



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO SÁVIO GOMES PEREIRA

**Viabilidade sustentável de biomassas de *Moringa oleifera* para
produção de biodiesel e briquetes**

RECIFE
2015



FRANCISCO SÁVIO GOMES PEREIRA

**Viabilidade sustentável de biomassas de *Moringa oleifera* para
produção de biodiesel e briquetes**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental (DQF), da UFPE, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadores:

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva (DEQ/DQF-UFPE)

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (DEQ-UFPE)

**RECIFE
2015**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

P436v Pereira, Francisco Sávio Gomes.
Viabilidade sustentável de *Moringa oleifera* para produção de biodiesel e briquetes – Recife: O Autor, 2015.
141 f.: fig., tab.

Orientadora: Valdinete Lins da Silva.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2015.
Inclui referências, apêndice e anexo.

1. Química analítica. 2. Química ambiental. 3. Biomassa vegetal. 4. Biodiesel. 5. Briquetes (Combustível). I. Silva, Valdinete Lins da (Orientadora). II. Título.

543

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2016-02

FRANCISCO SÁVIO GOMES PEREIRA

**“Viabilidade Sustentável de Biomassas de *Moringa oleifera* para
Produção de Biodiesel e Briquetes”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 09/12/2015.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva (Orientadora)

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as pessoas que usam a persistência e a dignidade nas adversidades da vida e conseguem superá-las com otimismo, aprendendo com os erros e enriquecendo o seu currículo para novas experiências em proveito social e justo. Como exemplo, a minha mãe Luzia Gomes (in memoriam), em sua trajetória de vida, que suprimiu parte de seus sentimentos de mulher, migrando para a “cidade grande” para garantir a formação e educação de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro plano a Deus por contribuir para superar as dificuldades impostas durante esta missão.

A minha mãe Luzia (*in memoriam*), mulher de fibra, lutadora e otimista, mesmo tendo origem humilde e interiorana, e a minha irmã Lúcia, bondade excepcional em pessoa, por terem me apoiado em várias adversidades encaradas neste período de estudo, mas com seus estímulos incentivadores consegui superá-las e concluir esta tese.

Aos meus orientadores: Profa. Dra. Valdinete Lins, um ícone em suas múltiplas atribuições e incansável no estímulo e apoio incondicional aos seus orientandos e ao Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho pela acolhida num momento de extrema dificuldade, com confiança, amizade e discussões técnicas para conclusão deste trabalho e que virou parceiro em empreitadas de pesquisas científico-tecnológicas.

Ao pessoal do IPA pela boa receptividade e dedicação na conversão do material botânico em exsicata, catalogação e deposição em seu herbário.

Aos companheiros Manoel, Marcos, Carlos, dona Dora e pessoal de apoio do LEQ/DEQ pela ajuda durante a execução de etapas importantes para obtenção do óleo.

Aos meus parceiros e pesquisadores jovens Eli Neto e Stiven Wei pelo apoio incondicional na execução deste trabalho com incentivos, dedicação e ajuda na coleta de amostras, extração do óleo e análises realizadas.

Aos companheiros Júlio, Márcio, Léa, Júlia, Yalin e Nancy, pós-graduandos que vivenciaram muitos avanços nesta empreitada e que ajudaram com apoio material e troca de conhecimentos.

Aos parceiros da UFPE: Chesque, Ana Maria, Schuler, Valmir Lima e Márcia Fernanda e do ITEP: Evaldo, Vânia e Celerino pelo apoio irrestrito, troca de idéias e sugestões para avanço e conclusão deste trabalho.

Aos colaboradores dos laboratórios de combustíveis (LAC), de engenharia ambiental e da qualidade (LEAQ), de processos catalíticos (LPC) e de cromatografia instrumental (LCI) do DEQ/UFPE, laboratórios de Fluídos (LF) e de Materiais (LM) do ITEP por algumas análises realizadas para conclusão deste trabalho e ao professor Nelson Roberto Antoniosi Filho da Universidade Federal de Goiás (LAMES/UFG) pelas análises realizadas em amostras de óleo e biodiesel de moringa.

Aos estimados professores do departamento de química fundamental nos seus ensinamentos dogmáticos e lições de vida, em especial ao Benício Barros (*in memoriam*), Ricardo Longo pelo seu perfil científico amplo, mas de bom senso e Oscar Malta pela facilidade em mesclar informações com relações interpessoais.

Aos colaboradores do DQF Marcílio e Patrícia pelas informações e ajudas ao longo desta caminhada e também aos técnicos de laboratórios por suas colaborações durante a conclusão de algumas disciplinas.

A alguns colegas de estudo durante o cumprimento das disciplinas como Reginaldo, Cristal e Rogério (pós-graduação de materiais) e da pós-graduação de química, Carolina, Liliane, Miguel Flores e, principalmente Welliton Silva, um companheiro de verdade. A Raphael Soares e Thiago Mateus, por suas diversas contribuições como colegas de trabalho e de doutorado.

A banca examinadora (na qualificação e defesa final) pelas contribuições de melhoria desta tese.

E finalmente, agradeço àquelas pessoas, que sempre nos ajudam e lamentavelmente esquecemos neste momento de superação desta etapa.

Muito obrigado a todos!



Uma das moringueiras da coleta das vagens para extração do óleo e produção do biodiesel. (Etebam, Encruzilhada, Recife, 2014)

Moringa oleifera: “Uma alternativa sustentável em regiões de clima semiárido e solo não muito exigente.”

(Foidl *et al*, 2001; Fuglie, 2001).

RESUMO

Este trabalho investigou algumas propriedades das biomassas (sementes, cascas, grãos das sementes, óleos brutos e purificado, tortas de prensagem e da extração com hexano e biodiesel metílico do óleo) da *Moringa oleifera* Lamarck, partindo de suas vagens (frutos maduros), para aplicação energética. O óleo obtido dos grãos por prensagem mecânica teve média de 11,36% e 36,48% por extração com hexano. As biomassas da moringa apresentaram teores de umidade entre 0,06 e 10,86%, cinzas entre 0,07 e 5,61% e poderes caloríficos inferiores entre 15,87 e 37,53 MJ/kg, mostrando-se favoráveis como biocombustíveis renováveis. Os óleos brutos obtidos (por prensagem e por solvente) apresentaram os seguintes resultados: índice de saponificação (180,55 e 179,38 mgKOH/g), índice de iodo (68,93 e 70,71 gI₂/100g), índice de acidez (8,85 e 20,54 mg KOH/g), índice de peróxido (3,34 e 5,42 meq O₂/kg), teor de água (876,6 e 632,0 mg/kg), turbidez (64,1 e 12,6 NTU), massa específica (909,5 e 907,2 kg/m³ a 20 °C) e viscosidade cinemática (43,6 e 39,1 mm²/s a 40 °C), respectivamente. O óleo bruto misto (1:4) foi degomado, neutralizado, lavado e seco e depois de purificado, caracterizado em turbidez, massa específica, viscosidade cinemática e, principalmente, índice de acidez (0,25 mg KOH/g), índice de peróxido (não detectado) e teor de água (630,2 mg/kg), enquadrando-se nas condições de matéria-prima de biodiesel (máximos de 0,5 mg KOH/g no índice de acidez e 1000 mg/kg no teor de água). O óleo purificado foi convertido em biodiesel metílico em transesterificação alcalina homogênea, razão molar 1:6 (óleo:metanol), a 60 °C por 1 hora com KOH como catalisador e agitação mecânica de 300 rpm. O biodiesel purificado apresentou massa específica de 869 kg/m³ (20 °C), viscosidade cinemática de 5,5 mm²/s (40 °C), teor de éster de 86,2% e 98,23% (em microescala, ratificando a viabilidade do método de produção), índice de acidez de 0,43 mg KOH/g e teor de água de 615,8 mg/kg. As biomassas sólidas da moringa (sementes, tortas e cascas das sementes) apresentam alto potencial para produção de briquetes ou lenha ecológica devido ao seu valor do poder calorífico inferior (entre 15,87 e 23,31 MJ/kg) e tecnologia produtiva simples e acessível. Os resultados mostram que a moringa é uma planta facilmente explorável como energética sustentável, especialmente partindo-se das suas vagens e sementes.

Palavras-chave: Transesterificação alcalina. Biomassa. Biodiesel de moringa. Briquetes. Óleo de moringa. Análises de óleo.

ABSTRACT

This work investigated some properties of the biomasses (seeds, seed husks, oilseed grains, crude and purified oils, cakes by pressing and by hexane extraction and the methylic biodiesel oil) of *Moringa oleifera* Lamarck, starting with its seedpods (ripe fruits), in energetic application. The oil obtained from the grains by mechanical pressing had an average yield of 11.36% and of 36.48% by hexane extraction. The moringa biomasses presented water content between 0.06 and 10.86%, ash content between 0.07 and 5.61%, and calorific values between 15.87 and 37.53 MJ/kg, being suitable as renewable biofuels. The crude oils obtained (for mechanical pressing and for by solvent extraction) presented the results: saponification index (180.55 and 179.38 mgKOH/g), iodine value (68.93 and 70.71 g I₂/100g), acidity index (8.85 and 20.54 mg KOH/g), peroxide index (3.34 and 5.42 meq O₂/kg), water content (876.6 and 632.0 mg/kg), turbidity (64.1 and 12.6 NTU), specific mass (909.5 and 907.2 kg/m³) and kinematic viscosity (43.6 and 39.1 mm²/s), respectively. The mixed crude oil (1:4) was refined in four steps: degumming, neutralization, washing and drying, and after purified, was characterised by turbidity, specific mass, kinematic viscosity and, especially, acidity index (0.25 mg KOH/g), peroxide index (not detected) and water content (630.2 mg/kg), adequate in feedstock of biodiesel (maximum of 0.5 mg KOH in acidity index and 1000 mg/kg in water content). The purified oil was converted to methylic biodiesel by homogeneous alkaline transesterification, molar ratio 1:6 (oil:methanol), at 60 °C for 1 hour with KOH as catalyst and mechanical stirring at 300 rpm. The purified biodiesel presented specific mass of 889 kg/m³ (20 °C), kinematic viscosity of 5.5 mm²/s (40 °C), ester content of 86.2% and 98.23% (in microscale, ratifying the viability of the method of production), acidity index of 0.43 mg KOH/g and water content of 615.8 mg/kg. The solid moringa biomasses (seeds, cakes and the seed husks) show high potential for the production of briquettes or ecological firewood due to their adequate lower calorific value (between 15.87 and 23.31 MJ/kg) and simple and accessible technological production. The results show that moringa is an easily exploitable plant for sustainable energy, especially its seedpods and seeds.

Keywords: Alkaline transesterification. Biomass. Moringa biodiesel. Briquettes. Moringa oil. Oil analysis.

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Oferta Interna de Energia no Brasil em 2014 (%)	18
Figura 2	Ciclo de produção e uso da biomassa	21
Figura 3	Processos tecnológicos de conversão da biomassa	24
Figura 4	Origem da árvore moringa – noroeste da Índia	27
Figura 5	Várias partes úteis de <i>Moringa oleifera</i> Lamarck	33
Figura 6	Estrutura geral de um triacilglicerol	38
Figura 7	Matérias-primas brasileiras usadas para produção de biodiesel	50
Figura 8	Etapas da reação de transesterificação na produção de biodiesel	54
Figura 9	Reação de metanólise ou transesterificação de um triacilglicerol	55
Figura 10	Esquema de preparação das amostras do estudo	75
Figura 11	Algumas amostras de moringa do estudo	77
Figura 12	Extração do óleo dos grãos das sementes de moringa	78
Figura 13	Aspecto dos óleos de moringa estudados	84
Figura 14	Produção e purificação do biodiesel do óleo de moringa purificado	86
Figura 15	Perfil graxo do óleo de moringa expresso em éster metílico	95
Figura 16	Teor de umidade das amostras de moringa e três referências	112
Figura 17	Teor de cinzas das amostras de moringa e três referências	112
Figura 18	Poder calorífico superior das amostras de moringa	113
Figura 19	Poder calorífico inferior das amostras de moringa e três referências	113
Figura 20	Resultados analíticos das amostras de moringa e três referências	114
Figura 21	Quantificação das biomassas produzidas das sementes	117
Figura 22	Quantidade de biodiesel obtida das sementes da moringa	118

LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tabela 1	Classificação dos biocombustíveis	22
Tabela 2	Umidade e poder calorífico de biomassas clássicas	25
Tabela 3	Características técnicas de algumas biomassas em base seca	26
Tabela 4	Usos de diferentes partes da <i>Moringa oleifera</i> Lamarck	34
Tabela 5	Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais	39
Tabela 6	Alguns estudos de rendimentos extrativos do óleo de moringa	44
Tabela 7	Percentual de ácidos graxos no óleo das sementes de moringa	45
Tabela 8	Parâmetros físico-químicos do óleo de moringa e óleo de soja	46
Tabela 9	Propriedades do diesel em comparação com o biodiesel	47
Tabela 10	Fontes de matérias-primas para produção de biodiesel	49
Tabela 11	Distribuição (%) de matérias-primas brasileiras para produção de biodiesel	51
Tabela 12	Índices de iodo e de saponificação dos óleos de moringa e soja e do sebo bovino	52
Tabela 13	Ácidos graxos presentes no óleo de soja e sebo bovino	53
Tabela 14	Comparação de três rotas transesterificação para biodiesel	65
Tabela 15	Parâmetros analíticos e especificações do biodiesel (B100)	66
Tabela 16	Categorias dos ensaios analíticos para o biodiesel (B100)	68
Tabela 17	Discriminação das amostras estudadas da <i>Moringa oleifera</i>	76
Tabela 18	Rendimentos extrativos do óleo de moringa deste estudo	92
Tabela 19	Detalhes da extração do óleo de moringa dos grãos por solvente	93
Tabela 20	Perfil do óleo de moringa de prensagem e esterificado	94
Tabela 21	Resultados de análises dos óleos de moringa	98
Tabela 22	Tipos de óleos de moringa em função dos tratamentos	104
Tabela 23	Cálculo da massa molar do óleo de moringa	106
Tabela 24	Parâmetros comparativos do biodiesel com outros estudos e ANP	108
Tabela 25	Cálculo da massa molar do biodiesel do óleo de moringa	110
Tabela 26	Resultados de análises das amostras e de três referências	111
Tabela 27	Comparação da moringa e da soja como fontes de biodiesel	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BEN	Balanco Energético Nacional (EPE/MME)
bep	barril equivalente de petróleo
EPE	Empresa de Pesquisa Energética (MME)
IAL	Instituto Adolfo Lutz – São Paulo, Brasil
IEA	Agência Internacional de Energia
IO	Índice de oxidabilidade
IPA	Empresa Pernambucana de Pesquisa Agropecuária
MEB	Matriz Energética Brasileira
MME	Ministério de Minas e Energia
NC	Número de Cetano
OCDE	Organização para Cooperação e Desenvolvimento
OIE	Oferta Interna de Energia
ONU	Organização das Nações Unidas
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Alcool
LAC/DEQ	Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da UFPE
LCI/DEQ	Laboratório de Cromatografia Instrumental do Departamento de Engenharia Química da UFPE
LEAQ/DEQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade do Departamento de Engenharia Química da UFPE
LF/ITEP	Laboratório de Fluidos do Instituto de Tecnologia de Pernambuco
LPC/DEQ	Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da UFPE
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
tep	tonelada equivalente de petróleo
TDSP	Transesterification Double Step Process

SUMÁRIO

	Pág.
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1 INTRODUÇÃO	17
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo geral	20
1.2.2 Objetivos específicos	20
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Biomassa	21
2.1.1 Descrição e formação da biomassa	21
2.1.2 Classificação da biomassa	23
2.1.3 Tipos de energia gerada pela biomassa	23
2.1.4 Rotas tecnológicas de conversão da biomassa em bioenergia	23
2.1.5 Parâmetros analíticos caracterizadores da biomassa	25
2.2 <i>Moringa oleifera</i> Lamarck	26
2.2.1 Origem, difusão e distribuição	26
2.2.2 Aspectos agronômicos e ecológicos	28
2.2.2.1 Chuvas e altitude	28
2.2.2.2 Clima e temperatura	28
2.2.2.3 Solo	29
2.2.2.4 Cultivo e propagação	29
2.2.2.5 Colheita	30
2.2.2.6 Doenças e pragas	30
2.2.3 Características e descrição botânica da <i>Moringa oleifera</i> Lam.	31
2.2.3.1 Classificação taxonômica	31

2.2.3.2 Folhas	31
2.2.3.3 Flores	32
2.2.3.4 Frutos	32
2.2.3.5 Sementes	32
2.2.3.6 Caule	33
2.2.3.7 Raízes	33
2.2.4 Planta de uso polivalente	33
2.2.5 <i>Moringa oleifera</i> em aplicações energéticas sustentáveis	35
2.2.5.1 Biogás	35
2.2.5.2 Bioetanol	35
2.2.5.3 Biodiesel	35
2.2.5.4 Briquetes	36
2.3 Óleos vegetais	37
2.3.1 Características e diversidade	37
2.3.2 Estrutura geral e composição química	38
2.3.3 Processos produtivos de extração e refino	41
2.3.4 Óleo de <i>Moringa oleifera</i> Lamarck	44
2.4 Biodiesel	46
2.4.1 Generalidades sobre o biodiesel	46
2.4.2 Matérias-primas do biodiesel	48
2.4.3 Produção do biodiesel	54
2.4.4 Controle de qualidade	
2.4.5 Aspectos sociais, econômicos e ambientais do biodiesel	71
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	74
3.1 Coleta e identificação botânica da amostra	74

3.2 Descrição e preparação das amostras laboratoriais	74
3.3 Extração do óleo da moringa por prensagem mecânica a frio	77
3.4 Extração do óleo da moringa por solvente (Soxhlet)	78
3.5. Análises e tratamentos realizados no óleo de moringa	79
3.5.1 Perfil dos ácidos graxos do óleo de moringa por cromatografia gasosa	80
3.5.2 Determinação da massa molar do óleo de moringa	81
3.5.3 Purificação do óleo de moringa misto	81
3.5.4 Caracterização físico-química dos óleos brutos e purificado	83
3.6 Produção, purificação e caracterização do biodiesel metílico	85
3.6.1 Matérias-primas utilizadas	85
3.6.2 Condições da transesterificação em bancada	85
3.6.3 Purificação do biodiesel	87
3.6.4 Determinação da massa molar do biodiesel produzido	88
3.6.5 Análises realizadas no biodiesel metílico do óleo de moringa	89
3.7 Análises com fins energéticos nas amostras obtidas da moringa	89
3.7.1 Umidade	89
3.7.2 Cinzas	90
3.7.3 Poder calorífico	90
3.7.4 Teor de água pelo método de Karl Fischer	90
3.9 Quantificação das biomassas produzidas das sementes	91
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1 Rendimentos extrativos dos óleos de prensagem e por solvente	92
4.2 Análises realizadas nos óleos de moringa brutos e purificado	94
4.2.1 Parâmetros cromatográficos do óleo de prensagem esterificado	94
4.2.2 Parâmetros físico-químicos dos óleos de moringa	97

4.3 Purificação do óleo de moringa para produção do biodiesel	104
4.4 Determinação da massa molar do óleo de moringa	106
4.5 Parâmetros analíticos do biodiesel metílico do óleo de moringa purificado	107
4.5.1 Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico e comparações	107
4.5.2 Massa molar do biodiesel metílico e rendimentos	109
4.6 Parâmetros energéticos de biomassas da moringa	110
4.7 Quantificação das biomassas produzidas das sementes	117
4.8 Perspectivas da cultura da moringa em comparação com a soja	119
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA PESQUISAS	121
5.1 CONCLUSÃO	121
5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS	122
REFERÊNCIAS	123
APÊNDICE - Cálculos de insumos da transesterificação e rendimento teórico do biodiesel	131
ANEXO – Artigo publicado em periódico internacional	133

..... **CAPÍTULO 1**

..... **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

.....

1.1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de energia nas condições de quantidade e qualidade adequadas, a custos competitivos, tem se constituído em um dos mais importantes pré-requisitos para o desenvolvimento econômico das nações. Em vista disso, a energia tem sido tratada como um bem de natureza estratégica (Goldemberg & Chu, 2010).

A matriz energética brasileira (MEB) é uma das mais limpas do mundo, com forte presença de fontes renováveis (biomassa, solar, eólica e principalmente hídrica). A energia da biomassa (bioenergia fotossintética) está consolidada em programas como o do etanol produzido do caldo de cana (Programa Nacional do Alcool - PROÁLCOOL, criado em 1974) e outro mais recente aplicado ao biodiesel (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB, criado em 2004) (ANP, 2015).

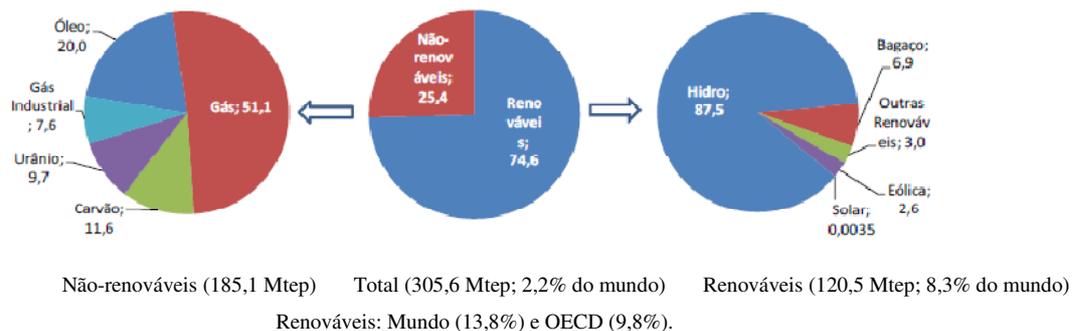
Em recente publicação de 2015, “Energia Sustentável para Todos” (*Sustainable Energy for All*), iniciativa global da ONU e do Banco Mundial, que norteia três objetivos de desenvolvimento até 2030, que são: assegurar o acesso universal à eletricidade e serviços energéticos modernos, dobrar a taxa de melhoria da eficiência energética e duplicar a quota de energias renováveis na matriz energética mundial. Esses objetivos foram aprovados na Assembléia Geral das Nações Unidas em 2011, sendo declarado o ano de 2012 como da Energia Sustentável para Todos e, em 2012, declarada a Década 2014-24 como da Energia Sustentável para Todos. O consumo mundial (2012) de energia final por fonte foi de 79,4% de fontes fósseis, 18,1% de renováveis e 2,5 % (nuclear e outros). Nas renováveis estão incluídos os combustíveis sólidos tradicionais e os modernos, combustíveis líquidos, biogás, ventos, solar, geotérmica e hídrica (IEA, 2015).

