



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM SISTEMAS  
AGROINDUSTRIAIS

SAMUEL GUEDES BITU

Biodiesel de *Moringa oleifera* Lam e seus Ecodieseis: Análise da  
eficiência no processo de armazenagem

POMBAL – PB  
SETEMBRO DE 2018

SAMUEL GUEDES BITU

Biodiesel de *Moringa oleifera* Lam e seus Ecodieseis: Análise da eficiência no processo de armazenagem

Trabalho final apresentado ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Sistemas Agroindustriais, modalidade mestrado profissional, da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Sistemas Agroindustriais.

Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Dra. Roberlúcia Araujo Candeia  
Co-orientador: Dr. Manoel Barbosa Dantas

POMBAL – PB  
SETEMBRO DE 2018

B624b Bitu, Samuel Guedes.  
Biodiesel de *Moringa oleifera* Lam e seus Ecodieseis : análise da eficiência no processo de armazenagem / Samuel Guedes Bitu. - Pombal-PB, 2018.  
44 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2018.

"Orientação: Profa. Dra. Roberlúcia Araújo Candeia, Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas".

Referências.

1. Misturas Biodiesel/Diesel. 2. Energias Renováveis. 3. *Moringa Oleifera* Lam. 4. Estabilidade Oxidativa. I. Candeia, Roberlúcia Araújo. II. Dantas, Manoel Barbosa. III. Título.

CDU 665.573(043)

SAMUEL GUEDES BITU

**“BIODIESEL DE MORINGA (*OLEIFERA* LAM) E SEUS ECODIESEIS: UMA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA NO PROCESSO DE ARMAZENAGEM”**

Defesa de Trabalho Final de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Sistemas Agroindustriais do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar da Universidade Federal de Campina Grande, Campus Pombal-PB, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Mestre (M. Sc.) em Sistemas Agroindustriais.

Aprovada em 12/09/2018

**COMISSÃO EXAMINADORA**



**Roberlucia Araújo Candeia**  
**Orientadora**



**Manoel Barbosa Dantas**  
**Coorientador**



**Allan Sarmiento Vieira**  
**Examinador Interno**



**Antônio José Ferreira Gadelha**  
**Examinador Externo**

**POMBAL-PB**  
**SETEMBRO - 2018**

## DEDICATÓRIA

Dedico esta vitória a Deus, ao meu amado filho Mateus, a minha esposa Raimunda Vanja e aos meus pais Lucia Maria e Francisco que tanto me incentivou neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me fortalecer para enfrentar os desafios nesta caminhada.

A professora Dra Roberlúcia Araújo Candeia, pela orientação, amizade e muitos ensinamentos que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Manoel Barbosa Dantas, pela co-orientação, dedicação e zelo no produto final deste trabalho.

A Kelvin Costa de Araujo, mestrando no PPGQ/UFPB, pelo incentivo e apoio.

Aos alunos do IFPB campus Sousa pelo desejo do êxito neste projeto.

Ao Centro de Tecnologias Energéticas do Nordeste, CETENE, Recife – PE, pelas análises de Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) pertencente à Universidade Federal da Paraíba (UFPB) pelas análises de estabilidade oxidativa.

## RESUMO

Nos últimos anos tem-se procurado entre as fontes oleaginosas, a que agregue boas condições de estabilidade oxidativa para a produção de biodiesel e de suas misturas. E, portanto, contribua para boa qualidade do biocombustível durante o período do armazenamento. A moringa *oleífera* Lam com sementes de alto teor de óleo surge como uma alternativa para a obtenção de biodiesel, devido ao fato de ter propriedade antioxidante, além de possibilitar o cultivo em áreas não agricultáveis. De modo que, este trabalho vem investigar a eficiência durante o processo de armazenagem do biodiesel de óleo de Moringa e de seus Ecodieseis, através das propriedades físico-químicas, térmicas e microbiológicas. A pesquisa foi realizada com procedimento experimental, em escala laboratorial. O óleo de Moringa foi obtido por extração química, utilizando o extrator tipo Soxhlet, e obteve rendimento em torno de 38,1 %. O biodiesel foi obtido sob razão molar do álcool etílico/óleo na proporção 6:1, na presença de 1,5% do catalisador em relação à massa do óleo. O rendimento reacional em relação à massa do óleo de moringa para o biodiesel foi de 79,30%. O biodiesel etílico de moringa apresentou um elevado período de indução (10,2h), sendo bastante resistente à oxidação, por conter aproximadamente, 76% de éster de ácido graxo monoinsaturado em sua cadeia graxa. Por outro lado, observou-se um ganho na estabilidade oxidativa, à medida que a concentração de diesel é maior na mistura (biodiesel/diesel). Entretanto, o uso dessas misturas é considerado uma boa alternativa, em virtude do fator da resistência à oxidação do produto final. Por fim, este trabalho demonstrou a excelente conversão do óleo em biodiesel e a estabilidade durante o período de armazenamento do biodiesel e de seus ecodieseis de moringa *oleífera* Lam.

**PALAVRAS-CHAVE:** Energias renováveis. Moringa *oleifera* Lam. Misturas biodiesel/diesel. Estabilidade Oxidativa.

## ABSTRACT

In recent years, it has been sought among the oil sources, which adds good conditions of oxidative stability for the production of biodiesel and its blends. And, therefore, contribute to good quality of the biofuel during the period of storage. The oil moringa Lam. With seeds of high oil content emerges as an alternative to obtain biodiesel, due to the fact that it has antioxidant properties, besides allowing the cultivation in non-arable areas. Thus, this work investigates the efficiency during the storage process of Moringa oil biodiesel and its Ecodiesels, through physicochemical, thermal and microbiological properties. The research was performed with an experimental procedure, in a laboratory scale. Moringa oil was obtained by chemical extraction, using the Soxhlet type extractor, and obtained yield around 38.1%. The biodiesel was obtained by molar ratio of the ethyl alcohol / oil in the proportion 6: 1, in the presence of 1,5% of the catalyst in relation to the mass of the oil. The reaction yield in relation to the mass of the moringa oil for biodiesel was 79.30%. Moringa ethyl biodiesel presented a high induction period (10.2 h), being quite resistant to oxidation, as it contains approximately 76% of monounsaturated fatty acid ester in its fatty chain. On the other hand, a gain in oxidative stability was observed, as the concentration of diesel is higher in the mixture (biodiesel / diesel). However, the use of these mixtures is considered a good alternative, due to the oxidation resistance factor of the final product. Finally, this work demonstrated the excellent conversion of the oil into biodiesel and the stability during the storage period of biodiesel and its oil moringa.

**Keywords:** Renewable energy. *Moringa oleifera* Lam. Biodiesel/Diesel Mixtures. Oxidative stability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Arvore da <i>Moringa oleífera</i> Lam. (A) e suas sementes (B).....	14
Figura 2 Reação de Transesterificação por Catálise Básica .....	16
Figura 3 Tempo de estabilidade oxidativa, em função da condutividade versus tempo, referentes às amostras de biodiesel (A) BEM100, e de suas misturas (B) DBM7, (C) DBM10 e DBM20, no tempo zero, antes do processo de armazenagem .....	27
Figura 4 Curvas TG/DTG correspondente ao óleo de Moringa .....	29
Figura 5 Curvas TG correspondente ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, (A) início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término (B) sem exposição à luz e (C) com exposição à luz.....	31
Figura 6 Curva DSC correspondente ao óleo de Moringa.....	34
Figura 7 Curvas DSC correspondentes ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, (A) início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término (B) sem exposição à luz e (C) com exposição à luz.....	35

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Índices referente à viscosidade cinemática para as amostras de Biodiesel e suas misturas (diesel com biodiesel), antes do armazenamento.....	25
Tabela 2 Valores médios de índice de acidez referente às misturas de biodiesel/diesel com e sem exposição à luz, durante 04 meses de armazenamento .....	25
Tabela 3 Estabilidade à oxidação para o B100M, DBM7, DBM10 e DBM20 armazenadas na ausência e presença de luz. ....	28
Tabela 4 Dados das Curvas TG/DTG correspondente ao óleo de Moringa .....	30
Tabela 5 Dados das Curvas de TG correspondente ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término sem e com exposição à luz .....	32
Tabela 6 Dados da Curva DSC correspondentes ao óleo de moringa.....	34
Tabela 7 Dados das Curvas de DSC correspondentes ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término sem e com exposição à luz .....	36

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 GERAL.....	12
2.2 ESPECÍFICOS .....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
3.1 <i>MORINGA OLEIFERA</i> LAM.....	13
3.2 BIODIESEL E SUA ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	15
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	18
4.1 COLETA DAS SEMENTES DE <i>MORINGA OLEÍFERA</i> LAM.....	18
4.2 EXTRAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE MORINGA.....	18
4.3 SÍNTESE DO BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE MORINGA.....	19
4.4 PREPARAÇÕES DAS MISTURAS DE BIODIESEL COM O DIESEL.....	19
4.5 ARMAZENAMENTOS DO BIODIESEL E DAS MISTURAS.....	20
4.6 CARACTERIZAÇÕES.....	20
4.6.1 Análises Físico-químicas.....	20
4.6.2 Parâmetros Microbiológicos.....	21
4.6.3 Avaliação Oxidativa do Biodiesel Etílico de Moringa e suas Misturas.....	22
4.6.4 Análises Térmicas.....	22
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	23
5.1 RENDIMENTO EXTRATIVO DO ÓLEO DE MORINGA E DA SÍNTESE DO BIODIESEL .....	23
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO DE MORINGA, BIODIESEL E DE SUAS MISTURAS .....	24
5.3 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA.....	26
5.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA (Oxidação Acelerada – MÉTODO EN 14112).....	27
5.5 PERFIL TÉRMICO.....	29
5.5.1 Curvas Termogravimétrica.....	29
5.5.2 Curvas Calorimétrica Exploratória Diferencial.....	33
6 CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS.....	39

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos, surgiram preocupações em relação à poluição ambiental e ao aquecimento global, fortalecendo a busca por soluções alternativas ao consumo do petróleo (SIQUEIRA, SANTOS, 2018). Acompanhando essa tendência mundial, no Brasil, em 2004, foi introduzido na matriz energética brasileira, o biodiesel, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), cujo objetivo é a implementação da produção e do uso do biodiesel de forma sustentável, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional com a política de incentivo de benefícios fiscais aos agricultores e investir em abordagens organizacionais e gerenciais na alternativa sistemas agrícolas de oleaginosas para melhorar sua eficiência técnica e econômica (ALVES, BELARMINO, PADULA, 2017), e, portanto, diminuir a dependência de importação do derivado fóssil, o diesel (ANP, 2017).

A sensibilidade à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel<sup>1</sup>, uma vez que, ésteres de ácidos graxos<sup>2</sup> poli-insaturados (linoleico - C18:2 e linolênico - C18:3), presentes neste biocombustível apresentam sítios altamente susceptíveis à oxidação (KUMAR, 2017). Estes ésteres sob condições de calor, radiação UV, luz, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, são induzidos sequencialmente a reações de formação de radicais livres, peroxidação, e posterior liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos, polímeros e formação de depósitos causando corrosão nas peças do motor e obstrução nos filtros e sistema de injeção (RAMALHO e JORGE, 2006; SUAREZ, 2007; DANTAS, 2010; KNOTHE, STEIDLEY, 2018).

