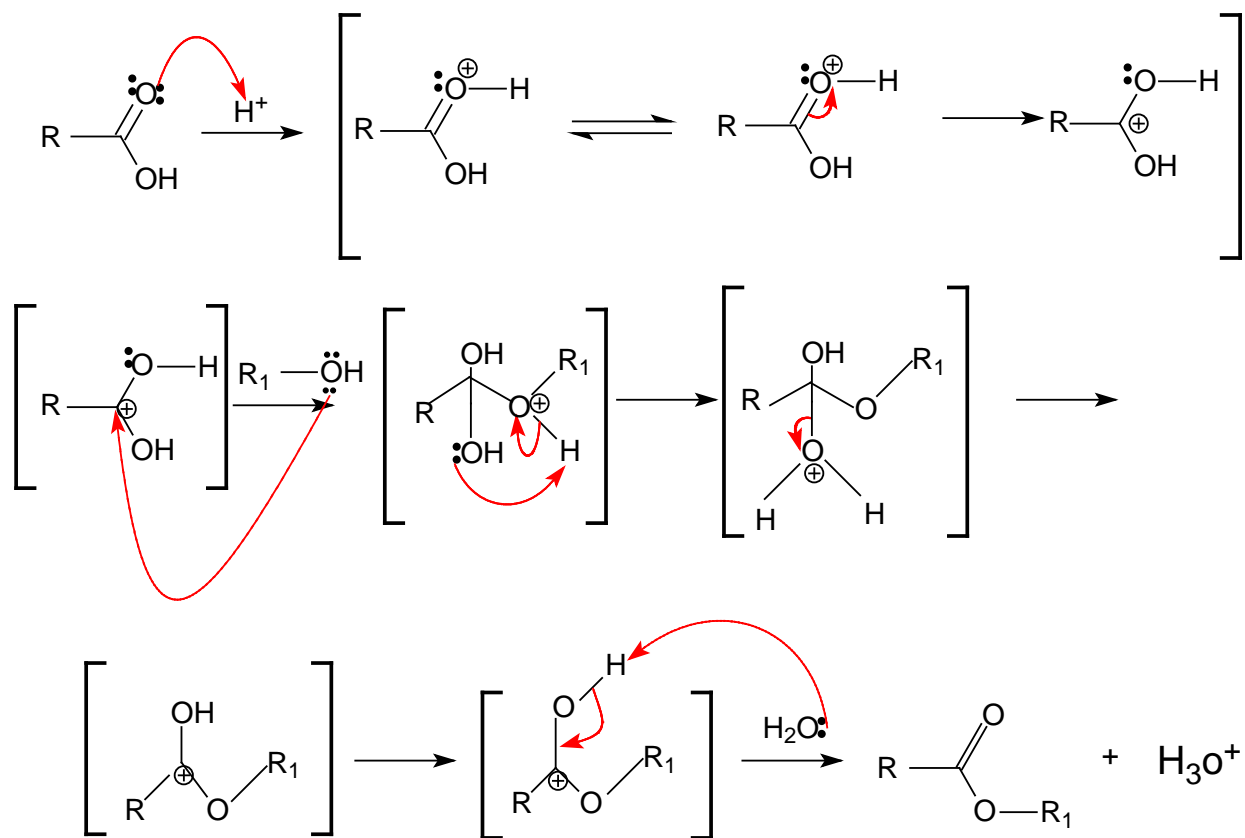
influenciado pela presença de ramificações e posicionamento das insaturações ao longo da cadeia. A medida desse fator é importante, pois, está relacionada à lubricidade do biocombustível, entretanto este parâmetro pode gerar um produto fora das especificações mesmo após a reação de conversão em ésteres, podendo comprometer o fluxo e atomização do biocombustível na câmara de combustão.

A determinação da viscosidade nos óleos vegetais justifica-se pelo fato de ser um parâmetro importante na escolha da matéria-prima a ser destinada para a produção de biodiesel. A viscosidade nos óleos vegetais pode favorecer as propriedades de lubricidade do biocombustível produzido, entretanto valores elevados para esse parâmetro podem gerar combustíveis fora da especificação, mesmo passando por processos como a reação de transesterificação.

4.1.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

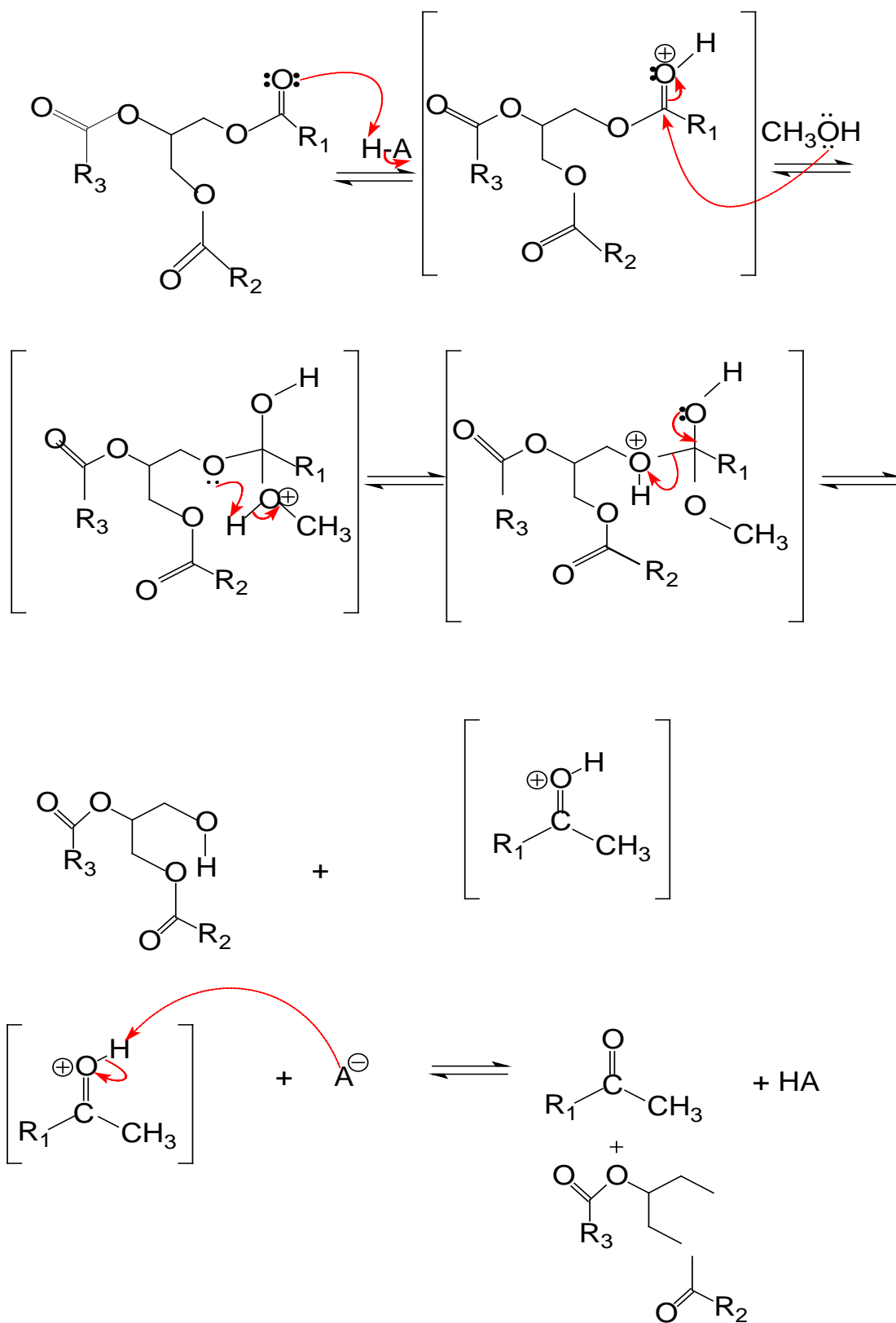
O índice de acidez é dado pela quantidade de base utilizada para neutralizar um grama de amostra. Dessa forma, a determinação desse parâmetro é de fundamental importância para o monitoramento da qualidade da matéria-prima que será destinada a produção de biodiesel. Matérias-primas com altos índices de acidez, remetem a um pré-tratamento da amostra, com a utilização de bases fortes, tais como, NaOH e KOH, com o objetivo de reduzir a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, ou ainda, determinam o tipo de catálise necessária para uma conversão de triacilgliceróis em ésteres de cadeias menores (biodiesel) [164]. Talebian-Kiakalaieh e colaboradores mostraram que óleo vegetais com baixos índices de acidez produzem metil ésteres de melhor qualidade do que óleo vegetais com altos índices de acidez [164]. Uma alternativa para as matérias primas de altos índices de acidez é a realização da reação em duas etapas (uma esterificação catalisada por ácido, seguida de uma catálise básica), cujo objetivo na primeira etapa é a redução do teor de ácidos graxos livres, devido ao excesso de ácido utilizado. O mecanismo da esterificação, da catálise ácida e da catálise alcalina são mostrado nas figuras, 28, 29 e 30, respectivamente.

Figura 28: Mecanismo de reação de Esterificação de Fischer (meio ácido)



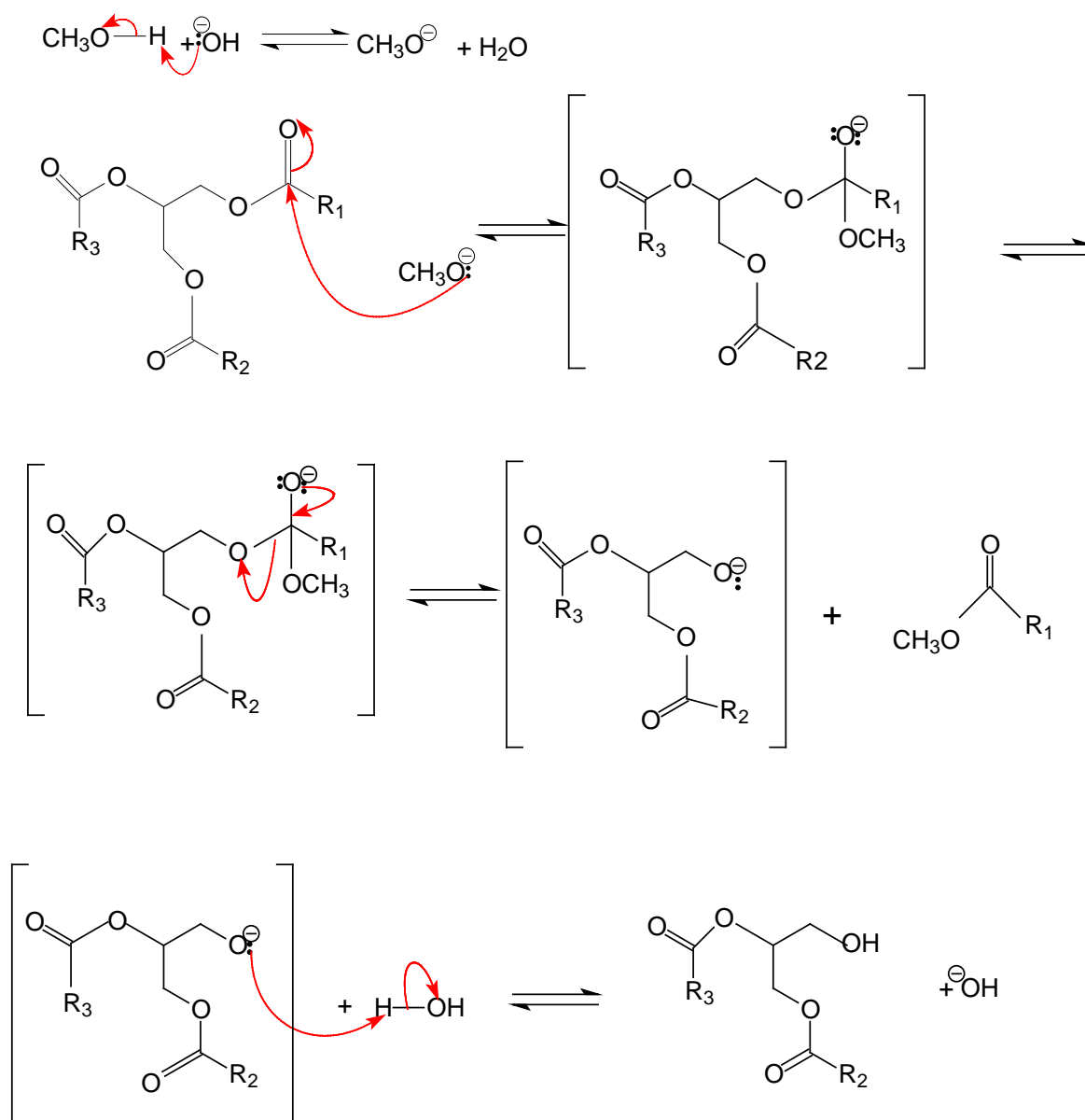
Fonte: Autor, (2015)

Figura 29: Mecanismo de reação de transesterificação – Catálise ácida



Fonte: Autor, (2015)

Figura 30: Mecanismo de reação de transesterificação – Catálise alcalina



Fonte: Autor, (2015)

Nessa etapa, os teores de ácidos graxos livres reduzem a menos de 1% [164]. O óleo vegetal de *Moringa oleifera* apresentou um índice de acidez de 13,2 mg KOH g⁻¹, sendo necessária a realização da catálise em duas etapas (*two-steps*). Esse alto índice está relacionado principalmente ao fato do óleo vegetal não ter passado por tratamentos prévios, tais como, etapas de neutralização, clarificação, desodorização, dentre outras, as quais, reduzem significativamente

esse parâmetro, ou ainda, podendo estar relacionado ao grau de maturação e condições de armazenamento das sementes para extração do óleo vegetal, a temperatura e o processo de extração, bem como as condições e tempo de armazenamento do óleo vegetal.

4.1.4 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

O óleo vegetal de *Moringa oleifera* Lam apresentou um valor de estabilidade à oxidação maior do que 60 horas. Isso deve-se principalmente à possível presença de antioxidantes considerados naturais presentes no óleo vegetal, como tocoferóis e tocotrienóis (Figura 9), os quais, podem ser degradados caso o óleo vegetal passe por um tratamento prévio. Dessa forma, caso haja uma etapa de neutralização do óleo vegetal, ocorrerá a degradação de parte dos antioxidantes presentes, uma vez que estes são em sua maioria de substâncias fenólicas. Além disso, esta estabilidade à oxidação está relacionada com fatores como, grau de insaturação dos ácidos graxos, posição das insaturações na cadeia carbônica, altas temperaturas, presença de umidade, presença de luz e exposição ao ar.