O consumo médio mundial (2010 – 2012) de energia renovável moderna foi de 2,3 exajoules, distribuídos por tecnologia produtiva (31% de hídrica, 23% eólica, 19% solar, 9% de combustíveis modernos sólidos, 8% de combustíveis líquidos, 7% de biogás, 2% geotérmica e 1% de resíduos) e por uso final (72% na produção de eletricidade, 21% para produção de calor e 7% para uso em transporte). O incremento das cotas de energia renovável na matriz mundial em percentual foi de 0,08% (1990-2000), 0,04% (2000-10), 0,17% (2010-

12) e com projeção requerida de 0,89% (2010-30), para suprir a demanda de consumo (IEA, 2015).

A Oferta Interna de Energia (OIE) brasileira, em 2014, atingiu o montante de 305,6 milhões de tep, 3,1% superior ao de 2013 (4,5% em 2013) e equivalente a 2,2% da energia mundial. O expressivo aumento da OIE, bem acima do crescimento do PIB (0,1%), teve como principais indutores: expansão de 19% nas perdas térmicas devidas à geração termelétrica pública e de autoprodutores (forte complementação ao baixo desempenho da geração hídrica); expansão de 6,2% no consumo do transporte de veículos leves; expansão de 9,8% na produção de celulose; expansão média de 6,0% no consumo residencial e comercial de eletricidade; e expansão de 5% no consumo de energia do setor energético. Houve um aumento de 4,9% (59,6% - 2013 e 60,6% - 2014) nas fontes não-renováveis como petróleo, gás natural, carvão, urânio e derivados destes, além de outras (gás de alto forno, aciaria, coqueria e de refinaria) e uma redução de 0,5% (40,4% - 2013 e 39,4% - 2014) nas fontes renováveis (hídrica, lenha e carvão vegetal, derivados de cana-de-açúcar e outras). O gás natural, pelo porte, se sobressai, com 9,5% de expansão, em razão do acentuado aumento do seu uso na geração de energia elétrica. Em seguida vem o carvão mineral, com expansão de 6,5%, taxa também influenciada pelo seu uso na geração elétrica. O decréscimo na participação das fontes renováveis foi devido principalmente, a retração da geração hídrica e do baixo desempenho do consumo de lenha na produção de ferro-gusa. O agregado “outras renováveis” (eólica, biodiesel, solar,...), não foi suficiente para manter as renováveis, pelo menos, no patamar anterior (2013) na OIE. A FIG. 1 mostra a estrutura da OIE brasileira de 2014. Observa-se, na legenda abaixo do gráfico, as vantagens comparativas de 39,4% de fontes renováveis na MEB, contra apenas 9,8% nos países da Organização para Cooperação e Desenvolvimento (OCDE ou OECD, em inglês), e de 13,8% na média da matriz energética mundial (MME, 2015).

FIGURA 1 – Oferta Interna de Energia no Brasil em 2014 (%)



Fonte: Resenha energética brasileira (MME, 2015).

A oferta total de bioenergia em 2014 foi de 84,4 milhões de tep (1.640 mil bep/dia), montante correspondente a 27,6% da matriz energética brasileira. Desses 27,6%, os produtos da cana (bagaço e etanol), com 48,1 Mtep, responderam por 57% da biomassa e por 15,7% da matriz. A lenha, com 24,7 Mtep, respondeu por 29,3% da biomassa e por 8,1% da matriz. Outras biomassas (lixívia, resíduos de madeira, resíduos da agroindústria e biodiesel), com 11,6 milhões tep, responderam por 13,7% da biomassa e por 3,8% da matriz. Em 2014, a produção de etanol ficou em 28,5 milhões m³, mostrando aumento de 3,3% sobre a produção de 2013. O consumo rodoviário, de 25 milhões m³, cresceu 9,3%, e as exportações líquidas recuaram 83%, correspondendo a 0,5 milhões de m³ (3,2 milhões m³ em 2013). A produção de biodiesel foi de 3.420 mil m³ em 2014, mostrando um crescimento de 17,2% sobre 2013, e correspondendo a uma mistura de 7% ao diesel fóssil. O biodiesel representa 0,95% da matriz energética brasileira. A capacidade instalada (54 unidades produtoras - dezembro de 2014) totalizou 7.502 mil m³/ano, sendo 44% na região Centro-Oeste, 35% na região Sul, 12% na Sudeste, 6% na Nordeste e 3% na Norte. São 42 usinas detentoras do Selo Combustível Social, correspondendo a 88,7% da capacidade instalada total (MME, 2015).

O otimismo mostrado na resenha energética brasileira (2015) do MME não retrata uma realidade em consonância com a proposição de incremento de energias renováveis sugerida pela ONU (IEA, 2015). As fontes renováveis atingiram 47,3% na MEB em 2009 (BEN, 2011) e, em 2014 recuou para 39,4%, com perda de 7,9% em cerca de 7 anos. A distribuição produtiva do biodiesel por Estados é muito irregular e limitada. A região Centro-Oeste (GO, MT e MS) responsável por 44% da produção nacional é justificada pela presença da soja como cultura bem desenvolvida. A região Sul (PR, SC e RS) e Sudeste (MG, SP e RJ) perfazendo 47% da participação tem como justificativa a logística (produtiva ou de transporte) perfazendo com a anterior, 91% da produção nacional. Por outro lado, a região Nordeste (BA e CE) e a Norte (RO e TO), participaram apenas com 9%, sendo representados por 4 Estados num total de 16 (correspondendo a 25% do conjunto) e com tendência decrescente de produção nos Estados da BA, CE e RO.

Uma proposta para reverter esta situação seria a exploração de uma cultura agrícola bem mais adequada para o Brasil. A *Moringa oleifera* Lamarck, conhecida como a “árvore da vida”, pode ser uma alternativa sustentável renovável, principalmente para regiões de clima semiárido, como a região Nordeste e parte da Norte. Neste contexto, este estudo investigou as biomassas (óleos, tortas, cascas e biodiesel metílico) produzidas das sementes (frutos maduros) desta planta com a finalidade de uso energético e possível contribuição para inverter a tendência atual e ampliar a participação renovável na matriz energética brasileira.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

- Caracterizar e avaliar propriedades físico-químicas das biomassas de *Moringa oleifera* Lamarck para a produção de biodiesel e briquetes em cadeia produtiva sustentável.

1.2. 2 Objetivos específicos

- Investigar o rendimento extrativo do óleo das sementes de moringa por prensagem mecânica e por extração com solvente;
- Caracterizar alguns parâmetros analíticos do óleo de moringa para uso como matéria-prima do biodiesel ou outros fins;
- Caracterizar a composição graxa do óleo de moringa por cromatografia gasosa e espectrometria de massa;
- Purificar o óleo de moringa bruto para condicionar seu uso como matéria-prima do biodiesel em rota alcalina homogênea;
- Produzir biodiesel metílico do óleo de moringa purificado por transesterificação alcalina homogênea;
- Determinar alguns parâmetros analíticos do biodiesel metílico do óleo de moringa para avaliar seu uso direto como biocombustível ou aditivo do diesel de petróleo;
- Determinar o poder calorífico nas biomassas da moringa: semente, torta, óleo, cascas e biodiesel produzido;
- Investigar características e parâmetros de biomassas sólidas da moringa para possível uso na produção de briquetes.

..... **CAPÍTULO 2**

..... **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

.....

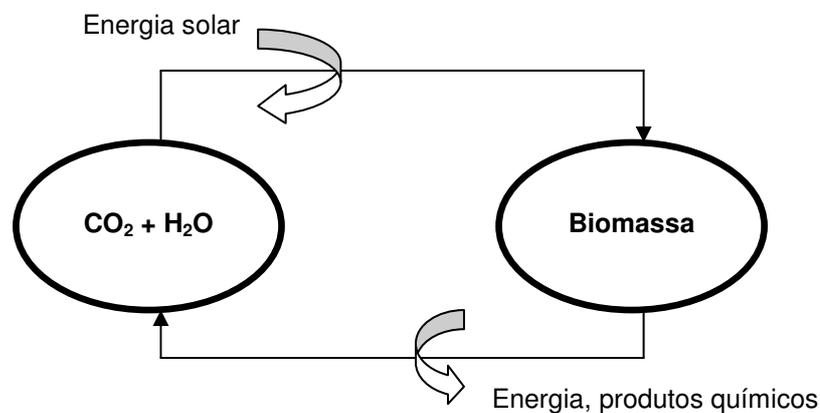
2.1 BIOMASSA

2.1.1 Descrição e formação da biomassa

A biomassa, em sentido amplo, corresponde a qualquer tipo de matéria orgânica renovável de origem vegetal, animal ou procedente da transformação natural ou artificial da mesma. Estes materiais têm em comum a origem direta ou indireta do processo de fotossíntese e por esta razão se apresentam de maneira periódica e não limitada no tempo, quer dizer, de forma renovável. A energia da biomassa é proveniente da luz solar no processo de fotossíntese (Sims, 2007).

A produção de biomassa partindo-se das substâncias clássicas da natureza (CO_2 e H_2O) e da energia solar, de forma simplificada, é ilustrada na FIG. 2 (Bussi et al, 2004).

FIGURA 2 – Ciclo de produção e uso da biomassa



Fonte: Bussi et al (2004).

De forma genérica e simplificada, a fotossíntese pode ser esquematizada pela seguinte equação: $6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$. Essa transformação ocorre segundo caminhos sofisticados e diversas etapas intermediárias, permitindo à vida na Terra. De fato, as plantas e os animais, inclusive o homem, vivem em uma “simbiose”, consumindo e trocando recursos em complexas cadeias de onde fluem alimentos e energia, sempre a partir da energia solar sintetizada quimicamente nas plantas (Nogueira & Lora, 2003).

Os recursos energéticos da biomassa podem ser classificados de diversas maneiras, entretanto deve-se reconhecer que aos fluxos de energia deste material estão associados os biocombustíveis (TAB. 1) que, por sua vez, podem ser apresentados em três grupos principais, de acordo com a origem da matéria que o constitui. Dessa forma, existem os biocombustíveis da madeira (dendrocombustíveis), os combustíveis de plantação não florestal (agrocombustíveis) e os resíduos urbanos (Nogueira & Lora, 2003).

TABELA 1 - Classificação dos biocombustíveis

Primeiro Nível	Segundo Nível	Definição
Biocombustíveis da madeira (dendrocombustíveis)	Combustíveis diretos da madeira	Madeira produzida para fins energéticos, usada diretamente ou indiretamente como combustível.
	Combustíveis indiretos da madeira	Incluem biocombustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, subprodutos da exploração florestal e resultantes do processamento industrial da madeira para fins não energéticos.
	Combustíveis da madeira recuperada	Madeira usada diretamente ou indiretamente como combustível, derivada de atividades sócio-econômicas que empregam produtos de origem florestal.
Biocombustíveis não florestais (agrocombustíveis)	Combustíveis de plantações energéticas	Tipicamente combustíveis sólidos e líquidos produzidos a partir de plantações anuais, como é o caso do álcool da cana-de-açúcar. O biodiesel proveniente de plantações de oleaginosas.
	Subprodutos agrícolas	Principalmente resíduos de colheitas e outros tipos de subprodutos de culturas, como palhas e folhas.
	Subprodutos animais	Basicamente esterco de aves, bovinos e suínos.
	Subprodutos agroindustriais	Basicamente subprodutos de agroindústrias, como o bagaço de cana e a casca de arroz.
Resíduos urbanos	Resíduos sólidos e líquidos gerados em cidades e vilas.	

Fonte: Nogueira & Lora (2003).

2.1.2 Classificação da biomassa

A Biomassa pode ser classificada (Sims, 2007) segundo sua origem como:

- Biomassa natural: é aquela produzida pela natureza sem a intervenção humana, por exemplo, as árvores das florestas. Este tipo de biomassa parece ser a mais adequada para um aproveitamento energético em grande escala e rápida degradação através dos ecossistemas naturais.
- Biomassa residual: é aquela gerada por qualquer tipo de atividade humana, principalmente nos processos produtivos dos setores agrícola e florestal, assim como a produzida nos núcleos urbanos.
- Biomassa produzida em plantações energéticas: neste caso os cultivos energéticos são realizados com a finalidade de produzir biomassa capaz de ser transformada em combustível.

2.1.3 Tipos de energia gerada pela biomassa

A transformação da biomassa (Sims, 2007) origina diferentes tipos de energia. Desta forma, pode ser produzida:

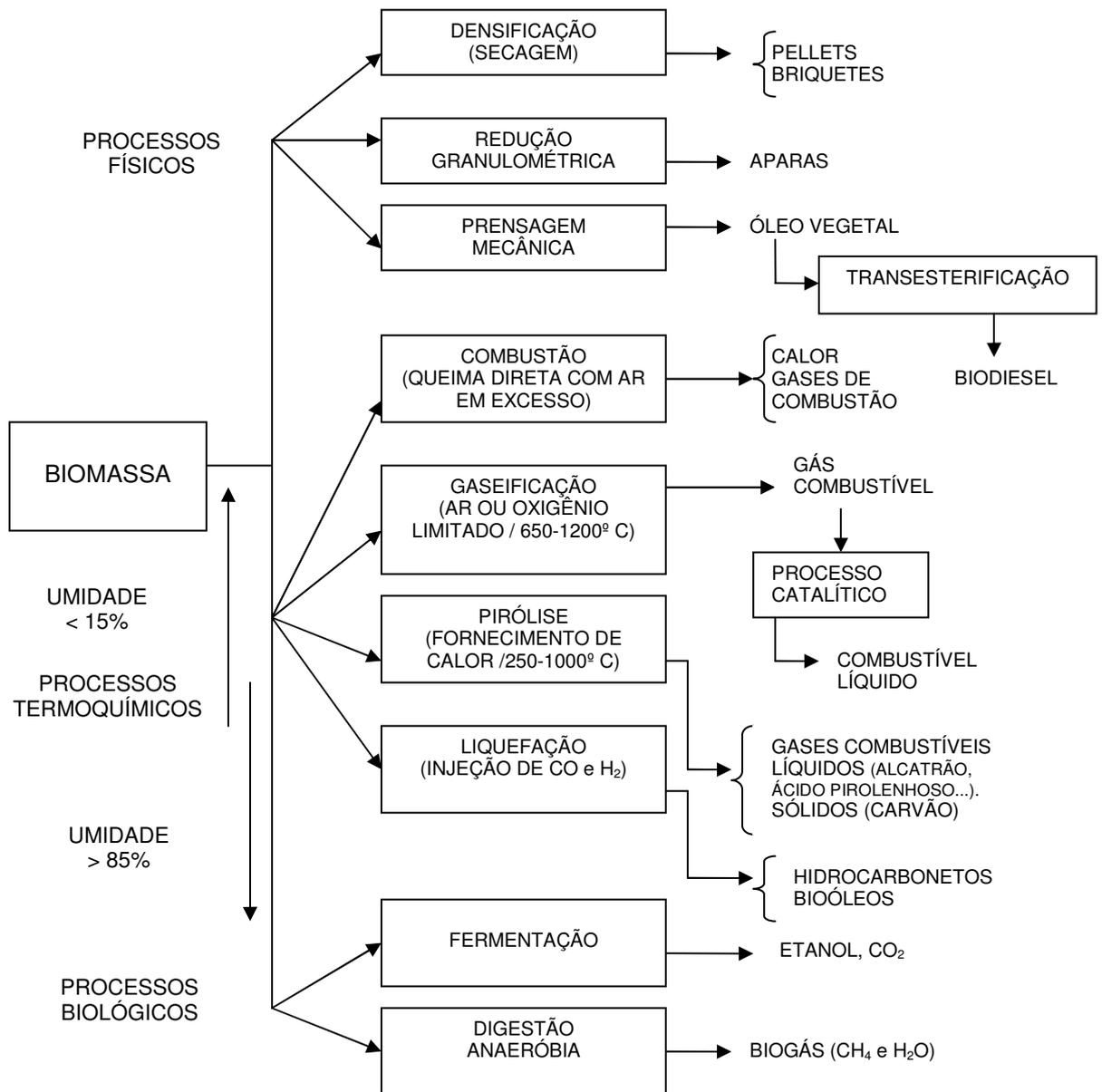
- Energia térmica – é a aplicação mais usual da biomassa. Os sistemas de combustão direta podem ser utilizados na confecção de alimentos, no aquecimento e na secagem. É ainda possível aproveitar o vapor para produção de eletricidade.
- Energia elétrica – obtém-se a partir da transformação da biomassa proveniente de culturas energéticas e de resíduos industriais.
- Energia mecânica – resulta da utilização dos biocombustíveis, que permitem substituir, total ou parcialmente, os combustíveis fósseis.

2.1.4 Rotas tecnológicas de conversão da biomassa em bioenergia

Segundo Nogueira & Lora (2003), a energia disponível na biomassa apresenta-se sempre na forma de energia química, impondo reações para sua liberação e conseqüente execução de alguma ação de interesse, como pode ser o cozimento de alimentos, a geração de vapor ou outras aplicações. Em todos os casos pode-se dizer que a utilização da energia da biomassa é a fotossíntese inversa, pois se busca resgatar a energia solar armazenada pelo vegetal, consumindo oxigênio atmosférico e restituindo ao ar o dióxido de carbono. Assim se justificam o emprego de diversas tecnologias, baseadas em alguns processos de conversão, sendo os principais classificados em três grupos: físicos, termoquímicos e biológicos. Bussi et

al. (2004) contribuíram para esta classificação fornecendo detalhes de faixas de temperatura e teor de umidade da biomassa, conforme esquematizado na FIG. 3.

FIGURA 3 - Processos tecnológicos de conversão da biomassa



Fonte: Adaptado de Sims (2007); Bussi et al (2004); Nogueira & Lora (2003).

2.1.5 Parâmetros analíticos caracterizadores da biomassa

A TAB. 2 apresenta algumas biomassas naturais ou residuais com seus percentuais de umidade e poder calorífico inferior em MJ/kg. De forma simplificada, pode-se dizer que o poder calorífico inferior (PCI) refere-se ao calor efetivamente possível de ser utilizado nos combustíveis, enquanto o poder calorífico superior (PCS) é em torno de 5 a 10% mais elevado, resultado de sua avaliação em laboratório (Nogueira & Lora, 2003).

TABELA 2 - Percentual de umidade e poder calorífico de biomassas clássicas

BIOMASSA	UMIDADE (%)	PODER CALORÍFICO INFERIOR (MJ/kg)
Lenha verde	62	5,7
	50	8,2
Lenha seca ao ar	38	10,8
	23	13,8
Lenha seca em estufa	17	15,2
	9	16,8
	0	18,7
Carvão vegetal	5	30,8
Carvão de resíduos agrícolas	5	25,7
Esterco	13	13,6
Bagaço de cana	50	8,4
Cascas de coco	8	16,7
Cascas de café	23	13,4
Cascas e fibras de palma	35	8,0
Palha e casca de arroz	13	13,4

Fonte: Nogueira & Lora (2003).

A TAB. 3 apresenta valores de poder calorífico inferior (PCI) e de composição elementar e imediata para algumas biomassas de interesse energético. Nas análises de composição elementar ou imediata estão contemplados os teores de cinzas destas biomassas.

TABELA 3 - Características técnicas de algumas biomassas em base seca

TIPO DE BIOMASSA	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (%)					COMPOSIÇÃO IMEDIATA (%)			PODER CALORÍFICO INFERIOR (MJ/kg)	
	C	H	O	N	S	CINZAS	MATERIAIS VOLÁTEIS	CINZAS		CARBONO FIXO
Pinheiro	49,29	5,99	44,36	0,06	0,03	0,30	82,54	0,29	17,70	20,0
Eucalipto	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	0,72	81,42	0,79	17,82	19,4
Casca de arroz	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02	18,34	65,47	17,89	16,67	16,1
Bagaço de cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79	73,78	11,27	14,95	17,3
Casca de coco	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	10,25	67,95	8,25	23,8	19,0
Sabugos de milho	46,58	5,87	45,46	0,47	0,01	1,40	80,10	1,36	18,54	18,8
Ramas de algodão	47,05	5,35	40,97	0,65	0,21	5,89	73,29	5,51	21,20	18,3

Fonte: Nogueira & Lora (2003).

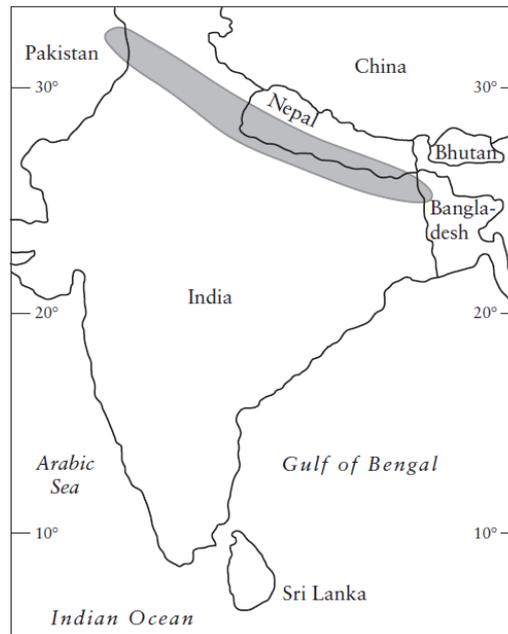
2.2 *Moringa oleifera* Lamarck

2.2.1 Origem, difusão e distribuição

A origem exata desta espécie é um tanto obscura, devido ao seu cultivo generalizado desde tempos remotos. No entanto, a *Moringa oleifera* Lamarck pertence à família Moringaceae e parece ter sua origem em Agra e Oudh, na região noroeste da Índia (FIG. 4), sul do Himalaia (Foidl et al, 2001).

A família Moringaceae, de único gênero, consiste em 13 espécies diferentes, das quais a *Moringa oleifera* Lam. é a mais cultivada (Fahey, 2005). As outras doze espécies são: *M. arborea*, *M. borziana*, *M. concanensis*, *M. drouhardii*, *M. hildebrandtii*, *M. longituba*, *M. ovalifolia*, *M. peregrina*, *M. pygmaea*, *M. rivaie*, *M. ruspoliana* e *M. stenopetala* (Trees for Life, 2005).

FIGURA 4 - Origem da árvore moringa - noroeste da Índia



Fonte: Parrotta (2009).

A *Moringa oleifera* Lamarck foi utilizada pelos antigos romanos, gregos e egípcios (uso do óleo extraído para alimentação e cosméticos) e agora é amplamente cultivada em todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo (Fahey, 2005).