As cadeias alquílicas monoinsaturadas, como as dos ácidos oleicos presentes no biodiesel são menos sensíveis à oxidação, sendo sugeridos como compostos de enriquecimento para o biodiesel de baixa estabilidade à oxidação e de suas misturas, o óleo das sementes de *Moringa oleifera* Lam., que apresentam 76% de ácido oleico em sua composição (RASHID, 2008; MOFIJUR et.al, 2015; FRANÇA et. al, 2017). E, que, segundo Zhong et. al (2018) curiosamente, esta oleaginosa tem um menor teor de ácido linoleico (<4,2%) do que óleos vegetais comuns (como soja, palma e canola).

A *Moringa oleifera* Lam é uma planta originária do noroeste da Índia, e amplamente

---

<sup>1</sup> “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (NR). Definição segundo a Lei no 11.097, de 13 de setembro de 2005 (BRASIL, 2015).

<sup>2</sup> Ácidos graxos são substâncias orgânicas encontradas em temperatura ambiente nas fases sólida e líquida e semissólida. Pertencem ao grupo dos ácidos carboxílicos, compostos que apresenta a carboxila, carbono ligado a um oxigênio e a uma hidroxila.

cultivada em vários Países da Ásia, América do Sul e da África. Adaptam-se as regiões tropicais, devido às baixas exigências do clima e solo (ZHONG et. al, 2018). Possui desenvolvimento relativamente rápido, podendo chegar aos quatro metros de altura em um período de um ano após seu plantio quando logo começam a surgir às primeiras vagens com sementes (SANTANA, 2010). Suas folhas, flores, frutos verdes e raízes possuem excelente atividade antioxidante já comprovada (FRANÇA et. al, 2017). Suas sementes têm aproximadamente 40% de óleo, sendo 76% de ácido oleico, adequado para produção de biodiesel no semiárido nordestino (RAMALHO, JORGE, 2006).

Anwar e Bhangar (2003) e França et. al (2017) observaram que o óleo de moringa apresenta um bom estado oxidativo e atribuem esta característica a concentração de  $\alpha$ -tocoferol e aos compostos fenólicos, respectivamente presente em sua composição.

Para tanto, o biodiesel proveniente dessa oleaginosa agrega uma estabilidade oxidativa melhor, tanto para o processamento como para o armazenamento. Pode ser utilizado como aditivo antioxidante em misturas que apresentem baixa estabilidade. Além disso, a deterioração pode ocorrer sob armazenamento inadequado condições, como a exposição à luz e ar (oxigênio), alta temperaturas e a presença de poluentes e água, sendo assim capaz de catalisar reações indesejáveis. Estas condições podem ter impacto significativo no biocombustível armazenado.

De acordo com esta problematização, o objetivo deste estudo visou investigar a eficiência durante o processo de armazenagem, por um período de 04 meses, do biodiesel de óleo de Moringa e seus Ecodieseis, através das propriedades físico-químicas, térmicas e microbiológicas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Investigar a eficiência do processo de armazenagem do biodiesel de óleo de Moringa e seus Ecodieseis, através das propriedades físico-químicas, térmicas e microbiológicas.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Extrair por via química, o óleo das sementes de Moringa *oleifera* Lam.;
- Analisar o óleo de Moringa por propriedades físico-química, térmica e microbiológica;
- Sintetizar o biodiesel de Moringa pela reação de transesterificação rota etílica, e armazená-lo;
- Preparar as misturas de biodiesel etílico de Moringa com Diesel, e armazená-lo;
- Analisar as propriedades físico-químicas, térmica e microbiológica do biodiesel de Moringa e das misturas com o diesel, antes e durante o armazenamento, nas condições com e sem exposição à luz.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil apresenta condições favoráveis para se tornar o maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo, em virtude de possuir uma geografia privilegiada, dispor de amplo conhecimento de técnicas agrícolas, o que possibilita vantagem competitiva. Além de possuir solo fértil e área territorial com uma biodiversidade de matérias-primas oleaginosas, tanto de origem vegetal, a exemplo do óleo da Moringa, como animal (ESTEVES; PEREIRA, 2015; OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Por outro lado, “as propriedades químicas e físicas da matéria-prima estão diretamente associadas à tecnologia e ao rendimento do processo de conversão e, por conseguinte, às variações na qualidade final do produto para fins combustíveis”, segundo Ramos (2017). Contudo, nem toda matéria-prima pode ser utilizada para a obtenção de biodiesel que atenda às especificações internacionais, a exemplo da estabilidade oxidativa, viscosidade entre outros (YAAKOB, 2014; RASHED, 2015).

Assim sendo, a ANP (2017) tem aprimorado constantemente as especificações tanto do biodiesel como de suas misturas biodiesel/diesel. Tal aprimoramento tem contribuído para a sua harmonização com as normas internacionais e alinhamento da sua qualidade às condições do mercado brasileiro, assegurando maior segurança e previsibilidade aos agentes econômicos. Juntos, etanol e biodiesel fortalecem a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional e a imagem do Brasil como país que valoriza a diversidade de fontes energéticas.

Atualmente, a Lei 13.263/2016 dispõe de um cronograma de aumento do teor de biodiesel ao diesel a partir de 2017, a saber: até março de 2017 - 8%; até março de 2018 - 9%; e até março de 2019 -10%, valor atualmente em vigor (ANP, 2017).

#### 3.1 MORINGA OLEIFERA LAM.

A *Moringa oleifera Lam.*, (Figura 1a), é uma planta que tem um grande potencial para a produção de biocombustível no semiárido nordestino, pertencente à família (Moringaceae), que é composta por apenas um gênero (*Moringa*) e quatorze espécies conhecidas, nativa do Nordeste da Índia, é cultivada por vários povos do Oriente por seu alto valor alimentar, medicinal, industrial e aplicabilidade no tratamento de águas para o consumo humano (RASHID et.al, 2008). A árvore é considerada uma das mais úteis para o ser humano, visto que praticamente todas as suas partes podem ser utilizadas para algum fim (RANGEL, 2010;

PEREIRA, 2015).

Figura 1 Arvore da *Moringa oleifera* Lam. (a) e suas sementes (b)



Fonte: Fonte própria do autor

A *Moringa oleifera* Lam (figura a) é uma árvore especial, não apresenta dificuldades quaisquer que sejam os métodos escolhidos para a sua propagação, pode ser pelo plantio direto, produção de mudas a partir de sementes ou de estacas, podendo ser plantada em elevadas altitudes de até 2000 metros. Adapta-se bem as condições climáticas tanto do clima semiárido como subúmido, não sendo necessários altos volumes pluviométricos por ano, é tolerante à seca e produz boa quantidade de óleo. A planta não apresenta exigências específicas em termos de tipos de solos a não ser a impossibilidade de se desenvolver em solos encharcados (ESPLAR 2006; OLIVEIRA et. al., 2012).

A idade da árvore na primeira frutificação é variável, em geral, considera-se que a *moringa oleifera* Lam frutifica no primeiro ano nas condições ideais de manejo. Nas regiões semiáridas da África, a mesma frutifica a partir do segundo ano de vida. A produção das sementes apresenta grandes variações, esse fato está ligado ao manejo da planta, a disponibilidade de água e ao clima, podendo chegar a produzir entre 20 a 24 mil sementes por planta com os cuidados adequados. A semente desta árvore, Figura 1b, produz um óleo amarelo claro de alta qualidade, similar em qualidade ao azeite de oliva, que pode ser de 35 % a 40 % da massa total da semente (RURAL BIOENERGIA, 2010; OLIVEIRA et. al., 2012; FRANÇA et. al, 2017).

O óleo extraído da semente de *Moringa* possui propriedades antioxidantes e medicinais, podendo também ser aplicado na produção de biodiesel, lubrificantes, cosméticos, biofármacos entre outros (CASTRO, 2017).

Fernandes (2015) relata que o óleo vegetal de *Moringa oleifera* Lam apresenta valor de estabilidade à oxidação maior do que 60 horas, e o justifica pela presença de antioxidantes considerados naturais existentes na oleaginosa, como por exemplo, tocoferóis e tocotrienóis.

E, ao estudar o biodiesel metílico de *Moringa oleifera Lam* verificou valor de estabilidade oxidativa de 19,3 horas considerado acima do estabelecido pela norma europeia EN 14112:2008 (mínimo de 6 horas), e o atribuiu a incorporação da possível presença de tocoferóis na amostra de óleo vegetal, os quais podem ainda estar presentes no biodiesel após a reação de transesterificação.

Para Andrade et. al. (2016) os processos oxidativos ocorrem devido às temperaturas elevadas e à presença de ácidos graxos insaturados, com isso, torna-se um desafio à produção de biodiesel de qualidade. E, deste modo, aponta que a moringa possui um óleo de ótima qualidade, em virtude de excelente estabilidade à oxidação.

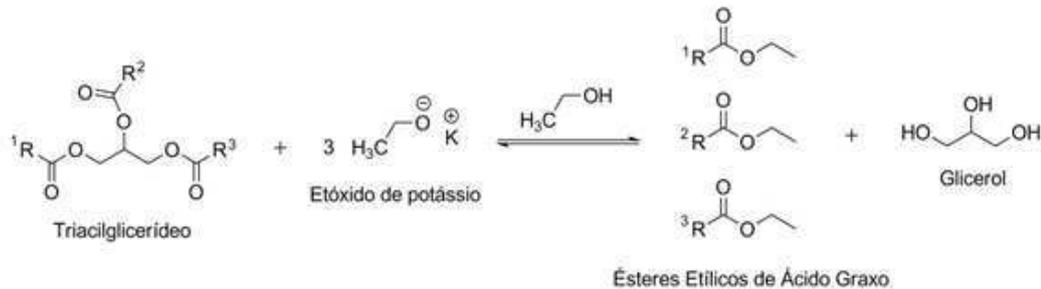
França et. al (2017) concluíram que o extrato etanólico de Moringa mostrou efeito protetor nas amostras comerciais de biodiesel fornecendo aumento na estabilidade oxidativa proporcional à quantidade de extrato adicionado. E, observou-se que em concentração maior (4000 ppm) o período de indução foi mantido dentro do padrão estabelecido pelo governo brasileiro ANP (> 8 h) por 150 dias, quando armazenado a 15 ° C.

### 3.2 BIODIESEL E SUA ESTABILIDADE OXIDATIVA

O biodiesel é definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gordura animal e óleos residuais (RAMOS et. al, 2011).

Existem diferentes procedimentos industriais para obtenção do biodiesel, os quais podem ser conduzidos de forma contínua ou em batelada. A transesterificação alcalina homogênea de óleos e gorduras, Figura 2, é a mais utilizada para obtenção de biodiesel no Brasil e no Mundo (RAMOS et. al, 2017). No Brasil, diferentes espécies possuem potencial para serem utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel, tais como soja, mamona, girassol, algodão, palma, babaçu, amendoim, óleo de fritura, entre outros (DANTAS, 2010; RAMOS et. al., 2017).

Figura 2 Reação de Transesterificação por Catálise Básica



Fonte: DANTAS, 2010.