4.1.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de peróxido juntamente com a estabilidade à oxidação e viscosidade, são indicadores do grau de oxidação do óleo vegetal, de forma que altos índices de peróxido podem provocar mudanças de cor, sabor e odor dos óleos vegetais. O óleo vegetal de *Moringa oleifera* Lam apresentou um índice de peróxido de 10,4 meq Kg⁻¹. Esse valor foi superior ao estabelecido para óleos vegetais refinados pela ANVISA (10 meq Kg⁻¹). Esse valor pode estar relacionado ao tempo de estocagem do óleo vegetal extraído (aproximadamente 6 meses), porém, o mesmo não afetou significativamente a qualidade do biodiesel produzido, pois, o mesmo foi produzido em uma reação em duas etapas, reduzindo dessa forma, a quantidade de ácidos graxos de baixa massa molecular gerados nesse processo de oxidação.

4.1.6 TEOR DE ÁGUA E SEDIMENTOS

Esse parâmetro não é comumente medido para óleo vegetais e gorduras, porém, quando trata-se da escolha da matéria-prima para produção de biodiesel é um fator que deve ser considerado, pois podem ocorrer reações paralelas na conversão em ésteres. O óleo vegetal de *Moringa oleifera* Lam apresentou um teor de água de 840 mg kg⁻¹. Esse alto valor pode estar associado ao tempo de armazenamento do óleo vegetal até que o biodiesel fosse produzido e a consequente absorção de umidade. Anterior ao processo de produção do biodiesel, o óleo vegetal foi novamente rotaevaporado para redução do teor de água, sendo o teor obtido em torno de 300 mg kg⁻¹. Sabe-se que esse índice pode ser prejudicial principalmente quando procede-se a transesterificação alcalina, haja visto que, na presença de água em elevadas quantidades, induz-se à formação de sabão, sendo a reação de saponificação, uma reação paralela à reação de transesterificação. Nesse trabalho, a conversão em ésteres, se deu por um processo em duas etapas, sendo iniciado pela catálise ácida.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL REFINADO DE MORINGA OLEIFERA LAM

Na Tabela 2 são apresentados os valores referentes aos parâmetros analisados para o óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera* Lam, fornecidos pelo fabricante.

Tabela 2: Propriedades do óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera* Lam

| Propriedades | Unidades | Valor (Desvio n = 3) | Método | Limites |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------|
| Massa específica* | Kg m ⁻³ | 925,1** | ASTM D4052 | 900-950 |
| Cor* | - | Amarelo** | - | - |
| Índice de Refração* | | 1,242** | - | - |
| Ponto de Fulgor* | °C | >200°C** | - | - |
| Índice de Saponificação | mg KOH g ⁻¹ | 176 ** | MB-75 | 189-198 |
| Viscosidade Cinemática | mm ² s ⁻¹ | 33,5 ± 0,1 | ASTM D-445 | NC |
| Índice de Acidez | mg KOH g ⁻¹ | 0,13 ± 0,01 | ASTM D664 | Máx 0,5 |
| Estabilidade Oxidativa | h à 110°C | 3,5 ± 0,5 (Conferir) | EN 14112 | NC |
| Índice de Peróxido | meq Kg ⁻¹ | 27 ± 1 | ^a NBR 9678 | Máx 10 |
| Teor de Água | ppm | 320 ± 10 | EN ISO 12937 | - |

^a Valor estabelecido pela ANVISA

*Análises realizadas pela empresa Mother Herbs®

** Não foram realizadas replicatas

A massa específica (densidade) é uma propriedade importante e um alto valor pode ser indicativo para restringir a utilização de algum material como matéria-prima para a produção de biodiesel [165]. O óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera Lam* apresentou massa específica de 925,1 kgm⁻³. Este parâmetro está relacionado à possibilidade da presença de outras substâncias, como por exemplo, a água, a qual provoca uma variação no volume do óleo vegetal e conseqüentemente na sua massa específica. Além disso, essa contaminação poderá causar problemas ao biodiesel produzido, como, por exemplo, a queima ineficiente desse combustível na câmara de combustão além de uma maior liberação de gases poluentes [163].

A cor apresentada (amarelo e límpido) pelo óleo vegetal de *Moringa* é semelhante a óleo vegetais comerciais, tais como, soja, milho, girassol, dentre outros. Esse parâmetro não é estabelecido por norma, porém deve-se apresentar límpido para o consumo. Altos teores de água e presença de contaminantes, oriundos do armazenamento e transporte desse material poderiam alterar esse parâmetro devido a processos oxidativos gerados por esses [166]. A ANVISA, agência regulamentadora do controle de qualidade de óleo vegetais no Brasil, não estabelece parâmetro para o óleo vegetal de *Moringa Oleifera*, porém, quando comparado aos óleo vegetais de milho (1,470-1,473) e soja (1,465-1,475). De Lalas e Tsaknis [77] não há variações significativas desse índice de acordo com a região a qual é cultivada, bem como o solvente extrator. Nesse trabalho o óleo vegetal de *Moringa oleifera Lam* apresentou um valor de 1,4620 ± 0,005 de índice de refração. No presente trabalho, esse óleo vegetal apresentou índice inferior (1,242). Isso pode estar relacionado à uma maior quantidade de compostos que dificultam a passagem de luz pela amostra, ou mesmo a presença de grupos cromóforos que possuem comprimentos de ondas diferentes dos apresentados normalmente para esse óleo vegetal ($\lambda \approx 570$ nm), a exemplo da clorofila. A intensidade da cor dos óleo vegetais dependem da eficiência de remoção desses pigmentos nos processos de degomagem, refino e etapas de branqueamento do óleo vegetal [167].

O índice de saponificação do óleo vegetal de moringa foi de 176 mg KOH/g. Os resultados são semelhantes aos encontrados para outras oleaginosas de composição semelhante [165,167]. O óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera* Lam apresentou baixa estabilidade à oxidação (3,5 h \pm 0,5), sobretudo em comparação ao óleo vegetal bruto das sementes coletadas no Brasil. Um valor mínimo para esse parâmetro não é apresentado em norma para óleos vegetais, porém este índice está relacionado a um maior processo de oxidação da matéria-prima [47, 73]. Este valor pode estar relacionado também à quantidade de antioxidantes naturais tal como os tocoferóis presentes na amostra, de forma que quanto maior este índice, maior pode ser a quantidade de tocoferol presente, o qual retarda o processo oxidativo. Quando comparado ao óleo vegetal bruto de Moringa, o óleo vegetal refinado apresentou estabilidade oxidativa menor, devido ao fato deste óleo vegetal ter passado por processos de neutralização, degomagem, dentre outros [167].

Em relação à acidez, o valor encontrado foi de 0,13 \pm 0,01 mg KOH g⁻¹, valor esse considerado baixo, diferente do óleo vegetal bruto, possibilitando a transesterificação alcalina de forma direta, sem a necessidade de tratamento prévio da matéria-prima [83].

Essa matéria-prima apresentou alto índice de peróxido 27 meq Kg⁻¹ quando comparado ao estabelecido pela norma NBR 9678 (máx 10 meq Kg⁻¹). Altos índices de peróxido podem indicar processos oxidativos no material, ou ainda, uma alta concentração de ácidos graxos poliinsaturados [47,51]. Esse índice está relacionado também à estabilidade à oxidação, de forma que quanto maior esse índice, menor a estabilidade oxidativa [46,92].

O teor de água apresentado pelo óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera* Lam foi de 320 \pm 10 ppm. Essa análise é importante, pois, uma matéria-prima com um alto índice possibilita a formação de sabões, reação essa paralela à reação de transesterificação. Dessa forma, não foi necessária a utilização de uma etapa de secagem do óleo vegetal, em estufa ou com o uso de rotaevaporador, ou ainda, a necessidade de utilização de agentes secantes, tais como, o Na₂SO₄ para a redução do teor de umidade.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO VEGETAL BRUTO DE *MORINGA OLEIFERA LAM*

4.3.1 TEOR DE ÉSTERES - COMPOSIÇÃO

Essa análise é de fundamental importância para o monitoramento de reação de conversão de triacilgliceróis em ésteres alquílicos. A análise do biodiesel produzido foi realizada com a EN 14103, a qual estabelece um teor de ésteres mínimo de 96,5% em massa. A massa do éster é obtida através da relação entre área total dos picos dos ésteres pela área do padrão utilizado (heptadecanoato de metila). O rendimento em ésteres foi de 96,8% (m/m). Os resultados da composição de ésteres para o biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam* são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Teor de ésteres metílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo vegetal bruto de *Moringa oleifera Lam*

| ÉSTERES METÍLICOS | ^aNC/ND | % (massa) |
|--------------------------|--------------------------|------------------|
| Palmitato de Metila | C16:0 | 5,2 ± 0,1 |
| Palmitoleato de metila | C16:1 | 1,4 ± 0,1 |
| Estearato de metila | C18:0 | 4,0 ± 0,1 |
| Oleato de metila | C18:1 | 81,6 ± 0,5 |
| Linoleato de metila | C18:2 | nd |
| Linolenato de metila | C18:3 | nd |
| Araquidato de metila | C20:0 | 2,1 ± 0,1 |
| Gadoleato de metila | C20:1 | nd |
| Behenato de metila | C22:0 | 1,9 ± 0,1 |
| Eruciato de metila | C22:1 | nd |

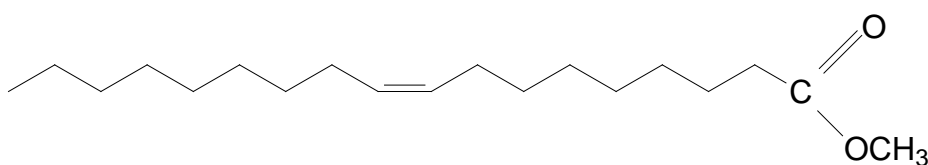
| | | |
|----------------------|-------|------------|
| Lignocérico | C24:0 | 3,8 ± 0,1 |
| Σ Saturados | - | 17,0 ± 0,1 |
| Σ Insaturados | - | 83,0 ± 0,1 |

^a NC = número de carbonos; ND = número de duplas ligações, nd = não detectado

O cromatograma do teor de ésteres é mostrado no anexo 1.

Observa-se que o biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam* é composto majoritariamente por oleato de metila (81,6%). Esse valor pode ser relacionado à alta estabilidade à oxidação apresentada pelo mesmo, devido à ausência de hidrogênios bis-alílicos, sendo esses os principais responsáveis pela redução da estabilidade oxidativa do biodiesel. A estrutura do oleato de metila obtido, é representada na Figura 31.

Figura 31: Representação da estrutura do oleato de metila



Fonte: Autor, (2015)

Yang e colaboradores [54] mostraram a relação negativa entre os ácidos graxos poliinsaturados e o período de indução para os biodieseis de soja, canola e sebo, demonstrando que quanto maior o teor de ácidos graxos poliinsaturados menor o período de indução (menor estabilidade à oxidação).

Foram realizadas também para o biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam*, as análises de viscosidade cinemática (40°C), índice de acidez, estabilidade à oxidação (Método Rancimat) e teor de água (Método Karl Fischer), sendo os resultados apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Caracterização físico-química do biodiesel metílico obtido a partir do óleo vegetal bruto de *Moringa oleifera Lam*

| Propriedade (unidades) | Valor (Desvio n = 3) | Limite | Método |
|--|----------------------|----------|--------------|
| *Teor de Éster (%m/m) | 96,8 | 96,5 | EN14103 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² s ⁻¹) | 4,50 ± 0,14 | 3,0-6,0 | ASTM D445 |
| Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹) | 0,21 ± 0,05 | máx 0,50 | EN 14104 |
| Estabilidade à Oxidação (h, a 110°C) | 19,3 ± 0,3 | >8,0 | EN 14112 |
| Massa específica (Kg m ⁻³) | 882,5 ± 0,1 | 850-900 | ASTM D-4052 |
| **Teor de Água (ppm) | 257,3 ± 0,5 | 200 | EN ISO 12937 |

*Não foi realizada replicatas adicionais

** Foi medido anterior à mudança no teor de água. Quando medido esse valor limite era de 500 ppm.

4.3.2 TEOR DE ÉSTERES – RENDIMENTO

Kafufu e colaboradores, produziram o biodiesel de *Moringa oleifera Lam* e obtiveram rendimento de conversão da ordem de 98,7% (m/m) [83].

Da Silva e colaboradores, obtiveram cerca de 98% (m/m) de rendimento em ésteres, usando a *Moringa* como matéria prima para produção de biodiesel. [83].

O biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam* obtido nesse trabalho, apresentou um teor de ésteres de 96,8% indicando que houve uma satisfatória conversão em ésteres metílicos. Dessa forma, observou-se uma boa separação entre as fases (ésteres/glicerina), facilitando o processo de separação das mesmas por decantação. Após 10 minutos da transferência do conteúdo reacional para o funil de separação, observou-se a separação das fases (Figura 32), porém para uma melhor separação esperou-se o período de 24 horas para que toda a glicerina fosse removida e o biodiesel retirado do funil para a próxima etapa do processo (purificação por lavagem com água quente, com temperaturas entre 85-90°C). Essa conversão em ésteres poderia ser melhorada com a otimização dos parâmetros de reação, tais como, quantidade de álcool, quantidade de catalisador, velocidade de agitação e temperatura, porém, isso

não foi objeto de estudo desse trabalho, buscando seguir condições já indicadas na literatura para a produção de biodiesel por transesterificação utilizando essa oleaginosa [83].

Figura 32: Processo de separação de fases por decantação entre os ésteres metílicos de *Moringa oleifera Lam* (Fase superior) e glicerina (Fase inferior)



Fonte: Autor, (2015)

4.3.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

A análise de viscosidade é um importante fator que deve ser monitorado, pois está relacionado à alta ou baixa fluidez com que o combustível entrará na câmara de combustão podendo prejudicar bombas e bicos injetores e ainda, a combustão (eficiência energética) do combustível em questão. O biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam* apresentou um valor de $4,50 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, valor este dentro de estabelecido pela norma ASTM D445, a qual estabelece que esse material deve estabelecer um valor entre $3,0 - 6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dessa forma, um dos principais objetivos da reação de transesterificação foi alcançado, ou seja, a redução significativa da viscosidade cinemática quando comparada ao óleo vegetal, aproximando esse valor ao estabelecido para o óleo vegetal diesel mineral que é comercializado, potencializando dessa forma, o uso desse produto sem necessidade de adaptação nos motores. Esse parâmetro está relacionado

também à eficiência de conversão dos triacilgliceróis em ésteres (teor de éster) e com o teor de glicerina (glicerina livre e glicerina total), de forma que, quando maior a viscosidade, maior o teor de mono, di e triglicerídeos presentes, podendo indicar uma baixa conversão catalítica.