A *Moringa oleifera* Lamarck, 1785 (sinônimos: *Guilandina moringa* Lam.; *Hyperanthera moringa* Willd.; *Moringa nux-ben* Perr.; *Moringa pterygosperma* Gaertn., 1791) é uma espécie perene, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Paquistão, Singapura, Jamaica, Nigéria, além de outras regiões do mundo (Ramachandran et al., 1980). Recebe alguns nomes especiais em diferentes regiões: inglês (drumstick tree, horseradish tree, mother's best friend, west Indian ben), espanhol (ben, árbol del ben, morango, moringa) e francês (benzolive, moringa). No Brasil é conhecida como cedro (Trees for Life, 2005), lírio branco, quiabo de quina e moringa, acácia branca, árvore rabanete de cavalo e moringueiro (Amaya et al, 1992).

A difusão da *Moringa* está ligada aos impérios colonialistas do século XIX. Plantações na Índia Ocidental exportavam o óleo para a Europa para uso em perfumes e lubrificantes de máquinas. Os ingleses levaram a semente da Índia para o leste da África, principalmente no Sudão. Inicialmente, o uso desta árvore era principalmente ornamental. A descoberta das propriedades do óleo contido nas sementes deu um valor comercial a esta planta. No final do

século XIX, foi introduzida na América Central (Guatemala) a partir do Haiti (Cáceres et al, 1991). No Brasil, a introdução da árvore foi tímida e limitou-se a ornamentação nos parques públicos. Há muito tempo, povos no subcontinente indiano tem usado as vagens de moringa em sua alimentação. As folhas são usadas na alimentação na África Ocidental e em partes da Ásia (Morton, 1991).

Atualmente é largamente cultivada e se tornou típica de muitas regiões tropicais sendo uma importante cultura em países como Etiópia, Filipinas, Sudão, África Oriental, Ocidental e do Sul, Ásia tropical, América Latina, Caribe, Flórida e Ilhas do Pacífico (Fahey, 2005). No Brasil, é conhecida no Estado do Maranhão desde 1950 e usada como planta ornamental, tendo em vista o desconhecimento do seu uso como hortaliça e, atualmente, encontra-se disseminada por todo o Nordeste (Amaya et al, 1992).

2.2.2 Aspectos agronômicos e ecológicos

A distribuição geográfica da *Moringa* abrange zonas climáticas distintas como as regiões semiáridas da Índia, do leste e oeste da África e regiões de clima tropical úmido como as da América Central e do Sul (Trier, 1995). Configura-se, portanto, como uma espécie pantropical, ou seja, habita qualquer região dos trópicos (Gerdes, 1996). Na maioria dos lugares ainda é tradicionalmente cultivada como planta de quintal em vez de geridos comercialmente (Muller & Rebelo, s/d).

A agronomia requer informações sobre o clima, altitude, solo, temperatura, bem como formas de cultivo e possíveis pragas recorrentes para uma boa eficácia de desenvolvimento da *Moringa oleifera* Lamarck.

2.2.2.1 Chuvas e altitude

Moringa oleifera requer uma precipitação anual entre 250 e 3.000 milímetros. É resistente à seca, embora em condições de seca possa perder suas folhas, recuperando-as quando as chuvas retornam (HDRA, 2002). Altitudes abaixo de 600 m são ótimas para moringa, mas desenvolve-se também em zonas com altitudes até 1.200 m em algumas zonas tropicais. Há registros de variedades (*Moringa stenopetala*) que desenvolvem-se mesmo em altitudes até 2.000 m (Fuglie, 2001).

2.2.2.2 Clima e temperatura

Moringa oleifera encontra ótimas condições de crescimento em zonas semi-áridas e quentes. É tolerante a seca e desenvolve-se com precipitações anuais a partir de 250 mm

(Fuglie, 2001). A temperatura ótima para o seu cultivo é de 25 a 35°C, mas pode tolerar temperaturas momentâneas até 48°C e fracas geadas nas zonas subtropicais (Trier, 1995; HDRA, 2002).

2.2.2.3 Solo

Moringa oleifera cresce em solos ligeiramente ácidos ou básicos, com pH entre 5,0 e 9,0, mas prefere solos neutros, bem drenados e pode sobreviver à secas, embora os rendimentos caiam sob estresse hídrico (Crosby, 2007). Adapta-se melhor em solos arenos-argilosos bem drenados. Tolerar solos argilosos sem estagnação de águas. Não é exigente em termos de fertilidade dos solos, desenvolvendo-se também em solos pobres e começa a florir 8 meses depois do plantio (Fuglie, 2001; HDRA, 2002).

2.2.2.4 Cultivo e propagação

A *Moringa oleifera* caracteriza-se por ser bastante tolerante à seca, sendo cultivada em regiões áridas e semiáridas sendo dessa forma uma cultura bastante viável economicamente. Cultivada devido ao seu valor alimentar (folhas, frutos verdes, flores e sementes torradas); forrageiro (folhas, frutos e sementes); medicinal (todas as partes da planta); condimentar (principalmente as raízes) e culinário; na indústria de cosméticos (óleo extraído das sementes); melífero (flores); combustível (madeira e óleo) e no tratamento de água para o consumo humano (cotilédones e tegumento das sementes) (Jahn, 1989; Morton, 1991).

A propagação da *Moringa* não apresenta dificuldades qualquer que seja o método escolhido: plantio direto, produção de mudas a partir de sementes ou de estacas. A melhor taxa de germinação da moringa obtém-se depois de deixar a semente 24 horas na água à temperatura ambiente. O plantio em viveiro (bolsa de polietileno) é realizado imediatamente depois. Os resultados mostraram uma taxa de germinação da ordem de 90% com sementes de até 9 meses (Cáceres et al, 1991).

Nas condições indianas, Jahn (1989), recomenda a produção de mudas de *Moringa* em sacos de polietileno, com substrato formado à base de solo preto, solo vermelho e esterco bovino curtido, na proporção de 1:1:1, procedendo-se à sementeira a 1,0 cm de profundidade e colocando-as para germinar à meia sombra, com irrigação leve e individual todos os dias.

Bezerra et al (2004) verificaram que a germinação de sementes de *Moringa*, intactas e desprovidas de tegumento, em areia a 25°C, situou-se em torno de 69%, onde a remoção do tegumento acelerou o processo, obtendo-se resultados semelhantes também sob condições de campo.

As taxas de produção da *Moringa oleifera* são verificadas dentro de 3 anos de plantio de uma árvore. Uma árvore adulta pode produzir de 1.000 – 1.600 vagens, por ano com uma média de 24.000 sementes. A poda frequente das copas irá manter e aumentar o crescimento das folhas e a altura pode ser controlada para facilitar a colheita (HDRA, 2002; Araújo, 2010).

2.2.2.5 Colheita

Dependendo do fim a que se destina, a colheita da Moringa pode ser feita em plantas pequenas cortando toda planta, folhas tenras, folhas e flores, vagens verdes e sementes. Numa produção intensiva atinge-se cerca de 650 toneladas métricas de massa verde por hectare. Em termos de semente a produção é de 3 kg por planta totalizando 3 toneladas por ha (Fuglie, 2001).

2.2.2.6 Doenças e pragas

Em geral, a *Moringa oleifera* é bastante resistente a pragas e doenças, em particular devido ao seu crescimento rápido, pois permite que se regenere rapidamente de qualquer perturbação. Doenças fúngicas representam os maiores riscos para as plantações de Moringa, pois são difíceis de detectar. Insetos como gafanhotos, grilos, lagartas e cupins são comuns em ataques em várias partes da planta (Saint Sauveur, 2001).

Os principais fungos que atacam a Moringa são: *Cercospora moringicola*, *Cercospora spp*, *Sphaceloma morindae*, *Puccinia moringae*, *Oidium sp.*, *Polyporus gilvus*, *Septoria lycopersici*, *Alternaria solani* e *Levellula taurica*. A podridão da raiz causada por *Diplodia spp* tem sido observada com frequência em solos alagados (Duke, 1987; Saint Sauveur & Broin, 2010).

As lagartas *Eupterote molifera* e *Lepidoptera* podem causar defoliação e requerem pulverização para controle. Outras pragas citadas na literatura originada dos estudos na Índia incluem um afídeo (*Aphis caraccivera*), um inseto (*Ceroplastodes cajani*), um besouro (*Diaxenopsis apomecynodies*) e uma mosca do fruto (*Glitonia spp*) (Ramachandran et al, 1980).

A mosca do fruto (*Glitonia spp*) infesta os frutos que secam no topo e apodrecem. As folhas de plantas jovens são atacadas por várias espécies de besouros (*Myloccerus discolor* Var. *variegatus*, *M. 11-pustulatus*, *M. tenuiclavis*, *M. viridanus* e *Ptochus ovulum*) (Duke, 1987).

2.2.3 Características e descrição botânica da *Moringa oleifera* Lamarck

A *Moringa oleifera* é uma planta arbórea ou de pequeno porte, de crescimento rápido, madeira macia, decídua ou caducifólia (perde as folhas numa estação do ano), resistente à seca, com casca de cor clara, atingindo de 10 - 12 metros de altura (Correa, 1984; Morton, 1991; Palada, 1996). Possui uma copa aberta, em forma de sombrinha e usualmente um único tronco (Jahn, 1989).

A planta frutifica no primeiro ano em condições ideais de manejo, onde a floração ocorre no final da estação úmida, com perdas das folhas no início do período seco, sendo que na mesma árvore podem acontecer vários estados fenológicos ao mesmo tempo como: folhas, flores e frutos mais ou menos maduros (Trier, 1995).

2.2.3.1 Classificação taxonômica

A *Moringa oleifera* Lamarck é classificada taxonomicamente conforme descrito a seguir (Sousa, 2001):

Reino: Plantae

Divisão: Magnoliophyta

Classe: Magnoliopsida

Ordem: Brassicales

Família: Moringaceae

Gênero: *Moringa*

Espécie: *oleifera*

Nome filotaxonômico: *Moringa oleifera* Lam.

2.2.3.2 Folhas

A *Moringa oleifera* possui folhas longas pecioladas, bipinadas ou tripinadas, possuindo 30 a 60 cm de comprimento, com 3 a 9 folíolos obovais na última pínula, onde cada folíolo apresenta 1,3 a 2,5 cm de comprimento por 0,3 a 0,6 cm de largura (Correa, 1984; Palada, 1996). São folhas compostas, verdes pálidas e decíduas ou caducas. Os folíolos laterais possuem formas elípticas enquanto que os terminais são ligeiramente maiores que os laterais. O mesófilo contém cristais de cálcio (Cáceres et al, 1991). Os folíolos são opostos e verdes escuros acima e pálidos na superfície inferior, variável em tamanho e forma, muitas vezes arredondado-elípticas (Orwa et al, 2009).

2.2.3.3 Flores

As flores da *Moringa oleifera* são brancas ou cremes, com odor muito doce, com estames amarelos grandes de 2,5 cm de diâmetro. São produzidas ao longo do ano, em panículas axilares soltas entre 10 - 15 cm de comprimento; os talos individuais são muito delgados e atingem até 12 mm de comprimento, sépalas verdes pálidas com 5-12 mm de comprimento, finamente peludas, pétalas brancas desiguais, 5 filetes com anteras (Palada, 1996; Orwa et al, 2009; Radovich, 2011). As flores são diclamídeas, monoclinas, estando agrupadas em inflorescências terminais do tipo cimosa, as chamadas panículas. Em lugares onde o índice pluviométrico é maior do que 600 mm por ano, as árvores estão sempre floridas; caso contrário, a planta só se reproduz na estação chuvosa (Cáceres et al, 1992).

2.2.3.4 Frutos

Os frutos são vagens pendulares inicialmente verdes claros e finos e se tornam mais largos na medida em que vão evoluindo de verde escuro até marrom, quando maturados fisiologicamente. São firmes e podem atingir até 120 cm de comprimento dependendo da variedade. São longos, parecidos com uma vagem de quiabo com 10 a 20 sementes cada um. (Araújo, 2010; Radovich, 2011). Apresentam formatos capsulares e triangulares com aproximadamente 30 a 120 cm de comprimento e 1,8 cm de espessura, e se quebram longitudinalmente em três partes (valvas) quando secos, sendo deiscentes, abrigando as sementes de cor marrom escura, onde cada uma delas possui três asas (Correa, 1984; Trier, 1995; Palada, 1996). Em boas condições, uma árvore chega a produzir 1.600 vagens por ano com uma média de 24.000 sementes (Araújo, 2010).

2.2.3.5 Sementes

As sementes da *Moringa oleifera* são redondas ou triangulares e escuras por fora e contêm no seu interior um núcleo constituído de uma massa branca e oleosa, encoberto por uma concha e medindo até 1 cm de diâmetro (Lorenzi & Matos, 2002). As sementes são acondicionadas no interior das vagens ou frutos em conchas fechadas trialadas que se abrem quando maduras e o núcleo é rodeado por um tegumento que possui três asas com aparência de papel fino e transparente. Estas sementes não têm dormência, entretanto perdem rapidamente o seu poder germinativo, mesmo quando armazenadas em câmara fria (Araújo, 2010).

2.2.3.6 Caule

A espécie *Moringa oleifera* é uma árvore perene que apresenta um tronco de pequeno porte, sendo bem menor no Brasil do que na Índia (Lorenzi & Matos, 2002), possuindo caule delgado (até 10 cm de diâmetro), muitas vezes único. A madeira é mole, com densidade básica de 0,19 g/cm³, porosa e amarelada sendo usada principalmente para a fabricação de papel (Araújo, 2010). Na casca da Moringa é verificada a presença de látex e na medula central há uma grande quantidade de mucilagem, rica em arabinose, galactose e ácido glucurônico (Lorenzi & Matos, 2002).

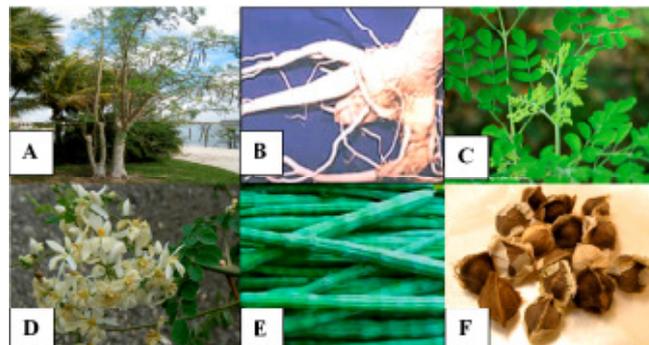
2.2.3.7 Raízes

As raízes assumem formas de tubérculos, armazenando água e energia para a planta, favorecendo sua sobrevivência e crescimento na época seca (Araújo, 2010). A raiz assemelha-se na aparência e no sabor ao rábano ou rabanete, com odor pungente. A casca da raiz é espessa, mole e reticulada, de cor pardo-clara, externamente, e branca, internamente, lenho mole, poroso e amarelado (Cáceres et al, 1991).

2.2.4 Planta de uso polivalente

O interesse pelo cultivo de plantas chamadas de “uso múltiplo” tem crescido bastante. A variedade de produtos e o número de usos que tais plantas podem oferecer as colocam como prioridades no desenvolvimento de áreas rurais. Os diversos usos e potencial da *Moringa oleifera* têm atraído a atenção de pesquisadores, agências de desenvolvimento e produtores nas maiores regiões do mundo (Rangel, 1999). A FIG. 5 mostra uma árvore de *Moringa oleifera* e suas principais partes de aplicações múltiplas e versáteis. A TAB. 4 mostra um esquema simplificado de algumas destas aplicações.

FIGURA 5 - Várias partes úteis da *Moringa oleifera* Lamarck



(a) Árvore (b) Raiz (c) Folhas (d) Flores (e) Vagens (f) Sementes

Fonte: Paliwal et al (2011).

TABELA 4 - Usos de diferentes partes da *Moringa oleifera* Lamarck

Partes da Moringa		Usos	
Folhas	Verdes	<ul style="list-style-type: none"> • Forragem, • Biomassa, • Suplemento alimentar animal • Alimentação humana, • Medicina, • Potencializador de crescimento vegetal, • Biopesticida 	
	Secas	<ul style="list-style-type: none"> • Suplemento alimentar humano, • Medicina 	
Galhos	Verdes	<ul style="list-style-type: none"> • Forragem, • Suplemento animal, • Medicina 	
Caules	Cascas	<ul style="list-style-type: none"> • Carvão ativado, • Corantes, • Medicina, • Taninos e gomas para curtimento, • Produção de cordas 	
	Madeira	<ul style="list-style-type: none"> • Lenha, • Carvão vegetal, • Papel, • Bioetanol, • Gomas, • Medicina 	
Flores	Inteiras	<ul style="list-style-type: none"> • Alimentação humana, • Ornamentação, • Medicina 	
	Néctar	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de mel 	
Frutos ou vagens	Inteiros verdes	<ul style="list-style-type: none"> • Alimentação humana 	
	Cascas ou conchas	<ul style="list-style-type: none"> • Carvão ativado, • Biocombustíveis, • Adsorvente 	
	Sementes (núcleo ou caroço)	Tegumento do núcleo ou cascas	<ul style="list-style-type: none"> • Biocombustíveis, • Carvão ativado
		Óleo	<ul style="list-style-type: none"> • Biocombustíveis, • Alimentação humana, • Usos industriais, • Medicina
		Torta	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento de águas brutas; • Tratamento de efluentes; • Biofertilizante, • Alimentação animal
Raízes	Inteiras	<ul style="list-style-type: none"> • Alimentação humana 	
	Cascas	<ul style="list-style-type: none"> • Medicina 	

Fontes: HDRA (2002); Mathur (2006); Foidl et al (2001); Kill et al (2012); Fahey (2005); Fuglie (2001); Jahn et al (1986).

2.2.5 *Moringa oleifera* em aplicações energéticas sustentáveis

2.2.5.1 Biogás

Foidl et al (2001) fizeram experiências com produção de biogás a partir de matéria verde (biomassa) da *Moringa*. Plantas com aproximadamente 30 dias de idade foram moídas juntamente com água. A fibra foi separada por filtração através de uma malha com poros de 5 mm e a fração líquida produzida foi então adicionada a um reator de biogás. Com uma alimentação média de 5,7 g de sólidos voláteis no reator, a produção de gás foi de 580 L/kg. O teor médio de metano do gás foi de 81%. Baseados nos experimentos estimaram que mais de 4.400 m³ de metano podem ser produzidos por hectare/ano de *Moringa*. Isso corresponde a até duas vezes mais metano que pode ser produzido por hectare/ano a partir de folhas de beterraba, um material comum para produção de biogás. Recomendam mais estudos para examinar este uso potencial da moringa.

2.2.5.2 Bioetanol

O açúcar e o amido contidos na planta *Moringa oleifera* são extraídos por esmagamento mecânico, lavagem, concentração e floculação e seu uso potencial é a produção de álcool industrial. O açúcar e o amido estão concentrados nas folhas da moringa em valores de 10 e 8%, respectivamente. A produção de 10 MW de energia elétrica, 80 t de material protéico e 16.000 litros de álcool por dia, requer uma extensão de 1500 ha de cultivo irrigado de *Moringa*. Em 1 ha de cana de açúcar se pode produzir 630 L/ano de álcool a partir do melaço obtidos na produção de açúcar, enquanto a mesma área plantada com *Moringa oleifera* pode produzir 8.400 L/ano (Foidl & Mayorga, 2000).

2.2.5.3 Biodiesel

A *Moringa oleifera* tem tomado uma grande importância na produção de biodiesel por ser uma das espécies vegetais com um maior conteúdo em óleo (média de 35%). Em um hectare de terra pode ser plantado entre 700 e 1100 árvores de *Moringa* que inicia produção de fruta para sementes aos 12 meses (Foidl et al, 2001). O seu cultivo tem um rendimento aproximado de 2500 kg/ha, com 1478 L/ha de óleo e um fator de conversão de biodiesel de 0,96 estimando uma produção de 1419 L/ha de biodiesel (Foidl & Mayorga, 2000).

Azam et al (2005) em estudo realizado na Índia com 75 espécies de plantas indianas não tradicionais com sementes ou caroço contendo óleos vegetais concluíram que o óleo de *Moringa oleifera*, entre outros, tem um bom potencial para a produção de biodiesel.

Araújo (2010) em análises laboratoriais mostra que a semente da Moringa contém aproximadamente 42% de óleo, sendo por isso avaliada para produção de biocombustível. Guirra (2008) relata que a Moringa é uma espécie que pode produzir até 3 t/ha de semente, com cerca de 39% de óleo rico em ácido oléico (78%) indicando que o mesmo é adequado para a obtenção de um biodiesel com baixo teor de insaturações e ser mais estável diante da oxidação, facilitando o transporte e o armazenamento. Acrescenta ainda que o biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de Moringa apresenta viscosidade e massa específica, dentro das determinações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, do Brasil.

2.2.5.4 Briquetes

Segundo a Brasil Biomassa e Energia Renovável - BBER (2009), o briquete é uma lenha ecológica (reciclada) resultado do processo de secagem e prensagem de serragem ou pó dos mais diversos tipos de madeira e de resíduos florestais e industriais. O briquete é adequado para uso em caldeiras industriais e também na substituição com grande eficiência do uso da lenha comum, do óleo combustível e do gás natural. O biobriquete utiliza resíduos agroindustriais.