Carvalho e Ribeiro (2012), Ramos et. al. (2017) e Oliveira e Coelho (2017) elencaram em seus estudos algumas vantagens e desvantagens para o biodiesel. Sendo que as vantagens são apontadas por ser uma fonte de energia renovável, limpa, pode ser obtido de uma grande variedade de oleaginosas. Sua armazenagem é mais segura, pois o biodiesel possui um alto ponto de fulgor. É necessária uma fonte de calor por volta de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  para explodir, é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor. Os motores funcionam normalmente, sem precisar de modificação, com misturas até 20% de biodiesel. Sua produção é mais barata do que a do petróleo, levando em consideração, os gastos com desenvolvimento de tecnologia e perfuração de poços. Em contrapartida nas desvantagens estão características negativas, tais como, apresentar cristalização em baixas temperaturas, viscosidade elevada e principalmente a baixa estabilidade oxidativa.

Segundo Cavalcanti et. al. (2009), a estabilidade ao armazenamento de um determinado combustível é definida como a sua relativa resistência às mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente. Logo, para assegurar que o combustível chegue com qualidade até o consumidor, é necessário conhecer as condições ideais de armazenamento, garantindo que não haja degradação de suas propriedades.

O parâmetro de determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel encontra-se descrita na norma EN 14112 que é indicada na Resolução nº 07/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, como método recomendado para determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel.

Para assegurar a aceitação dos consumidores, a padronização e a garantia de qualidade são fatores indispensáveis para manter o biocombustível no mercado, já que uma das

principais desvantagens do biodiesel é sua degradação durante o armazenamento, que pode ocorrer das seguintes formas:

- a) Química, através de reações com ar, água, luz, temperatura e presença de metais, cuja reação ocorre preferencialmente nas insaturações das cadeias carbônicas (JAIN e SHARMA, 2010; RAMALHO et. al. 2011; OLIVEIRA; COELHO, 2017).
- b) Por microrganismos, que atuam em todo o éster, sem distinção de tipos de ligações químicas, uma vez que o biodiesel é higroscópico, uma fonte de nutrição e oxigênio favorecendo o crescimento de bactérias (SCHLEICHER et. al. 2009; BUCKER, et. al, 2018).

Como consequência dos fatores acima citados, a concentração de ésteres diminui para formar produtos degradados, como alcoóis, aldeídos, cetonas, sedimentos e gomas, que podem causar problemas operacionais no veículo (JAIN e SHARMA,2010).

Owsianiak e colaboradores (2009) definem que o processo de biodegradação é usualmente efetuado por comunidades microbianas que se cooperam metabolicamente pela troca de substratos e produtos entre os membros destas comunidades.

De acordo com Gaylard, Bento e Kelley (1999), a exigência mais importante para o crescimento microbiano em combustíveis derivados do petróleo é a água e o carbono que são fontes de nutrição. Portanto, tem-se como consequência a produção de agentes emulsificantes que promovem a interface óleo-água e aceleram a decomposição do óleo e sua solubilidade em água. Por este motivo, geralmente, procura-se manter o ambiente livre de água, apesar de esta poder penetrar no combustível e se acumular em áreas de difícil drenagem.

Dentre os combustíveis derivados de petróleo, observa-se que o diesel contaminado com microrganismos tem maior tendência a diminuir sua qualidade durante o armazenamento em comparação com a gasolina devido à formação de sedimentos e gomas (GAYLARD, BENTO, KELLEY, 1999).

Outras consequências da ação microbiana são observadas na biodegradação de aditivos orgânicos, que têm a função de melhorar o desempenho do combustível e a formação de ácido sulfídrico pelo microrganismo que pode agir diretamente como agente corrosivo e/ou reagir com componentes do combustível formando sulfetos orgânicos (GENTIL, 2007; BUCKER et. al., 2018).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa assume natureza básica, de caráter exploratório e descritivo, e com procedimento experimental (GERHARDT; SILVEIRA, 2009).

### 4.1 COLETA DAS SEMENTES DE *MORINGA OLEÍFERA* LAM.

As vagens de *Moringa Oleífera Lam*, medindo entre 30 e 40 cm, com quantidade de sementes entre 15 e 20 em cada vagem, foram adquiridas na cidade de Pombal-PB, Campus do CCTA/UFCG e na cidade de Sousa-PB, Campus IFPB São Gonçalo, em meados de 2017. Para adequar as sementes às condições de trabalho para fins de padronização, foi efetuado um pré-tratamento. As principais etapas envolvidas no pré-tratamento foram: pesagem, secagem (todas as vagens foram secas ao sol) e trituração das sementes. Antes da extração, as sementes passaram por um processo de limpeza. Em seguida, as sementes foram colocadas em estufa para secagem durante 5 horas a temperatura de 105 °C (tempo necessário para retirada de toda a umidade das sementes). Posteriormente, as sementes foram trituradas e postas em sachês para posterior extração do óleo.

### 4.2 EXTRAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE MORINGA

O processo de extração química segue o método proposto por Moretto e Fett (1998), e este foi desenvolvido no Laboratório de Química da Unidade Sede do IFPB/campus Sousa, PB.

Inicialmente, as sementes de *Moringa* foram beneficiadas (separação das cascas e amêndoas), secas em estufa e trituradas em um processador com 100 g por ensaio, das amêndoas trituradas foram transferidos (dentro de cartucho) para o extrator tipo Soxhlet. Esta operação foi realizada em bateladas, para a quantificação do rendimento e recuperação máxima do óleo contido nos grãos triturados das amêndoas de *moringa*. O solvente extrator (cerca de 200 mL por batelada) utilizado nessa extração foi o hexano, a temperatura de 67 °C, e tempo de extração de 6 horas.

Após a extração do óleo, o cartucho de papel de filtro contendo o material sólido (torta) foi transferido para a estufa, com fins de eliminar o solvente residual, resfriado em dessecador e pesado. Esta operação foi repetida até obtenção de peso constante para posterior cálculo de rendimento extrativo.

O material contido no balão (óleo extraído e hexano) foi conectado ao rotaevaporador,

para recuperação do hexano. O balão (óleo e traços de hexano) obtido pós-tratamento anterior foi aquecido a 105 °C em estufa durante 2 horas para eliminar restos de hexano, resfriado em dessecador e pesado até obtenção de peso constante, para o cálculo de rendimento em relação ao material colocado no cartucho de extração. O rendimento do óleo de Moringa extraído por hexano foi calculado usando a Equação 1:

$$\text{Rendimento bruto (óleo extraído, \%)} = \frac{\text{massa do óleo obtido}}{\text{massa das amêndoas}} * 100 \quad (\text{Eq.1})$$

Fonte: DANTAS, 2010

#### 4.3 SÍNTESE DO BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE MORINGA

O biodiesel etílico de moringa foi preparado através da reação de transesterificação, via catálise homogênea alcalina, adaptada pela metodologia descrita por Rosenhaim (2009).

Em que, inicialmente, foi preparado o etóxido de potássio misturando-se 30 g de etanol com 1,5% em massa de KOH para cada 100 g do óleo de moringa, na razão molar (1:6) em balão de fundo chato bem fechado, sob agitação constante. Em seguida, foi adicionado o etóxido de potássio ao óleo de moringa, colocando-se depois sobre uma placa com agitação magnética, para efetuar a reação de transesterificação durante o tempo de 60 minutos, à temperatura ambiente.

Ao final do tempo da reação (60 minutos), o material foi transferido para funil de separação, com intuito de separar a fase leve (ésteres etílicos e impurezas) da fase densa (glicerina e impurezas). Após 12 horas de decantação natural, as fases foram separadas e seguiu-se com a purificação do biodiesel do óleo de moringa.

O rendimento do produto final, biodiesel purificado, foi calculado como sendo a massa de biodiesel pesada depois da reação em função da massa de óleo empregada na transesterificação, de acordo com a Equação 2.

$$\text{Rendimento biodiesel(\%)} = \frac{\text{massa do biodiesel obtido}}{\text{massa do óleo empregada}} * 100 \quad (\text{Eq.2})$$

Fonte: DANTAS, 2010

E, seguiu-se para ser caracterizado por alguns parâmetros conforme a Resolução n.45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

#### 4.4 PREPARAÇÕES DAS MISTURAS DE BIODIESEL COM O DIESEL

As misturas diesel com biodiesel de moringa (DBMx) de biodiesel etílico de moringa com diesel foram preparadas pela adição de 7, 10 e 20 % (v/v) de BMx ao diesel, passando a

ser identificadas por DBM7, DBM10 e DBM20, respectivamente.

#### 4.5 ARMAZENAMENTOS DO BIODIESEL E DAS MISTURAS

As amostras foram armazenadas em recipientes de vidro translúcidos tampados sob duas condições diferentes: expostas e não expostas a luz visível. Estas foram avaliadas a cada 30 dias durante um período de 04 (quatro) meses. As misturas foram escolhidas com base na especificação da ANP (ARRUDA, et. al., 2017).

#### 4.6 CARACTERIZAÇÕES

##### 4.6.1 Análises Físico-químicas

As análises físico-químicas do Óleo, Biodiesel, Diesel e das Misturas, foram realizadas respectivamente no Laboratório de Química do Instituto Federal da Paraíba, IFPB/Campus Sousa e o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) pertencente à Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando os ensaios mencionados pela ANP, Resolução n.45/2014.

##### a) Índice de Acidez

Foram pesados 2 g da amostra em erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter com álcool (2:1) previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea. O cálculo de índice de acidez (mg KOH/g) será realizado segundo a Equação 2.

$$Ia = \frac{v \cdot c \cdot 5,61}{m} \quad (\text{Eq. 2})$$

Fonte: DANTAS, 2010

Em que: Ia é o índice de acidez, v = (va-vb) que corresponde ao volume gasto na titulação, visto que Va é o volume em (mL) da solução de NaOH 0,1 N gastos na solução; Vb é o volume em (mL) da solução de NaOH 0,1 N gastos na solução do branco; c é o fator de correção da solução de NaOH e m é a massa em (g) da amostra; (SANTOS, 2010).

##### b) Viscosidade Cinemática

Para a análise da viscosidade foi usado um viscosímetro JULABO que oferece o

controle térmico de alta precisão. Onde a norma europeia EN14214 (EN ISO 3104) estabelece valor aceitável de 3,5 a 5,0 mm<sup>2</sup>. S<sup>-1</sup>.

#### 4.6.2 Parâmetros Microbiológicos

As análises microbiológicas foram realizadas no Laboratório de Microbiologia, pertencente ao Instituto Federal da Paraíba, Campus Sousa, Unidade São Gonçalo em que foi realizado:

##### a) Crescimento de microrganismos em placas de Petri

Após a preparação, as amostras foram inoculadas em placas de Petri (90 mm x 15 mm) de vidro, estéreis e vazias contendo previamente nas placas o meio nutritivo, da seguinte forma:

Inoculou-se 1mL de cada diluição ao centro das placas de petri estéreis e vazias abrindo as placas apenas o suficiente para inserir a pipeta, próximo ao bico de Bunsen. Em seguida, verteu-se 15 mL nas placas inoculadas do meio ágar batata dextrose (PDA) acidificando para contagem previamente fundido, resfriado a 45 °C e acidificando com ácido tartárico (1,5mL para cada 10 mL de água). As placas foram submetidas às duas séries alternadas de cinco movimentos rotativos (em forma de oito), e deixou-se a temperatura ambiente até solidificação completa do ágar.

##### b) Incubação

Incubaram-se as placas invertidas em estufa BDO a temperatura de  $22 \pm 2$  °C por cinco dias. Para cada determinação usou-se placa de controle, onde só se colocou-se o meio de cultura.