4.3.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é um parâmetro que está relacionado ao estado de oxidação do produto, de forma que, quanto maior é o índice de acidez, mais oxidado o produto está, podendo esta oxidação ser resultado de processos como hidrólise e decomposição térmica. Esse parâmetro está também relacionado com a presença de ácidos graxos livres, de forma que, quanto maior este índice, mais intenso será o processo de corrosão de partes integrantes do motor, como bicos injetores, pistões, bronzinas, camisas, dentre outros.

O valor encontrado para o biodiesel metílico de *Moringa* foi de 0,21 mg KOH g⁻¹, estando este dentro do valor estabelecido em norma (máx 0,50 mg KOH g⁻¹). Esse valor indica que a quantidade de base usada na transesterificação (1% m/m) foi suficiente para promover a conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos, e além disso, para neutralizar a maior parte dos ácidos graxos livres presentes na matéria-prima.

4.3.5 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

O biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam* apresentou um valor de estabilidade oxidativa de 19,3 horas, valor esse muito acima do estabelecido pela norma (mínimo de 6 horas). Isto está relacionado principalmente à possível presença de tocoferóis na amostra de óleo vegetal, os quais podem ainda estar presentes no biodiesel após a reação de transesterificação.

4.3.6 TEOR DE ÁGUA E SEDIMENTOS

A presença de água durante a produção do biodiesel, estocagem e seu uso como combustível, não pode ser ignorada, pois pode gerar diversos problemas. Esses problemas incluem: reações de hidrólise, decréscimo do calor de combustão, corrosão de partes componentes do sistema e aceleração da

decomposição [166]. A presença de água promove ainda um aumento de depósitos em motores além de favorecer a proliferação de microrganismos quando o mesmo é armazenado em tanque [1].

Quando realizada a análise, o valor medido foi de 257,3 ppm². Esse valor apresentado está fora do estabelecido pela legislação (< 200 ppm), porém pode ser enquadrado fazendo-se uma secagem em evaporador rotativo com aquecimento em torno de 90°C, ou ainda, fazendo o uso de um agente secante, a exemplo da sílica, sulfato de magnésio (MgSO₄) ou sulfato de sódio (Na₂SO₄).

Dessa forma, nota-se que a reação de transesterificação é prevalectida frente à reação de saponificação uma vez que esta última ser uma reação contrária a de interesse. Além disso, esse combustível com um baixo teor de umidade remete a uma queima mais eficiente, diminuindo ainda possíveis corrosões em partes integrantes dos motores. Adicionalmente, a presença de água afeta a separação de fases glicerina/biodiesel pela possibilidade de formação de emulsões [166]. Foi realizada a caracterização físico química do biodiesel obtido a partir do óleo vegetal de *Moringa oleifera* Lam refinado, sendo esses valores apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Caracterização físico-química do biodiesel metílico de *Moringa oleifera* Lam obtido a partir do óleo vegetal refinado de *Moringa oleifera* Lam.

| Propriedade (unidades) | Valor (Desvio n = 3) | Limite | Método |
|--|----------------------|----------|--------------|
| *Teor de Éster (%m/m) | 98,8 | 96,5 | EN14103 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² s ⁻¹) | 3,7 ± 0,2 | 3,0-6,0 | ASTM D445 |
| Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹) | 0,051 ± 0,001 | máx 0,50 | EN 14104 |
| Estabilidade à Oxidação (h, a 110°C) | 4,9 ± 0,5 | >8,0 | EN 14112 |
| Massa específica (Kg m ⁻³) | 877,1 ± 0,1 | 850-900 | ASTM D-4052 |
| ⁵ Teor de Água (ppm) | 557,1 ± 15,01 | 200 | EN ISO 12937 |

* Não foram realizadas replicatas

Com exceção da estabilidade à oxidação e do teor de água, os demais parâmetros apresentaram-se dentro das normas estabelecidas, de acordo com

² A análise de caracterização físico química do biodiesel foi realizada anterior à mudança da norma estabelecida pela ANP. Em sua resolução anterior (RANP 14/12) o valor máximo estabelecido era de 350 ppm. Na resolução atual (RAN 45/14) esse valor é de 200 ppm.

as metodologias utilizadas. Dessa forma, prosseguiu-se com os testes de imersão utilizando o biodiesel obtido. A baixa estabilidade oxidativa apresentada pelo biodiesel pode ser resultante dos processos utilizados para refino do óleo vegetal e a possível eliminação do tocoferol presente naturalmente na oleaginosa, uma vez que este possui um valor agregado maior se vendido separadamente para a indústria farmacêutica e de cosméticos.

4.4 RENDIMENTO, VOLTAMETRIA, DPPH, FENÓIS TOTAIS E PROANTOCIANIDINAS DOS EXTRATOS DE 70 E 98%

Na tabela 6 são apresentados os valores de rendimento de extração de compostos fenólicos a partir das folhas de *Moringa Oleifera*, voltametria, DPPH, fenóis totais e proantocianidinas dos extratos de 70 e 98%.

Tabela 6: Rendimento de extração, voltametria, CE₅₀ pelo método DPPH, fenóis totais e proantocianidinas dos extratos de 70 e 98%.

| Extrato | Rendimento da extração - folhas (%) | Voltametria (tampão acetato) | | Voltametria (tampão fosfato) | | DPPH CE50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ | Fenóis totais (mg EAG g ⁻¹ de extrato) | Proantocianidinas (mg de EC g ⁻¹ de extrato) |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------------------|---|---|
| | | Densidade de carga (μC) | Potencial (V) | Densidade de carga (μC) | Potencial (V) | | | |
| | | | | | | | | |
| Etanol 98% | 11,5 | 23,9 \pm 2,2 | 0,425 \pm 0,002 | 16,4 \pm 1,3 | 0,294 \pm 0,003 | 76,74 \pm 0,43 | 39,80 \pm 0,73 | 4,05 \pm 1,77 |
| Etanol 70% | 31,2 | 37,2 \pm 0,4 | 0,424 \pm 0,008 | 28,3 \pm 1,5 | 0,285 \pm 0,003 | 50,13 \pm 0,11 | 57,00 \pm 3,06 | 9,52 \pm 0,16 |

A atividade antioxidante da planta depende do tipo de polaridade do solvente extrator, do processo de isolamento, da purificação e ativação dos compostos, bem como o sistema de teste e o substrato o qual o antioxidante será utilizado [64]. Dessa forma, se faz necessário um conhecimento prévio acerca das características da substância a qual se deseja realizar a extração, bem como, características dos possíveis solventes que possam ser utilizados.

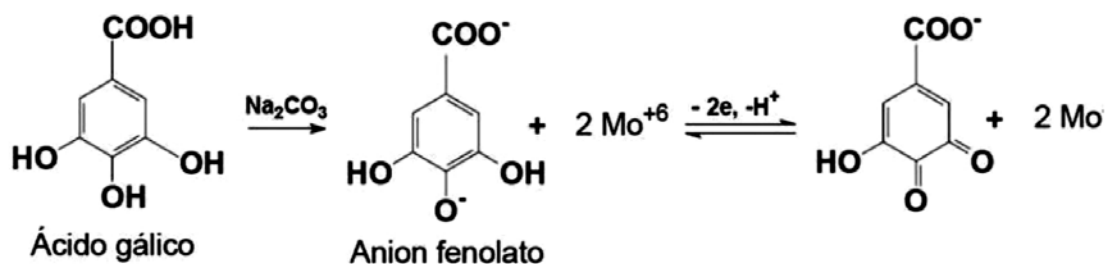
Tem sido sugerido que os fatores determinantes para a atividade antioxidante são a natureza lipofílica das moléculas e a afinidade do antioxidante pelos lipídeos [64]. A qualidade dos extratos naturais e sua atividade antioxidante não dependem apenas da qualidade da planta, mas também da sua posição geográfica, das condições de clima, idade e armazenamento [64].

Com relação ao rendimento de obtenção dos extratos (Tabela 6), verifica-se uma correlação positiva entre a polaridade do solvente e o rendimento da extração. O extrato em etanol 70%, que é mais polar, apresentou maior rendimento (31,2%) em relação à extração em etanol 98% (11,5%).

As amostras de extrato etanólico 70% e extrato etanólico 98% foram submetidas à avaliação do teor de fenóis totais (Método Folin Ciocalteu), Proantocianidinas (Método de Vanilina) e atividade antioxidante (Método de Sequestro do Radical Livre – DPPH).

Na análise de fenóis totais, é utilizado o reagente de Folin–Ciocalteu o qual, contém uma mistura dos ácidos fosfomolibídico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) e fosfotungstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) formando uma solução de coloração amarela com absorção máxima em 760 nm. Em meio básico, ocorre a desprotonação dos compostos fenólicos, gerando ânions fenolatos. Em seguida, ocorre uma reação de oxirredução entre o ânion gerado e o reagente de Folin, no qual os ácidos fosfomolibídico e fosfotungstico sofrem redução, ocasionando a mudança de cor do meio reacional de amarela para azul e o composto fenólico é oxidado, como pode ser observado na Figura 33.

Figura 33: Representação do ácido gálico na presença de íon molibdênio (Reagente de Folin-Ciocateau) [168].



Para a determinação de fenóis totais, foi construída uma curva analítica a partir das absorvâncias obtidas para as amostras de concentração conhecida de ácido gálico.

Os compostos fenólicos possuem grupos hidroxila na sua cadeia, indicando um sítio polar nessa parte da mesma. Dessa forma, possuem, de forma geral, uma menor afinidade por solventes apolares, tais como tolueno, hexano e cicloexano e maior afinidade por solvente polares, tais como metanol e etanol.

Essa correlação pode ser estendida ao teor de fenóis totais e proantocianidinas (tabela 6) onde, o extrato em etanol 70% apresenta um teor de fenóis totais e proantocianidinas ($57,0 \pm 3,1$ mg EAG g^{-1} de extrato e $9,5 \pm 3,1$ mg de EC g^{-1} de extrato, respectivamente) maior que o extrato em etanol 98% ($39,8 \pm 0,7$ mg EAG g^{-1} de extrato e $4,0 \pm 1,8$ mg de EC g^{-1} de extrato, respectivamente). Uma vez que o teor fenóis totais é superior ao de proantocianidinas, através destes dados pode-se verificar também que, provavelmente, ambos os extratos apresentam compostos fenólicos de estruturas menores.

Na análise de atividade antioxidante pelo sequestro do radical DPPH, a quantidade de DPPH consumida pelo antioxidante é expressa em porcentagem de atividade antioxidante (%AA), sendo que a quantidade de amostra necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50% é denominada concentração eficiente (CE_{50}), também chamada de concentração inibitória (CI_{50}). Uma amostra com elevada atividade antioxidante apresentará maior consumo de DPPH e, portanto, a concentração eficiente CE_{50} será baixa. Com relação ao CE_{50} obtido pela atividade antioxidante pelo método de seqüestro de radical DPPH, segundo Reynertson et al. [169], amostras com valores de CE_{50} abaixo de $50 \mu g mL^{-1}$ são consideradas muito ativas, entre 50 e $100 \mu g mL^{-1}$ moderadamente ativas, entre $100 \mu g mL^{-1}$ e $200 \mu g mL^{-1}$ pouco ativas, e acima de $200 \mu g mL^{-1}$ o extrato é considerado inativo.

Nas análises da atividade antioxidante pelo sequestro de radical DPPH o extrato em etanol 70% apresentou CE_{50} de $50,13 \pm 0,11 g mL^{-1}$ e o extrato em etanol 98% apresentou um CE_{50} de $76,74 \pm 0,43 g mL^{-1}$ (tabela 6), sendo

verificado portanto que o extrato em etanol 70% apresentou maior atividade antioxidante em relação ao extrato em etanol 98%, sendo possível correlacioná-lo positivamente ao teor de fenóis totais e proantocianidinas.

Na voltametria por pulso diferencial, o potencial de oxidação e a intensidade de corrente podem ser relacionados com a atividade antioxidante. Quanto menor o potencial de oxidação em que ocorre a oxidação de uma certa molécula antioxidante em um experimento eletroquímico (voltametria), maior será a atividade antioxidante do composto ou do grupo de compostos. A corrente é proporcional à concentração do composto ou dos compostos. Assim, a densidade de carga calculada através da corrente e potencial obtidos para o pico de oxidação é proporcional à concentração de antioxidantes na amostra. Nas análises dos extratos pode-se verificar que ambos apresentam o mesmo potencial de oxidação (0,425 V), o que mostra que os compostos presentes nos extratos apresentam o mesmo comportamento eletroquímico. Porém, com relação à densidade de carga, o extrato em etanol 70% apresenta maior quantidade em relação ao extrato em etanol 98% ($37,2 \pm 0,4 \mu\text{C}$ e $23,9 \pm 2,2 \mu\text{C}$, respectivamente), fato que corrobora com as outras análises (tabela 6).

Diversos testes foram realizados com o extratos das folhas de *Moringa oleifera Lam* afim de avaliar o efeito da sua adição em diversas concentrações a diversos biodieseis. O uso de antioxidantes naturais em comparação com antioxidantes sintéticos já foi relatado por diversos autores [65,94].

Diversos fatores podem ser analisados quando extratos naturais são adicionados ao biodiesel, tais como, índice de peróxido, índice de iodo, viscosidade, estabilidade à oxidação, dentre outros, [65,94,170] sendo esse último de fundamental importância quando trata-se do monitoramento da qualidade do biodiesel quando este é submetido a processos degradativos ocorridos pelo armazenamento em tanques.

4.5 TESTES DE ADIÇÃO DE EXTRATOS ETANÓLICOS 70 E 98% EM AMOSTRAS DE BODIESEL

Uma vez constatada a atividade antioxidante dos extratos etanólicos, realizaram-se experimentos de adição destes extratos a biodieseis de soja e de óleo vegetal residual com o intuito de verificar o efeito na estabilidade à oxidação.

A tabela 7 apresenta os valores de tempo de indução obtidos para os biodieseis metílico residual (BMR) e de soja (BMS), e após adição de extratos 70% e 98% em três níveis de concentração e comparação com o antioxidante TBHQ na mesma concentração.