A briquetagem é um processo de compactação de resíduos agrícolas e industriais. O processo pode ser dividido em quatro etapas: *Preparação* - consiste na determinação das características de compactação do material a ser briquetado e do tipo de equipamento a ser utilizado, para facilitar a adesão das partículas finas. A determinação das propriedades do material permite conhecer o valor máximo da pressão a ser aplicada e a taxa de compactação requerida pelo material. O conhecimento do coeficiente de atrito do material permite gerar uma previsão do comportamento do mesmo, no momento da saída dos rolos e, também, se a superfície dos briquetes úmidos poderá ser ou não danificada durante a queda. A quantidade de aglutinante ou ligante necessária à produção de briquetes com boa resistência mecânica depende, entre outros fatores, da qualidade do material a ser briquetado e do próprio aglutinante. *Mistura dos reagentes* - é uma das etapas mais importantes da briquetagem. É de fundamental importância que o aglutinante seja distribuído uniformemente por toda superfície do material a ser briquetado. O misturador deverá ser dimensionado de modo que o tempo de residência da mistura no equipamento não seja elevado. Quando há necessidade de tratamento térmico da mistura, o mesmo pode ser realizado no próprio equipamento por meio da aplicação de vapores saturados ou superaquecidos. A mistura deve apresentar uma temperatura entre 85-90°C na prensa e uma umidade de 3% ± 1%. Caso a mistura não seja

suficientemente seca no condicionador entre o misturador e a prensa, os gases (na maioria das vezes, vapor d'água) presos nos briquetes sofrem uma forte compressão. Quando os briquetes deixarem a prensa e a pressão for relaxada, os gases expandem, causando fraturas no briquete. *Tratamento Térmico* - para evitar a fratura devida a choques térmicos e também permitir o manuseio dos briquetes ou tabletes, logo após a sua formação, os mesmos devem ser imediatamente aquecidos após a sua formação e em seguida resfriados lentamente, segundo uma velocidade controlada. O equipamento mais utilizado na briquetagem de materiais finos é a prensa de rolos. *Pré-Compactação* - tem a finalidade de diminuir o volume e conduzir os resíduos até a câmara de alimentação, onde serão compactados pelo pistão. As principais partes que compõem a pré-compactação são a hélice, o funil e a câmara de alimentação. *Compactação* - a compressão do material se dá no espaço existente entre os dois rolos que, montados um diante do outro, giram com velocidade de rotação igual e em sentidos contrários. A pressão exercida sobre o material cresce de forma progressiva ao longo do segmento do rolo, a partir do ponto em que se inicia a ação da força de compressão sobre o material, atingindo o seu valor máximo no ponto de menor distância entre os rolos, caindo de forma abrupta até a liberação e saída do aglomerado (BBER, 2009).

2.3 ÓLEOS VEGETAIS

2.3.1 Características e diversidade

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas, sendo que aproximadamente 2/3 são usados em produtos alimentícios, fazendo assim parte integrante da dieta humana. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poder ser utilizadas na extração de óleo, na prática este é extraído quase exclusivamente das sementes e são insolúveis em água, ou seja, espécies hidrofóbicas (Aditivos & Ingredientes, 2010).

Os óleos e gorduras, puros ou modificados por reações químicas, são usados pela humanidade há milênios como insumos em diversas áreas, tais como iluminação, tintas, sabões etc. Durante o Século XX, principalmente por razões econômicas, os materiais graxos foram preteridos por derivados de petróleo. No entanto, recentemente a oleoquímica vem se mostrando uma excelente alternativa para substituir os insumos fósseis em vários setores, como polímeros, combustíveis, tintas de impressão, lubrificantes, dentre outros (Ramalho & Suarez, 2013).

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: acilgliceróis (glicerídeos) e não-acilgliceróis (não-glicerídeos). Os acilgliceróis são definidos como produtos da esterificação de uma molécula

mostra os principais ácidos graxos existentes na natureza (presentes na maioria dos óleos e gorduras), suas representações simbólicas simplificadas, nomenclaturas usual, nomenclatura oficial (IUPAC) e seus pontos de fusão (°C).

TABELA 5 – Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais

ÁCIDOS GRAXOS	SIMBOLOGIA GRÁFICA	NOME USUAL DO ÁCIDO GRAXO	NOME OFICIAL DO ÁCIDO GRAXO	PONTO DE FUSÃO (°C)
SATURADOS	C4:0	Butírico	Butanóico	- 4,2
	C6:0	Capróico	Hexanóico	- 3,4
	C8:0	Caprílico	Octanóico	16,7
	C10:0	Cáprico	Decanóico	31,6
	C12:0	Láurico	Dodecanóico	44,2
	C14:0	Mirístico	Tetradodecanóico	54,4
	C16:0	Palmítico	Hexadecanóico	62,9
	C18:0	Estearíco	Octadecanóico	69,6
	C20:0	Araquídico	Icosanóico	75,4
	C22:0	Behênico	Docosanóico	80,0
INSATURADOS	C24:0	Lignocérico	Tetradocosanóico	84,2
	C18:1	Oléico / ω9	cis-9-Octadecenóico	16 – 17
	C18:1	Elaídico / ω9	trans-9-Octadecenóico	43 – 44
	C18:2	Linoléico / ω6	cis-9,cis-12-Octadecadienóico	- 5,0
	C18:3	α-Linolênico / ω3	cis-9, cis -12, cis-15-Octadecatrienóico	- 17,0
	C20:1	Gondóico / ω9	cis -11-Icosenóico	24 – 25
	C22:1	Erúico / ω9	cis-13- Docosenóico	33 – 34

Fonte: Adaptado de Melo (2010).

Os ácidos graxos naturais são ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa, onde a grande maioria não apresenta ramificações e contêm um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese. Diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia e também pelo número de insaturações. Usualmente as ligações duplas apresentam-se como isômero *cis* e quando o ácido é poli-insaturado, existe um carbono com hibridação sp^3 entre as ligações duplas (Ramalho & Suarez, 2013).

Os ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais possuem de uma a quatro ligações duplas na cadeia carbônica, proporcionando o estado líquido à temperatura ambiente. Por outro lado, os ácidos graxos saturados proporcionam o estado sólido do material, sendo denominados agora de gorduras. A maioria dos ácidos graxos de óleos comestíveis possui uma cadeia carbônica de 16 a 18 carbonos, embora o óleo de coco contenha um alto grau de ácido láurico com 12 átomos de carbono na sua constituição (Aditivos & Ingredientes, 2010).

Os ácidos graxos saturados contêm apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Os insaturados contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico, são mais reativos e mais suscetíveis à oxidação. Os poli-insaturados (PUFAs), assim denominados pela presença de duas ou mais insaturações, são caracterizados pela localização das suas duplas ligações. São representados por símbolos numéricos a exemplo do ácido α -linolênico (C18:3 (9,12,15)) sendo que o número junto ao símbolo C indica o número de átomos de carbono e o segundo número, a quantidade de duplas ligações. A posição de ligação dupla na cadeia hidrocarbonada é indicada entre parênteses. Os ácidos graxos também podem ser representados por letras gregas minúsculas, referindo à posição do carbono no ácido graxo. A letra α (alfa) se refere ao primeiro carbono vizinho ao grupo carboxila, β (beta) ao segundo carbono e ω (ômega) ao último carbono (Rêgo, 2012).

Muitos dos componentes encontrados nos óleos vegetais têm propriedades benéficas para a saúde. A vitamina E é um poderoso antioxidante. O ácido linoléico tem propriedades hipocolesterolêmicas. Os fitoesteróis (óleo de milho: 968mg/100g, óleo de gérmen de trigo: 553mg/100g e azeite: 221mg/100g) contribuem significativamente para a diminuição dos níveis de colesterol sanguíneo. A vitamina K e a fosfatidilcolina são utilizadas no tratamento de doenças hepáticas e a fosfatidilserina na prevenção do envelhecimento cerebral. O betacaroteno, antioxidante natural e uma forma de se obter indiretamente a vitamina A, previne o envelhecimento, beneficia a visão noturna, aumenta a imunidade, a elasticidade da pele, o brilho dos cabelos, o fortalecimento das unhas e atuam no metabolismo de gorduras. Auxilia na formação de melanina, pigmento que protege a pele dos raios ultravioleta e favorece o bronzeamento (Aditivos & Ingredientes, 2010).

Os óleos e gorduras são uma complexa mistura de compostos químicos, sendo as suas propriedades físico-químicas resultantes da interação de todos esses componentes. A influência da cadeia carbônica em seus pontos de fusão permite o entendimento de como modificações estruturais nos ácidos graxos alteram as propriedades macroscópicas da mistura. Os triacilgliceróis contendo ácidos graxos poli-insaturados em sua estrutura normalmente são líquidos em 25 °C, enquanto que os que contêm ácidos graxos saturados são normalmente sólidos ou pastosos nessa temperatura. A razão dos ácidos graxos com insaturação *cis* e seus derivados apresentarem ponto de fusão mais baixo que os saturados é a dificuldade de “empacotamento” entre as cadeias, de forma que a interação intermolecular entre elas se reduz. No caso dos ácidos saturados, a estrutura destes ácidos possui rotação livre, favorecendo uma melhor interação entre as cadeias carbônicas, o que resulta numa força de atração maior e pontos de fusão mais altos. Por outro lado, no caso de insaturações com isomeria *trans*, a interação entre as cadeias não é comprometida, sendo verificadas interações quase tão fortes quanto em cadeias saturadas. As demais propriedades físico-químicas são também resultantes dessa interação. A viscosidade, que é a resistência de um líquido ao escoamento, será maior quanto mais atração houver entre as cadeias. Os mais saturados são mais viscosos e os mais insaturados menos viscosos (Ramalho & Suarez, 2013).

2.3.3 Processos produtivos de extração e refino

Por ser um país situado em uma região tropical, com temperaturas médias anuais e com altas taxas de luminosidade, o Brasil possui grandes vantagens na agricultura, apresentando uma vasta diversidade de oleaginosas com grande potencial econômico, estimulando assim o aperfeiçoamento de técnicas de extração (Stona, 2011).

A extração de óleos vegetais representa um ramo significativo na tecnologia das matérias graxas, tendo como principais finalidades a obtenção de um óleo sem alterações e impurezas, obtendo um máximo rendimento de acordo com a economia do processo. Diferentes processos de extração são utilizados: a artesanal ou industrial de forma mecânica, por solvente ou mista (Silva, 2012).

A prensagem mecânica consiste no método mais antigo de extração de óleo, é uma operação de separação de líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão (Kartika et al, 2006). Existem dois tipos de extração por prensagem: a extração por prensas hidráulicas e por prensas contínuas. A prensa hidráulica é um equipamento composto por um pistão, acionado hidraulicamente, que comprime o material dentro de um extrator provido de orifícios de saída para o óleo prensado, em ciclos de tempo e pressões definidas. A operação

da prensa hidráulica pode ser manual ou motorizada, com movimentos ascendentes ou descendentes. O diâmetro e o comprimento do extrator irão influenciar na eficiência da prensagem (Carvalho, 2011). A prensagem hidráulica é indicada para operação com grãos ricos em óleo, sendo um processo frequentemente utilizado anteriormente à extração química. Uma das principais vantagens é a obtenção de um produto com suas características e propriedades naturais preservadas (Woerfel, 2006). A prensa contínua, tipo Expeller ou rosca helicoidal consiste em um eixo helicoidal feito sobre um eixo cônico suspenso por rolamentos. A extrusora é confinada dentro de um cilindro que possui o mesmo centro de rotação (Oyinlola et al, 2003). O parafuso helicoidal é responsável pelo prosseguimento do material dentro da estrutura cilíndrica, que convertem a semente em um fluxo de massa composto de torta e óleo, que por interferência do estrangulamento do eixo é responsável pela extração do óleo (Viana et al, 2010).

A extração química usa o princípio da afinidade interativa entre fases. Os elementos de uma fase sólida podem ser separados pela dissolução seletiva da parte solúvel do sólido através de um solvente adequado. Esta operação também é conhecida como lixiviação, lavagem ou extração sólido-líquido. O sólido deve estar bem pulverizado, de forma que o solvente entre em contato de forma integral (Foust et al, 1982). A solução obtida é denominada de miscela (óleo + solvente) que é removida do extrator e encaminhada a um evaporador para remoção do solvente.

O processo de extração sólido-líquido encontrou uso nas instalações onde a prensagem já era utilizada, pois utilizando uma pressão mais reduzida na extração mecânica era possível uma extração química em um menor tempo, assim como, a diminuição nos gastos com solventes. Independentemente da porcentagem inicial de óleo presente no material, o uso do solvente tem como principal vantagem a garantia de um desengorduramento completo, tendo um resíduo com menos de 1% de óleo (Oetterer et al, 2006). A extração por solvente é facilitada com a utilização de materiais com menor granulometria possível e temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente.

Para ser considerado perfeito, o solvente de extração deve possuir as seguintes características: ter alta solubilidade no óleo em baixas temperaturas; ter alta seletividade pela substância a ser extraída; ser inerte quimicamente, evitando reações paralelas e protegendo os equipamentos; ter baixa viscosidade e tensão de superfície para garantir boa percolação e umedecimento superficial; ser facilmente removido do farelo e do óleo, com baixa demanda energética; possuir baixo ponto de ebulição e baixo calor de evaporação; e ser pouco poluente. O hexano é o solvente mais utilizado industrialmente por atender a alguns requisitos: é

totalmente apolar, dissolve prontamente o óleo, baixo calor latente de ebulição e não ataca os aparelhos com os quais tem contato. Porém, o hexano também apresenta algumas desvantagens: explosividade, toxicidade e alta inflamabilidade. O etanol é uma das alternativas ao processo de extração, pois além de renovável, apresenta características que oferecem menores riscos operacionais do que o hexano como temperatura de inflamação e menor toxicidade (Bockisch, 2006).

O processo de refino é aplicado aos óleos brutos obtidos por prensagem ou por extração com solvente. Este óleo necessita de etapas posteriores de purificação ou refino para ser consumido ou usado para outros fins. Dentre os contaminantes podem-se citar os ácidos graxos livres, fosfolipídios como a lecitina que promovem emulsões estáveis com água, e tocoferol que confere odor e gosto extremamente desagradáveis. A primeira etapa, chamada de degomagem, consiste na retirada de fosfatídeos, proteínas e outras substâncias coloidais. Neste processo, adiciona-se água ao óleo bruto, que sofre leve aquecimento (aproximadamente 70 °C) de 20 a 30 min. Neste processo, ocorre a hidratação do material coloidal, levando a formação de emulsões. A mistura obtida é centrifugada para a separação da fase aquosa contendo a lecitina do óleo. O óleo obtido após esta etapa é chamado de *óleo degomado*. O óleo degomado é então encaminhado para a etapa de neutralização. Nesta etapa é adicionada ao óleo uma solução aquosa de NaOH 5 %, que reage com os ácidos graxos livres para formar sabões. Em seguida, a mistura passa por um processo de centrifugação, que separa os sabões formados (borra) do óleo. O óleo resultante desta etapa é chamado de *óleo neutralizado*. A etapa seguinte é chamada de desodorização com a remoção de substâncias que causam o mau odor do óleo bruto, como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados e, principalmente, o carotenóide chamado tocoferol (vitamina E). Neste processo, conhecido como arraste a vapor, o óleo passa em contracorrente com vapor de água. Durante este contato, o vapor retira as substâncias que conferem odor ao óleo. A última é a etapa de clarificação ou branqueamento. Nesta etapa são removidos os compostos solúveis (corantes) que conferem cor ao óleo através da adsorção destes na superfície de uma mistura de carvão ativado e de argilas naturais conhecidas como terra clarificante. Pequenas quantidades de água remanescentes das etapas posteriores podem interferir no processo de branqueamento, pois podem “bloquear” a superfície da terra de clareamento e reduzir sua eficiência. Assim, o óleo desodorizado deve passar por uma etapa de secagem antes de ser submetido ao processo de clarificação. Para tal, o óleo permanece durante 30 min aquecido e sob baixa pressão (vácuo). Em seguida, a este óleo seco é adicionada a terra clarificante, deixando-se a mistura durante

20 a 30 minutos sob agitação, quando é então filtrada em um filtro-prensa (Ramalho & Suarez, 2013).

2.3.4. Óleo de *Moringa oleifera* Lamarck

O óleo contido nas sementes de *Moringa* tem alto valor alimentício e industrial. É claro, doce, inodoro e resistente a rancificação. Parrota (2009) compilou dados extrativos de vários autores para o óleo das sementes de *Moringa* por métodos de prensagem ou por solventes com rendimentos entre 19 e 47 %. A TAB. 6 mostra os resultados de alguns estudos nacionais ou internacionais que abordam os métodos e os rendimentos extrativos do óleo de *moringa*.

TABELA 6 - Alguns estudos de rendimentos extrativos do óleo da *moringa*

Autores/Ano/Localidade	Estudo	Óleo obtido (%)	Método utilizado
Tsaknis et al (1999) - Grécia	Characterization of <i>Moringa oleifera</i> Variety Mbololo Seed Oil of Kenya.	25,8	Extração do óleo das sementes secas ao ar por uma semana, por prensagem a frio, solvente n-hexano ou mistura de solventes clorofórmio/metanol (50:50).
		35,7	
		31,2	
Anwar & Bhangar (2003) - Paquistão	Analytical Characterization of <i>Moringa oleifera</i> Seed Oil Grown in Temperate Regions of Pakistan	40,4	Extração com solvente hexano do grão oleaginoso da semente
Serra et al (2007) - Brasil	Obtenção do Biodiesel Metílico a partir de Óleo de <i>Moringa oleifera</i> em Presença de Catalisador Básico e Ácido.	39	Extração com solvente hexano da semente seca
Oliveira et al (2012) - Brasil	Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de <i>Moringa oleifera</i> Lam.	40	Extração com solvente hexano do grão oleaginoso da semente
Goja (2013) - Sudão	Physico-chemical properties of oil produced from <i>Moringa oleifera</i> , <i>Jatropha curcas</i> and <i>Carthamus tinctorius</i> L seeds.	34,5	Extração com solvente hexano do grão oleaginoso da semente

Fonte: Autoria própria (2015).

A composição graxa do óleo de *Moringa oleifera* (TAB.7) foi relativamente investigada e o seu perfil de ácidos graxos mostra que este é muito rico em ácido oléico (> 70 %). O óleo de *Moringa* é comercialmente conhecido como “óleo de ben” ou “óleo behen”, devido ao seu conteúdo de ácido behênico (docosanóico) e possui uma resistência significativa à degradação oxidativa (Lalas & Tsaknis, 2002).

TABELA 7 - Percentual relativo de ácidos graxos no óleo das sementes de moringa

Ácidos Graxos	País do estudo ou de procedência da amostra e autores							
	QUÊNIA Tsaknis et al (1999)	ÍNDIA Lalas & Tsaknis (2002)	MALÁSIA Abdulkarim et al (2005)	PAQUISTÃO Rashid et al (2008)	BURKINA FASO Compaoré et al (2011)	SUDÃO Goja (2013)	BRASIL Santana et al (2010)	BRASIL Prados et al (2012)
C8:0	0,03	0,03	-	-	0,04	-	-	-
C14:0	0,11	0,13	0,1	-	0,1	0,30	-	-
C14:1	-	-	-	-	-	0,29	-	-
C16:0	6,04	6,46	7,8	6,5	5,57	9,04	7,0	5,1
C16:1	1,57	1,45	2,2	-	1,28	2,07	2,0	1,3
C17:0	0,09	0,08	-	-	0,1	-	-	-
C18:0	4,14	5,88	7,6	6,0	3,84	2,27	4,0	4,4
C18:1	73,6	71,21	67,9	72,2	72,4	48,09 (*)	78,0	77 (***)
C18:2	0,73	0,65	1,1	1,0	0,95	0,10	1,0	2,8
C18:3	0,22	0,18	0,2	-	0,45	32,88 (**)	-	2,1
C20:0	2,76	3,6	4,0	4,0	3,4	1,61	4,0	6,2
C20:1	2,4	2,22	1,5	2,0	2,7	-	-	-
C22:0	6,73	6,41	6,2	7,1	6,95	2,89	4,0	-
C22:1	0,14	0,12	-	-	0,14	-	-	-
C24:0	1,08	-	1,3	-	1,58	-	-	-
C24:1	-	-	-	-	-	0,45	-	1,1
C26:0	-	1,18	-	-	0,08	-	-	-
Outros	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Total de ácidos graxos saturados	20,98	23,77	27,0	24,1	21,69	38,46	19,0	16,8
Total de ácidos graxos insaturados	77,71	75,0	71,8	75,7	76,52	61,53	81,0	83,2
Total de ácidos graxos poliinsaturados	0,95	0,83	1,1	-	1,4	32,98	-	4,9
Total	99,64	99,6	99,9	99,8	99,5	99,99	100,0	100,0

(*) Expresso pelo somatório de 42,43 % de ácido oléico (C18:1 cis9) e 5,66 % de ácido eláidico (C18:1 trans9);

(**) Expresso pelo somatório de 32,82 % de ácido α -linolênico (C18:3 c9,12,15) e 0,06% de δ -linolênico (C18:3 c6,9,12).

(***) Expresso pelo somatório de 69,75 de ácido oléico (C18:1 c9) e 7,3 % de ácido eláidico (C18:1 trans9);

Fonte: Autoria própria (2015).

A TAB. 7 mostra alguns estudos sobre a composição graxa do óleo de moringa e a TAB. 8 alguns parâmetros analíticos físico-químicos de caracterização baseados no método de sua extração, comparando-o com o óleo de soja refinado, matéria-prima principal usada na produção de biodiesel no Brasil.

TABELA 8 - Parâmetros físico-químicos do óleo de moringa e óleo de soja refinado comercial

Parâmetros do óleo de moringa investigado extraído por prensagem ou por solvente	Tsaknis et al (1999) / Lalas & Tsaknis (2002) (*)		Rahman et al (2009)	Pereira et al (2010a)	Santana et al (2010)	Aranda et al (2015)
	Prensagem	Solvente	Solvente	Prensagem	Solvente	Óleo de soja refinado comercial
Índice de acidez (mgKOH/g óleo)	2,01 3,86	1,69 1,89	1,45	0,33	5,89	1,44
Índice de peróxido (meqO ₂ /kg óleo)	NR 0,11	NR 1,83	1,50	NR	NR	2,11
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	103 80	57 45	56,5	49,16	37,87	29,50
Massa específica a 20 °C (kg/m ³)	903,7 899	880,9 909	898	909,9	902,34	919,0 (25 °C)

(*) As colunas com dois valores mostram resultados compilados dos dois estudos envolvendo o autor. NR – não realizado no estudo.
Fonte: Autoria própria (2015).

2.4 BIODIESEL

2.4.1 Generalidades sobre o biodiesel

Compreender as barreiras para a aquisição de uma oferta adequada é um grande desafio por causa das interações simultâneas entre os mercados de produção de matéria-prima para energia de um lado e os setores para alimentos, fibra e madeira, do outro. Os preços da energia são relativamente elevados em relação ao custo de produção de biocombustíveis. Embora a indústria de biodiesel tenha experimentado um tremendo crescimento, os abastecimentos de matérias-primas têm servido como um freio natural e criou uma pressão sobre as margens para os produtores. Apesar da incerteza de produção, o preço do petróleo bruto é ainda mais baixo do que de óleo vegetal refinado, sem contar com a especulação neste segmento (Islam et al, 2015).

O biodiesel é um combustível alternativo renovável e biodegradável com propriedades similares ao diesel de petróleo. Apresenta algumas vantagens sobre o diesel de petróleo como: é seguro, renovável, não-tóxico e biodegradável; não contém enxofre e é um melhor lubrificante. Apesar das diferenças químicas destes dois combustíveis eles têm propriedades semelhantes e parâmetros de desempenho como mostra a TAB. 9. Juntamente com as suas vantagens técnicas sobre o diesel de petróleo, o biodiesel traz vários benefícios adicionais para a sociedade: revitalização rural, criação de novos postos de trabalho e menos aquecimento global (Kiss, 2014).