##### c) Contagem de colônias e resultados

Transcorrido o período de incubação, foram consideradas significativas as contagens das diluições que apresentarem entre 15 a 150 colônias. Para calcular o número de UFC/grama do produto, multiplicou-se o numero significativo de colônias pelo inverso do fator de diluição correspondente.  $UFC/g=N^{\circ}$  de colônias/D (MURRAY et. al., 2000; SANTOS FILHO, 2003).

#### 4.6.3 Avaliação Oxidativa do Biodiesel Etfílico de Moringa e suas Misturas.

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados em parceria com o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) pertencente à Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em equipamento Rancimat (743), marca Metrohm com base na norma europeia EN 14112:2008. Neste método, 3 g da amostra foram envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L.h<sup>-1</sup>). O rápido aumento da taxa de oxidação foi expresso pelo aumento de condutividade na água deionizada cujos voláteis são captados, sendo ocasionada pela formação de peróxido e de voláteis. Como resultado esperado, foi determinado o período de indução ou ponto de inflexão (PI), o qual segundo a Resolução nº 07/2008 da ANP deve ser superior a 6 horas. Os cálculos dos períodos de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 743 - Rancimat). Esse ensaio foi realizado no início (mês um) e no final do armazenamento (mês quatro).

#### 4.6.4 Análises Térmicas

O Estudo térmico foi por TG/DTG e DSC nas seguintes condições:

As curvas TG/DTG foram obtidas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, em Recife-PE. O equipamento foi um analisador térmico, marca TGA50, sob condições de análise: dinâmica, cadinho de alumina, 10 mg da amostra, atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 25 a 800°C.

A Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em instrumento da NETZSH5, modelo Jupiter STA449F3, com amostras de 10 mg. O intervalo de 25 a 600 °C, com taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de 20 mL. min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.

#### 4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A estatística utilizada neste estudo foi a estatística descritiva básica, adotando o cálculo para as médias, desvio padrão a partir de três repetições de cada amostra de óleo de moringa e biodiesel a ser analisado por parâmetros físico-químicos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RENDIMENTO EXTRATIVO DO ÓLEO DE MORINGA E DA SÍNTESE DO BIODIESEL

O rendimento extrativo do óleo de moringa por soxhlet, utilizando hexano a 67 °C e 6 h de refluxo, foi em torno de 38,1 % de teor de óleo por grama de semente. Um rendimento satisfatório quando comparado ao de oleaginosas que despontam como principais fontes para produção de biodiesel no Brasil, como a soja e o algodão, cujas sementes apresentam rendimento de óleo em torno de 18-20% (MORETTO, FETT, 1998). No entanto, 38,1% de rendimento obtido do óleo de moringa foi um pouco inferior ao de Oliveira et. al (2012) que obteve teor de óleo médio encontrado para as sementes de moringa de 40%, com as mesmas condições reacionais, mas superior ao de Pereira (2015) que era de 36,48% na extração por hexano.

Bhutada et.al (2016) concluiu a partir de estudo com a Extração assistida por solvente com o óleo de *Moringa oleifera* Lam., que ao elevar a temperatura acima de 100° C, o rendimento da oleaginosa diminui, por reduzir e/ou romper a molécula antioxidante em alta temperatura. De modo que, foram pesquisados 15 experimentos, manipulando o uso de solvente (clorofórmio – C, metanol - M e éter de petróleo- EP), razão molar dos solventes (1:1, 2:1, 2:1, 4:1 de C:M; 100% de cada solvente C, M e EP; e 75:5:25 de C:EP:M), temperatura (70, 80, 100 e 110 °C) e tempo (1h, 1h15min, 1h30min, 2h, 2h50min,3h, 4h e 6h).O maior rendimento de extração de óleo (41%) foi obtido na razão de solvente de 3:1 (Clorofórmio: Metanol) e temperatura de 100 °C por 1h15min, com exigência de energia de 5,211 kJ / g de óleo.

A síntese do biodiesel do óleo de moringa, neste estudo através da reação de transesterificação e via catálise homogênea alcalina, nas condições de razão molar (1:6) Óleo de moringa/Álcool etílico, e 1,5% em massa de catalisador, à temperatura ambiente por 1h, apresentou 79,3% de rendimento satisfatório ao biodiesel desejado. Ao contrário, da primeira síntese realizada nas mesmas condições, exceto com a adição de 1% de catalisador, que saponificou durante a sua purificação, ocasionando perda e atraso no desenvolvimento da síntese.

Para tanto, o rendimento obtido (79,3%) neste experimento, revela ser inferior ao de Oliveira et. al (2012) com 83,68%, que obteve nas condições de razão de álcool etílico/óleo de 6:1, e 1 % do catalisador (KOH), a temperatura ambiente por 4 h. Rashid et. al (2011) obteve rendimento de 94,3% em massa, cujas condições fora de razão molar 1:6,5 (óleo de moringa/álcool), e 0,8 % de catalisador (KOH), a temperatura de 55 °C por 71,8 min.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO DE MORINGA, BIODIESEL E DE SUAS MISTURAS

O índice de acidez mede a presença de ácidos graxos livres (AGL), e este apresentou índice elevado para o óleo de moringa em torno de 1,97 mg KOH. g<sup>-1</sup>. De acordo com Oliveira et. al. (2012), bem acima da condição aceitável para matéria-prima de biodiesel, acidez máxima de 0,5 mg KOH. g<sup>-1</sup> (ANP, 2014), e sugere-se que, tal fato, pode ter sido influenciado pelas condições das sementes, tempo e condições de armazenamento, processamento e formas de manipulação.

Pereira et. al (2016), obtiveram óleo de moringa misto bruto com valor de 18,07 mg KOH g<sup>-1</sup> de acidez, exigindo tratamentos de gomagem, neutralização, lavagem e secagem, condicionando-o, para 0,25 mg KOH. g<sup>-1</sup> (óleo misto purificado).

A acidez encontrada na amostra de biodiesel de óleo de Moringa desde trabalho foi de 0,41 mg.KOH. g<sup>-1</sup>, próximo a 0,43 mg KOH.g<sup>-1</sup> correspondente a Pereira et. al (2016). E, superior a 0,38 mg KOH. g<sup>-1</sup> por Rashid et. al (2008) e (2011), atendendo, portanto, as recomendações da Resolução da ANP nº 45/2014.

O parâmetro da viscosidade cinemática referente ao óleo e ao biodiesel de Moringa apresentaram, respectivamente, 42,5 e 5,5 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> a 40 °C (Tabela 1), bem próxima do limite especificados pela Resolução da ANP n. 45/2014, em que compreendem entre 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s para o biodiesel. Pereira et. al (2016) obteve viscosidades inferiores, nos valores de 39,1 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para o óleo de Moringa e 5,5 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para o biodiesel. No que concerne as suas misturas de biodiesel/diesel foram obtidas viscosidades inferior ao encontrado para o biodiesel de moringa (BEM100), conforme pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 Índices referente à viscosidade cinemática para as amostras de Biodiesel e suas misturas (diesel com biodiesel), antes do armazenamento

AMOSTRAS	1ª ANALISE (s)	2ª ANALISE (s)	Visc. 1ª (mm <sup>2</sup> /s)	Visc. 2ª (mm <sup>2</sup> /s)	Média (mm <sup>2</sup> /s)	Desvio padrão
BEM100	168,3	165,5	5,556	5,463	5,509	0,462
DBM7	444,5	441,4	3,525	3,501	3,513	0,012
DBM10	453,6	452,8	3,598	3,591	3,594	0,028
DBM20	463,7	464,1	3,764	3,767	3,765	0,001

Quanto às misturas de biodiesel ao diesel, foi possível analisar que todos os índices de acidez apresentados na Tabela 2, com exceção do biodiesel etílico de moringa puro, BEM100, com exposição à luz, permaneceram dentro do valor limite da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em que estabelece um valor máximo de acidez de 0,50 mg.KOH.g<sup>-1</sup>. Para tanto, constata-se que durante o tempo de armazenamento com e sem exposição à luz, o índice de acidez em todas as amostras em estudo, sofreu aumento ao longo do período de estocagem por 04 meses.

Tabela 2 Valores médios de índice de acidez referente às misturas de biodiesel/diesel com e sem exposição à luz, durante 04 meses de armazenamento

		Testes de armazenamento (Índice de Acidez)							
Amostras	Tempo zero	Com Exposição à Luz				Sem Exposição à Luz			
		1º Mês	2º Mês	3º Mês	4º Mês	1º Mês	2º Mês	3º Mês	4º Mês
BEM100	0,41	0,51	0,53	0,55	0,59	0,46	0,47	0,47	0,48
DBM7	0,21	0,29	0,34	0,36	0,36	0,24	0,31	0,32	0,34
DBM10	0,29	0,31	0,42	0,43	0,43	0,30	0,41	0,41	0,42
DBM20	0,29	0,33	0,43	0,44	0,44	0,30	0,41	0,43	0,44

O aumento da acidez durante o processo de estocagem ocorre devido às temperaturas elevadas e à presença de ácidos graxos insaturados, desencadeando processo oxidativo, com isso, torna-se um desafio a produção de biodiesel de qualidade, segundo Andrade et. al (2016). De modo que, nas amostras com a exposição à luz, todos os índices de acidez foram mais acentuados do que as amostras sem a exposição à luz.

Em relação ao parâmetro de viscosidade cinemática, todas as amostras antes e depois do período do armazenamento ficaram dentro dos parâmetros da ANP que é de 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s.

De acordo com Fernandes (2015) e Salaheldeen et. al (2015), o processo de queima do combustível é influenciado pela sua viscosidade, em virtude de diminuir a eficiência de atomização na câmara de combustão, promovendo depósito de resíduo (goma) dentro do motor.

Salaheldeen et. al (2015) investigando o biodiesel derivado do óleo de semente de *Moringa peregrina* e de suas misturas com diesel, pode observar dentre as propriedades do combustível da *Moringa peregrina*, que ao ser adicionado ao diesel, há um melhoramento significativo até a mistura proporcional com 20% do biodiesel ao óleo diesel. Em relação à viscosidade cinemática, as misturas de B5, B10 e B20 apresentaram 3,173; 3,237 e 3,371 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente, próximo ao do diesel (3,113 mm<sup>2</sup>/s).

### 5.3 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

A ausência de microrganismos (bactéria e fungos) em todas as amostras de biodiesel e suas misturas, antes e depois do período de 04 meses de armazenamento, ocorreu devido ao bom processo de obtenção das amostras e as propriedades antioxidantes contida na *Moringa oleífera* Lam.

As amostras de BEM100 e suas respectivas misturas (DBM7, DBM10 e DBM20) foram semeadas em Agar Batata Dextrose que é um meio de uso geral para leveduras e bolores e também em *Plate Count Agar* (PCA). Ágar Padrão é utilizado para a contagem de bactérias, depois foi encubada na Incubadora BOD que foi originalmente concebida para incubar os testes de longa duração de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio).

Ao final da incubação foi constatado a ausência de fungos e bactérias nas referidas amostras. Sugere-se que, o não crescimento microbiano nas amostras de biodiesel, e suas misturas com o diesel, estejam associados com a sua composição da semente de Moringa, em especial, a quantidade de proteína hemoaglutinante, que possui capacidade biocida para o combate a tal microbiótica, bem como, por meio das lecitinas hidrossolúveis que agem como desinfetante (COELHO et. al, 2009; CASTRO, 2017).