Tabela 7: Estabilidade oxidativa (período de indução) dos biodieseis metílico residual e de soja, e com adição de diferentes concentrações de extrato 70%, extrato 98% e TBHQ.

| Concentração de extrato adicionado (100 ppm) | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------|
| AMOSTRA | SEM EXTRATO | EXTRATO 70% | EXTRATO 98% | TBHQ |
| BMR | 1,7h | 1,9h | 2,3h | 2,0h |
| BMS | 3,8h | 4,8h | 10,3h | 8,6h |
| Concentração de extrato adicionado (500 ppm) | | | | |
| AMOSTRA | SEM EXTRATO | EXTRATO 70% | EXTRATO 98% | TBHQ |
| BMR | 1,7h | 2,6h | 4,2h | 3,5h |
| BMS | 3,8h | 10,8h | 18,2h | 11h |
| Concentração de extrato adicionado (1000 ppm) | | | | |
| AMOSTRA | SEM EXTRATO | EXTRATO 70% | EXTRATO 98% | TBHQ |
| BMR | 1,7h | 4,7h | 19,7h | 10,6h |
| BMS | 3,8h | 10,5h | 21,2h | 12,8h |

Para todos os casos, verificou-se aumento da estabilidade à oxidação (período de indução em horas), porém o aumento foi mais acentuado após adição dos extratos em 98% em etanol, que apresentou menor poder antioxidante em comparação ao extrato em 70%, conforme resultados da tabela 6. A explicação para este resultado pode ser devido à maior solubilidade dos compostos antioxidantes presentes no extrato em 98% em etanol nos biodieseis estudados, uma vez que este extrato apresenta menor polaridade em relação ao extrato 70%, ou seja, os compostos extraídos no extrato 98% em etanol possuem polaridade mais próxima a dos biodieseis e assim maior solubilidade nos

mesmos. Resultado semelhante foi observado ao avaliarem-se os antioxidantes comerciais TBHQ e BHT em blendas de óleo vegetal diesel com biodiesel, em que a estabilidade à oxidação foi maior empregando o BHT em misturas contendo óleo vegetal diesel, enquanto que em amostras de biodiesel puro, o TBHQ foi mais eficaz. Segundo Karavalakis *et. al* [171], o BHT é menos polar que o TBHQ e portanto mais solúvel em óleo vegetal diesel, o que explica seu efeito positivo em blendas contendo óleo vegetal diesel.

A tabela 8 apresenta o efeito da adição de extrato em etanol 98% na concentração de 1000 ppm no biodiesel metílico residual (BMR), biodiesel metílico de soja (BMS), biodiesel metílico de girassol (BMG), biodiesel metílico de canola (BMC) e biodiesel metílico de milho (BMMi). Com exceção do BMC, todos os biodieseis apresentaram valores de período de indução fora na norma (< 6 h).

Tabela 8: Estabilidade oxidativa de diferentes biodieseis sem extrato e com o acréscimo de 1000 ppm de extrato 98% em etanol.

| AMOSTRA | SEM EXTRATO | EXTRATO 98% |
|---------|-------------|-------------|
| BMR | 1,7h | 19,7h |
| BMS | 3,8h | 18,2h |
| BMG | 1,5h | 9,2h |
| BMC | 12,4h | 14,2h |
| BMMi | 5,9h | 12,7h |

Considerando que o biodiesel pode ser produzido por diversas fontes, como soja, canola, girassol, dentre outros, e esses variam em relação à sua composição e possivelmente em relação à quantidade de radicais livres gerados, foi observado um aumento significativo do período de indução enquadrando os biodieseis BMR, BMS, BMG e BMMi que estavam fora de especificação em relação à estabilidade oxidativa (mínimo estabelecido pela ANP que é de 8 horas. Observa-se também que a maior eficiência no aumento no período de indução deu-se para o BMR indicando dessa forma a eficiência na utilização de

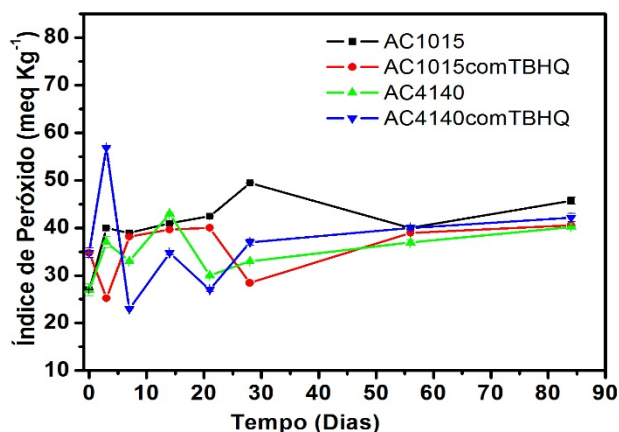
extratos naturais, como o da *Moringa Oleifera*, para adição como antioxidantes em amostras de biodiesel.

4.6 – ENSAIOS DE CORROSÃO COM BODIESEL DE MORINGA OLEIFERA LAM – AÇO CARBONO 1015 E 4140

4.6.1 ANÁLISE DO ÍNDICE DE PERÓXIDO DE BODIESEL METÁLICO DE MORINGA OLEIFERA Lam SUBMETIDO A TESTES DE CORROSÃO POR IMERSÃO UTILIZANDO AÇO CARBONO 1015 E AÇO CARBONO 4140

Com o objetivo de simular as condições reais de estocagem, foram realizados testes de imersão utilizando o biodiesel de *Moringa oleifera Lam* com dois tipos de aço carbono diferentes (AC1015 e AC4140). Avaliaram-se mudanças nos índices de peróxido, estabilidade à oxidação (medida pelo período de indução) e índice de acidez. As medidas do índice de peróxido são apresentadas na figura 34, a seguir.

Figura 34: Variação do índice de peróxido para biodieseis de *Moringa oleifera Lam* sem e com a adição de TBHQ (500 mg kg^{-1}) expostos a AC 1015 e AC 4140.



Apesar de não ser um parâmetro estabelecido para as amostras de biodiesel, o índice de peróxido é um fator importante de ser analisado, pois está correlacionado à oxidação do material quando armazenado nos tanques [46,172]. Observa-se variações dos valores ao longo do tempo de imersão nas diferentes condições e sendo que o antioxidante não levou à diminuição do índice de peróxido dos biodieseis. A razão deste parâmetro não ser usualmente empregado para biodieseis é que se verifica o aumento do valor em condições oxidativas devido ao aumento da concentração de peróxidos e hidroperóxidos,

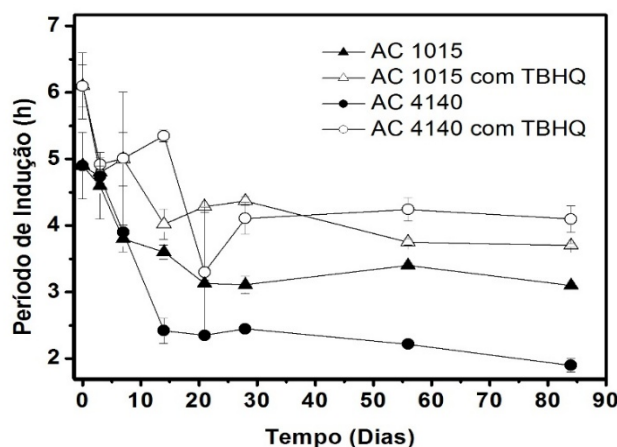
mas após certo avanço destas reações, inicia-se a formação de polímeros como etapa subsequente da oxidação de óleo vegetais e biodiesel, o que leva à diminuição do índice de peróxido [173]. Portanto, nestes ensaios, este parâmetro não foi conclusivo.

De acordo com Bondioli et.al, há um pequeno aumento no índice de peróxido durante o teste de imersão utilizando placas que contenham ferro [174]. Observa-se (Figura 34) que as amostras com TBHQ apresentam menores valores para esse índice, sobretudo nas primeiras semanas de teste, período no qual há uma maior formação de radicais oxidados formados. Para o AC 4140 na presença do TBHQ, um aumento abrupto ocorreu nos primeiros dias de teste, podendo estar associado à um processo degradativo causado pela presença de umidade, luz ou outros fatores relacionados ao mal armazenamento da amostra. Além disso, observa-se que esse índice aumenta ao longo do período de teste.

4.6.2 ANÁLISE DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DE BODIESEL METÁLICO DE MORINGA OLEIFERA Lam SUBMETIDO À TESTES DE CORROSÃO POR IMERSÃO UTILIZANDO AÇO CARBONO 1015 E AÇO CARBONO 4140

A Figura 35 apresenta os valores de período de indução para os biodieseis de *Moringa oleifera* produzidos a partir do óleo vegetal de *Moringa* refinado, de origem indiana.

Figura 35: Variação do período de indução para biodieseis de *Moringa oleifera Lam* sem antioxidante e com a adição de TBHQ (500 mg kg^{-1}) expostos a AC 1015 e AC 4140

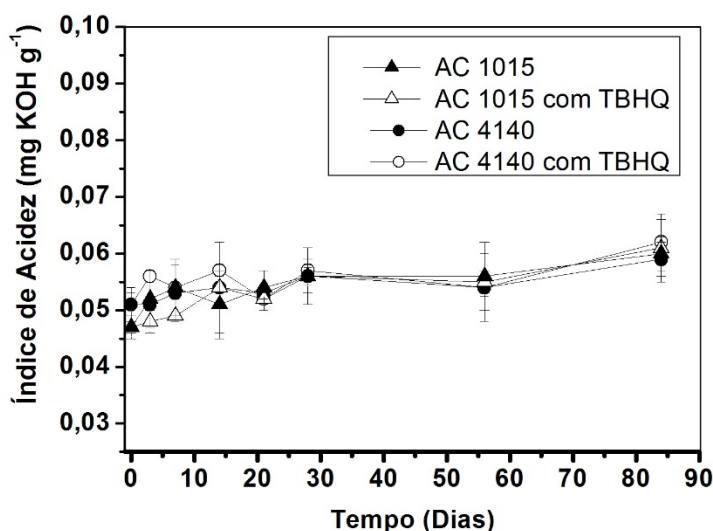


Observa-se que as amostras com TBHQ apresentam valores superiores de período de indução do que as amostras sem o antioxidante. Com exceção da amostra de Aço 4140 com TBHQ, todas as demais apresentaram redução do período de indução nas três primeiras semanas do teste, o que pode indicar que esse antioxidante teve a sua concentração diminuída no período indicado. Além disso, observa-se pela figura 34, que o índice de peróxido para essas amostras, com exceção da amostra de Aço 4140 com TBHQ (na primeira semana de teste), aumentou durante os 21 primeiros dias, indicando que processos oxidativos ocorreram nessas amostras. Essa oxidação pode ter acontecido devido ao alto teor de água (557,1 ppm) apresentado pela amostra controle, além do contato ao metal.

4.6.3 ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ DE BIODIESEL METÁLICO DE MORINGA OLEIFERA Lam SUBMETIDO À TESTES DE CORROSÃO POR IMERSÃO UTILIZANDO AÇO CARBONO 1015 E AÇO CARBONO 4140

O índice de acidez foi medido para as amostras com e sem TBHQ expostas a ambos os aços ao longo do teste de imersão com o objetivo de analisar se há uma variação significativa desse parâmetro ao longo do teste. Os valores apresentados para amostras são reportados na figura 36.

Figura 36: Variação do índice de acidez para biodiesel de *Moringa oleifera Lam* sem e com a adição de TBHQ (500 mg kg⁻¹) expostos a AC 1015 e AC 4140.

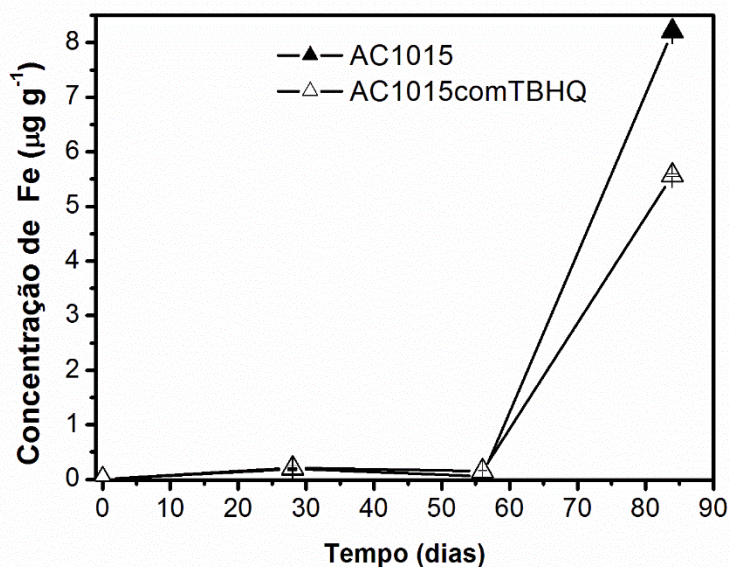


O biodiesel de *Moringa Oleifera* não apresentou variações significativas dos índices de acidez ao longo do teste, sendo os valores encontrados próximos do valor apresentado pelo biodiesel sem imersão das placas e adição de antioxidante ($0,051 \pm 0,001 \text{ mg KOH g}^{-1}$). Dessa forma, observa-se que o processo de corrosão ocorrido nas placas não influenciou significativamente esse parâmetro. Knothe et. al relataram que viscosidade e índice de acidez de biodieseis produzidos a partir de diversas matérias primas e armazenados durante 170-200 dias a uma temperatura de 20-22°C não excede os valores de viscosidade e índice de acidez estabelecidos pelas normas [47].

4.7 DETERMINAÇÃO DE Fe NAS AMOSTRAS DE BIODIESEL SUBMETIDAS AOS TESTES IMERSÃO COM AÇO 1015 E 4140 POR FAAS

Com o intuito de analisar e quantificar a liberação de ferro existente nas placas de AC 1015 e 4140, a determinação de Fe por absorção atômica por chama foi realizada nas amostras. A concentração de ferro obtida durante o teste de imersão é ilustrada na figura 37. O teor de Fe nas amostras de biodiesel com e sem TBHQ exposto a AC 4140 situou-se abaixo do limite de detecção do método ($2 \mu\text{g g}^{-1}$).

Figura 37: Concentração de Fe para biodieseis de *Moringa oleifera Lam* puro e com a adição de TBHQ (500 mg kg^{-1}) expostos a AC 1015.



Após 84 dias de experimento, obtiveram-se valores de 8,2 e 5,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Fe em biodiesel sem e com TBHQ imersos em AC1015. Portanto, observou-se que na presença de TBHQ o teor de Fe liberado foi inferior. Uma possível explicação é que o TBHQ, além de antioxidante, pode estar agindo como inibidor de corrosão. O mesmo não foi constatado nos ensaios em exposição ao outro aço pois não se detectou Fe no biodiesel [98].

Foi calculada também a porcentagem de liberação de ferro pelas placas durante o teste de imersão. Para a amostra de AC sem TBHQ, obteve-se um valor de 0,47% (m/m) de ferro liberado, 0,40%(m/m) para o AC com TBHQ. Dessa forma, observa-se que o TBHQ inibe, mesmo em pequena escala, a liberação de ferro para a amostra de biodiesel, denotando o seu efeito de inibidor de corrosão, como anteriormente citado[98].

Nos ensaios realizados por Geller et.al [175] não houve a liberação de metais nos ensaios os quais utilizaram placas de aço carbono e aço galvanizado em blendas de biodiesel, sendo uma variação de 0,78% (m/m) observada ao utilizar-se placas de cobre.