TABELA 9 – Propriedades do diesel de petróleo em comparação com o biodiesel

Propriedades do combustível	Diesel	Biodiesel
Padrão do combustível	ASTM D975	ASTM D6751
Composição	C10-C21 (Hidrocarbonetos)	C12-C22 (Ésteres metílicos de ácidos graxos)
Viscosidade cinemática (mm ² /s a 40 °C)	1,3 – 4,1	1,9 – 6,0
Massa específica (kg/L)	0,85	0,88
Ponto de ebulição (°C)	188 - 343	182 – 338
Ponto de inflamação (°C)	60 - 80	100 - 170
Ponto de nuvem (°C)	-15 a 5	-3 a 12
Ponto de fluidez (°C)	-35 a -15	-15 a 10
Número de cetano (qualidade da ignição)	40 - 55	48 - 65
Razão estequiométrica ar/combustível	15	13,8
Balanco do ciclo de energia (unidades de energia produzida por unidade consumida)	0,83/L	3,2/L

Fonte: Kiss (2014).

Uma característica importante na avaliação do desempenho de um combustível (inicialmente medida para o diesel de petróleo) é a capacidade de auto-ignição, sendo quantificada pelo número de cetano (ou índice de cetano). O ponto de inflamação é outra característica relevante devido à segurança do combustível. O biodiesel tem índice de cetano e ponto de inflamação superior ao diesel, significando um melhor desempenho e mais seguro. Misturas de biodiesel e diesel são designadas por um “B” seguido pelo % de biodiesel (v/v), como B5 a B20 (misturas mais comuns atualmente) que podem ser utilizadas em motor diesel não modificado. A presença de oxigênio em biodiesel (aprox. 10%) melhora sua combustão e reduz CO, fuligem e emissões de hidrocarbonetos, enquanto aumentam ligeiramente emissões de óxidos de nitrogênio - NOx (Kiss, 2014).

Segundo a Lei 11.097/2005, que instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), lançado em 2004 no Brasil, “biodiesel é um 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.” Acrescenta ainda que o biodiesel é “um combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel de petróleo e ésteres de óleos vegetais” (ANP, 2015).

2.4.2 Matérias-primas do biodiesel

Muitos recursos originados de animais e principalmente de plantas, podem ser usados como matérias-primas para produção de biodiesel. Dependendo da disponibilidade e da produção, podem ser classificadas em três categorias principais: plantas oleaginosas, gorduras animais e resíduos, principalmente de óleo de cozinha reciclado. Alguns exemplos destas matérias-primas: óleos vegetais, resíduos de óleos vegetais, algas, sebo bovino, gordura de frango, microrganismos (geobactérias), árvores silvestres, águas residuais por bactérias e óleos usados de frituras. Importante que a fonte de biodiesel cumpra dois requisitos: ter baixo custo de produção e possuir grande escala de produção (Ahmad et al, 2013).

As matérias-primas típicas para o biodiesel são os óleos de semente de colza, canola, soja, girassol, palma, sebo bovino e ovino, aves, peixes, pinhão manso, amêndoa, cevada, camelina, coco, copra, amendoim, karanja, louro, grãos de aveia, café, sementes de papoula, sementes de quiabo, farelo de arroz, de gergelim, sorgo, trigo e microalgas. A fonte de biodiesel normalmente depende das colheitas susceptíveis ao clima regional (Kegl et al, 2013). Na Europa, o óleo de colza é a matéria-prima do biodiesel mais comum, enquanto o óleo de soja e óleo de palma são as fontes mais comuns de biodiesel nos Estados Unidos e em

países tropicais, respectivamente (Kegl et al, 2013). Algumas possibilidades são listadas na TAB. 10.

TABELA 10 – Fontes de matérias-primas para produção de biodiesel em alguns países

Países	Fontes de matérias-primas
Canadá	Gordura animal
Estados Unidos	Óleos de soja e residuais
México	Gordura animal e óleos residuais
Brasil	Óleos de soja, de palma, de mamona e de algodão
Inglaterra	Óleos de colza e residuais
França	Óleos de colza e de girassol
Espanha	Óleo de girassol
Itália, Suécia e Alemanha	Óleo de colza
Rússia	Óleos de colza, de soja e de girassol
China	Óleos de pinhão manso e residuais
Índia	Óleo de pinhão manso
Coréia e Japão	Óleos residuais
Malásia	Óleo de palma
Indonésia e Tailândia	Óleos de pinhão manso e de palma
Filipinas	Óleos de pinhão manso e de algodão
Austrália e Nova Zelândia	Gordura animal e óleos residuais

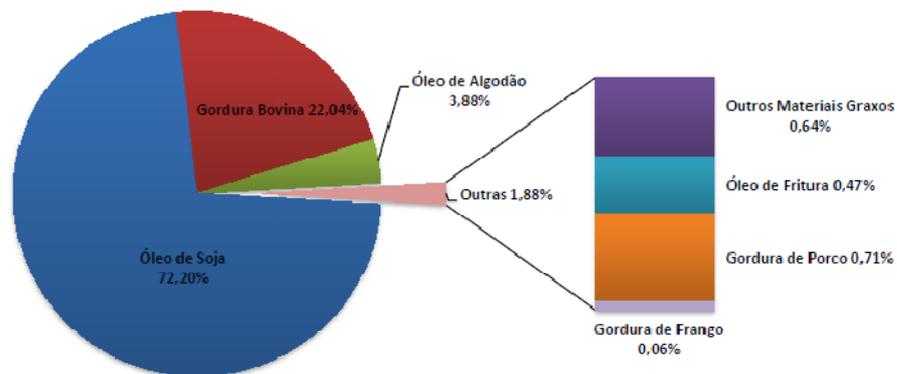
Fonte: Adaptado de Kegl et al (2013).

As matérias-primas mais baratas para produção do biodiesel são os óleos usados (amarelo ou marrom) termicamente ou quimicamente degradados, coletados de restaurantes ou de efluentes industriais. A maior parte é proveniente de cozinhas de restaurantes degradados por altas temperaturas. Aqueles em contato com água na caixa de gordura são degradados também através da hidrólise produzindo ácidos graxos livres. A alta porcentagem de ácidos graxos livres na matéria-prima é o principal desafio para a produção de biodiesel,

pois reagem com catalisadores básicos formando sabão, reduzem a concentração do catalisador e o rendimento da reação e são impurezas difíceis de serem removidas dos ésteres formados (Islam et al, 2015). No entanto, este problema pode ser superado usando processos de pré-tratamentos antes de entrar no processo de transesterificação. Os pré-tratamentos mais comuns aplicados são: arraste com vapor, esterificação ácida, glicerólise, tratamento enzimático e uso adsorventes. Cada método tem as suas vantagens e desvantagens quando comparados com materiais e tecnologias disponíveis para a indústria. Nem todos os métodos de pré-tratamento são apropriados para uma dada planta. O método de pré-tratamento mais comum é a esterificação ácida com o álcool de interesse, uma vez que pode ser realizado a temperaturas relativamente baixas. Durante a esterificação, cada mol de ácido graxo é convertido em um mol de éster e um mol de água (Islam et al, 2015).

Segundo o boletim mensal de outubro de 2015, as matérias-primas brasileiras usadas para produção são mostradas na FIG. 7. Nota-se o predomínio da soja (72,20%), seguida pela gordura bovina (22,04%) e do algodão (3,88%). As contribuições destas matérias-primas perfazem 98,12%. O complemento é representado por óleos de fritura, gorduras de porco e de frango e outros materiais graxos não discriminados (ANP, 2015).

FIGURA 7 – Matérias-primas brasileiras usadas para produção de biodiesel (setembro de 2015)



Fonte: Boletim do biodiesel ANP (Out/2015).

A distribuição de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel por regiões brasileiras em setembro de 2015 foi bem diversificada (TAB. 11), mas prevaleceu a soja e a gordura bovina. Na região Norte prevaleceu majoritariamente o óleo de soja (99,5%). A região Nordeste teve uma utilização mais equitativa entre três fontes, mas ainda prevaleceu o óleo de soja (54,08%). A região Centro-Oeste foi a mais plural, mas com um percentual de óleo de soja (82,64%) bem majoritário. A região Sudeste foi a mais ecológica, prevalecendo a

gordura bovina e o óleo de fritura, perfazendo 57,59%, mas mesmo assim, com um elevado percentual de óleo de soja (40,6&%). A região Sul, de forma similar ao Cenro-Oeste prevaleceu o óleo de soja (69,69%). Segundo o boletim, as informações foram coletadas em 29/10/2015 do Sistema de Movimentação e muitas empresas não haviam informado os dados de matérias-primas para a produção de biodiesel (ANP, 2015).

TABELA 11 – Distribuição (%) de matérias-primas brasileiras para biodiesel (setembro de 2015)

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	99,5	54,08	82,64	40,67	69,69
Gordura bovina	0,5	28,14	12,26	54,88	26,70
Óleo de algodão		17,78	4,05	1,74	
Outros materiais graxos			0,44		1,35
Óleo de fritura usado			0,25	2,71	0,39
Gordura de porco			0,21		1,88
Gordura de frango			0,15		

Fonte: Boletim do biodiesel ANP (Out/2015).

Os álcoois primários mais utilizados para a produção de biodiesel são o metanol e o etanol. Cada um deles tem vantagens e desvantagens distintas. O metanol é o álcool mais popular usado industrialmente devido ao seu baixo preço e alta reatividade. O metanol tem menos afinidade para a absorção e retenção de umidade atmosférica e pode ser obtido na forma anidra. O etanol tem um átomo de carbono adicional, tem sido demonstrado que provoca o aumento do calor de combustão e valores do índice de cetano dos ésteres etílicos. No entanto, tem desvantagens na dificuldade de separação das fases dos ésteres do glicerol, as temperaturas da reação são mais elevadas, a sensibilidade da reação quanto à umidade e a taxa de conversão é mais baixa do que com o metanol (Kiss, 2014).

Conforme relatado anteriormente, as matérias-primas potenciais usadas para a produção de biodiesel são os óleos e gorduras vegetais ou animais saponificáveis e os álcoois de cadeias curtas, principalmente metanol e o etanol. Devido à sua diversidade e alta

produtividade de grãos utilizados na fabricação de óleos vegetais, o Brasil possui grande potencial para produção de biodiesel (Belich, 2006). No entanto, a escolha de uma oleaginosa deve levar em consideração o teor de óleo na planta, o rendimento agrícola e a disponibilidade e viabilidade de cada região (Pinto, 2005). Como visto na FIG. 7, as principais matérias-primas usadas na produção do biodiesel no Brasil são o óleo de soja, a gordura bovina e o óleo de algodão. O óleo de moringa poderá ser uma possibilidade para este fim por se tratar de uma planta relativamente aclimatada ao nosso país, principalmente em regiões de clima semiárido, além do rendimento agrícola e teor de óleo favoráveis.

A TAB. 12 mostra dados de índices de iodo e de saponificação para o óleo de soja, sebo bovino e óleo de moringa para comparações. Observa-se que os índices de saponificação e de iodo são: entre 120 e 180 mgKOH/g e 120 e 143 gI₂/100g (para o óleo de soja), entre 190 e 200 mgKOH/g e 33 e 47 gI₂/100g (para o sebo bovino) e entre 176,23 e 185,56 mgKOH/g e 66,66 e 85,71 gI₂/100g (para o óleo de moringa), respectivamente.

TABELA 12 – Índices de iodo e de saponificação dos óleos de moringa e soja e do sebo bovino

Materiais graxos	Parâmetros analíticos		Referências
	Índice de iodo (g I ₂ /100g graxo)	Índice de saponificação (mg KOH/g graxo)	
Óleo de Moringa	66,66 e 66,83	176,23 e 179,80	Tsaknis et al (1999) – valores obtidos pelos processos de prensagem e do solvente hexano.
	73,66 e 85,77	181,58 e 185,56	Pereira et al (2010a e 2010b).
	74,45	185,58	Santana et al (2010).
		182,39	Oliveira et al (2012).
Óleo de Soja	120 a 143	180 a 200	Campestre (2015).
	132,4 – 133,8		Aricetti (2009).
Sebo bovino	33 a 47	190 a 200	Campestre (2015).

Fonte: Autoria própria (2015).

A TAB. 13 mostra dados da composição graxa do óleo de soja e do sebo bovino para comparação com a composição do óleo de moringa mostrado na TAB. 7 (p.44). Os dados apontam uma predominância de ácidos graxos insaturados no óleo de soja com média de 84,5% representados, principalmente, pelo ácido linoléico (média de 55,1%) seguido do ácido

oléico (média de 23,1%). No caso do sebo bovino, a predominância é de ácidos graxos saturados com média de 52,78% representados, principalmente, pelo ácido palmítico (média de 25,5%) e ácido esteárico (média de 19,72%).

Tabela 13 – Percentagem de ácidos graxos presentes no óleo de soja e sebo bovino

Notação taquigráfica / Nomenclatura dos ácidos graxos		Óleo de soja (%)		Sebo bovino (%)	
		Moser (2009)	Singh & Singh (2010)	Moser (2009)	Singh & Singh (2010)
C12:0	Láurico /Dodecanóico	-	-	1	-
C14:0	Mirístico /Tetradecanóico	-	-	4	2,73
C14:1	Miristoléico/Tetradecenóico	-	-	-	0,50
C16:0	Palmítico /Hexadecanóico	11	13,9	26	24,99
C16:1	Palmitoléico /Hexadecenóico	-	0,3	4	2,86
C18:0	Esteárico /Ocadecanóico	4	2,1	20	19,44
C18:1	Oléico cis-9 /Octadecenóico-9 cis	23	23,2	28	43,60
C18:2	Linoléico cis-9,12 / Octadecenodióico – cis 9,12	54	56,2	3	3,91
C18:3	Linolênico /Octadecenotrióico – cis 9,12,15	8	4,3	-	0,49
Outros	-	-	-	14	1,5
Total de ácidos graxos saturados		15	16	58	47,57
Total de ácidos graxos insaturados		85	84	42	51,76
Total de ácidos graxos poliinsaturados		8	4,3	-	0,49
Total		100	100	100	100

Fonte: Autoria própria (2015).

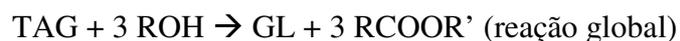
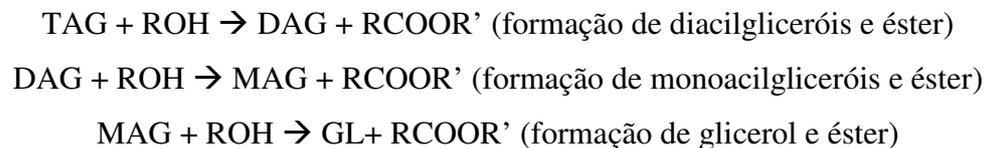
2.4.3 Produção do biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo ecológico, mas normalmente tem preço mais elevado que o diesel mineral. O custo do biodiesel varia na dependência do estoque de matéria-prima, área geográfica, variabilidade na produção de culturas em função da época, preço do óleo bruto, dentre outros fatores (Kegl et al, 2013).

A transesterificação é o método mais comum que conduz aos produtos vulgarmente conhecidos como biodiesel, isto é, ésteres alquílicos de óleos e gorduras. Os ésteres mais comumente preparados são ésteres metílicos, em grande parte porque o metanol é mais barato, embora haja exceções em alguns países. Além de etanol e metanol, ésteres de óleos vegetais e gorduras animais com outros álcoois de baixas massas molares foram investigados para a produção potencial de biodiesel e avaliados suas propriedades. Além do tipo de catalisador, parâmetros da reação devem ser obedecidos e incluem: razão molar de álcool para óleo vegetal, temperatura e tempo de reação, o grau de refinamento do óleo vegetal e do efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres (Knothe et al, 2005).

Além dos principais produtos que são os triacilgliceróis (TAGs) e o glicerol (GL), diacilgliceróis (DAGs) e monoacilgliceróis (MAGs) são formados como intermediários na reação de transesterificação. A concentração desses acilgliceróis no final e os máximos de concentração para os intermediários podem variar dependendo das condições da reação (Knothe et al., 2005). A FIG. 8 mostra as possibilidades de ésteres alquílicos formados durante a reação de transesterificação com um álcool de cadeia curta (ROH) (Islam et al, 2015).

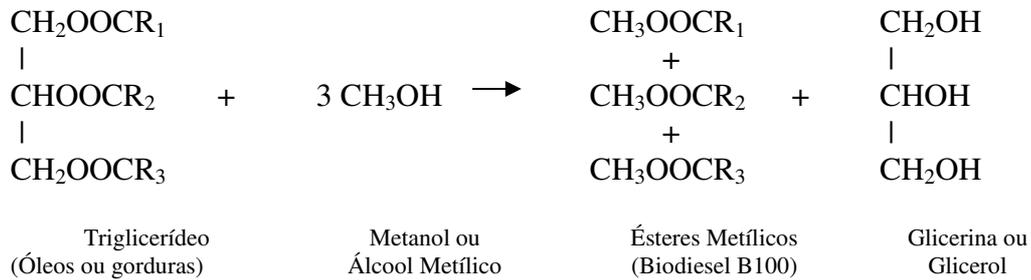
FIGURA 8 – Etapas da reação de transesterificação na produção de biodiesel



Fonte: Islam et al (2015).

A FIG. 9 mostra a transesterificação ou alcoólise usando o metanol (metanólise) como álcool esterificante (Knote et al, 2005).

FIGURA 9 - Reação de metanólise ou transesterificação de um triacilglicerol



R₁, R₂ e R₃ – radicais alquilas de ácidos graxos.

Fonte: Knothe et al (2005).

A produção do biodiesel de forma sistemática a partir de uma oleaginosa agrícola inclui o cultivo da matéria-prima, colheita, beneficiamento, transporte, extração do óleo, processamento (filtração do óleo, aquecimento, mistura de catalisadores, transesterificação, separação de coprodutos, lavagem e armazenamento), misturas para composição do biodiesel comercial, caracterização físico-química para verificação das propriedades do combustível e aplicação em motores, veículos ou geradores para avaliação em termos de consumo e desempenho (Islam et al, 2015).

O biodiesel pode ser produzido por várias tecnologias como a transesterificação catalítica homogênea (ácida, básica ou mista), a transesterificação catalítica heterogênea (ácida, básica ou com recursos naturais), a transesterificação enzimática, a transesterificação assistida por ultrassom e por microondas, o método do fluido supercrítico e as tecnologias de membrana e por destilação reativa (Aransiola et al, 2014). Todas estas tecnologias são capazes de produzir biodiesel a partir de óleo refinado, que é a fonte mais comum de matéria-prima para esse combustível. No entanto, nem todas são capazes de gerar o biocombustível a partir de uma matéria-prima menos purificada (Marchetti, 2012). A utilização de catalisadores homogêneos é o primeiro método convencional aplicado na indústria de produção de biodiesel, embora seu uso industrial foi aprovado, investigações recentes estão centrando-se na catálise heterogênea, com vista a melhorar a produtividade (Aransiola et al, 2014).

A **transesterificação catalítica homogênea básica** é a metodologia mais simples e clássica. Tem sido o método mais usado em laboratórios, planta piloto e em escala industrial. Este processo é catalisado por hidróxidos de metais alcalinos e alcóxidos, bem como carbonatos de sódio ou de potássio (Aransiola et al, 2014). Os catalisadores alcalinos

utilizados apresentam as seguintes características: são de baixo custo, produzem rendimentos elevados, requerem baixas temperaturas e tempo de reação e produzem intermediários com baixo poder corrosivo. Na maioria dos casos, o catalisador alcalino é usado na concentração de 0,1 a 1,5% da massa de óleo vegetal e o álcool envolvido numa razão molar de 6:1 em relação ao óleo vegetal, confirmado em cinética reacional (Islam et al, 2015). O custo de produção destes catalisadores é baixo e mostram um desempenho muito elevado quando as matérias-primas (óleos vegetais ou gorduras animais) usadas apresentem baixa quantidade de ácidos graxos livres. Além disso, esta reação conduz a uma elevada conversão de triacilgliceróis em seus ésteres metílicos correspondentes em tempos de reação curtos. No entanto, este método tem suas limitações, em termos energéticos, a recuperação do glicerol é difícil, o catalisador tem que ser removido do produto, a água residual alcalina requer tratamento, os ácidos graxos livres e a água interferem na reação conduzindo a reações secundárias indesejáveis (saponificação e hidrólise) (Aransiola et al, 2014). Sendo a produção comercial do biodiesel mais difundida atualmente ocorre por meio da reação de triacilgliceróis purificados (óleos ou gorduras) com álcoois como o metanol. O metanol é utilizado na produção devido ao seu custo relativamente baixo e fácil disponibilidade. Geralmente a transesterificação por catálise homogênea alcalina (hidróxido de sódio ou de potássio, ou os alcóxidos correspondentes) é um processo muito mais rápido do que a catálise ácida (Knothe et al, 2005). Os acilgliceróis e o álcool devem ser substancialmente anidros porque a água faz com que possa ocorrer parcialmente saponificação (produção de sabão). O mecanismo da reação ocorre em três etapas, como mostra a Figura 8. A transesterificação de triglicéridos produz ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. A camada de glicerol estabelece-se na parte inferior do vaso de reação. Diacilgliceróis e monoacilgliceróis são os intermediários para esse processo. Todas as reações intermediárias são reversíveis e um pequeno excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para a formação de ésteres (Islam et al, 2015). Algumas das deficiências desta transesterificação alcalina homogênea incluem a formação de sabão indesejado na presença de água e ácidos graxos livres. Os catalisadores homogêneos são corrosivos e podem ser usados apenas uma vez, requerem operações de separação com consumo de energia e levam à formação de resíduos e poluição ambiental (Islam et al., 2015). Para um alto rendimento, o álcool deve estar livre de umidade e o teor de ácido graxo no óleo deve ser menor que 0,5%. A ausência de umidade na reação é para evitar hidrólise dos ésteres alquílicos formados e aumentar os ácidos graxos livres, reduzindo o rendimento e comprometendo a qualidade do biodiesel. Do mesmo modo, como os triacilgliceróis também são ésteres, a reação com a água pode formar ácidos graxos livres.