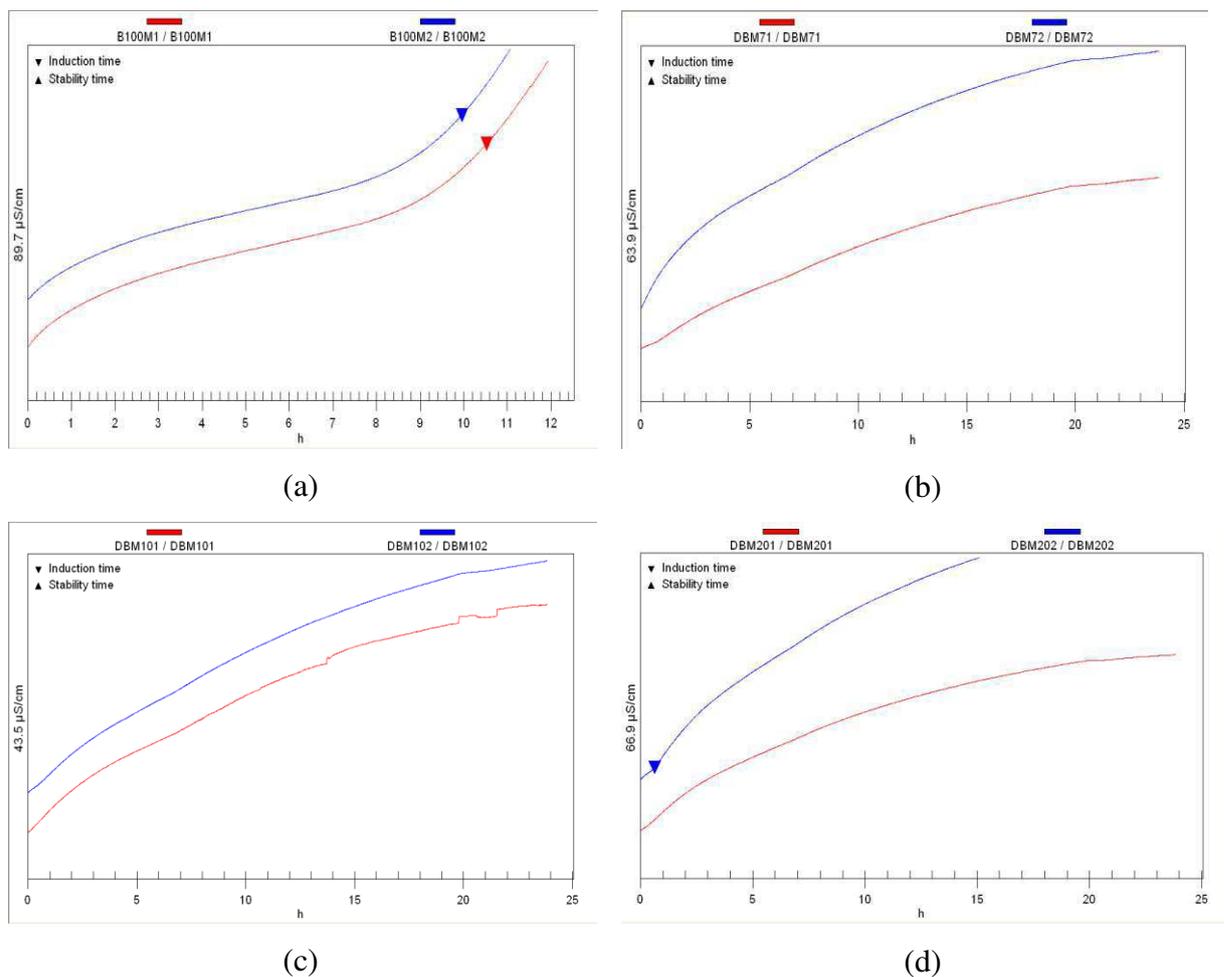
Soriano et. al (2015), no seu experimento com armazenamento de óleo diesel, Biodiesel 100% de soja, Biodiesel 100% bovino e suas respectivas misturas B5 a 30 °C ao longo de 42 dias, na presença de água (1% v/v), sem e com a introdução de comunidade microbiana adaptada a tais misturas B5 (1% v/v), observou a biodeterioração de todas as suas

amostras durante o armazenamento, evidenciada por consumos de oxigênio, níveis de mineralização, índice de acidez, e crescimento microbiano entre outros.

#### 5.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA (Oxidação Acelerada – MÉTODO EN 14112)

O ensaio de estabilidade à oxidação pelo método EN 14112, foi realizado com intuito de estudar a estabilidade oxidativa das amostras, através da determinação do Período de Indução (PI), que corresponde ao ponto de inflexão da curva de condutividade versus tempo. A Figura 3 (a-d) apresenta o perfil da estabilidade à oxidação, pelo método Rancimat, obtendo o valor de PI do biodiesel de moringa e de suas misturas, no tempo zero, antes do processo de armazenagem.

Figura 3 Tempo de estabilidade oxidativa, em função da condutividade versus tempo, referentes às amostras de biodiesel (A) BEM100, e de suas misturas (B) DBM7, (C) DBM10 e DBM20, no tempo zero, antes do processo de armazenagem.



Pode-se observar, que a estabilidade oxidativa tanto do biodiesel de moringa (10,2 h, Figura 3a), como para as suas misturas DBM7, DBM10 e DBM20 (todas com PI >25 h, Figura 3 (b-d), respectivamente), apresentaram PI acima do limite estabelecido pela Resolução nº 45/2014 da ANP, que é de mínimo de 6 horas.

Levando em consideração os resultados obtidos, fica evidente que o biodiesel produzido a partir de óleo de moringa, bem como, as suas misturas com diesel, atenderam as exigências da norma vigente. Sugere-se que, o elevado PI do biodiesel etílico de moringa (BEM100), esteja associado à composição de 76% de éster de ácido graxo monoinsaturado em sua cadeia graxa.

França et. al. (2017) obteve PI do para o biodiesel de Moringa em torno de 5,5 h, estando abaixo do limite especificado da ANP, e inferior ao encontrado neste estudo que foi de 10,2 h.

Comparando o PI obtido, Melo (2010) expôs uma ordem decrescente de estabilidade oxidativa com algumas oleaginosas, a saber: Babaçu = Buriti = Andiroba (PI > 30 h), Macaúba (PI > 25 h), Crambe (PI 24 h), Pinhão manso (PI 12,36 h), Moringa (PI 7,6 h), Amendoim (PI 4,2 h), Dendê (PI 2,64 h), Pequi (PI 2,52 h), Gergelim (PI 2,01 h), Linhaça (PI 1,18 h), Uva (PI 1,11 h), Oiticica (0,06 h). Já Cordeiro et. al (2013), obteve valores de tempo de indução oxidativa para o óleo de soja, sem aditivos, de 5,2 horas, e atribuiu este resultado à elevada percentagem de ácidos graxos insaturados.

Os dados expostos na Tabela 3, refere-se aos períodos de indução oxidativa para o biodiesel de Moringa (BEM100) e suas misturas (DBM7, DBM10 e DBM20), armazenados com e sem exposição à luz.

Tabela 3 Estabilidade à oxidação para o B100M, DBM7, DBM10 e DBM20 armazenadas na ausência e presença de luz.

Dias de Armazenamento	Período de Indução (h)				Limite (ANP)
	BEM100	DBM7	DBM10	DBM20	
T0	10,2	> 25	> 25	> 25	
T120SL	10,85	> 25	> 25	> 25	(mínimo de 6 h)
T120CL	6,98	> 25	> 25	> 25	

T0: Tempo Zero (início do armazenamento – primeiro mês); T120SL: Tempo Final (final do armazenamento na ausência de luz – quarto mês); T120CL: Tempo Final (final do armazenamento na presença de luz – quarto mês).

De acordo os resultados expressos na Tabela 3, pode-se observar que o biodiesel etílico de moringa (BEM100) e suas misturas tm elevado período de indução, em todas as

situações, a saber: antes e depois do armazenamento, e na presença e ausência de luz. Logo, todas as amostras são resistentes à oxidação. Coppo et. al. (2014) e França et. al (2017) argumentam que, quanto maior o valor de PI, maior o efeito protetor do antioxidante na reação de oxidação do biodiesel. E, portanto, o tempo de estabilidade oxidativa é diretamente proporcional à concentração de compostos antioxidantes presentes na amostra em questão.

Viegas et. al (2018) comentam que o biodiesel de palma possui mais ésteres de ácidos graxos saturados (35,5%) do que o biodiesel de babaçu (89,7%). E que, no entanto, ambos os biodieseis de babaçu e de palma, possuem respectivamente estabilidades oxidativas de 19,36 e 20,88 horas. E, sugere que, a elevada estabilidade oxidativa do biodiesel de palma é devido à presença de maiores quantidades de antioxidantes naturais no seu óleo e consequentemente, no biodiesel, em especial os tocoferóis (vitamina E) e carotenos.

## 5.5 PERFIL TÉRMICO

### 5.5.1 Curva Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) referem-se a perda de massa do óleo de Moringa, conforme pode ser visto na Figura 4. A curva DTG auxilia na interpretação juntamente com a TG, em virtude de se conhecer a temperatura inicial e a final das reações sobrepostas, além de possibilitar na determinação da temperatura máxima de decomposição térmica das principais etapas da amostra.

Figura 4 Curvas TG/DTG correspondente ao óleo de Moringa.

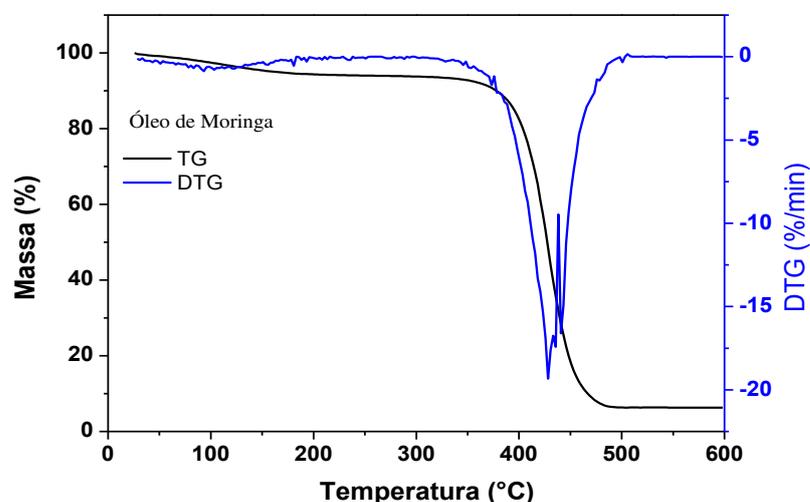


Tabela 4 Dados das Curvas TG/DTG correspondente ao óleo de Moringa.