Em estudos realizados por Jain et. al [52], observou-se uma correlação linear entre o período de indução, tempo de armazenamento e concentração de metais. Nesse estudo, foi verificado que o ferro, quando comparado ao cobre, tem um efeito catalítico menor, causando uma diminuição no período de indução com o aumento da concentração do metal. Além disso, foi observado que o período de indução passou a ser praticamente constante após a adição de 2 mg L^{-1} de solução padrão do metal.

Kivevele et al. realizaram ensaios de corrosão por imersão em biodiesel de *Moringa oleifera Lam* e verificaram que a presença de 2 ppm de metal no biodiesel reduziu desde o tempo inicial o período de indução em cerca de 2 h [176]. Além disso, observou-se que a presença de metais reduz esse parâmetro durante todo o período de teste, sendo essa variação aproximada após 90 dias de teste foi de ~1 h. No presente trabalho essa variação de período de indução do biodiesel foi de 3 h após 90 dias de teste, sendo detectada a presença de 8 μg^{-1} de Fe na amostra exposta ao AC 1015 puro.

4.8 ENSAIOS DE CORROSÃO COM BIODIESEL DE SOJA – AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO

As placas de metais (aço carbono e aço galvanizado) foram imersas no biodiesel de acordo com o estabelecido pelo método ASTM NBR 7413 de ensaios em laboratório de corrosão de metais por imersão.

As placas de aço carbono e aço galvanizado após os testes de imersão são mostradas na Figura 38.

Figura 38: Placas de aço carbono (esquerda) e aço galvanizado (direita) após os testes de imersão.



Fonte: Autor, (2015)

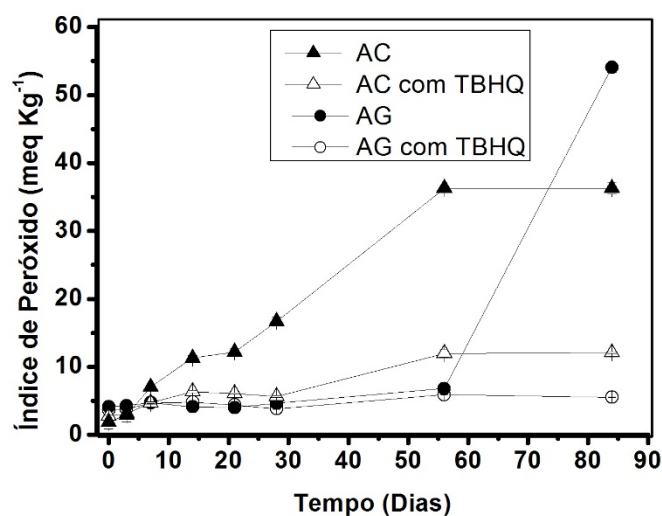
A escolha desses aços justifica-se pelo fato de possuírem resistência à corrosão e relativo baixo custo para a fabricação de containers, [105,170] quando comparado ao aço inox, por exemplo. Na figura 38 observa-se que as placas de aço carbono (esquerda) sofreram corrosão e as placas de aço galvanizado (esquerda), permaneceram com o aspecto semelhante aos ensaios iniciais. Isso justifica-se pelo fato do aço galvanizado ser menos suscetível à processos corrosivos devido à uma camada de zinco presente.

4.8.1 ANÁLISES DO ÍNDICE DE PERÓXIDO EM TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO

Nesses testes, foram medidos a cada ponto coletado (3,7,14,21,28,56 e 84 dias) o índice de peróxido, estabilidade oxidativa (através do PI), e índice de acidez para as amostras imersas em aço carbono e aço galvanizado com e sem a adição de TBHQ.

O índice de peróxido não é um parâmetro estabelecido pela RANP 24/2014 como controle de qualidade do biodiesel produzido, porém está diretamente relacionado com a estabilidade oxidativa dos produtos obtidos, de forma que quanto maior é o índice de peróxido, que é resultante de processos de degradação pela presença de água, luz, dentre outros fatores, menor será o período de indução do material (menor estabilidade oxidativa) [46]. A Figura 39 mostra a variação do índice de peróxido ao longo do teste de imersão em ambos aços, com e sem TBHQ.

Figura 39: Variação do índice de peróxido para biodieseis de soja com e sem TBHQ expostos a AC e AG.



Analisando a Figura 39, nota-se que índice de peróxido aumenta continuamente durante os experimentos em contato com o AC na ausência de TBHQ (▲). Na presença do TBHQ (△) ocorre um pequeno aumento a partir apenas do trigésimo dia de experimento sendo esse aumento bem inferior ao apresentado pelo AC na ausência do TBHQ. Essa variação pode estar relacionada a uma possível atuação do TBHQ retardando o processo de degradação do biodiesel.

Na placa de AG na ausência de TBHQ (●) ocorre um aumento substancial desse índice a partir do quinquagésimo sexto dia de experimento, indicando nesse caso uma possível degradação da amostra.

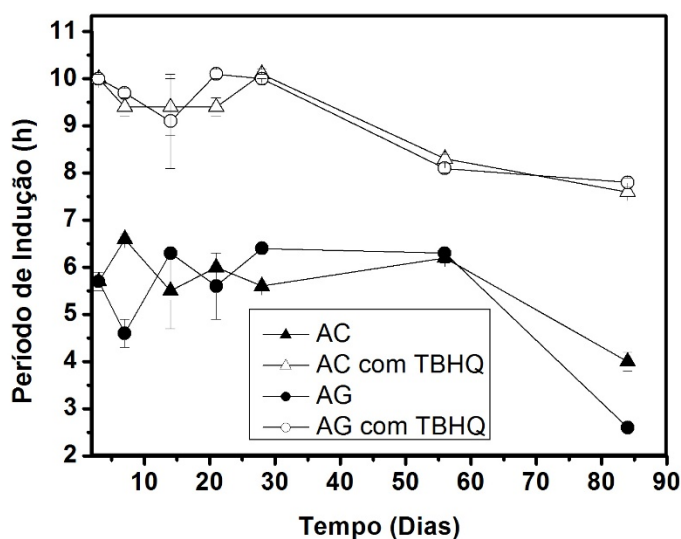
Na placa de AG na presença de TBHQ (O) observa-se uma variação pequena do IP durante todo o período de experimento, indicando que o TBHQ desenvolve a sua função de antioxidante não permitindo variações significativas desse parâmetro ao longo do tempo.

4.8.2 ANÁLISES DO PERÍODO DE INDUÇÃO EM TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO

Ao longo dos ensaios de imersão também foi medida a estabilidade à oxidação do biodiesel. Essa medida é indicada pelo período de indução, ou seja, o período em que o grau de oxidação aumenta abruptamente [53].

Os resultados das medidas desse índice são mostradas na Figura 40.

Figura 40: Variação do período de indução para biodieseis de soja com e sem TBHQ expostos a AC e AG.



Em relação a esse índice, observa-se praticamente um contínuo decréscimo para todas as amostras realizadas, As amostras que foram analisadas na ausência de TBHQ (▲ , ●) sofreram um maior decréscimo em relação às amostras que foram analisadas na presença de TBHQ (△ , ○) indicando que esse antioxidante desenvolve o seu papel aumentando a estabilidade à oxidação destes biodieseis [121].

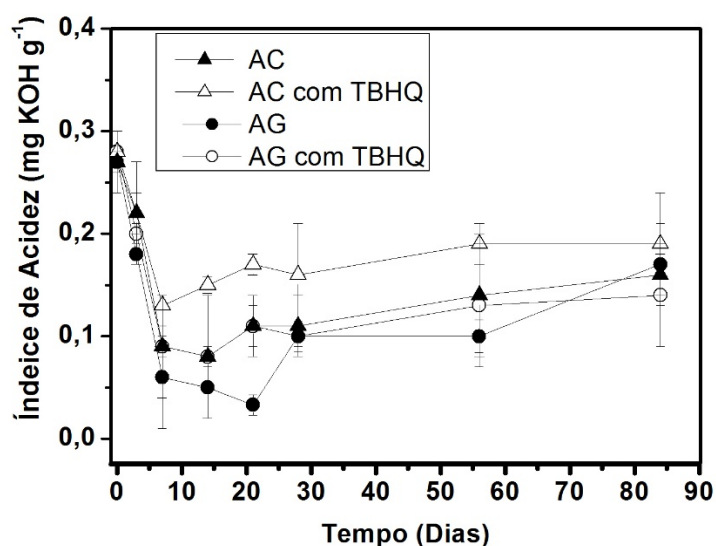
Em relação aos testes de imersão realizados com o biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam*, observa-se que as variações do período de indução dos

biodieseis foram próximas, 1,7 h para o biodiesel de soja em AC PURO, 1,8 h para o biodiesel de *Moringa oleifera Lam* em AC1015 e 3,0 h para o mesmo biodiesel em AC 4140. Na presença de TBHQ, os valores verificado foram 2,4, 2,4 e 2,0 h, respectivamente. Portanto, verificou-se comportamento semelhante nos ensaios realizados com os dois biodieseis expostos aos diferentes tipos de aço.

4.8.3 ANÁLISES DO ÍNDICE DE ACIDEZ EM TESTES DE IMERSÃO COM AÇO CARBONO E AÇO GALVANIZADO

Outro parâmetro medido no teste de corrosão por imersão foi o índice de acidez. Esse parâmetro está relacionado a processos de corrosão de partes integrantes do motor e, além disso, relacionado a processos de oxidação em tanques de armazenamento. Dessa forma, se faz necessário a medida desses valores no teste em questão. Esses valores são apresentados na Figura 41.

Figura 41: Variação do índice de acidez para biodieseis de soja com e sem TBHQ expostos a AC e AG.



Observou-se que os valores de índices de acidez diminuíram nos primeiros dias de experimento. Após isso, à medida que o período de exposição aumentou, a acidez das amostras de biodiesel começaram a aumentar levemente, as quais podem indicar a formação de compostos orgânicos ácidos, sendo estes um dos produtos responsáveis pela corrosão do material.

Entretanto, os valores de índice de acidez obtidos no experimento para todos os biodieseis estão dentro do estabelecido de acordo com a EN 14214 ($< 0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$). Isso mostra que a presença de TBHQ não afeta significativamente a acidez do biodieseis durante os testes de imersão para os dois tipos de aço utilizados.

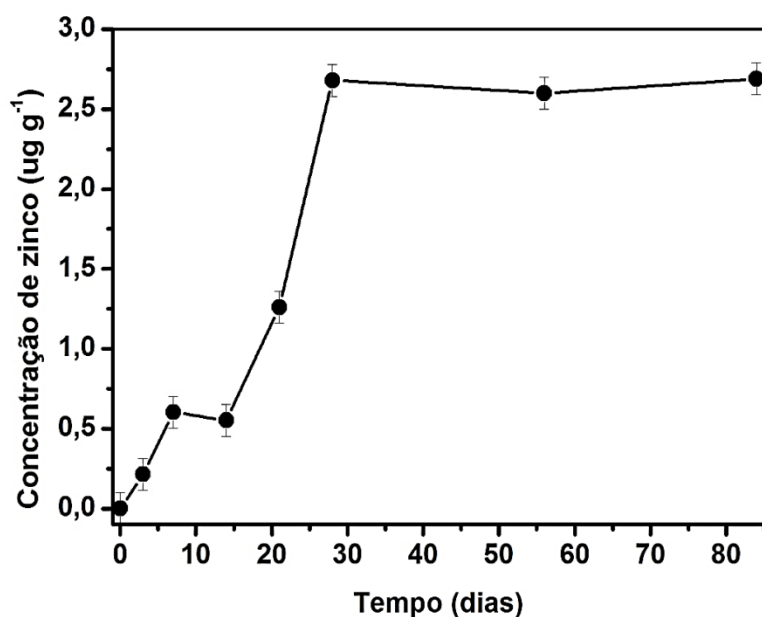
Para o controle dos experimentos, o índice de peróxido, estabilidade à oxidação e índice de acidez dos biodieseis com e sem a adição de TBHQ (cujos metais não foram submersos nas amostras) foram medidos após os 84 dias de teste. Variações nos respectivos valores em relação aos seus valores iniciais (início dos ensaios de corrosão por imersão) foram inferiores a 5% (praticamente constantes).

4.9 DETERMINAÇÃO DE Fe, P, S E Zn EM AMOSTRAS DE BIODIESEL USANDO ICP OES E Zn POR PSA

Outro fator investigado nesse trabalho foi a concentração de (Fe, P, S e Zn) liberados durante os testes de corrosão. Ferro e zinco foram monitorados em todas as amostras pois esses metais são os maiores constituintes dos aços carbono e galvanizado, respectivamente. Fósforo e enxofre foram monitorados pois poderiam ser originados por produtos de degradação do biodiesel, tais como fosfatídeos, e dessa forma contribuiriam para a conversão catalítica do sistema de exaustão em motores a diesel, aumentando a emissão de CO, CO₂, SO₂ e outros poluentes [171]. Ferro, fósforo e enxofre não foram detectados em nenhuma das amostras expostas ao aço carbono e galvanizado (concentrações abaixo do LD). Estudos anteriores reportaram a corrosão de aço carbono em biodiesel, [115,170,177] entretanto, o ferro liberado no biodiesel não foi estudado. No ensaio com biodiesel de *Moringa oleifera Lam* exposto ao AC 4140, também não foi detectado Fe em concentrações consideráveis, em oposto ao verificado no mesmo biodiesel exposto ao AC 1015. Este resultado verificado para biodiesel de soja exposto ao aço carbono, que contém 96% de Fe em sua composição, está de acordo com o resultado observado em biodiesel de *Moringa oleifera Lam* exposto ao AC 4140, que por sua vez contém ~97% de Fe em sua composição.

Por outro lado, consideráveis quantidades de zinco foram detectadas pelas técnicas de ICP OES e PSA em biodiesel (sem TBHQ) expostos a placas de aço galvanizado, porém o zinco não foi detectado por ambas as técnicas analíticas em biodieseis dopados com TBHQ. Devido à alta sensibilidade, apenas o PSA foi capaz de detectar zinco nos primeiros dias do teste de imersão nas amostras de biodiesel não dopadas com TBHQ (concentração de Zn no início estava abaixo do LD para o método por ICP OES). A Figura 42 apresenta o teor de zinco nessa amostra de biodiesel ao longo dos dias de imersão.

Figura 42: Variação da concentração de Zn em biodiesel se já sem TBHQ imerso em AG.