Em temperaturas de 32 °C, em 4 horas pode-se atingir 99% de conversão com um catalisador alcalino (NaOH ou NaOCH₃). A 60 °C, usando uma proporção molar álcool:óleo de pelo menos 6: 1 e o óleo refinado, a reação pode ser completa em 1 h, obtendo-se ésteres de metila, etila ou butila. Embora os óleos brutos possam ser transesterificados, os rendimentos são reduzidos por causa de gomas e materiais estranhos presentes. Estes parâmetros (temperatura de reação de 60 °C e razão molar de 6:1 metanol:óleo) tornaram-se um padrão para a transesterificação alcalina com metanol (Knothe et al. 2005).

A **transesterificação catalítica homogênea ácida** é uma técnica muito comum para matérias-primas (óleo ou gordura) com alto teor de ácidos graxos livres, que podem ser de baixa qualidade e mais baratas. Os catalisadores ácidos utilizados incluem ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônico e fosfórico. Têm a vantagem de produzir o biodiesel adaptado com as propriedades dos ácidos graxos presentes nas suas fontes convertendo-os em ésteres de ácidos graxos no produto final. No entanto, é sensível à presença de água (mesmo em quantidades mínimas como 1 g/kg na mistura reacional é capaz de afetar os rendimentos em éster). É necessário eliminar a água formada na esterificação dos ácidos graxos livres ($\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$), pois a sua presença pode favorecer a saponificação do éster sob condições alcalinas. A reação é lenta, geralmente realizada a altas razões molares do álcool em relação ao óleo (12:1 ou mais), requer baixa temperatura (mais alta que a alcalina) e pressão moderada e concentração alta de catalisador ácido. A separação e purificação do produto é difícil e de custo alto (Aransiola et al, 2014). A utilização de catalisadores ácidos é mais tolerante a ácidos graxos livres. Esta reação pode ser catalisada por ácidos de Brownsted, de preferência por ácido sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores dão rendimentos muito elevados em ésteres de alquilo, mas estas reações são lentas, requerendo tipicamente temperaturas superiores a 100 °C e mais de 3 h para completar a conversão. A uma temperatura de reação de 65 °C, a conversão (metanólise) é observada para ser completada em 20 horas, enquanto a butanólise a 117 °C e a etanólise a 78 °C, utilizando as mesmas quantidades de catalisador e de álcool, necessitam de 3 e 18 h, respectivamente (Islam et al, 2015).

A **transesterificação catalítica homogênea mista** é uma técnica que associa as duas anteriores, conhecida também como transesterificação em duas etapas. Este método é útil para matérias-primas que contêm altos teores de ácidos graxos livres. Os catalisadores alcalinos não conseguem converter diretamente os óleos ou gorduras nestas condições, sendo necessário reduzir para níveis entre 3% e 0,5%. Nesta técnica, o primeiro passo é um processo catalítico ácido que envolve a esterificação dos ácidos graxos livres para ésteres do álcool

empregado, semelhante à catálise ácida descrita. O segundo passo é a transesterificação conforme a forma alcalina clássica, também descrita. Vários estudos utilizando esta técnica apresentaram altos rendimentos em biodiesel. Embora um limite máximo de 3% no nível de ácidos graxos livres em óleos foi classificado como aceitável para a catálise alcalina homogênea sem pré-tratamento, este conteúdo pode estender-se além deste valor. Há relatos que pode ser conseguido êxito na catálise alcalina em ambas as etapas para maximizar o rendimento geral à temperatura ambiente. Dez por cento de aumento no rendimento percentual foi registrado utilizando uma catálise alcalina em duas etapas para uma matéria-prima contendo 4% de ácidos graxos livres (Aransiola et al, 2014). Nesta técnica estão envolvidas as reações de esterificação e transesterificação associadas, num processo de duas etapas para converter primeiro os ácidos graxos livres em ésteres alquílicos e, em seguida, para converter os triacilgliceróis restantes em ésteres metílicos. O óleo com elevada taxa de ácidos graxos é aquecido e, em seguida, acrescido de metanol (CH_3OH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em quantidade apropriada. A reação é realizada durante várias horas até que a concentração de ácidos graxos livres seja reduzida a um nível aceitável para a transesterificação catalisada por base. O metanol é decantado e transporta a maior parte do ácido sulfúrico e água. Em seguida é neutralizado antes ou depois da decantação com uma base como hidróxido de sódio ou de potássio convertendo o ácido sulfúrico em sais não-corrosivos. O óleo esterificado é transferido para outro reator onde são adicionados o metanol e um catalisador básico. Após a segunda etapa da reação (transesterificação alcalina), os passos de purificação são semelhantes à catálise alcalina em lavagens, neutralização e secagem do biodiesel (ésteres metílicos resultantes) para que esteja no padrão para consumo como combustível comercial (Islam et al, 2015). O processo pode reduzir a quantidade de ácidos graxos livres para menor ou igual a 0,5% de forma eficaz. No entanto, dependendo da quantidade inicial presente pode ser necessário até três vezes o pré-tratamento, por causa do elevado teor de água produzida durante a reação, sendo necessária sua remoção. Neste caso, tem sido sugerido o uso de elevadas razões molares (40:1) de álcool para óleo para diluir a água formada durante o pré-tratamento, mas isto requer mais energia para recuperar o excesso de álcool usado. A água formada durante a fase de pré-tratamento requer a remoção e a utilização de catalisadores de natureza corrosiva (H_2SO_4) requer normalmente custo elevado em reatores, limitando a aplicação desse processo (Kiss, 2014).

Uma variante da metodologia de transesterificação mista, invertendo-se a ordem, foi aplicada por Samios et al (2009) com resultados satisfatórios em produção de biodiesel. A metodologia denominada *Transesterification Double Step Process* (TDSP) utiliza um estágio

sob catálise com KOH seguido de um segundo na presença de H_2SO_4 . Foi aplicada a óleos de soja, linhaça e residuais, matérias-primas com alto teor de cadeias insaturadas, apresentando vantagens como rapidez, facilidade de execução, alta conversão da matéria-prima e ainda alta pureza do produto. Melhorada em tempo de reação e purificação dos produtos (Guzzato et al, 2011). Aplicada também a triacilgliceróis ricos em cadeias saturadas (sebo bovino, banha suína e azeite de dendê) mostrando eficiência similar (Muller Oliveira et al, 2012).

A **transesterificação catalítica heterogênea sólida** é uma técnica que está sendo bem estudada visando substituir a básica clássica. O alto custo de produção do biodiesel é devido ao custo de matérias-primas e do processamento. A aplicação de catalisadores heterogêneos sólidos alivia os problemas associados com a catálise homogênea. Catalisadores heterogêneos podem ser reciclados e reutilizados várias vezes com uma melhor separação do produto final, minimizando o material e custo de processamento. O processo é ambientalmente amigo e pode ser aplicado de forma contínua ou em bateladas sem a necessidade de purificação adicional (Aransiola et al, 2014). O objetivo da preparação de materiais catalíticos é obter um produto com elevada atividade, seletividade e estabilidade. Embora alguns materiais catalíticos são compostos de substâncias individuais, a maioria dos catalisadores têm diferentes tipos de componentes facilmente distinguíveis, componentes ativos e um suporte. Os suportes podem proporcionar maior área superficial através da existência de poros onde as partículas de metal podem ser ancoradas. Os componentes ativos são responsáveis pela reação química principal e são geralmente depositados na superfície de um suporte poroso ou não-poroso (Islam et al, 2015). O catalisador heterogêneo é um espinélio (óxidos mistos de dois metais não nobres) com as características ácidas e básicas. A catálise heterogênea, ao contrário da homogênea, remove passos dispendiosos como a lavagem e neutralização para separar e recuperar o catalisador usado. Além disso, a água residuária é bastante reduzida minimizando tratamentos de efluentes. A pureza de ésteres metílicos é superior a 99%, com rendimentos próximos de 100%. Além disso, o processo produz glicerol como coproduto, com uma pureza maior do que 98% em comparação com cerca de 80% a partir do processo homogêneo. Tem também a capacidade de reduzir o teor de água no meio de reação para um valor menor do que o limite especificado. Catalisadores heterogêneos podem ser facilmente ajustados para reação em presença de ácidos graxos livres ou água. Outras vantagens dos catalisadores heterogêneos incluem o seu tempo de vida prolongado na produção de éster metílico de ácidos graxos e serem relativamente baratos em comparação com os catalisadores homogêneos. O mecanismo da catálise heterogênea segue o princípio da catálise homogênea de ambos os sistemas (básico ou ácido) (Aransiola et al, 2014).

A **transesterificação enzimática** é uma técnica que envolve o uso de enzimas específicas conhecidas como lipases como biocatalisadores, por uma busca verdadeiramente amigável do ambiente na produção de biodiesel. As dificuldades enfrentadas pelos catalisadores convencionais na utilização das matérias-primas e de pré-tratamento, remoção de catalisador, tratamento de águas residuárias e exigência de alta energia são aliviadas em reações catalisadas por enzimas (biocatálise). As lipases são produzidas por microrganismos, animais e plantas e podem ser extracelulares e intracelulares. A fim de melhorar a estabilidade da enzima e reutilização, as lipases podem ser imobilizadas em vários materiais. A biocatálise é caracterizada por uma elevada seletividade e eficiência e como consequência ausência de reações secundárias provocando alto rendimento em ésteres metílicos. Além disso, a recuperação do glicerol é mais fácil e de alta qualidade, em comparação com o que é obtido no processo alcalino. Ao contrário dos catalisadores químicos em rotas convencionais, a biocatálise é aplicável a uma ampla gama de fontes de triacilgliceróis, com ácidos graxos livres variando de 0,5% a 80%. (Aransiola et al, 2014). Este processo de transesterificação é semelhante à alcalina, exceto que a proporção de catalisador e tempo de agitação do solvente é diferente e, neste caso, usa-se como catalisador as lipases. As lipases são conhecidas por terem uma tendência para agir melhor em álcoois graxos de cadeias longas do que nos de cadeias curtas. Assim, em geral, a eficiência da transesterificação de triacilgliceróis com metanol (metanólise) é provável que seja muito baixa comparada com a dos sistemas com etanol, com ou sem o primeiro passo envolvendo o solvente. Alguns biocatalisadores usados: *Cândida rugosa*, *Cândida antarctica*, *Pseudomonas cepacia* e *Rhizomucor miehei*. As percentagens de conversões molares de todos os ésteres de álcoois correspondentes variam entre 86,8% para 99,2% (Islam et al, 2015). Apesar da atratividade da biocatálise, a sua aplicação comercial é dificultada por algumas razões: custo elevado de produção do biocatalisador (lipase), os tempos de reação são mais elevados em comparação com sistemas de reação catalisadas por bases e a regeneração e reutilização de biocatalisadores são limitadas em tempo de funcionamento prolongado. Um rendimento de 93% de biodiesel a partir de óleo de bagaço foi alcançado em 24 h de reação. Os tempos de reação na faixa de 3,5 e 90 h foram também relatados utilizando diferentes tipos de reatores. Além disso, o potencial perigo de explosão está associado com biocatálise da produção de biodiesel a partir de óleo usado em um sistema de solventes orgânicos. A eficiência do processo de transesterificação biocatalisada é dependente de fonte de enzima e condições operacionais. Além disso, não há

interação entre as condições operacionais e as propriedades catalíticas das enzimas (Aransiola et al, 2014).

Na transesterificação, a taxa de reação pode ser limitada pela transferência de massa entre o óleo e o álcool devido à miscibilidade mútua muito pobre. Assim, algumas tecnologias de intensificação de processo têm sido desenvolvidas e aplicadas para melhorar a mistura e transferência de massa/calor entre as duas fases líquidas. A velocidade da reação é aumentada consideravelmente e assim o tempo de residência reduzido. Para reduzir as limitações desta reação, a literatura indica outras reações não catalíticas em condições supercríticas, ultrassom ou microondas (Islam et al, 2015).

A **transesterificação assistida por ultrassom** é relativamente nova. A sonoquímica está sendo muito utilizada em reações orgânicas por proporcionar a redução do tempo de reação, menor consumo de energia e de quantidade de solventes, aumento do rendimento das reações e a obtenção de produtos mais limpos e livres de impurezas indesejáveis. As ondas sonoras para aplicação em sonoquímica tem uma frequência característica num intervalo de 20 kHz a 2 MHz, e em determinadas condições pode ocorrer o fenômeno chamado de cavitação, que se baseia no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases em uma solução. Este fenômeno físico utilizado na promoção de reações químicas é bem eficaz. As ondas mecânicas obedecem a ciclos contínuos de compressão-expansão. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa. O interior da partícula sofre compressão proveniente de gases ou vapores que estão na parte interna da cavidade, e posteriormente as substâncias são expandidas para fora da partícula com a evaporação dos gases aderidos na cavidade. Dessa forma, o calor e a pressão do sistema são liberados, ocorrendo à reação química. Entretanto, os gases ou vapores não são revertidos completamente a líquido na etapa de compressão, aumentando assim a efetividade da reação. Todo este processo acontece em um curto espaço de tempo. A metodologia utilizando ultrassom apresenta como vantagens, reprodutibilidade, maior velocidade de reação, e a possibilidade da reação ser feita a temperatura ambiente, o que minimiza reações secundárias, como a oxidação de ésteres insaturados (Rockembach et al, 2014).

A **transesterificação assistida por microondas**, de forma análoga ao uso de ultrassom, é relativamente nova para produção de biodiesel. O processo de irradiação por microondas acelera as reações, principalmente porque a energia é dissipada diretamente para os componentes reacionais, resultando em temperaturas elevadas de forma instantânea. Dessa maneira, o calor transferido é mais efetivo do que no aquecimento convencional, e a reação

pode ser concluída em um tempo bem menor. A irradiação das micro-ondas promove um achatamento das moléculas de triglicerídeos fazendo com que o momento dipolo e a energia de ativação sejam reduzidos e a intensidade da vibração do grupamento carboxílico aumentada. Dessa maneira, com a molécula achatada, o espaço para o ataque do álcool à molécula de triglicerídeo é aumentado, favorecendo assim a reação de transesterificação. O aquecimento por micro-ondas consome menos que 10% da energia consumida por um aquecimento convencional, para se obter a mesma taxa de conversão de ésteres metílicos em uma reação de transesterificação. O aquecimento por meio das micro-ondas é um dos melhores métodos empregados para a redução do tempo de reação, obtendo altas taxas de conversões para produção de biodiesel. Demonstraram que o uso do micro-ondas é tecnologia altamente sustentável: a energia elétrica consumida para produzir 1 kg de biodiesel é menor do que a quantidade de energia liberada posteriormente com o mesmo 1 kg desse biocombustível. Além da redução significativa dos tempos de reação, ainda pode-se citar como principais vantagens do uso de microondas na síntese de uma reação: redução de produtos indesejáveis; maiores taxas de aquecimento (aquecimento extremamente rápido); economia de energia; maior seletividade e rendimento e a redução dos custos. Na literatura, existem vários trabalhos que reportam a síntese orgânica via micro-ondas, mas, somente nas últimas décadas, que se iniciaram estudos abordando a aplicação de micro-ondas para produção de biodiesel. Resultados em catálise homogênea foram obtidas com uma taxa de conversão de 98% de ésteres metílicos utilizando uma razão molar de 1:6 (óleo/álcool) e 5% de catalisador NaOH ou KOH. Resultado de catálise heterogênea utilizando óxido de estrôncio (SrO) na produção de ésteres metílicos com potência de 1100 W obteve 99,8% de conversão em 10 segundos. Outro resultado de trabalho com irradiação em micro-ondas utilizando óxido de cálcio proveniente de cascas de ovos (CaO), razão molar álcool/óleo de 18:1, potência de 900 W, 15% de catalisador, e quatro minutos de reação, obteve uma taxa de conversão de 96,7% (Rabelo, 2015).

O **método de produção com fluido supercrítico** é um processo não catalítico com álcool supercrítico (mais comum com metanol e etanol) e foi resumido por muitos trabalhos que os problemas associados com a natureza de duas fases de misturas normais metanol/óleo pode ser resolvido através da formação de uma única fase. Como resultado, a reação é completada em um tempo muito curto. Comparado com os processos catalíticos, a purificação dos produtos é muito mais simples e mais amigável ao ambiente. No entanto, a reação exige temperaturas de 350 °C a 400 °C e pressões de 450 a 650 bar, que não são viáveis na prática industrial. Além disso, altas temperaturas e pressões levam a altos custos de produção e

consumo de energia. O catalisador sólido para a produção de biodiesel deve ser não tóxico, de baixo custo, e fácil de produzir, juntamente com os seus requisitos de manuseio, simplicidade de engenharia de processos, para permitir a regeneração do catalisador e adoção da tecnologia para a industrialização (Islam et al, 2015). A grande maioria dos estudos tem centrado na utilização de metanol como álcool escolhido. Estas investigações têm procurado principalmente a melhoria do processo e os efeitos do teor de ácidos graxos livres. Reação não catalisada de transesterificação de óleo de colza em metanol supercrítico em condições de temperatura de 330 °C, pressão de 22 MPa, razão molar de metanol:óleo de 50:1 foi completada após 16 min com um teor de éster no produto final de 93,6%. O mesmo processo usando uma proporção muito menor de metanol para óleo, mas permitindo que a reação decorra durante mais tempo elevou o rendimento para 102%, devido à reação de metanol com glicerol, proporcionando os éteres metílicos de glicerol. Este foi um resultado notável, uma vez que mostrou que o glicerol pode ser convertido em outros compostos oxigenados e não oxigenados, aumentando o rendimento do processo. Recentemente, transesterificação com acetato de metila foi proposto em lugar de metanol, produzindo o éster e a triacetina, em vez de glicerol. Além de ser um componente adequado do combustível biodiesel, a triacetina também pode ser usada em cosméticos, indústrias alimentícias e petroquímicas. A aplicação da tecnologia supercrítica é, portanto, ainda muito recente. Tem um potencial enorme a ser explorado através da experimentação e pesquisa em planta piloto. Os resultados das pesquisas publicados até a data mostram que é provável que seja um concorrente digno para as técnicas de produção atuais (Aransiola et al, 2014).

A **tecnologia de produção com uso de membrana** é um sistema em que membranas e reações químicas são combinadas. É um dispositivo para a realização de uma reação e uma separação à base de membrana simultaneamente num invólucro físico específico ou em estreita proximidade. A tecnologia do reator de membrana tem sido aplicada com sucesso para muitos processos de reação química. A transesterificação dos lípidos é uma reação química reversível clássica que também pode ser combinada com a tecnologia de reator de membrana. A membrana pode ser de natureza orgânica (polímero) ou inorgânica. As membranas inorgânicas são melhores do que as orgânicas em termos de excelente estabilidade térmica. Estas membranas são muito eficazes na remoção dos produtos à medida que são formados. As membranas de carbono possuindo várias dimensões de poros (0,05, 0,2, 0,5, e 1,4 mm) foram testadas em reator para o óleo de canola (*B. campestris*) e conseguiu retê-lo, o que indica que as gotículas de óleo presente no reator eram maiores do que os tamanhos dos poros testados. Um elevado grau de pureza de biodiesel de canola foi obtido. Este método tem

sido decididamente vantajoso sobre os meios convencionais, uma vez que termina com uma fase rica em éster, um contato controlado de reagentes incompatíveis, e uma eliminação de reações secundárias indesejáveis. Há também uma integração de reação e separação em um único processo, reduzindo assim os custos de separação e requisitos de reciclagem e na valorização das reações termodinamicamente limitadas ou produtos que resultam em conversões mais elevadas por passagem. A chamada "fase rica em éster" contém ainda, na sua maior parte, éster, metanol, glicerol e água. Por conseguinte, o problema de processamento posterior em termos de separação continua a existir neste método (Aransiola et al, 2014).

A **tecnologia de produção por destilação reativa** é uma técnica promissora que usa um reator multifuncional para melhorar um processo comum, como a reação química e a separação termodinâmica combinadas numa única unidade. Valioso processo de intensificação que pode ser aplicado com sucesso para a produção de biodiesel uma vez que as reações que conduzem ao produto final são controladas equilíbrio químico. Altamente vantajosa em processos de esterificação quando a matéria-prima tem um teor elevado de ácidos graxos livres. A utilização de metanol em excesso torna-se desnecessária com este método, pois pode deslocar o equilíbrio da reação no sentido do produto chave (éster), por remoção contínua do subproduto (água). Um tanque de flash adicional e um decantador são utilizados para garantir o elevado grau de pureza dos produtos. Esta técnica tem até uma patente (Plaza JP, Goodall BL. System and process for producing biodiesel. WO Patent WO/2008/130.974, 2008) para os sistemas de produção de biodiesel a partir de várias matérias-primas incluindo um reator de biodiesel, um decantador, um evaporador instantâneo e uma coluna de destilação. Uma coluna de destilação reativa consiste de um núcleo reativo completado através das seções de retificação e de separação, cuja extensão depende do comportamento de separação da mistura da reação. Como o metanol e a água são muito mais voláteis do que o éster e ácidos graxos, estes irão separar facilmente no topo. Este processo tem várias vantagens sobre os processos convencionais como: tempo de reação curto e alta produtividade da unidade, não há requisitos de álcool em excesso, menores custos de capital devido ao pequeno tamanho do reator de destilação reativa e a ausência de unidades de separação adicionais e sem neutralização e separação do catalisador (ácidos sólidos são usados em vez de catalisadores homogêneos). Como vantagens substanciais adicionais, uma maior velocidade de reação e seletividade, prevenção de azeótropos e menor consumo de energia e de solvente. As vantagens claras de destilação reativa que tem mais de outros métodos de processamento tornam particularmente intrigante para estudo adicional, especialmente para a produção contínua de alto volume. É claro que muitos pesquisadores

optaram por utilizar simuladores de processos para investigar destilação reativa como um método de produção em um nível conceitual. Isto tem acelerado a seleção de candidatos prováveis para uma maior exploração. Estudos econômicos detalhados, embora utilizando análises econômicas assistidas por computador, bem como o trabalho experimental para apoiar estudos de simulação, ainda são escassos na literatura (Aransiola et al, 2014).

Marchetti et al (2007) sintetizaram alguns fatores comparativos para três rotas de produção de biodiesel como mostra a TAB. 14.

TABELA 14 – Comparação de três rotas de transesterificação para biodiesel

Fatores avaliados	Catálise básica ou alcalina	Catálise ácida	Catálise enzimática
Ácidos graxos livres no óleo	Saponificação	Esterificação	Esterificação
Recuperação do glicerol	Complexa	Complexa	Simple
Temperatura da reação	Média	Alta	Baixa
Possibilidade de recuperação do catalisador	Sim, porém complexa	Não	Sim
Rendimento da reação em condições ótimas	> 99%	> 96%	Geralmente > 90%
Presença de água na matéria-prima	Saponificação	Inativação (leva a um maior gasto)	Pode levar a reações de hidrólise
Tempo de processamento da reação	Baixo	Mais alto que a catálise básica	Médio a alto
Custo do catalisador	Baixo	Baixo	Alto

Fonte: Marchetti et al(2007).