Amostras	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
Óleo de Moringa	1	92,5 – 293,7	6,2	6,16
	2	293,7 - 496	87,6	
	Etapas	Temperatura Máxima (°C)		
	1	428		
2	441			

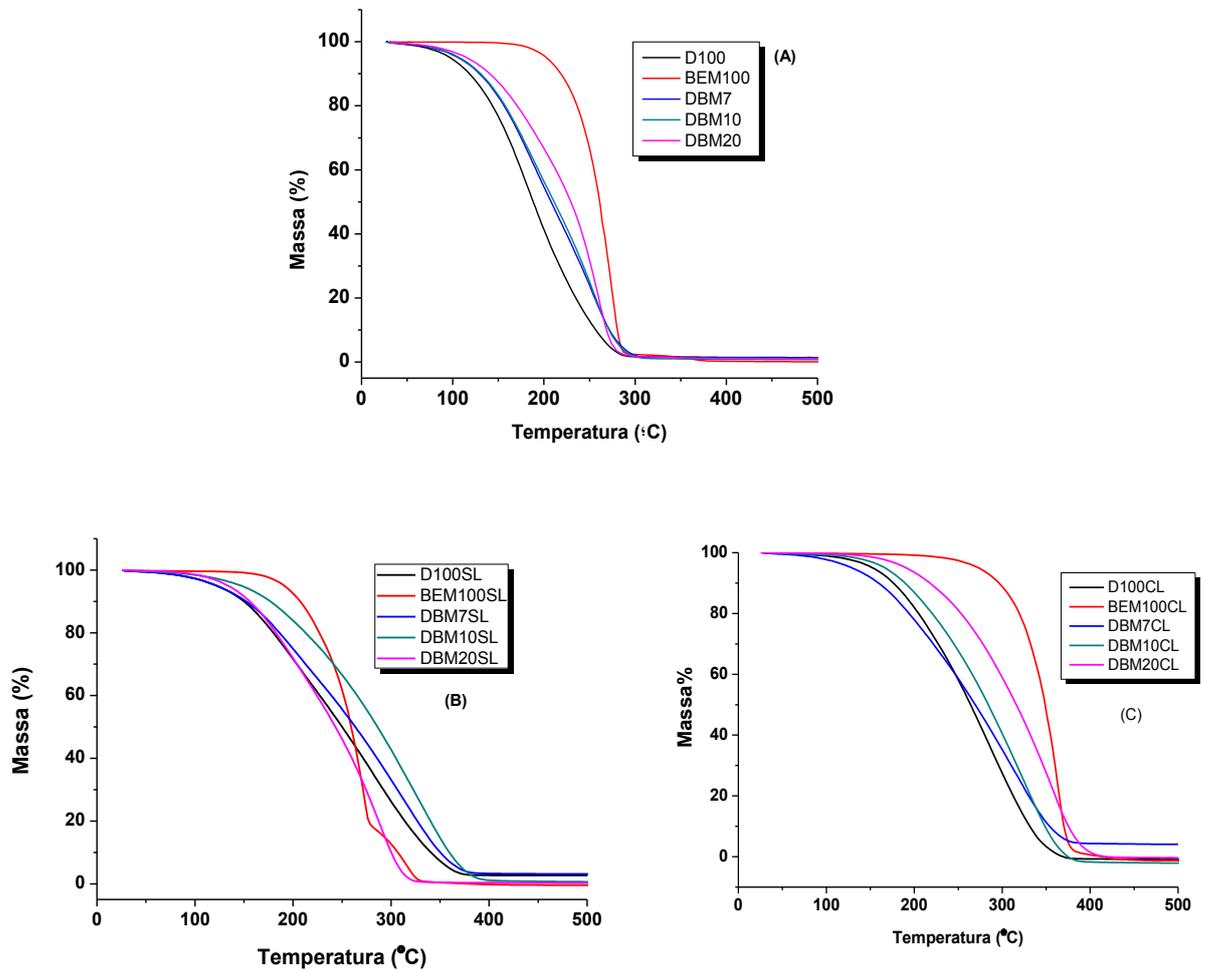
De acordo com os dados expostos na Tabela 4, o óleo de moringa apresentou duas etapas de decomposição, sendo atribuídas provavelmente ao processo de volatilização do óleo e degradação dos triacilglicerídeos constituintes (ARRUDA et. al., 2016), com perda de massa de 6,2 e 87,6 %, respectivamente, nas temperaturas finais dos intervalos de 293,7 e 496 °C. Resultado quase similar ao de Oliveira et. al (2012), diferenciando-se em na quantidade de três eventos térmicos, em 91,4 °C, associado à alguma quantidade de água, a 410,7 °C atribuído à decomposição dos ácidos graxos e o terceiro próximo em 450 °C, atribuído às impurezas existentes nesse óleo, tais como ácidos graxos livres.

Salaheldeen et. al (2014), estudando as características termoquímicas e comportamento térmico do óleo de sementes de Moringa *peregrina*, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, observou três estágios distintos de perda de massa, associados à evaporação da água intrínseca de amostras de biomassa seca, seguida da pirólise da matéria orgânica, e por último resíduos de degradação muito baixa e perda de massa sem pico notável. Verificou-se que, a temperatura final de toda a decomposição foi a 538 °C.

Cavalcante (2017) identificou três eventos térmicos e apresentou uma estabilidade térmica até aproximadamente 200 °C, para o óleo de Moringa. O início da degradação térmica foi verificado num intervalo de temperatura de 243,92 a 409,92 °C (66% de perda de massa), seguido 12,71% de perda de massa entre 409,92 a 463,38 °C, e o último evento entre 463,38 a 520,19 °C, com perda de massa igual a 20,67%.

Na Figura 5, podem ser observadas as curvas termogravimétricas (TG) correspondentes ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (BEM100), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, identificadas respectivamente como DBM7, DBM10 e DBM20, início e térmico do processo de armazenamento. Além de verificar o processo de estocagem com e sem exposição à luz, que foram obtidas com a finalidade de compreender o comportamento térmico de decomposição.

Figura 5 Curvas TG correspondentes ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, (A) início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término (B) sem exposição à luz e (C) com exposição à luz



Na Tabela 5, seguem identificados os intervalos de temperatura e o percentual de perda de massa e o resíduo da massa para cada etapa.

Tabela 5 Dados das Curvas de TG correspondentes ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, no início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término sem e com exposição à luz

Início do Armazenamento	Amostras	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
	D100	1	27,9 – 300	100	-
	BEM100	1	143 - 292,3	97,7	-
		2	292,3 - 371,2	2,3	
	DBM7	1	32,9 – 307,2	98,4	1,6
	DBM10	1	27,3 – 311,6	98,7	1,3
DBM20	1	33 – 341	98,4	1,6	
Término do Armazenamento (ausência de Luz)	Amostras	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
	D100SL	1	31 – 381	100	-
	BEM100SL	1	118–278,9	81,1	-
		2	278,9– 332,6	18,9	
	DBM7SL	1	31 – 390,9	96,9	3,1
	DBM10SL	1	33 – 400	98,6	1,4
DBM20SL	1	31 – 343	100	-	
Término do Armazenamento (presença de Luz)	Amostras	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
	D100CL	1	31 – 389	100	-
	BEM100CL	1	193–380	97,7	-
		2	380– 434	2,3	
	DBM7CL	1	31 – 403	95,7	4,3
	DBM10CL	1	33 – 404	100	-
DBM20CL	1	33 – 445	100	-	

Os resultados expostos na Tabela 5 evidenciam que o biodiesel etílico de óleo de moringa no início e final do armazenamento, apresentou duas etapas de degradação ou decomposição térmica. No início do armazenamento, a primeira etapa relacionada à volatilização dos ésteres etílicos, com 97,7% de perda de massa, ocorreu entre 143 a 292,3 °C, indicando a conversão em monoacilglicerídeos, e a segunda etapa, ocorreu entre 292,3 a 371,2 °C, indicando à conversão de produtos mais estáveis termicamente, correspondente a presença de traços de diacilglicerídeos e/ou triacilglicerídeos não convertidos em ésteres de ácidos graxos etílicos. Perfazendo, uma perda de massa de 2,3%. Enquanto que, no término do armazenamento, submetido com e sem a exposição da luz, as amostras de biodieseis puros (BEM100), obtiveram, respectivamente, na primeira etapa relacionada à volatilização dos ésteres etílicos 81,1 e 97,7 % de perda de massa. E, as segundas etapas, com 18,9 e 2,3 % de perda de massa.

Ao comparar as curvas TG dos biodieseis, com as misturas e diesel fóssil, verificasse que os biodieseis decompõem-se em temperaturas mais elevadas, demonstrando ser em

mais estáveis. E, portanto, comprovando que o biodiesel oferece maior segurança em termos de armazenagem, manuseio e utilização como combustível.

Analisando Fotouo-M, Toit, Robbertse (2016), em que investigaram o efeito de várias condições de armazenamento e duração da quantidade e qualidade do óleo de semente de *Moringa oleifera* como fonte potencial de biodiesel. Evidenciaram que a semente de moringa pode ser armazenada em qualquer uma das condições aplicadas, por 06 meses, mas se forem armazenados além desse período, recomenda-se o uso de baixa temperatura, como -19 e 4 °C, em recipientes selados. Não aconselhando, portanto, o armazenamento do óleo extraído por mais de 6 meses, em virtude do aumento de ácidos graxos livres.

Diante desta contextualização, sugere-se que como as propriedades do óleo de moringa são incorporadas pelo biodiesel e suas misturas, então, a qualidade desses produtos pode ser comprometida. No entanto, quanto ao fator de presença e ausência de luz durante o período de armazenamento por 04 meses, é possível inferir que não houve variação significativa e abrupta nas amostras em estudo. Exceto no que concerne, a finalização das etapas dos eventos térmicos que foram mais tardios com a presença de luz do que com a ausência.

Na Tabela 5, pode ser verificado que a adição de biodiesel de moringa ao Diesel não alterou significativamente o comportamento termogravimétrico de degradação térmica destes nas proporções utilizadas no estudo, bem como, exclui-se a possibilidade da presença de água nas amostras de biodiesel etílico de óleo de moringa, tanto no início, quanto no final do período de estocagem, uma vez que a temperatura inicial de degradação foi superior a 100°C, (ARRUDA et. al., 2016; ARRUDA et. al., 2017).

Salaheldeen et. al (2014) infere em seu estudo que as propriedades do combustível do éster metílico de *M. peregrina* foram melhoradas significativamente pela mistura com combustível diesel. E, constatou que as propriedades do combustível e o comportamento térmico das misturas foram semelhantes ao diesel até a proporção de 20% de biodiesel.

### 5.5.2 Curvas Calorimétricas Exploratórias Diferenciais

As Curvas referentes à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do óleo de moringa (Figura 6), e do biodiesel e suas misturas (Figura 7 a-c), foram realizadas com o objetivo de investigar as variações de energia nas transições físicas e/ou químicas ocorridas durante o processo de decomposição.

A Figura 6 refere-se à curva Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC) do óleo de Moringa. Enquanto que, a Tabela 6 expõe os dados da temperatura máxima de pico entálpicos.