O zinco liberado durante o processo de corrosão foi detectado desde os primeiros dias do experimento e apresentou uma correlação aproximadamente linear nos primeiros 28 dias de exposição (alcançando $2,68 \mu\text{g g}^{-1}$). Após esse período, a liberação de zinco manteve-se constante até o final do experimento, ou seja, o processo de corrosão foi mais acentuado nos primeiros 28 dias. Embora a maior quantidade de zinco ter sido detectada após 28 dias de exposição, a deterioração do biodiesel (indicada pelo índice de peróxido na Figura 39 e período de indução na Figura 40), foi observada no biodiesel exposto por 84 dias de experimento. Este resultado não está de acordo com estudos

reportados na literatura que afirmaram que valores de concentração abaixo de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ de outros metais, tais como Fe, Ni, Mn, Co e Cu, diminuiriam substancialmente a estabilidade à oxidação do biodiesel, enquanto que neste estudo o biodiesel esteve exposto a $2,68 \mu\text{g g}^{-1}$ de Zn por mais de 50 dias até a medida da estabilidade oxidativa [50,87,91,119,126]. Dessa forma, a pouca variação de valores de período de indução e índice de peróxido no intervalo de 28 e 56 dias em que a amostra de biodiesel sem TBHQ exposta ao aço galvanizado apresentou elevado teor de Zn ($2,68 \mu\text{g g}^{-1}$). Esse resultado da corrosão, pode indicar o baixo poder catalítico deste metal em concentrações maiores do que $2 \mu\text{g g}^{-1}$ na degradação oxidativa do biodiesel.

Uma outra explicação para essa discrepância de resultados é que os biodieseis foram contaminados com padrões organometálicos nos trabalhos mencionados anteriormente [50,87,91,119,126]. A identificação de como as espécies metálicas originadas dos processos de corrosão estão presentes no biodiesel (livres ou associadas com moléculas orgânicas) é de difícil acesso. Tanques de aço galvanizado têm sido usados para o transporte e estocagem de óleo vegetal combustível e diesel e por décadas uma vez que esses combustíveis não atacam o aço galvanizado [178]. Outros produtos químicos orgânicos são compatíveis com aço galvanizado, tais como álcoois, haletos, fenóis, nitrilas, aminas e ésteres [179]. Portanto, o aço galvanizado também deve ser compatível com o biodiesel. No entanto, óleo vegetais combustíveis, óleo vegetal diesel e especialmente o biodiesel (altamente higroscópico) provavelmente absorvem água, devido ao transporte e/ou armazenamento (p.e. água contida no container pode desencadear o processo de corrosão) [177,178,180].

Portanto, a liberação de zinco (Figura 42) indica que o processo de corrosão das placas de aço galvanizado pode ter iniciado devido a partículas de água contidas no biodiesel, pois a corrosão deve ocorrer na interface água-metal [170]. Como consequência dessa interação, os íons zinco são provavelmente gerados na fase aquosa, que posteriormente são associados/complexados à matriz orgânica do biodiesel. A determinação do Zn associado a moléculas orgânicas presentes na fase orgânica do biodiesel não é simples, sendo

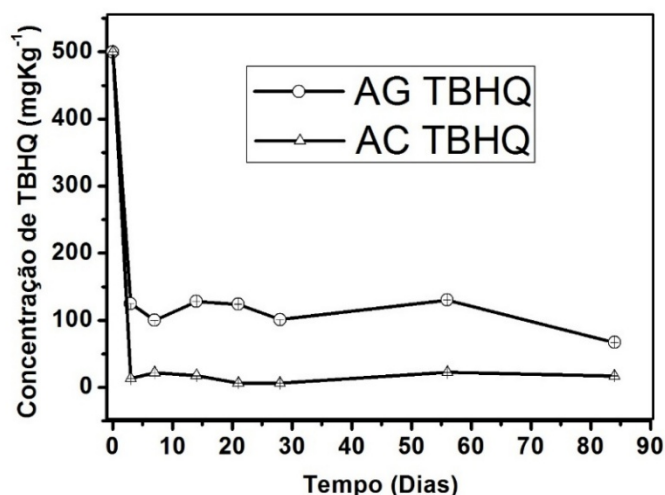
necessários métodos analíticos capazes de realizar a especiação química de Zn em amostras de biodiesel.

Por outro lado, a presença de antioxidantes, tais como o TBHQ, diminuiu o processo de corrosão da placa uma vez que zinco não foi detectado em biodiesel os quais foram adicionados antioxidantes. O TBHQ pode reagir com os produtos de oxidação do biodiesel e conseqüentemente reduzir o caráter corrosivo do biodiesel ou pode atuar como inibidor de corrosão devido à formação de um filme protetor na superfície metálica [98]. Estudos prévios reportaram que moléculas orgânicas podem atuar como inibidores de corrosão [179,181,182].

4.10 ANÁLISE DO CONSUMO DE TBHQ POR BODIESEL EXPOSTO AO TESTE DE CORROSÃO POR IMERSÃO ESTÁTICO

A Figura 43 apresenta o consumo de TBHQ por biodiesel exposto ao teste de corrosão por imersão estático.

Figura 43: Consumo de TBHQ para biodieseis de soja expostos ao teste de corrosão por imersão estática em AG e AC.



Rápido consumo de TBHQ foi observado nos primeiros dias de experimento nos dois testes de imersão (com AC e AG) especialmente quando o aço carbono foi testado (o consumo total antioxidante quase foi atingido). Este resultado está de acordo com o previsto, uma vez que o TBHQ pode atuar como inibidor de corrosão (pelo menos para o aço galvanizado) de tal forma que a liberação de zinco para amostra com TBHQ foi interrompida (não foi detectada).

Outros experimentos são necessários para confirmar a ação inibitória do TBHQ. Comportamento similar para o TBHQ foi verificado em testes de imersão desenvolvidos com placas de cobre [98]. O maior consumo de TBHQ em testes de imersão com aço carbono pode estar relacionado à natureza deste aço, que é mais susceptível à corrosão do que o aço galvanizado. As moléculas de TBHQ também contribuíram para o baixo índice de peróxido (Figura 39) e alta estabilidade à oxidação (Figura 40) durante 12 semanas de testes de imersão devido à inibição da formação de produtos de oxidação em biodiesel.

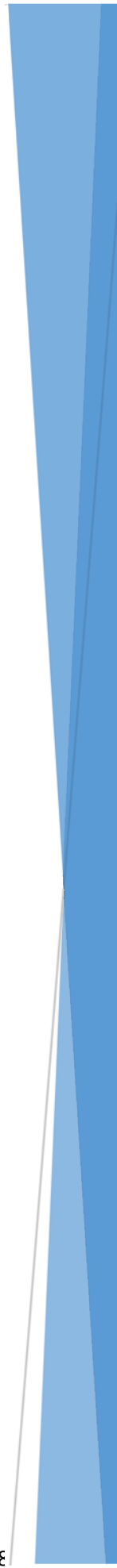
5. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou o uso de *Moringa oleifera Lam* para produção de biodiesel, obtendo um produto dentro de alguns parâmetros estabelecidos pela legislação vigente. O óleo vegetal obtido apresentou um período de indução maior que 60 h, sendo que o biodiesel obtido a partir desse óleo vegetal obteve 19,3 h para esse parâmetro, valor este muito acima do estabelecido pela norma, a qual exige um período mínimo de 8 horas para esse parâmetro. Isso está associado à presença de uma menor quantidade de ésteres poliinsaturados, os quais resultam em uma oxidação da matéria-prima e conseqüentemente do produto obtido. O biodiesel de *Moringa oleifera Lam* apresentou $81,6 \pm 0,5$ % de éster oléico (C18:1), o que justifica o seu maior período de indução, devido a um menor número de sítios bís-álílicos. Além disso, as suas folhas foram utilizadas para a preparação de extratos, os quais foram avaliados em relação ao seu potencial antioxidante. Feito isso, foram realizadas adições destes, a amostras de biodiesel com o intuito de avaliar o potencial desse extrato como um antioxidante natural incorporado a esse biocombustível. Observou-se um aumento substancial (cerca de 270%) do período de indução quando foram feitas adições de 100 ppm de extrato ao biodiesel, sendo esse aumento da ordem de 227% quando foi adicionado o TBHQ. Os resultados obtidos com a adição de 500 e 1000 ppm foram ainda melhores. Além disso, a corrosividade do biodiesel metílico de *Moringa Oleifera Lam* foi avaliada e comparada com a do metílico de soja. Os resultados indicaram comportamento semelhante ao longo dos ensaios de corrosão para os dois biodieseis em contato com os diferentes aços carbono, com e sem TBHQ.

Observou-se a liberação de Zn ($2,68 \mu\text{g g}^{-1}$) no biodiesel sem TBHQ exposto ao aço galvanizado após 28 dias de teste, sendo que Fe não foi detectado para essas amostras. Apesar disso, o período de indução só diminuiu consideravelmente após 84 dias de experimento.

Nos testes de imersão envolvendo o biodiesel de *Moringa oleifera Lam* usando AC 1015 e AC 4140, observou-se que as variações no período de indução foram da ordem de 2-4h para ambos os biodieseis, sendo essa variação inferior na presença de TBHQ (~2 h). Dessa forma, os ensaios de corrosão indicaram comportamentos semelhantes dos biodieseis frente aos aços analisados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



- [1] LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- [2] FUKUDA, Hideki; KONDO, Akihiko; NODA, Hideo. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- [3] DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L.; RAMPIN, Márcia A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
- [4] FANGRUI, M.A.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- [5] Associação das Indústrias Brasileiras de Óleo vegetais vegetais. Disponível em: <http://www.abiove.org.br>. Acessado em 22 de Março de 2015.
- [6] Informe Agropecuário - EPAMIG. Belo Horizonte, v.26, n.229 , 2005.
- [7] Dados adaptados de PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
- [8] FERRARI, Roseli Aparecida; SOUZA, Waleska Lemes de. Evaluation of oxidation stability of sunflower oil biodiesel with antioxidants. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.
- [9] CANESIN, E.A. et al. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 1, p. 39-45, 2014.
- [10] Boletim Mensal do Biodiesel - Fevereiro de 2015. Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em 22 de Março de 2015.
- [11] KEGL, B. Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine. **Bioresource technology**, v. 99, n. 4, p. 863-873, 2008.
- [12] MEHER, L. C.; SAGAR, D. Vidya; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- [13] VAN GERPEN, Jon. Biodiesel processing and production. **Fuel processing technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.
- [14] FUKUDA, H; KONDO, A; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- [15] MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, 2007.
- [16] SINHA, Shailendra; AGARWAL, Avinash Kumar; GARG, Sanjeev. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel

characterization. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 5, p. 1248-1257, 2008.

[17] FACCIN, C.S., Da Cunha, M.E, Moras, M.A.S., Krause, Lc., Manique, M.C, Rodrigues, M.R.A, Benvenuto, E.V, Caramao, E.B. Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo vegetal de fritura. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 2011; 22 558-563.

[18] MITTELBACH, Martin. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, n. 1, p. 7-11, 1996.

[19] REFAAT, A. A.; EL SHELTAWY, S. T.; SADEK, K. U. Optimum reaction time, performance and exhaust emissions of biodiesel produced by microwave irradiation. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 315-322, 2008.

[20] LIMA, A.L, LIMA, A.P, PORTELA, F.M, SANTOS, D.Q, NETO, W.B, Hernández-Terrones, M.G, Fabris, J.D. Parameters of transesterification reaction of corn oil with ethanol for biodiesel production. **Eclética Química**, v.35, n. 4, p. 101-106, 2010.

[21] FREEDMAN, B. E. H. P.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

[22] SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, n. 10, p. 1372-1378, 1987.

[23] AKSOY, H. A. et al. Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. **Fuel**, v. 69, n. 5, p. 600-603, 1990.

[24] VICENTE, Gemma; MARTINEZ, Mercedes; ARACIL, Jose. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

[25] STAMENKOVIC, O.S, LAZIC, M.L, TODOROVIC, Z. B, VELJKOVIC, V.B, SKALA, D.U The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 14, p. 2688-2699, 2007.

[26] ARZAMENDI, G., CAMPO, I., ARGUIÑARENA, E., SÁNCHEZ, M., MONTES, M., GANDÍA, L.M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1, p. 123-130, 2007.

[27] XIE, W; HUANG, X; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource technology**, v. 98, n. 4, p. 936-939, 2007.

- [28] AL-WIDYAN, M.I.; AL-SHYOUKH, A O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. **Bioresource technology**, v. 85, n. 3, p. 253-256, 2002.
- [29] ZHENG, S., KATES, M., DUBÉ, M.A, MCLEAN, D.D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 3, p. 267-272, 2006.
- [30] SINGH, S. P.; SINGH, Dipti. 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, n. 1, p. 200-216, 2010.
- [31] SHIEH, C.J., LIAO, H.F., LEE, C.C. Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 103-106, 2003.
- [32] ISO, M., CHEN, B., EGUCHI, M., KUDO, T., SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 16, n. 1, p. 53-58, 2001.
- [33] SAKA, S; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, n. 2, p. 225-231, 2001.
- [34] DEMIRBAS, A.H; DEMIRBAS,I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 8, p. 2386-2398, 2007.
- [35] HE, H; WANG, T; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 442-447, 2007.
- [36] PETROBRAS – Brazilian Oil Company. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/perfil/atividades/producao-biocombustiveis/downloads/pdf/Cartilha-Biocombustiveis-PORTUGUES.pdf>. Acessado em 14/02/2015.
- [36] LEUNG, D.Y.C; WU, X; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.
- [37] MITTELBACH, M., WÖRGETTER, M., PERNKOPF, J., JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v. 2, p. 369-384, 1983.
- [38] VICENTE, G; MARTINEZ, M; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.
- [39] NOUREDDINI, H; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 11, p. 1457-1463, 1997.

- [40] ANTOLIN, G., TINAUT, F. V., BRICENO, Y., CASTANO, V., PEREZ, C., RAMIREZ, A. I. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource technology**, v. 83, n. 2, p. 111-114, 2002.
- [41] RUIZ MÉNDEZ, M., LIOTTA, A., MARMESAT, S., DOBARGANES, M. C. Detection of the presence of used frying oil as raw material in biodiesel production. **Grasas y aceites**, v. 59, n. 4, p. 383-388, 2008.
- [42] MA, F., HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- [43] DU PLESSIS, L. M.; DE VILLIERS, J. B. M.; VAN DER WALT, W. H. Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 4, p. 748-752, 1985.
- [44] CHRISTENSEN, E; MCCORMICK, R.L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 339-348, 2014.
- [45] AGARWAL, A.K; KHURANA, D. Long-term storage oxidation stability of Karanja biodiesel with the use of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 447-452, 2013.
- [46] FERNANDES, D. M., SERQUEIRA, D. S., PORTELA, F. M., ASSUNÇÃO, R. M., MUNOZ, R. A.A, TERRONES, M. G.H. Preparation and characterization of methyl and ethyl biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658-661, 2012.
- [47] KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.
- [48] SERRANO, M; MARTÍNEZ, M; ARACIL, J. Long term storage stability of biodiesel: influence of feedstock, commercial additives and purification step. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 135-141, 2013.
- [49] PULLEN, J; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012.
- [50] SARIN, A., ARORA, R., SINGH, N. P., SHARMA, M., MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1271-1275, 2009.
- [51] JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154-163, 2014.
- [52] JAIN, Siddharth; SHARMA, M. P. Effect of metal contaminants and antioxidants on the storage stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 109, p. 379-383, 2013.