Em síntese, o principal fator de custo na produção de biodiesel é o preço das matérias-primas. Os custos de conversão são responsáveis por cerca de 10% em grandes instalações e entre 25% e 40% em pequenas plantas. Nos últimos anos, a busca por um produto mais barato, em grande parte tem sido em busca por uma matéria-prima mais viável, juntamente com um processo produtivo mais econômico. A atenção agora se voltou para as fontes menos tradicionais como algas e outros lípidos de várias fontes, além de técnicas como a utilização de catalisadores bi-funcionais heterogêneos, métodos supercríticos e a integração da produção de biodiesel com outros co-processos (Aransiola et al, 2014).

2.4.4. Controle de qualidade do biodiesel

Segundo a ANP (resolução n.45/2014), para o controle da qualidade do biodiesel puro (B100), são realizadas as determinações da TAB. 15.

TABELA 15 – Parâmetros analíticos e especificações do biodiesel (B100)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675; EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554; 15555 15553; 15556	-	EN 14108 (5); EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Fonte: ANP (2015).

Notas:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) 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.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II (varia entre 5 e 14 °C). Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

Da análise da TAB. 15 têm-se parâmetros analíticos de naturezas físicas, químicas ou físico-químicas, alguns podendo ser enquadrados em mais de uma classificação. De forma simplificada e sistemática, podem-se dividir estes ensaios analíticos em três categorias:

- Impurezas residuais de produção e purificação do combustível;
- Força de propulsão e desempenho do motor;
- Segurança e estabilidade do combustível.

Mesmo que algumas destas análises possam ser enquadradas em mais de uma classificação (exemplo: cinzas sulfatadas, como impurezas residuais ou materiais prejudiciais

ao desempenho do motor), usou-se o critério de enquadramento único em cada categoria. A TAB. 16 facilita a visualização do enquadramento destas análises nas categorias propostas.

TABELA 16 - Categorias dos ensaios analíticos para o biodiesel (B100)

Ensaio analítico	Categorias
Aspecto; Teor de água; Contaminação total; Sódio+potássio; Cálcio+magnésio; Fósforo; Enxofre total; Glicerol livre e total; Mono, di e triacilglicerol; Metanol ou Etanol.	Impurezas residuais de produção ou purificação do combustível.
Teor de éster; Número de cetano; Massa específica; Viscosidade cinemática; Ponto de entupimento de filtro; Resíduo de carbono; Cinzas sulfatadas.	Força de propulsão e desempenho do motor.
Ponto de fulgor; Índice de acidez; Índice de iodo; Estabilidade à oxidação; Corrosividade ao cobre.	Segurança e estabilidade do combustível.

Fonte: Autoria própria (2015).

O ensaio analítico “aspecto” baseia-se na observação visual para constatação da limpidez e ausência de materiais diversos em suspensão presentes no biodiesel puro (B100). O limite LII na resolução n.45/2014 da ANP recomenda que o combustível (biodiesel B100) seja límpido e isento de partículas em suspensão (ANP, 2015).

O “teor de cinzas” é representado pelos resíduos inorgânicos, não combustíveis, resultantes após a queima do biodiesel. Um alto teor de cinzas pode ampliar a corrosividade do combustível no contato nas partes metálicas, principalmente em presença de umidade (Knothe et al., 2005).

A “corrosividade ao cobre” indica o grau de agressividade do biodiesel em relação às peças metálicas de ligas de cobre presentes no sistema de combustível dos veículos e equipamentos, além de instalações de armazenamento. Está relacionado diretamente ao teor de enxofre presente no biodiesel proveniente da matéria-prima (Knothe et al, 2005).

O “índice de acidez” está relacionado à degradação das estruturas remanescentes dos óleos e gorduras presentes no biodiesel, em termos de ácidos graxos possíveis de serem alterados. Alto índice de acidez tem efeito bastante negativo sobre a qualidade do biodiesel e pode catalisar reações intermoleculares dos remanescentes graxos, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade carburante e tem ação corrosiva sobre componentes metálicos do motor (Knothe et al, 2005).

O “índice ou número de cetano ou cetanagem” é um parâmetro inicialmente aplicado para óleos combustíveis fósseis usados nos motores do ciclo diesel. O índice de cetano médio do biodiesel é de 56, enquanto para o óleo diesel mineral situa-se entre 40 e 55. Estes valores explicam a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor a diesel que o próprio óleo diesel mineral (Singh & Singh, 2010). O número de cetano é uma das propriedades mais importantes e que especifica a qualidade da ignição de um combustível num motor diesel. O índice de cetano do biodiesel depende de vários parâmetros, tais como matérias-primas, condições climáticas, tecnologia de produção, dentre outras. Por estas razões, o número de cetano do biodiesel varia em uma faixa de 48-67. O índice de cetano pode impactar a estabilidade, nível de ruído e emissões de escape de um motor diesel (Kegl et al, 2013).

A “massa específica ou densidade” expressa à relação entre a massa de um determinado volume do biodiesel numa temperatura específica e exerce grande influência na circulação e injeção do combustível no veículo automotor (Kegl et al, 2013).

O “ponto de fulgor” é a menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. O ponto de fulgor é inversamente proporcional à volatilidade do combustível (Kegl et al, 2013).

O “teor de sódio + potássio” está vinculado ao tipo de catalisador usado na produção do biodiesel por transesterificação. Uma alta pureza do biodiesel é imprescindível, pois os contaminantes presentes no produto final podem deteriorar o combustível, depositarem-se no motor e obstruir o filtro. Tais contaminantes podem ser do óleo, álcool, catalisador e ácidos graxos livres remanescentes. Geralmente os catalisadores utilizados na reação de transesterificação são hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) que podem ocorrer como resíduo, caso a lavagem de purificação do biodiesel não seja eficiente. Estes contaminantes podem causar problemas na formação de outros compostos, bem como partículas sólidas, causando o entupimento dos injetores, corrosão do motor e também a

conversão do sabão remanescente quando o combustível é queimado no motor (Knothe et al, 2005).

O “teor de água” presente no biodiesel pode ser devido à possível residual deste material durante a etapa de purificação por lavagem. Nesta lavagem do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, sabões, catalisadores e ácidos graxos. Essa purificação é feita pela lavagem do biodiesel, seguida por filtração e secagem. Se o biodiesel não for secado adequadamente a água pode facilitar o crescimento de microrganismos levando-o à degradação. Outro fator importante da presença de água no biodiesel é a possibilidade de corrosão de peças do motor do veículo (Knothe et al, 2005). Quando o teor de água ultrapassa alguns os limites o prazo de validade é diminuído devido a possível presença de microrganismos que pode aparecer. Portanto, a presença de água acelera o crescimento de colônias de micróbios, a qual pode ligar-se seriamente no sistema de injeção do combustível, reduz o calor da combustão e leva a formação de fumaça, maior dificuldade de partida e potência reduzida. Abaixo de 0 °C a água começa a formar cristais de gelo, proporcionando locais de nucleação e acelerando a gelificação de resíduos no combustível. Pode causar corrosão em vários componentes do sistema e afetar as partes de injeção e depósito do combustível podendo ser potencialmente danificadas pela utilização de novos combustíveis, cujo teor de água seja acima do aceitável (Kegl et al, 2013).

A “viscosidade cinemática” expressa à resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel. A viscosidade de um combustível é importante porque afeta a atomização do combustível a ser injetado na câmara de combustão do motor. Combustível não queimado oxidado vai se acumulando no motor em torno de válvulas, bicos dos injetores e sobre paredes laterais do pistão e anéis. Viscosidade mais elevada afeta a atomização do combustível após a injeção e, deste modo, em última análise, aumenta a tendência de formação de depósitos no motor. A dependência da temperatura da viscosidade do biodiesel deve ser conhecida a fim de projetar corretamente eventuais trocadores de calor no sistema de alimentação de combustível (Kegl et al, 2013).

“Ponto de nuvem”, “Ponto de fluidez” e “Ponto de entupimento de filtro” são propriedades do combustível que influenciam no seu desempenho em baixa temperatura quando usado em motor diesel. Estes parâmetros fornecem informações importantes sobre o comportamento do combustível em clima frio. O Ponto de nuvem (formação de turvação no combustível) ocorre geralmente a uma temperatura mais elevada do que o Ponto de fluidez

(temperatura mais baixa que ainda permite fluidez do combustível). Se estes três parâmetros são demasiadamente altos significa que os sólidos e cristais crescem rapidamente com tendência a obstruir as tubulações de distribuição do combustível e filtros, causando problemas de operabilidade. Para evitar possíveis problemas quando o combustível passa através do sistema de filtração, é recomendado um baixo Ponto de entupimento de filtro, principalmente em países de baixa temperatura, e está relacionado com a qualidade dos combustíveis e prevê sua aplicabilidade após longos períodos de armazenamento (Kegl et al, 2013).

O biodiesel não é comercializado na sua forma pura (B100). Atualmente pela legislação brasileira (Lei 13.033 de 24/09/2014) participa como aditivo (7%), misturado com o diesel derivado de petróleo (93%), conhecido comercialmente como biodiesel B7, desde 1º de novembro de 2014 (ANP, 2015).

2.4.5 Aspectos sociais, econômicos e ambientais do biodiesel

Desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros (ANP, 2015).

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o País. Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras são beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. Outro benefício para a sociedade, resultante da ampliação do uso do biodiesel, é o efeito positivo sobre o meio ambiente, acarretando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo (ANP, 2015).

Kegl et al (2013) apontam algumas informações sobre o biodiesel na atualidade em termos de vantagens, desvantagens e oportunidades, que são:

Vantagens

- É ambientalmente amigável, biodegradável e sustentável, em comparação com o diesel mineral, por sua toxicidade mais baixa;
- Reduz as emissões líquidas de dióxido de carbono até 78% em uma base de ciclo de vida quando comparado ao diesel mineral;
- Apresenta baixo teor de enxofre e de conteúdo aromático, ou seja, resulta em quase nenhuma emissão de dióxido de enxofre;
- As propriedades do biodiesel (viscosidade, propriedades de ignição) e combustíveis para motores diesel mineral são bastante semelhantes, desta forma é um combustível alternativo que pode ser utilizado em, praticamente todos os motores diesel existentes não modificados;
- Apresenta alta eficiência de combustão e alto número de cetano, que corresponde ao curto atraso de ignição e maior eficiência;
- Exibe boas propriedades de lubrificação que reduzem o desgaste no motor;
- As matérias-primas graxas são renováveis e amplamente disponíveis;
- A glicerina co-produto do processo de transesterificação pode ser explorada comercialmente;
- Os produtos secundários e resíduos agrícolas podem ser usados como forragem, fertilizantes ou matéria-prima para biocombustíveis de segunda geração.

Desvantagens

- Armazenamento de longo prazo pode causar degradações em determinadas propriedades do combustível, pois é higroscópico, necessitando, muitas vezes de aditivos para manter estabilidade;
- Problemas relacionados com a solidificação do combustível a baixas temperaturas;
- Problemas relacionados com o uso do biodiesel ao ser introduzido no equipamento que tem uma longa história de uso puro do diesel mineral;
- Devido ao alto teor de oxigênio, produz níveis relativamente altos de emissões de NOx durante a combustão;
- A viscosidade cinemática é superior à encontrada no combustível diesel mineral afetando a atomização durante a injeção requerendo um sistema de injeção um pouco modificado;

- Combustíveis de biodiesel são relativamente agressivos com tubulações, vedações e filtros, devendo ser adaptados de forma adequada;
- A estabilidade oxidativa é menor do que o de diesel mineral de modo que, sob condições de armazenamento prolongado, é possível que os produtos de oxidação possam causar danos para os componentes do motor;
- Combustíveis do tipo biodiesel podem tornar-se tóxicos e poluentes no caso em que eles contiverem solventes nocivos e outros aditivos químicos;
- Não existe uma matéria-prima padrão ocasionando variações nas propriedades desta que podem levar a variações indesejáveis ao biodiesel.

Oportunidades

- Atualmente o biodiesel é o biocombustível dominante na Europa, podendo se espalhar por todo o mundo esta tendência;
- Um maior uso de biodiesel pode melhorar o abastecimento de energia e, conseqüentemente, fortalecer a economia dos países;
- A política energética que proporciona reduções/isenções fiscais e as obrigações de biocombustíveis em grande parte poderia aumentar a utilização de óleo vegetal puro e biodiesel;
- O óleo residual de frituras e afins podem ser usados como matéria-prima barata para produção de biodiesel;
- Diversas plantas podem ser cultivadas na Europa e no mundo para suprir a demanda de matéria-prima com esta finalidade.

..... CAPÍTULO 3

..... PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

.....

3.1. Coleta e identificação botânica da amostra

As vagens da moringa foram colhidas em abril e maio de 2014 em árvores de jardins existentes na cidade do Recife, nos bairros do Engenho do Meio, Cidade Universitária e Encruzilhada.

O material coletado foi acondicionado em sacos plásticos e transferido para o Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química (LPC/DEQ) da UFPE para beneficiamento das vagens e extração do óleo das sementes.

O material beneficiado (cascas das vagens e sementes limpas aprovadas, cascas das sementes, tortas dos grãos e óleos obtidos) foi embalado e armazenado adequadamente para investigações de interesse nestas biomassas, que levou cerca de 4 meses.

Exemplar da planta coletado (incluindo galhos, folhas, flores, frutos e sementes) foi levado para identificação botânica na Empresa Pernambucana de Pesquisa Agropecuária (IPA). A identificação confirmatória da *Moringa oleifera* Lamarck foi realizada pelo Dr. Fernando Gallindo. O material coletado foi convertido em exsicata e catalogado. Em seguida, junto com sementes da amostra coletada, depositado no seu herbário e registrado sob o número de tombo 89109.

3.2. Descrição e preparação das amostras laboratoriais

As vagens colhidas foram beneficiadas através da eliminação de materiais grosseiros como folhas, galhos, detritos diversos e daquelas que estavam em estado não adequados de processamento (podres ou verdes).

Após esta triagem foram submetidas à secagem natural ao sol, durante 2 dias, para remoção da umidade excessiva e revolvidas periodicamente a cada hora, no período útil de trabalho (6 horas diárias).

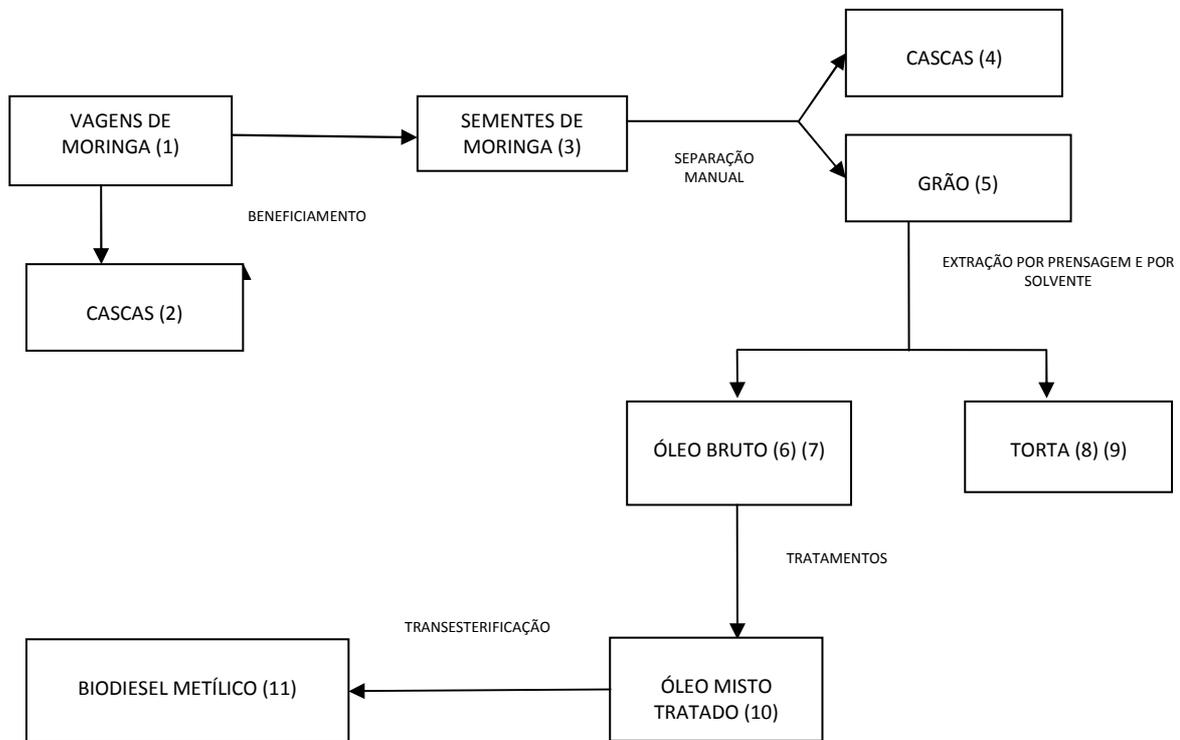
Em seguida foram separadas em duas porções, as cascas das vagens e as sementes. As cascas das vagens (cerca de 1 kg) foram reservadas e acondicionadas em sacos plásticos e lacrados para investigações analíticas relacionadas à calorimetria.

As sementes retiradas das vagens, limpas, selecionadas e aprovadas foram transferidas e mantidas em embalagens plásticas e conservadas em temperatura laboratorial (20 - 30 °C) para posterior extração do óleo contido nos seus grãos. Para estas preparações, amostragem e análises foram processadas cerca de 5 kg de sementes de moringa.

Amostra constituída de sementes selecionadas de moringa foi investigada nos parâmetros analíticos: teor de cinzas, teor de umidade e poderes caloríficos (superior e inferior).

As sementes beneficiadas e selecionadas foram transformadas em amostras laboratoriais de forma direta como os grãos oleaginosos, cascas, óleos e tortas ou de forma indireta como o biodiesel, conforme esquematizado na FIG. 10 e discriminado na TAB. 17.

FIGURA 10 - Esquema da preparação das amostras do estudo



Fonte: Autoria própria (2015).

Cada fração sólida provenientes das sementes (cascas, grãos e tortas) foi transferida separadamente para embalagens plásticas e lacradas para evitar alterações de resultados, principalmente de umidade. O óleo extraído dos grãos foi mantido em frascos âmbar para evitar qualquer degradação pela luz. Estas amostras foram mantidas em temperatura ambiente

laboratorial (20 – 30 °C) durante o período de realização das análises. A FIG. 11 mostra algumas dessas amostras.

TABELA 17 - Discriminação das amostras da *Moringa oleifera* Lamarck estudadas

AMOSTRAS	IDENTIFICAÇÃO	DESCRIÇÃO
1	Vagens de moringa	Frutos maduros e secos conforme coletados e selecionados que contém as sementes
2	Cascas das vagens	Material fibroso que reveste as sementes
3	Sementes de moringa	Material misto contido nas vagens formado por cascas (tegumentos) e grãos oleaginosos (núcleos)
4	Cascas das sementes ou tegumentos	Material que reveste o grão oleaginoso ou núcleo das sementes beneficiadas
5	Grãos oleaginosos ou sementes sem cascas	Material rico em óleo que, junto com as cascas, compõem as sementes beneficiadas
6	Óleo do grão por prensa	Óleo obtido dos grãos oleaginosos pelo processo de prensagem mecânica a frio
7	Óleo do grão por solvente	Óleo obtido do grão oleaginoso pelo processo de extração por solvente (método Soxhlet com hexano)
8	Torta do grão por prensa	Material sólido obtido dos grãos oleaginosos pelo processo de prensagem mecânica a frio
9	Torta do grão por solvente	Material sólido obtido dos grãos oleaginosos pelo processo de extração por solvente (Soxhlet)
10	Óleo do grão misto e purificado	Óleo obtido pela mistura dos óleos extraídos (por prensagem e por solvente), degomado, neutralizado, lavado e seco
11	Biodiesel metílico purificado	Produto obtido pela transesterificação do óleo purificado com metanol em meio potássico, lavado e seco

Fonte: Autoria própria (2015).

FIGURA 11 – Algumas amostras de moringa deste estudo



(a) Vagens fechadas e abertas com sementes (entre 30 e 40 cm / média de 16 sementes por vagem) (b) Sementes, grãos oleaginosos (núcleos) e cascas das sementes (tegumentos) (c) Torta prensada e óleo bruto de prensagem.

Fonte: Autoria própria (2014).

3.3. Extração do óleo da moringa por prensagem mecânica a frio

A extração do óleo foi realizada baseando-se em Tsaknis et al. (1999), adaptada para o extrator artesanal desenvolvido pelo Laboratório de Fluidos do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (LF/ITEP). Os grãos oleaginosos (Amostra 5, TAB. 17) foram pesados previamente e submetidos a um aquecimento em estufa durante 2 horas em temperatura de 105 °C. A finalidade deste aquecimento foi de eliminar a umidade residual e materiais voláteis, fluidizar o óleo presente nos grãos e aumentar o rendimento extrativo na prensagem. Os grãos, ainda quentes, foram transferidos para o extrator (cerca de 200 g por cada ensaio) e submetidos a uma pressão de 10 toneladas (412,5 kg/cm²) por 5 minutos, em prensa hidráulica manual da Shulz modelo 15T. O extrator usado (FIG. 12a) consiste de um cilindro, êmbolo e copo receptor de aço carbono, revestido por camada cromada. O copo coletor do extrator (FIG. 12b) foi revestido com um saco plástico de polietileno previamente pesado para receber o óleo extraído e quantificar sua massa, além de protegê-lo de impurezas grosseiras que pudessem ser incorporadas nesta operação.

Os ensaios realizados para esta quantificação foram em duplicata para obtenção da média dos resultados. Foram realizadas sete extrações, incluindo as duas usadas para quantificação do rendimento, com a intenção de recuperar o máximo de óleo disponível nos grãos oleaginosos por prensagem mecânica a frio.

De posse dos dados médios (média aritmética dos resultados de dois ensaios) do óleo obtido e da massa dos grãos foi calculado o rendimento extrativo através da Equação 3.1:

$$\text{Rendimento bruto (óleo extraído, \%)} = (m_{\text{óleo obtido}} / m_{\text{grãos}}) \times 100 \quad (3.1)$$

FIGURA 12 – Extração mecânica e química do óleo dos grãos das sementes de moringa



(a) Prensa hidráulica manual com extrator em operação (b) Torta de prensagem e copo receptor do extrator com óleo (c) Extrator de Soxhlet usado em operação (d) Óleos brutos de moringa por prensagem (frente) e por solvente (fundo).