Figura 6 Curva DSC correspondente ao óleo de Moringa

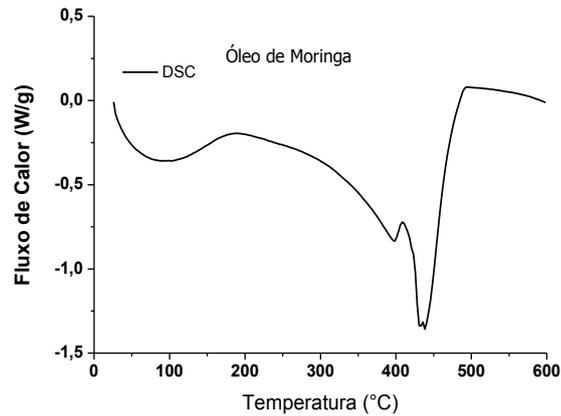


Tabela 6 Dados da Curva DSC correspondentes ao óleo de moringa

Amostras	Transições	Temperatura Máxima (°C)
Óleo de Moringa	1 (exo)	194
	2 (endo)	397
	3 (endo)	440

Pode ser visto na Tabela 6, que o óleo de moringa apresentou três transições entálpicas, as quais variaram entre 194 a 440 °C, sendo que as endotérmicas podem ser atribuídas à volatilização de ésteres dos seus componentes presentes nas suas respectivas amostras, enquanto que a exotérmica à decomposição de ácidos graxos oxidados de produtos formados.

As curvas de DSC foram realizadas com o objetivo de verificar as variações de transições físicas e/ou químicas ocorridas durante o processo de decomposição das amostras de Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas respectivas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, efetuadas antes e depois do processo de armazenamento (Figura 7 e Tabela 7).

Figura 7 Curvas DSC correspondentes ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, (A) início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término (B) sem exposição à luz e (C) com exposição à luz

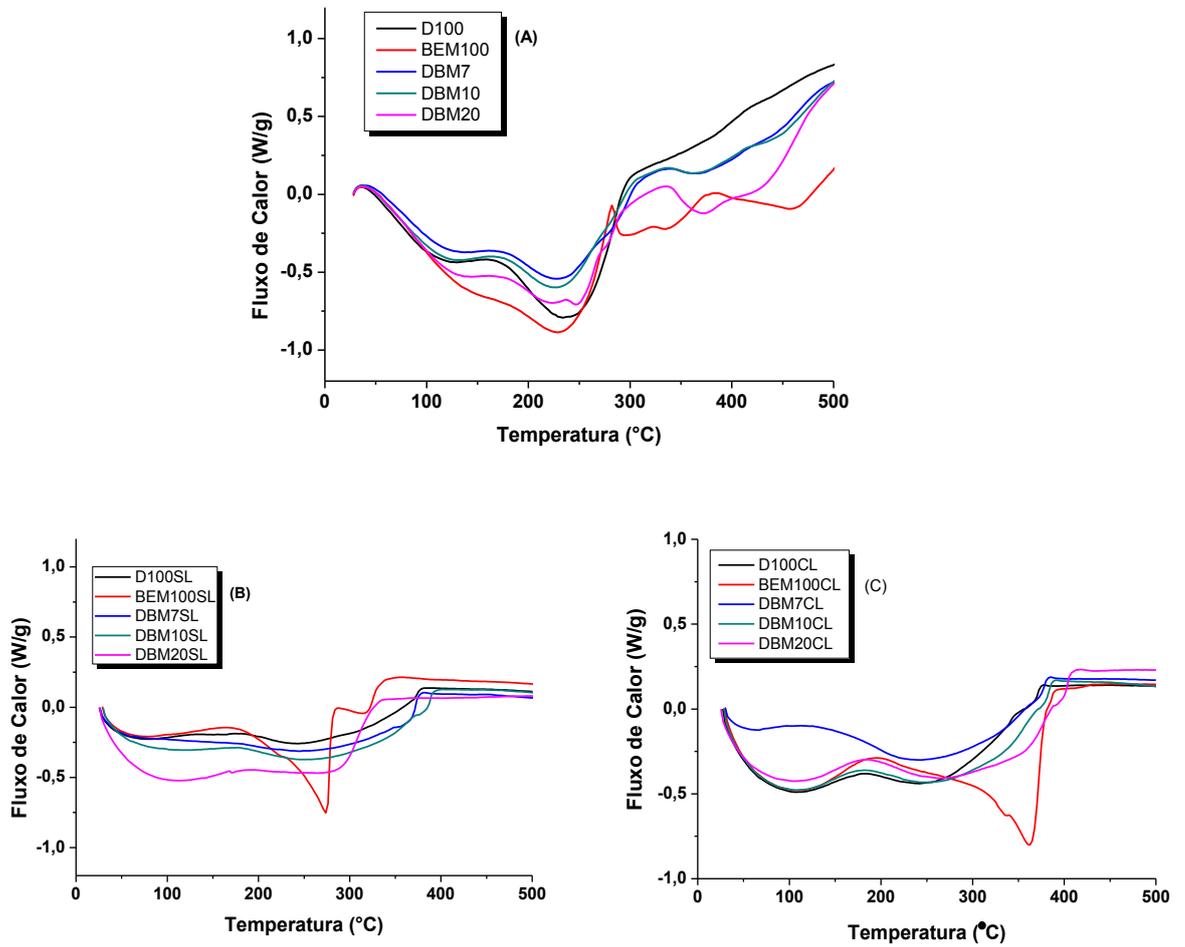


Tabela 7 Dados das Curvas de DSC correspondentes ao Diesel (D100), Biodiesel de óleo de Moringa (B100M), e de suas misturas nas proporções de 7, 10 e 20 % (v/v) de biodiesel ao diesel, início do armazenamento por 04 (quatro) meses, e seu término sem e com exposição à luz

	Amostras	Transições	Temperatura Máxima de Pico (°C)
	Início do armazenamento	D100	1 (exo)
2 (endo)			234
BEM100		1 (exo)	182,7
		2 (endo)	228,5
		3 (endo)	379
DBM7		1 (exo)	163
	2 (endo)	226	
	3 (endo)	338	
DBM10	1 (exo)	164	
	2 (endo)	226	
	3 (endo)	336	
DBM20	1 (exo)	169,2	
	2 (endo)	246,8	
	3 (endo)	334	
	Amostras	Transições	Temperatura de Pico (°C)
	Término do armazenamento (ausência de Luz)	D100SL	1 (endo)
2 (exo)			244
BEM100SL		1 (exo)	195
		2 (endo)	360
		3 (endo)	412
DBM7SL		1 (exo)	117
	2 (endo)	243,7	
	3 (endo)	397	
DBM10SL	1 (exo)	175	
	2 (endo)	257	
	3 (endo)	399	
DBM20SL	1 (exo)	187	
	2 (endo)	265	
	3 (endo)	431	
	Amostras	Transições	Temperatura de Pico (°C)
	Término do armazenamento (presença de Luz)	D100CL	1 (endo)
2 (exo)			377
BEM100CL		1 (exo)	195
		2 (endo)	360
		3 (endo)	415
DBM7CL		1 (exo)	112
	2 (endo)	242	
	3 (endo)	398	
DBM10CL	1 (exo)	181	
	2 (endo)	251	
	3 (endo)	399	
DBM20CL	1 (exo)	183	
	2 (endo)	269	
	3 (endo)	433	

Pode ser visto na Tabela 7, que o biodiesel e suas misturas com o diesel apresentaram três transições entálpicas, as quais variaram entre 182,7 a 379 °C para biodiesel e suas misturas no início do armazenamento, e depois do armazenamento para o biodiesel etílico e suas misturas, nas condições de com exposição à luz entre 117 a 431 °C, e sem exposição à luz entre 112 a 433 °C. Sendo que as endotérmicas podem ser atribuídas à volatilização de ésteres dos seus componentes presentes nas suas respectivas amostras, enquanto que a exotérmica à decomposição de ácidos graxos oxidados de produtos formados.

De acordo com as curvas DSC, a ordem de estabilidade entálpicas em todas as condições antes e após as condições de estocagem é de DBM7 < DBM10 < DBM20 < BEM100. E, ao confrontar com o diesel fóssil, tanto as misturas quanto o biodiesel são mais estáveis.

## 6 CONCLUSÕES

Para se obter respostas quanto à eficiência do biodiesel de óleo de Moringa e seus Eco dieiseis durante o processo de armazenagem, o estudo foi iniciado a partir da extração por processo químico do óleo de Moringa *oleífera* Lam, seguido da síntese do biodiesel e da preparação das misturas nas proporções de 7, 10 e 20% da biodiesel ao diesel, para serem estocadas por 04 meses, nas condições de com e sem exposição à luz. Para tanto, pode ser evidenciado por meio de parâmetros físico-químicos, térmicos e microbiológicos que:

O óleo extraído da semente de Moringa obteve rendimento satisfatório de 38,1% com acidez de 1,97 mg.KOH. g<sup>-1</sup>. Em seguida, o biodiesel do óleo de Moringa sintetizado por reação de transesterificação alcalina, resultando no rendimento reacional de 79,3%, no qual se portou de acidez (0,41 mg.KOH.g<sup>-1</sup>) e viscosidade (5,509 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), dentro dos limites recomendados pela Resolução da ANP N° 45/2014. Assim como, as suas misturas atenderam aos referidos parâmetros. E, mesmo no período de estocagem com e sem exposição a luz, todas as amostras, com exceção do BEM100, mantiveram o limite permitido.

Microbiologicamente, todas as amostras de biodiesel e de suas misturas, antes e depois do período de estocagem (04 meses), portaram-se, com ausência de microrganismos (bactéria e fungos), confirmando em biocombustíveis de boa qualidade.

No que concerne, a estabilidade oxidativa tanto do biodiesel de moringa (10,2 h), como para as suas misturas DBM7, DBM10 e DBM20 (todas com PI > 25 h, respectivamente), atenderam as exigências da norma vigente. Sendo, portanto, biocombustíveis resistentes à oxidação, e considerados de boa qualidade.

Quanto ao perfil térmico, o biodiesel do óleo de Moringa em relação as suas misturas e diesel fóssil, decompõe-se em temperaturas mais elevadas, sendo mais estáveis e, com isso, oferece maior segurança no processo de estocagem, manuseio e utilização como combustível. E, quanto ao fator de presença e ausência de luz durante o período de armazenamento por 04 meses, não foram constatadas as variações significativas nas amostras em estudo.