- [53] JAIN, Siddharth; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 667-678, 2010.
- [54] YANG, Zeyu et al. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366-375, 2013.
- [55] XIN, Jiayu; IMAHARA, Hiroaki; SAKA, Shiro. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282-286, 2009.
- [56] JAIN, Siddharth; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937-1947, 2010.
- [57] SERRANO, Marta et al. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: influence of commercial additives and purification step. **Fuel**, v. 113, p. 50-58, 2013.
- [58] MOSER, Bryan R. Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel. **Renewable energy**, v. 40, n. 1, p. 65-70, 2012.
- [59] NIMET G. Avaliação dos solventes: dióxido de carbono supercrítico e propano subcrítico na extração do óleo vegetal de girassol. Paraná, Pós-Graduação em Engenharia Química, UNIOESTE. 2009.
- [60] HUSSAIN, Nazim et al. Detection of tocopherol in oilseed rape (*Brassica napus* L.) using gas chromatography with flame ionization detector. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 12, n. 5, p. 803-814, 2013.
- [61] TAN, C. P. et al. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. **Food Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 385-389, 2002.
- [62] TAN, C. P.; MAN, YB Che. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends in Food Science & Technology**, v. 13, n. 9, p. 312-318, 2002.
- [63] SARIN, Amit et al. Natural and synthetic antioxidants: influence on the oxidative stability of biodiesel synthesized from non-edible oil. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4645-4648, 2010.
- [64] MOURE, Andrés et al. Natural antioxidants from residual sources. **Food chemistry**, v. 72, n. 2, p. 145-171, 2001.
- [65] WANASUNDARA, Udaya N.; SHAHIDI, Fereidoon. Canola extract as an alternative natural antioxidant for canola oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 8, p. 817-822, 1994.
- [66] MORTON, Julia F. The horseradish tree, *Moringa pterygosperma* (Moringaceae)—a boon to arid lands?. **Economic Botany**, v. 45, n. 3, p. 318-333, 1991.

- [64] JAHN, S. A.; MUSNAD, Hassan A.; BURGSTALLER, Heinz. Tree that purifies water: Cultivating multipurpose Moringaceae in the Sudan. **Unasyuva**, v. 38, n. 152, p. 23-28, 1986.
- [65] RAMACHANDRAN, C.; PETER, K. V.; GOPALAKRISHNAN, P. K. Drumstick (*Moringa oleifera*): a multipurpose Indian vegetable. **Economic botany**, v. 34, n. 3, p. 276-283, 1980.
- [66] IRVINE, Frederick Robert et al. Woody plants of Ghana with special reference to their uses. **Woody Plants of Ghana with Special Reference to their Uses.**, 1961.
- [67] JAHN, S. Al A. *Moringa oleifera* for food and water purification-selection of clones and growing of annual short stem. **Entwicklung+ Landlicher Raum**, v. 23, n. 4, p. 22-25, 1989.
- [68] SALAHELDEEN, Mohammed et al. An evaluation of *Moringa peregrina* seeds as a source for bio-fuel. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 49-61, 2014.
- [69] FOIDL, Nikolaus; MAYORGA, Leonardo; VÁSQUEZ, Wilfredo. Utilización del marango (*Moringa oleifera*) como forraje fresco para ganado. **FAO ANIMAL PRODUCTION AND HEALTH PAPER**, p. 341-350, 1999.
- [70] TEIXEIRA, Estelamar Maria Borges et al. Chemical characteristics and fractionation of proteins from *Moringa oleifera* Lam. leaves. **Food chemistry**, v. 147, p. 51-54, 2014.
- [71] RAMOS, Lina Maria et al. Morfologia de frutos e sementes e morfofunção de plântulas de *Moringa (Moringa oleifera Lam.)*. **Comunicata Scientiae**, v. 1, n. 2, p. 156, 2010.
- [72] VASCONCELOS VMS, P.C.; SOUZA, M.F.C, SILVA, G.F. Caracterização Físico-Química do Óleo vegetal de *Moringa oleifera* Lam por diferentes solventes. Encontro Nacional de Moringa, Aracaju-SE. 2009.
- [73] RASHID, U., ANWAR, F., MOSER, B. R., KNOTHE, G. *Moringa oleifera* oil: a possible source of biodiesel. **Bioresource technology**, v. 99, n. 17, p. 8175-8179, 2008.
- [74] AYERZA, Ricardo. Seed yield components, oil content, and fatty acid composition of two cultivars of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) growing in the Arid Chaco of Argentina. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 389-394, 2011.
- [75] BEZERRA, A. M. E., MEDEIROS FILHO, S., FREITAS, J. B. S., TEÓFILO, E. M. Avaliação da qualidade das sementes de *Moringa oleifera* Lam. Durante o armazenamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 6, p. 1240-1246, 2004.
- [76] PASSOS, M. D., SANTOS, D. M. D. C., SANTOS, B. S. D., SOUZA, D. C. L., SANTOS, J. A. B. D., SILVA, G. F. D.. Qualidade pós-colheita da moringa

(*Moringa oleifera* Lam) utilizada na forma in natura e seca. **GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 3, n. 1, p. 113-120, 2013.

[77] LALAS, S., TSAKNIS, J. Characterization of *Moringa oleifera* seed oil variety "Periyakulam 1". **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, n. 1, p. 65-77, 2002.

[78] IBRAHIM, S. S., ISMAIL, M., SAMUEL, G., KAMEL, E., EI AZHARI, T. Benseeds [*Moringa oleifera* or *M. Apterata*]: A potential oil source. **Agricultural Research Review**, 1974.

[79] MANI, S.; JAYA, S.; VADIVAMBAL, R. Optimization of solvent extraction of *Moringa oleifera* seed kernel oil using response surface methodology. **Food and Bioproducts Processing**, v. 85, n. 4, p. 328-335, 2007.

[80] AMARAL, L. A., ROSSI JÚNIOR, O. D., SOARES E BARROS, L. S., LORENZON, C. S., NUNES, A. P. Tratamento alternativo da água utilizando extrato de semente de *Moringa oleifera* e radiação solar. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 73, n. 3, p. 287-293, 2006.

[81] AMAGLOH, F. K., BENANG, A. Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification. **African Journal of Agricultural Research**, v. 4, n. 1, p. 119-123, 2009.

[82] DA SILVA, A.R, KERR,W.E. *Moringa*: Uma nova hortaliça para o Brasil. Uberlândia/DIRIU, 1999. 95p

[83] KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Alkaline catalyzed biodiesel production from *moringa oleifera* oil with optimized production parameters. **Applied Energy**, v. 87, n. 8, p. 2561-2565, 2010.

[84] KIVEVELE, Thomas T. et al. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel produced from *moringa oleifera* oil. **Energy & fuels**, v. 25, n. 11, p. 5416-5421, 2011.

[85] DA SILVA, J. P., SERRA, T. M., GOSSMANN, M., WOLF, C. R., MENEGHETTI, M. R., & MENEGHETTI, S. M. *Moringa oleifera* oil: studies of characterization and biodiesel production. **biomass and bioenergy**, v. 34, n. 10, p. 1527-1530, 2010.

[86] BORUGADDA, Venu Babu; GOUD, Vaibhav V. Biodiesel production from renewable feedstocks: status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4763-4784, 2012.

[87] SARIN, A., ARORA, R., SINGH, N. P., SARIN, R., MALHOTRA, R. K., SHARMA, M., KHAN, A. A.. Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated *Jatropha* biodiesel. **Energy**, v. 35, n. 5, p. 2333-2337, 2010.

- [88] LIANG, Y. C., MAY, C. Y., FOON, C. S., NGAN, M. A., HOCK, C. C., BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**, v. 85, n. 5, p. 867-870, 2006.
- [89] DOMINGOS, A. K., SAAD, E. B., VECHIATTO, W. W., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416-423, 2007.
- [90] TANG, H., DE GUZMAN, R. C., Ng, K. S., SALLEY, S. O. Effect of antioxidants on the storage stability of soybean-oil-based biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2028-2033, 2009.
- [91] JAIN, Siddharth; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 2045-2050, 2011.
- [92] SERQUEIRA, D. S., FERNANDES, D. M., CUNHA, R. R., SQUISSATO, A. L., Santos, D. Q., RICHTER, E. M., MUNOZ, R. A. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**, v. 118, p. 16-20, 2014.
- [93] FOCKE, W. W., VAN DER WESTHUIZEN, I., GROBLER, A. 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.
- [94] DE SOUSA, L. S., de MOURA, C. V. R., de OLIVEIRA, J. E., & de MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, 2014.
- [95] CHAROENSIN, Suphachai. Antioxidant and anticancer activities of *Moringa oleifera* leaves. **J. Med. Plants Res**, v. 8, p. 318-325, 2014.
- [96] SANTOS, A. F., ARGOLO, A. C., PAIVA, P. M., & COELHO, L. C. Antioxidant activity of *Moringa oleifera* tissue extracts. **Phytotherapy Research**, v. 26, n. 9, p. 1366-1370, 2012.
- [97] SREELATHA, S.; PADMA, P. R. Antioxidant activity and total phenolic content of *Moringa oleifera* leaves in two stages of maturity. **Plant foods for human nutrition**, v. 64, n. 4, p. 303-311, 2009.
- [98] ALMEIDA, E. S., PORTELA, F. M., SOUSA, R. M., DANIEL, D., TERRONES, M. G., RICHTER, E. M., MUÑOZ, R. A.A. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3480-3484, 2011.
- [99] BORSATO, D., de MORAES CINI, J. R., da SILVA, H. C., COPPO, R. L., ANGILELLI, K. G., MOREIRA, I., MAIA, E. C. R. Oxidation kinetics of biodiesel from -soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 111-116, 2014.

- [100] ARABSHAHI-D, S., DEVI, D. V., & UROOJ, A. Evaluation of antioxidant activity of some plant extracts and their heat, pH and storage stability. **Food Chemistry**, v. 100, n. 3, p. 1100-1105, 2007.
- [101] ARABSHAHI-DELOUEE, S. A. E. E. D. E. H., Aalami, M., & Urooj, A. Drumstick (*Moringa oleifera* L.) leaves: A potential source of natural lipid antioxidants. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, n. 3, p. 947-959, 2011.
- [102] HASEEB, A. S. M. A., MASJUKI, H. H., ANN, L. J., FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, p. 329-334, 2010.
- [103] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1308-1315, 2010.
- [104] SINGH, B.; KORSTAD, John; SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3401-3408, 2012.
- [105] HASEEB, A. S. M. A. et al. Compatibility of automotive materials in biodiesel: a review. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 922-931, 2011.
- [106] DÍAZ-BALLOTE, L., LÓPEZ-SANSORES, J. F., MALDONADO-LÓPEZ, L., GARFIAS-MESIAS, L. F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 1, p. 41-44, 2009.
- [107] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: an evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1314-1324, 2011.
- [108] AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E., MONTEIRO, M. R; MONTEIRO, Marcos Roberto. Metallic corrosion related to mineral fuels and biofuels utilization. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
- [109] NOROUZI, S., ESLAMI, F., WYSZYNSKI, M. L., TSOLAKIS, A. Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 204-210, 2012.
- [110] KAUL, S., SAXENA, R. C., KUMAR, A., NEGI, M. S., BHATNAGAR, A. K., GOYAL, H. B., GUPTA, A. K Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 3, p. 303-307, 2007.
- [111] ALMEIDA, E. S., MONTEIRO, M. A., MONTES, R. H., MOSQUETTA, R., COELHO, N. M., RICHTER, E. M., MUÑOZ, R. A Direct determination of copper in biodiesel using stripping analysis. **Electroanalysis**, v. 22, n. 16, p. 1846-1850, 2010.

- [112] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Degradation of automotive materials in palm biodiesel. **Energy**, v. 40, n. 1, p. 76-83, 2012.
- [113] GELLER, D. P., ADAMS, T. T., GOODRUM, J. W., & Pendergrass, J. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity. **Fuel**, v. 87, n. 1, p. 92-102, 2008.
- [114] HU, E., Xu, Y., HU, X., PAN, L., & JIANG, S. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renewable energy**, v. 37, n. 1, p. 371-378, 2012.
- [115] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 3328-3334, 2011.
- [116] SALAMANCA, M., MONDRAGÓN, F., AGUDELO, J. R., BENJUMEA, P., & SANTAMARIA, A. Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend. **Combustion and Flame**, v. 159, n. 3, p. 1100-1108, 2012.
- [117] MCCORMICK, R. L., RATCLIFF, M., MOENS, L., & LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 651-657, 2007.
- [118] KNOTHE, G., & DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1021-1026, 2003.
- [119] SARIN, A., ARORA, R., SINGH, N. P., SARIN, R., & MALHOTRA, R. K. Oxidation stability of palm methyl ester: effect of metal contaminants and antioxidants. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2652-2656, 2010.
- [120] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 11, p. 2154-2159, 2011.
- [121] JAIN, Siddharth; SHARMA, M. P. Effect of metal contents on oxidation stability of biodiesel/diesel blends. **Fuel**, v. 116, p. 14-18, 2014.
- [122] Standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test. ASTM D130-04.
- [123] COSTA, J. F., ALMEIDA, M. F., ALVIM-FERRAZ, M. C. M., & DIAS, J. M. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 17-23, 2013.
- [124] Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos – Cap 16, 4ª Ed, Disponível em www.ial.sp.gov.br. Acessado em 28/03/2014.

[125] CUNHA, A., FEDDERN, V., MARINA, C., HIGARASHI, M. M., de ABREU, P. G., COLDEBELLA, A Synthesis and characterization of ethylic biodiesel from animal fat wastes. **Fuel**, v. 105, p. 228-234, 2013.

[126] Disponível em: www.dicasmaonaroda.com.br. Acesso em 01/03/2015.

[127] SARIN, R., SHARMA, M., SINHARAY, S., & MALHOTRA, R. K. Jatropha-palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia. **Fuel**, v. 86, n. 10, p. 1365-1371, 2007.

[128] WAYNICK, J. A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products, CRC Project No. **AVFL-2b. National Renewable Energy Laboratory**, 2005.

[129] DE MOURA, C. V. R., DE CASTRO, A. G., de MOURA, E. M., DOS SANTOS Jr, J. R., & MOITA NETO, J. M. Heterogeneous catalysis of Babassu oil monitored by thermogravimetric analysis. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6527-6532, 2010.

[130] VELASCO, J., ANDERSEN, M. L., & SKIBSTED, L. H. . Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v. 85, n. 4, p. 623-632, 2004.

[131] MORETTO, E. **Tecnologia de óleo vegetais e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Varela, 1998.

[132] ARUOMA, Okezie I. Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 2, p. 199-212, 1998.

[133] HAGERMAN, A. E., RIEDL, K. M., JONES, G. A., SOVIK, K. N., RITCHARD, N. T., HARTZFELD, P. W., & RIECHEL, T. L. High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 1887-1892, 1998.

[134] RAMARATHNAM, N., OSAWA, T., OCHI, H., & KAWAKISHI, S The contribution of plant food antioxidants to human health. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, n. 3, p. 75-82, 1995.

[135] DIPLOCK, A. T., CHARULEUX, J. L., CROZIER-WILLI, G., KOK, F. J., RICE-EVANS, C., ROBERFROID, M., VINA-RIBES, J. Functional food science and defence against reactive oxidative species. **British Journal of Nutrition**, v. 80, n. S1, p. S77-S112, 1998.

[136] VERMA, A. K., PRATAP, R. The biological potential of flavones. **Natural product reports**, v. 27, n. 11, p. 1571-1593, 2010.

[137] TAKAO, T., KITATANI, F., WATANABE, N., YAGI, A., SAKATA, K. A simple screening method for antioxidants and isolation of several antioxidants produced

by marine bacteria from fish and shellfish. **Bioscience, biotechnology, and biochemistry**, v. 58, n. 10, p. 1780-1783, 1994.

[138] LIU, Z.Q. Chemical methods to evaluate antioxidant ability. **Chemical reviews**, v. 110, n. 10, p. 5675-5691, 2010.

[139] DIOUF, P. N., STEVANOVIC, T., CLOUTIER, A. Antioxidant properties and polyphenol contents of trembling aspen bark extracts. **Wood science and technology**, v. 43, n. 5-6, p. 457-470, 2009.

[140] QUEIROZ, C.R.A.A. *Análise da Lignina e dos Polifenóis da Aroeira Preta (Astronium urundeuva)*. Uberlândia, 2001. 144f. Diss. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.

[141] ABDILLE, M. H., SINGH, R. P., JAYAPRAKASHA, G. K., JENA, B. S. Antioxidant activity of the extracts from Dillenia indica fruits. **Food chemistry**, v. 90, n. 4, p. 891-896, 2005.

[142] DE ALMEIDA MELO, E., MACIEL, M. I. S., DE LIMA, V. L. A. G., & do Nascimento, R. J. Capacidade antioxidante de frutas. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 2, 2008.

[143] BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M.E., BERSET, C. Use a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Science and Technology*. V. 28, n.1, p-25-30, 1995.

[144] American Oil Chemist's Society (AOCS). <http://www.aocs.org> Acessado em 28 de Março de 2015.

[145] American Society for Testing and Materials. Disponível em: <http://www.astm.org/ABOUT/overview.html>. Acessado em 28 de Março de 2015.

[146] RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., & MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.

[147] GARPEN, J. V.; CANAKEI, M. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. **Am. Soc. Of Agricultural Eng**, v. 44, p. 1429-1436, 2000.

[148] Capítulo 16 - Óleo vegetais e Gorduras. Instituto Adolph Lutz. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br> Acessado em 28 de Março de 2015.

[149] SOUSA, R. M., LIRA, C. S., RODRIGUES, A. O., MORAIS, S. A., QUEIROZ, C. R., CHANG, R., ... & DE OLIVEIRA, A. Antioxidant activity of Ora-Pro-Nobis (*Pereskia aculeata* Mill.) leaves extracts using spectrophotometric and voltammetric assays in vitro. **Bioscience Journal**, v. 30, n. 3, p. 448-457, 2014.

[150] MORAIS, S. A. L. D., AQUINO, F. J. T. D., NASCIMENTO, E. A. D., OLIVEIRA, G. S. D., CHANG, R., SANTOS, N. C. D., ROSA, G. M. Análise de compostos bioativos, grupos ácidos e da atividade antioxidante do café arábica (*Coffea arabica*) do cerrado e de seus grãos defeituosos (PVA) submetidos a diferentes torras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 198-207, 2008.

[151] Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>. Acessado em 19 de Julho de 2015.

[152] Voltammetric determination of tocopherols (vitamin E) in edible oils and fats. Application Bulletin No. 97/2 e. Metrohm

[153] NASCIMENTO, A. N.; NAOZUKA, J.; OLIVEIRA, P. V. Closed-vessel microwave-assisted digestion using a diluted oxidant mixture for trace element determination in petrochemical samples by axially-viewed ICP OES. **Brazilian Journal Analytical Chemistry**, v. 3, p. 131-5, 2011.

[154] FREITAS, H. C., ALMEIDA, E. S., TORMIN, T. F., RICHTER, E. M., & MUNOZ, R. A.A. (2015). Ultrasound-assisted digestion of biodiesel samples for determination of metals by stripping voltammetry. *Analytical Methods*.

[155] TORMIN, T. F., CUNHA, R. R., RICHTER, E. M., & MUNOZ, R. A. Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. **Talanta**, v. 99, p. 527-531, 2012.

[156] QUINTINO, M. S., AGNES, L. Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool. **Electroanalysis**, v. 16, n. 7, p. 513-523, 2004.

[157] NABI, M.N., M.M. RAHMAN and M.S. AKHTER, Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 11, p. 2265-2270, 2009.

[158] KESKIN, A., GÜRÜ, M., ALTIPARMAK, D., AYDIN, K. Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. **Renewable Energy**, v. 33, n. 4, p. 553-557, 2008.

[159] LIMA, J. R. D. O., SILVA, R. B. D., SILVA, C. C. M. D., SANTOS, L. S. S. D., SANTOS Jr, J. R. D., MOURA, E. M., & MOURA, C. V. R. D. Biodiesel from babassu (*Orbignya sp.*) synthesized via ethanolic route. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

[160] DA SILVA ARAÚJO, F. D., DE MOURA, C. V. R., & CHAVES, M. H. Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação. **Quim. Nova**, v. 33, n. 8, p. 1671-1676, 2010.

[161] FOIDL, N., FOIDL G., SANCHEZ M., MITTELBAACH M., HACKEL S. *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, v. 58, n.1, p. 77-82, 1996.

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

[163] MOFIJUR, M., MASJUKI, H. H., KALAM, M. A., ATABANI, A. E., SHAHABUDDIN, M., PALASH, S. M., HAZRAT, M. A Effect of biodiesel from

various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 441-455, 2013.

[164] TALEBIAN-KIAKALAIEH, A., AMIN, N. A. S., & MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

[165] SANTOS, A. G. D. Avaliação da estabilidade térmica do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino. Dissertação (Mestrado em Química), UFRN, Natal, RN 2010.

[166] ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, A. A., SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456-3470, 2012.

[167] ANWAR, Farooq; NAHID ZAFAR, Syeda; RASHID, Umer. Characterization of Moringa oleifera seed oil from drought and irrigated regions of Punjab, Pakistan. *Grasas Y Aceites*, v. 57, n. 2, p. 160-168, 2006.

[168] OLIVEIRA, Alane Cabral de et al. Vegetals as natural sources of antioxidants. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009.

[169] REYNERTSON, Kurt A.; BASILE, Margaret J.; KENNELLY, Edward J. Antioxidant potential of seven myrtaceous fruits. **Ethnobotany Research and Applications**, v. 3, p. 25-36, 2008.

[170] Wang, W., Jenkins, P. E., Ren, Z. Heterogeneous corrosion behavior of carbon steel in water contaminated biodiesel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 845-849, 2011.

[171] KARAVALAKIS, Georgios et al. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy*, v. 36, n. 1, p. 369-374, 2011.

[172] FERNANDES, David M. et al. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. *Fuel*, v. 107, p. 609-614, 2013.

[173] BONDIOLI, Paolo et al. Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. **European journal of lipid science and technology**, v. 104, n. 12, p. 777-784, 2002.

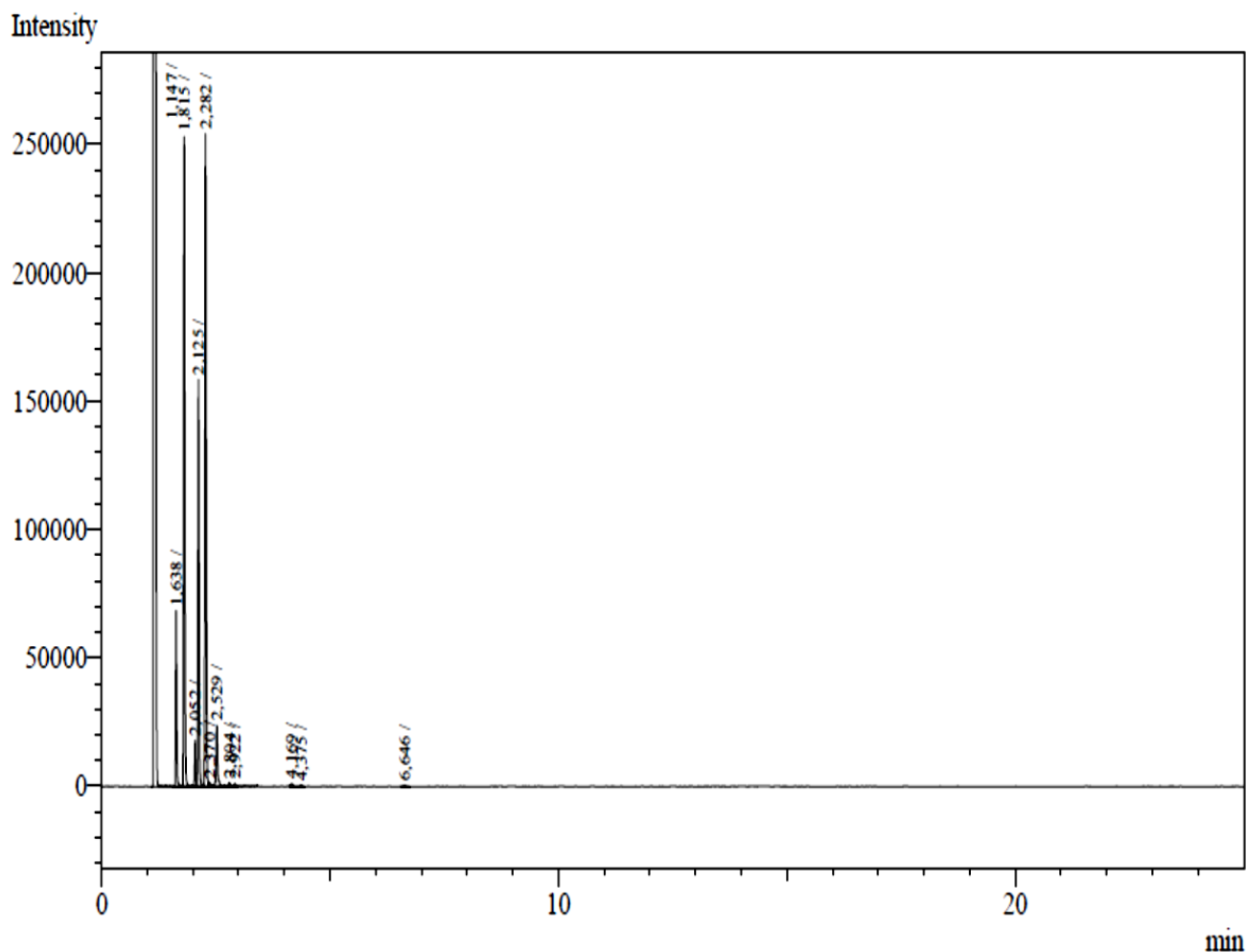
[174] BONDIOLI, Paolo et al. Storage stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 6, p. 699-702, 1995.

[175] GELLER, Daniel P. et al. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity. *Fuel*, v. 87, n. 1, p. 92-102, 2008.

- [176] KIVEVELE, Thomas; HUAN, Zhongjie. Influence of metal contaminants and antioxidant additives on storage stability of biodiesel produced from non-edible oils of Eastern Africa origin (Croton megalocarpus and Moringa oleifera oils). **Fuel**, v. 158, p. 530-537, 2015.
- [177] KORN, M. D. G. A., dos Santos, D. S. S., Welz, B., Vale, M. G. R., Teixeira, A. P., de Castro Lima, D., Ferreira, S. L. C Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels—a review. **Talanta**, v. 73, n. 1, p. 1-11, 2007.
- [178] MAAß, P; PEIßKER, P (Ed.). **Handbook of hot-dip galvanization**. John Wiley & Sons, 2011.
- [179] TALATI, J. D.; MODI, R. M. p-Substituted phenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper Alloy in Sodium Hydroxide. **Corrosion Science**, v. 19, n. 1, p. 35-48, 1979.
- [180] MARU, M. M., Lucchese, M. M., Legnani, C., Quirino, W. G., Balbo, A., Aranha, I. B., Achete, C. A. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 9, p. 1175-1182, 2009.
- [181] FOU DA, A. S.; MOHAMED, A. K. Substituted phenols as corrosion inhibitors for copper in nitric acid. **Materials and Corrosion**, v. 39, n. 1, p. 23-26, 1988.
- [182] VISHWANATHAM, S., Kumar, T. Ortho and para substituted phenol as corrosion inhibitors for N 80 steel in hydrochloric acid. **Bulletin of electrochemistry**, v. 18, n. 8, p. 377-382, 2002.

Anexo





| Peak# | Ret. Time | Area | Height | Conc. | Unit | Mark | ID# | Cmpd Name |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-------|------|------|-----|-----------|
| 1 | 1,147 | 254939524 | 220195298 | 0,000 | S | | | |
| 2 | 1,638 | 95620 | 66922 | 0,000 | T | | | |
| 3 | 1,815 | 366402 | 249186 | 0,000 | TV | | | |
| 4 | 2,052 | 28586 | 17751 | 0,000 | TV | | | |
| 5 | 2,125 | 265798 | 154524 | 0,000 | TV | | | |
| 6 | 2,282 | 418710 | 250098 | 0,000 | TV | | | |
| 7 | 2,370 | 3159 | 1544 | 0,000 | TV | | | |
| 8 | 2,529 | 49314 | 23367 | 0,000 | TV | | | |
| 9 | 2,804 | 3155 | 1378 | 0,000 | TV | | | |
| 10 | 2,922 | 2718 | 993 | 0,000 | TV | | | |
| 11 | 4,169 | 2920 | 961 | 0,000 | V | | | |
| 12 | 4,375 | 1401 | 410 | 0,000 | V | | | |
| 13 | 6,646 | 1421 | 316 | 0,000 | | | | |
| Total | | 256178728 | 220962748 | | | | | |