Por fim, os biodieseis obtidos e suas respectivas misturas com o diesel fóssil são viáveis como fontes alternativas renováveis para serem aplicados como combustíveis em motores do ciclo a diesel, além de portarem propriedades favoráveis durante o período de 04 meses de armazenamento, tanto com e sem exposição à Luz, em virtude do óleo da Moringa *oleífera* Lam portar atividade antioxidante, fungicida e bactericida.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, C. E. dos S.; BELARMINO, L. C.; PADULA, A. D. Feed stock diversification for biodiesel production in Brazil: Using the Policy Analysis Matrix (PAM) to evaluated the impact of the PNPB and the economic competitive ness of alternative oil seeds. *Energy Policy*, v. 109, p. 297–309, 2017.
- ANDRADE, L. C. T.; FRANÇA, F. R. M.; RAMOS, A. L. D.; DA SILVA, G. F. Avaliação da estabilidade do biodiesel produzido a partir da moringa oleífera Lam. *Scientia Plena*, v. 12, n. 5, p.1-7, 2016.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Ministério de Minas e Energia (Org.). Biodiesel. 2017. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 28 Jul. 2018.
- ANP. Resolução ANP nº 45/2014, publicada no Diário Oficial da União de 20 Ago. 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.
- ANWAR, F.; BHANGER, M. I. Analytical Characterization of *Moringa oleifera* Seed Oil Grown in Temperate Regions Of Pakistan. *J. Agric. Food Chem.*, n. 51, 2003.
- AOCS. Oil stability index. In: Fire stone D (ed) Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society, 5th edn. AOCS Press, Champaign, Method Cd 12b-92, 1999.
- ARRUDA, T.B.M.G., RODRIGUES, F.E.A., ARRUDA, D.T.D., RICARDO, N.M.P.S., DANTAS, M.B., DE ARAUJO, K.C. Chromatography, spectroscopy and thermal analysis of oil and biodiesel of sesame (*Sesamum indicum*) - an alternative for the Brazilian Northeast. *Ind. Crop. Prod.* v. 91, p.264–271, 2016.
- ARRUDA, T.B.M.G., DANTAS, M.B., DE ARAUJO, K.C.; RODRIGUES, F.E.A., ARRUDA, D.T.D., RICARDO, N.M.P.S., BITU, S.G. Blends of diesel and biodiesel of cooking oil waste and moringa (*Moringa oleifera* Lam.): kinetic and thermal analysis and monitoring during storage. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, v. 6, p. 1-7, 2017.
- BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm). Acesso em 15 Ago. 2018.
- BHUTADA, P.R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.;NEMADE, P. R.; JAIN, R. D. Solvent assisted extraction of oil from *Moringa oleifera* Lam. Seeds. *Industrial Crops and Products*, v. 82, p. 74–80, 2016.
- BÜCKER, F.; MOURA, T. M. de; CUNHA, M, E. da; QUADROS, P. D. de; BEKER, S. A.; CAZAROLLI, J. C.; CARAMÃO, E. B.; FRAZZON, A. P. G.; BENTO, F. M. Evaluation of the deteriogenic microbial community using q PCR, n-alkanes and FAMES biodegradation in diesel, biodiesel and blends (B5, B10, and B50) during storage. *Fuel*, In press, corrected

proof, Available online 6 February 2018.

CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. *Bolsista de Valor, Campos dos Goytacazes - RJ*, v. 2, p.22-30, nov. 2012. Mensal. Disponível em:<<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2394>>. Acesso em: 26 jul. 2017.

CASTRO, R. P. Desenvolvimento de bioprodutos inovadores derivados da moringa (*Moringa oleífera Lamack*). 2017. 61p. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Escola de Ciências e Tecnologia, programa de Pós-graduação em Ciência, Tecnologia e Inovação, Natal, RN.

CAVALCANTE, L. S. S. R.. Caracterização físico-química e análise térmica do óleo da semente de *Moringa oleífera*. 2017. 57 p. Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Curso de Química Bacharelado. Natal, RN.

CAVALCANTI, E.; LORETTA, K.; JIMÉNEZ, H.; FIGUEIREDO, E.; FONSECA, T.; RESENDE, V. Estabilidade ao armazenamento de biodiesel metílico de soja, uma análise laboratorial na ausência de choque térmico-Parte 1. Congresso de Analítica, 2009.

COELHO, J.S.; SANTOS, N. D.L.; NAPOLEÃO, T. H.; GOMES, F. S.; FERREIRA, R. S.; ZINGALI, R. B.; COELHO, L. C. B. B.; LEITE, S. L.; NAVARRO, D. M. A. F.; PAIVA, P. M. G. Effect of *Moringa oleífera* lectinon development and mortality of *Aedes aegypti* larvae. *Chemosphere*, v.77, p. 934–938, 2009.

COPPO, R.L; PEREIRA, J.L; SILVA, H.C; ANGILELLI, K.G; RODRIGUES, P.R.P; GALVAN, D; DIONISIO, B. Effect of natural antioxidants on oxidative stability of biodiesel from soybean oil. Applying simplex-centroid design. *J Biobased Mater Biol*, v. 8, p. 545–51, 2014.

CORDEIRO, A.M.T.M; MEDEIROS, M.L; SILVA, M.A.A.D; SILVA, I.A.A; SOLEDADE, L.E.B; SOUZA, A.L. et al. Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts. *J Therm Anal Calorim*, v.114, p. 827–32, 2013.

DANTAS, M. B. Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento. 2010. 115p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

EN 14112. Fat and oil derivatives – Fatty acid methy lesters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

ESPLAR; *Moringa*. 2006. Disponível em:<<http://www.esplar.org.br/publicacoes/moringa.htm>>. Acesso 26 julho 2017.

ESTEVEES, R. A.; PEREIRA, R. G. Análise sobre a Evolução do Biodiesel no Brasil. Revista Espacios, Caracas, v. 37, n. 2, p.5-20, 25 set. 2015.

FERNANDES, D. M. Utilização de derivados de *Moringa oleífera* Lam. para produção de biodiesel e obtenção de aditivos antioxidantes. 2015. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. Disponível em: <<https://repositorio>>.

FOTOUO-M, H; TOIT, E. S DU; ROBBERTSE, P J. Effect of storage conditions on *Moringa oleífera* Lam. Seed oil: Biodiesel feed stock quality. Industrial Crops and Products, v. 84, p. 80–86, 2016.

FRANÇA, F. R. M.;FREITAS, L. dos S. F.; RAMOS, A. L. D.; DA SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Storage and oxidation stability of commercial biodiesel using *Moringa oleífera* Lam .asna antioxidante additive. Fuel, v. 203, n. 1, p. 627-632, 2017.

GAYLARD, C. C.; BENTO, F. M.; KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. Revista de Microbiologia, v. 30, p. 01-10, 1999.

GENTIL, V. Corrosão. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 2007.

GERHARDT, T. E.; SILVEIRA, D. T. Métodos de pesquisa.Coordenação: UAB/UFRGS e SEAD/UFRGS. Porto Alegre – SC. Editora da UFRGS. p 120. 2009.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. G. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. Fuel Processing Technology, v. 177, p. 75-80, 2018.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. Fuel, v. 190, p. 328–350, 2017.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, n. 2, p. 667-678, fev. 2010.

MELO, M.A.M.F. Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando à produção de biodiesel. 2010. 118p. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-graduação em Química, João Pessoa, PB.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOFIJUR, M.; MASJUKI,H.H.; KALAM., M.A.; RASUL, M.G.; ATABANI, A.E.; HAZRAT,M.A.; MAHMUDUL, H.M. Effect of Biodiesel-Diesel Blending on Physico-Chemical Properties of Biodiesel produced from *Moringa oleífera*.6th BSME International Conference on Thermal Engineering (ICTE 2014).Procedia Engineering, v. 105, p. 665 – 669, 2015.

MURRAY, P. R.; ROSENTHAL, K. S.; KOBAYASHI, G. S.; PFALLER, M. A. Microbiologia Médica. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000. cap. 9, p. 56.

OLIVEIRA, D. S.; XAVIER, D. S. F.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C.H.C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L.G.O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam.* Revista Holos, v. 1, Ano 28, p. 49-61, 2012.

OLIVEIRA, F. C. de; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 75, p. 168-179, 2017.

OWSIANIAK, M.; SZULC, A.; CHRZANOWSKI, L.; CYPLIK, P.; BOGACKI, M.; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K.; HEIPIEPER, H. J. Biodegradation and surfactant mediated biodegradation of diesel fuel by 218 microbial consortia are not correlated to cell surface hydrophobicity. Appl. Microbiol. Biotechnol, v. 84, p. 545-553, 2009.

PEREIRA, F. S. G. Viabilidade sustentável de *Moringa oleifera* para produção de biodiesel e briquetes. 2015. 141p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, Recife, PE.

PEREIRA, F. S. G.; BRITO NETO, E. X.; WEI, S.; GALVÃO, C. C.; LIMA, V. F.; SILVA, V. L.; LIMA FILHO, N. M. Produção de Biodiesel Metílico com Óleo Purificado de *Moringa oleifera* Lamarck Pereira. Rev. Virtual Quim., v. 8, n. 3, p. 873-888, 2016.

RANGEL, M. S. *Moringa Oleifera*: um purificador natural de água e complemento alimentar para o nordeste do Brasil. 2010. Disponível em: <<http://www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A10moringa.htm>>. Acesso 26 julho 2017.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOUZA, A. L.; BARRO, A. K.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, v. 106, n. 3, p. 787-791, 2011.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. Rev. Virtual Quim, v.9, n.1, p.317-369, 2017.

SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel Ramos, L. P. Rev. Virtual Quim. v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RASHED, M. M.; KALAM., M. A.; MASJUKI, H. H.; RASHEDUL, H. K.; ASHRAFUL, A.M.; SHANCITA, I.; RUHUL, A. M. Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emission. RSC Advances, v. 5, p.36240-36261, 2015.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B.R.; KNOTHE, G. *Moringa oleífera* oil: a possible source of biodiesel. *Bioresource Technology*, v.99, p. 8175-8179, 2008.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ASHRAF, M.; SALEEM, M.; YUSUP, S. Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleífera* oil: Biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 52, p. 3034-3042, 2011.

ROSENHAIM, R. Avaliação das Propriedades Fluidodinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) do Biodiesel Derivado de Óleo de Fritura Usado. 2009. 130p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós- graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

RURAL BIOENERGIA. *Moringa*. 2010. Disponível em:  
<<http://www.ruralbioenergia.com.br/default.asp?tipo=1&secao=moringa.asp>>. Acesso 26 julho 2017.

SALAHHELDEEN, M.; AROUA, M. K.; MARIOD, A.A.; CHENG, S. F.; ABDELRAHMAN, M. A.; ATABANI, A.E. Physico chemical characterization and thermal behavior of biodiesel and biodiesel–diesel blends derived from crude *Moringa peregrina* seed oil. *Energy Conversion and Management*, v.92, p. 535–542, 2015.

SANTANA, C. R.; PEREIRA, D. F.; ARAÚJO, N. A.; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. F. Caracterização físico química da moringa (*Moringa oleífera* Lam.). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.12, n.1, p.55-60, 2010.

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.

SANTOS FILHO, L. Manual de Microbiologia Clínica. 3. ed. João Pessoa: Editora Universitária / UFPB, 2003.

SCHLEICHER, T.; WERKMEISTER, R.; RUSS, W.; MEYER-PITTROFF, R. Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 2, p. 724-730, jan. 2009.

SIQUEIRA, T. N.; SANTOS, M. S. Renewable energy and politics: A systematic review and new evidence. *Journal of Cleaner Production*, v.192, p. 553-568, 2018.

SORIANO, A. U.; MARTINS, L. F.; VENTURA, E.S de A.; LANDA, F. H.T.G DE; VALONI, E. de A.; FARIA, F. R D.; FERREIRA, R F.; FALLER, M. C. K.; VALÉRIO, R. R.; LEITE, D. C de A.; CARMO, F. L. do; PEIXOTO, R. S. Microbiological aspects of biodiesel and biodiesel/diesel blends biodeterioration. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 99, p. 102-114, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v.30, n.3, p. 667-676, 2007.

VIEGAS, I M A; BARRADAS FILHO, A O; MARQUES, E P; PEREIRA, C F; MARQUES, A L B. Oxidative stability of biodiesel by mixture design and a four-component diagram.

Fuel, v. 219, p. 389–398, 2018.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K. S.; AKBAR P. M. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p.136, 2014.

ZHONG, J.; WANG, Y.; YANG, R.; LIU, X.; YUANG, Q.; QIN, X. The application of ultrasound and microwave to increase oil extraction from *Moringa oleifera* seeds. *Industrial Crops and Products*, v. 120, p. 1-10, 2018.