Fonte: Autoria própria (2014).

3.4. Extração do óleo da moringa por solvente (Soxhlet)

A extração por solvente foi adaptada para a capacidade do equipamento de Soxhlet empregado e no tempo de operação da extração depois de consulta em Tsaknis et al (1999), Anwar & Bhangher (2003), Serra et al (2007) e Oliveira et al (2012). Os grãos oleaginosos (Amostra 5, TAB. 17) foram triturados em liquidificador laboratorial (Arno, mod. MAGF) e passados em peneira de malha 100 mesh (0,149 mm de abertura) para aumentar a superfície de contato. Esta trituração foi realizada para facilitar a penetração do solvente no material oleaginoso e aumentar o rendimento extrativo.

Em seguida, cerca de 200 gramas por ensaio, da amostra triturada e peneirada, foram transferidos para um papel de filtro (previamente pesado em dois ensaios), transformados em cartucho extrator e introduzidos no aparelho de Soxhlet (FIG. 12c). Esta operação foi realizada em bateladas, de forma análoga à extração por prensagem, para quantificação do rendimento e recuperação máxima do óleo contido nos grãos triturados e peneirados.

O solvente extrator (cerca de 700 mL por batelada) utilizado para esta operação foi o hexano grau analítico (Química Moderna). O balão, previamente pesado em dois ensaios,

contendo o solvente (complemento do extrator do Soxhlet) foi aquecido durante 4 horas, proporcionando uma quantidade de ciclos de refluxo eficiente para completa extração do óleo de moringa contido nos grãos triturados e peneirados.

Após a extração do óleo, o cartucho de papel de filtro contendo o material sólido (torta do grão moído e peneirado) foi transferido para a estufa para eliminação do solvente residual, resfriado em dessecador e pesado. Esta operação foi repetida em dois ensaios até obtenção de peso constante para posterior cálculo de rendimento extrativo. A torta dessolventizada foi armazenada para posteriores análises de interesse.

O material contido no balão (óleo extraído + hexano) foi conectado a um destilador para recuperação do hexano. Em seguida foi transferido para um rotaevaporador (Fisatom Brasil, mod. 801) e aquecido a 110 °C durante 2 horas em um banho termostatizado (Fisatom Brasil, mod. 550) com etilenoglicol, para eliminação do solvente residual contido no óleo e possíveis impurezas voláteis.

O óleo obtido pós-tratamento anterior foi aquecido a 105 °C em estufa durante 2 horas, resfriado em dessecador e pesado até obtenção de peso constante (dois ensaios) para o cálculo de rendimento em relação ao material colocado no cartucho de extração. O rendimento do óleo extraído pelo hexano foi calculado usando a mesma relação (Equação 3.1) aplicada para o cálculo do óleo de prensagem. A FIG. 12d mostra os óleos extraídos.

As tortas provenientes das prensagens foram trituradas em liquidificador laboratorial (Arno, mod. MAGF), peneiradas (peneira de 100 mesh) e extraídas do seu óleo residual. O procedimento usado foi semelhante ao descrito anteriormente para os grãos triturados e peneirados para aproveitamento deste óleo remanescente.

3.5. Análises e tratamentos realizados no óleo de moringa

As análises foram realizadas nos laboratórios: Laboratório de Combustíveis (LAC/DEQ), Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ/DEQ), Laboratório de Microbiologia (LMIC/DEQ) e Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI/DEQ) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Laboratório de Fluidos do Instituto Tecnológico de Pernambuco (LF/ITEP) e no Laboratório de Métodos de Extração e Separação da Universidade Federal de Goiás (LAMES/UFG).

3.5.1. Perfil dos ácidos graxos do óleo de moringa por cromatografia gasosa

A análise do óleo de moringa obtido por prensagem (Amostra 6, Tabela 17, p.76) foi realizada através da conversão deste em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES – Fatty Acid Methyl Ester), segundo o método de Hartman & Lago (1973) adaptado para microescala, seguida por análise cromatográfica e expressão percentual dos ácidos graxos presentes neste material (perfil graxo).

A metodologia consistiu inicialmente na preparação de uma mistura esterificante com 2,0 g de cloreto de amônio (Merck®), 60 mL de metanol (Tedia®) e 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (Merck®). Esta mistura foi mantida em refluxo sob agitação por 15 minutos em balão de fundo redondo adaptado a um condensador. Em seguida foi resfriada estocada em balão volumétrico de 100 mL com tampa de vidro.

Posteriormente, em um tudo de ensaio autoclavável de 20 mL, foi pesado cerca de 35,0 mg do óleo da moringa. Em seguida foram adicionados 3,0 mL de solução 0,5 mol/L de hidróxido de sódio (Merck®) em metanol seco (Tedia®) e aquecido por 10 min. em banho-maria a 90 °C. O tubo foi resfriado em banho de gelo e foram adicionados 9,0 mL da mistura esterificante previamente preparada. O tubo foi aquecido novamente por 10 minutos em banho-maria a 90 °C, resfriado em banho de gelo e adicionados 5,0 mL de n-heptano (Tedia®) e 2,0 mL de água destilada. Esta mistura foi agitada algumas vezes e deixada em repouso até a separação de fases. A fase heptânica foi coletada com pipeta tipo Pasteur e analisada por cromatografia gasosa.

Para análise da composição de FAMES e cálculo do teor de éster (rendimento em biodiesel) foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 7890, equipado com detector FID e injetor split/splitless. A coluna capilar utilizada foi a DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O forno foi operado sob temperatura inicial de 70 °C, sendo aquecido a 10 °C/min. até 240 °C, e mantido nesta temperatura por 13 min., sendo novamente aquecido a 5 °C/min. até 250 °C. O injetor foi mantido à temperatura de 310 °C, com volume de injeção de 2 µL, no modo split, com razão de split de 10:1. A temperatura do detector FID foi mantida a 310 °C. Hidrogênio 5.0 foi utilizado como gás de arraste à velocidade linear de 42 cm/s e Nitrogênio 5.0 foi usado como gás auxiliar a 20 mL/min. Os FAMES foram identificados pela comparação direta com amostras de composição conhecida, tais como o óleo de soja, amendoim e crambe, pela análise de padrões de referência de FAMES (Nu-Check Prep®) e por análises via cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), usando cromatógrafo a gás modelo Shimadzu 17A acoplado a espectrômetro de massas QP-5050 Shimadzu, com interface a 280 °C. O gás de arraste utilizado nos ensaios em GC-MS foi

o hélio 5.0 à velocidade linear de 42 cm/s. As condições operacionais para forno, injetor e coluna capilar foram as mesmas utilizadas para cromatografia gasosa de alta resolução com detector de ionização por chama.

3.5.2. Determinação da massa molar do óleo de moringa

Para determinação da massa molar do óleo de moringa utilizou-se os resultados da composição centesimal determinada por cromatografia gasosa com detector FID a partir do método analítico de transesterificação descrito no tópico anterior.

A Equação 3.2 montada em função da estrutura básica de um triacilglicerol genérico foi usada para calcular a massa molar (g/mol) do óleo de moringa investigado.

$$M_O \text{ (g/mol)} = \sum [(3 \times M_{AG} - 3 \times M_H + 1 \times M_{F,GL}) \times (\%_{AG} / 100)] \quad (3.2)$$

Ou de forma simplificada:

$$M_O \text{ (g/mol)} = \sum [(3 \times M_{AG} + 38) \times (\%_{AG} \times 0,01)] \quad (3.3)$$

Onde:

M_O – massa molar média (g/mol) do óleo obtida por cálculo de resultados experimentais dos componentes graxos presentes considerados como triacilgliceróis ou triglicerídeos;

M_{AG} - massa molar (g/mol) de cada ácido graxo correspondente que participa da composição do óleo;

M_H - massa molar (g/mol) do hidrogênio ácido que participa da composição do ácido graxo correspondente, sendo igual a 1;

$M_{F,GL}$ – massa do fragmento do glicerol estruturador do triglicerídeo com contribuição de 3 carbonos e 5 hidrogênios, correspondendo a uma participação em (g/mol) de $3 \times 12 + 5 \times 1 = 41$;

$\%_{AG}$ – percentual do ácido graxo contido no óleo obtido experimentalmente por um dos métodos analíticos empregados.

3.5.3. Purificação do óleo de moringa misto

Os óleos de moringa brutos (por prensagem e por solvente hexano), o misto bruto (proporção 1:4; por prensagem/por solvente) e o purificado (misto, degomado, neutralizado, lavado e seco) tiveram sua monitoração de acidez baseado na metodologia do IAL (titulação volumétrica ácido-base com hidróxido de sódio e fenolftaleína como indicador em meio éter etílico:etanol anidro) até atingir o limite aceitável (máximo de 0,5 mg KOH/g óleo ou máximo

de 0,5% em ácido oléico) (Oliveira et al, 2012). O óleo misto bruto recebeu tratamentos de degomagem, neutralização, lavagem e secagem para adequar-se como matéria-prima do biodiesel. As técnicas foram adaptadas experimentalmente baseando-se nos fundamentos teóricos de Ramalho & Suarez (2013).

Degomagem - cerca de 250 mL do óleo misto bruto foi colocado em Erlenmeyer de 500 mL e aquecido a 60 °C e recebeu 50 mL de água deionizada aquecida na mesma temperatura (equivalente a 20% e calculado baseado na quantidade da amostra). Esta mistura, mantida a 60 °C em banho termostaticado (Fisatom Brasil, mod. 550) com etilenoglicol, foi homogeneizada com agitador mecânico (Fisatom Brasil, mod. 713D) em 500 rpm durante 50 minutos. Em seguida foi transferida para tubos plásticos graduados de 100 mL e centrifugada por 20 minutos a 5000 rpm. A fase leve, representada pelo óleo degomado (cerca de 225 mL) foi transferida para outro Erlenmeyer de 500 mL para ser neutralizada e a fase densa (cerca de 75 mL contendo gomas e água usada na degomagem) foi separada e parte dela guardada para possíveis estudos.

Neutralização - o óleo de moringa degomado (cerca de 225 mL e colocado em Erlenmeyer de 500 mL) foi tratado por 83 mL de solução de hidróxido de sódio (50 mg NaOH/g solução aquosa ou 5% m/v) usando o princípio da estequiometria molar de reação entre ácidos graxos livres (acidez total) e hidróxidos numa reação de neutralização ácido-base de formação de sal e água, sendo, neste caso o sal, sabão de ácido graxo e água (saponificação a frio ou hidrólise alcalina). A neutralização foi realizada a frio com agitação análoga à degomagem, usando 500 rpm de rotação do agitador mecânico (Fisatom Brasil, mod. 713D) por 15 minutos. A mistura foi colocada em tubos plásticos graduados de 100 mL e centrifugada por 15 minutos a 5000 rpm produzindo um sobrenadante de cerca de 150 mL (óleo neutralizado) e uma fase densa com cerca de 155 mL (mistura de sabões de ácidos graxos, água e impurezas arrastadas) que foi separada do óleo e parte dela guardada para futuras investigações. Foi realizado teste de índice de acidez no óleo neutralizado sobrenadante.

Lavagem - o óleo neutralizado (cerca de 150 mL) foi transferido para um Erlenmeyer de 500 mL e lavado com água fria em proporção 1:1, ou seja, usando 150 mL de água deionizada. A mistura foi agitada a 1000 rpm (agitador mecânico Fisatom Brasil, mod. 713D) para promover maior interação entre as fases oleosa e aquosa e facilitar a remoção do excesso de sabões e impurezas presentes no óleo. A lavagem foi complementada por decantação natural por 2 horas para separação das duas fases, inferior (aquosa contendo sabões solubilizados e impurezas solúveis arrastadas) que foi desprezada e a superior, o óleo lavado.

Esta operação foi repetida por mais duas vezes de forma análoga e, depois da terceira, feito um teste de centrifugação em pequena escala (10 mL do óleo lavado por três vezes) para investigar possível presença de fase aquosa no óleo (sendo constatado ausência de fases após 15 minutos a 3000 rpm).

Secagem - o óleo lavado (cerca de 148 mL) foi transferido para um Erlenmeyer de 250 mL e aquecido a 110 °C em banho termostatizado (Fisatom Brasil, mod. 550) com etilenoglicol durante 60 minutos e a cada 5 minutos agitado vigorosamente com bastão de polietileno para eliminar possível resíduo de água ocluída neste material. O óleo de moringa tratado após secagem apresentou volume aproximadamente de 148 mL.

O óleo de moringa purificado, em condições aceitáveis de acidez (máximo de 0,5 mg KOH/g óleo) e teor de água (máximo 0,1% ou 1000 mg/kg), segundo Oliveira et al (2012), foi a matéria-prima usada para a produção do biodiesel metílico em rota alcalina com hidróxido de potássio. Este óleo foi caracterizado através dos parâmetros: viscosidade cinemática, massa específica, índice de acidez, turbidez e teor de água (Karl Fischer). Os parâmetros índice de acidez e teor de água foram os mais preocupantes e rigorosamente ajustados para evitar interferência competitiva de saponificação ou hidrólise do óleo purificado no processo de transesterificação alcalina (produção do biodiesel).

3.5.4. Caracterização físico-química dos óleos brutos e purificado

Os óleos brutos de moringa extraídos dos grãos por prensagem e por hexano (Amostras 6 e 7, TAB. 17, p.76) foram caracterizados através dos parâmetros físico-químicos: índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo, massa específica, viscosidade cinemática, turbidez, poder calorífico, teor de água e teor de cinzas. Os índices de acidez e peróxido foram utilizados para avaliar a degradação ou estabilidade do óleo de moringa antes da utilização como matéria-prima para a produção do biodiesel. Os índices de saponificação e de iodo para comparações com outros óleos vegetais tradicionais. A massa específica e a viscosidade como critérios físico-químicos gerais comuns em óleos vegetais ou minerais. A turbidez com intenção de medir a intensidade provocada por materiais coloidais dispersos nestes óleos e possivelmente influenciadores negativamente para a produção de biodiesel. O teor de água para avaliar possível interferência desta substância na conservação do óleo e sua influência na produção do biodiesel. Os teores de água e cinzas e o poder calorífico para avaliação do potencial energético destas biomassas.

O óleo de moringa misto bruto teve monitoração inicial e evolutiva durante os tratamentos recebidos (degomagem, neutralização, lavagem e secagem) através do índice de

acidez e da turbidez. O óleo purificado foi caracterizado em massa específica, viscosidade cinemática, poder calorífico superior e inferior, cinzas e teor de água.

Os índices de acidez, de peróxido, de saponificação e de iodo foram determinados segundo metodologias do Instituto Adolfo Lutz - IAL (Métodos Físico-químicos para Análises de Alimentos, IV Edição, 1ª Digital, 2008). Algumas das metodologias do IAL são baseadas na American Oil Chemists' Society - AOCS (Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 4a. ed. Champaign, USA, AOCS, 1990).

As análises de massa específica (NBR 14065/ASTM D4052 e NBR 7148), viscosidade cinemática (NBR 10441/ASTM D445) e teor de água por Karl Fischer (NBR 11348/ASTM D6304) segundo metodologias da ABNT/ASTM, em suas normas específicas discriminadas entre parênteses.

A análise de turbidez foi determinada nos óleos de moringa (prensagem, por solvente, misto e purificado) e durante os tratamentos (óleo degomado, óleo neutralizado e óleo lavado) seguindo o procedimento operacional padrão do equipamento (Turbidímetro Hach 2100N).

Os poderes caloríficos dos óleos (brutos e purificado) foram determinados usando o procedimento operacional padrão do equipamento (Calorímetro IKA C 200) e o teor de cinzas por método gravimétrico (NBR 15586).

A FIG. 13 mostra os óleos de moringa: bruto por prensagem (A), bruto por solvente (B), bruto misto (C) e misto purificado (D).

FIGURA 13 - Aspecto dos óleos de moringa estudados



Fonte: Autor (2014).

3.6. Produção, purificação e caracterização do biodiesel metílico

A produção do biodiesel (Amostra 11, TAB. 17, p.76) foi realizada com o óleo misto purificado descrito no tópico anterior. O óleo misto bruto apresentava uma acidez bem elevada para padrões de matéria-prima oleaginosa de produção de biodiesel pela rota alcalina homogênea, daí a necessidade dos tratamentos aplicados a este para atingir condições analíticas adequadas.

Para a preparação do biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos) são necessários determinações de massas molares do óleo utilizado (no caso da moringa, para cálculos de quantidades molares a serem usadas, Equações 3.2 ou 3.3 (p.81) e do biodiesel obtido (para quantificação de rendimento e caracterização final, Equações 3.4 ou 3.5 (p.88), adequações de condições experimentais, escolha dos reagentes, preparo de soluções de matérias-primas, produção e purificação do biodiesel e caracterizações analíticas, conforme descrições seguintes.

3.6.1. Matérias-primas utilizadas

As matérias-primas usadas para a produção do biodiesel metílico foram: o óleo de moringa misto purificado, conforme descrito anteriormente em 3.5.3, o metanol grau analítico (pureza de 99,8% e umidade máxima de 0,1% - Química Moderna), hidróxido de potássio grau analítico (85% de pureza - Nuclear) e o sulfato de sódio anidro (99% de pureza - Química Moderna).

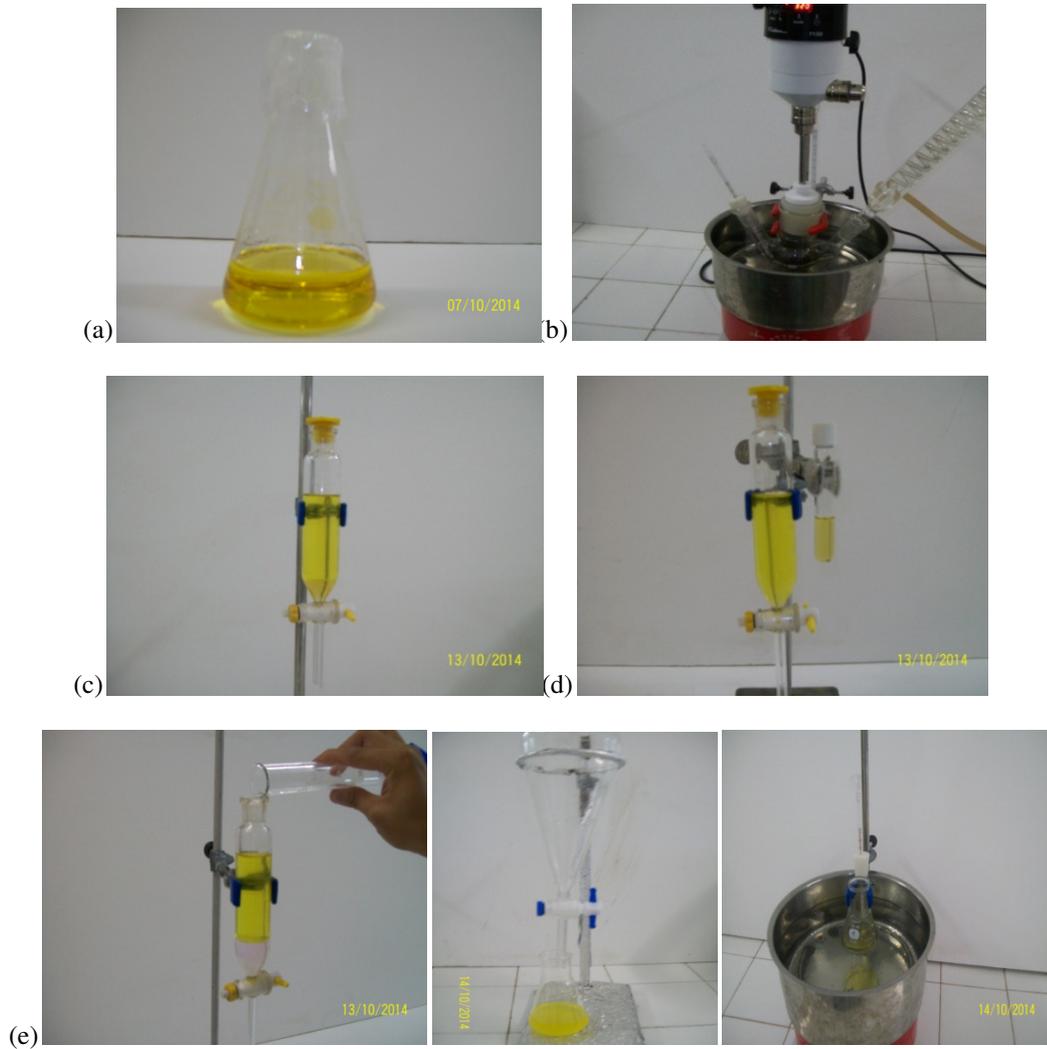
O catalisador (hidróxido de potássio dissolvido em metanol) foi preparado em condições ambientais laboratoriais, previamente ao momento de execução da produção do biodiesel.

3.6.2. Condições da transesterificação em bancada

Os experimentos de transesterificação alcalina (produção do biodiesel) foram conduzidos com o óleo de moringa misto purificado (FIG.14a) e o álcool metílico (metanol) grau analítico (Química Moderna) em escala laboratorial, numa razão molar de 6:1, metanol:óleo, temperatura de reação de 60 °C, tempo de reação de 60 minutos, 0,8% de hidróxido de potássio grau analítico (Nuclear) como catalisador (calculado em relação à massa do óleo empregada) e agitação do meio reacional (agitador mecânico Fisatom Brasil, mod. 713D) em 300 rpm. As condições escolhidas para o experimento foram baseadas em Moser (2009) que relata diversas referências e condições de produção de biodiesel, Naik et al (2008) para uma planta indiana de sementes oleaginosas e Rashid et al (2008) em

transesterificação alcalina homogênea com o óleo de moringa, com algumas adaptações em tipo e quantidade do catalisador, tempo e temperatura da reação e equipamentos utilizados.

FIGURA 14 - Produção e purificação do biodiesel do óleo de moringa purificado



(a) Óleo de moringa misto purificado; (b) Óleo de moringa misto e purificado usado como matéria-prima (b) Reator usado na preparação do biodiesel metílico (c) Fases produzidas na transesterificação e decantadas (d) Fases brutas separadas, leve e densa (e) Purificação do biodiesel metílico (lavagem e secagem).

Fonte: Autoria própria (2014).

O experimento de transesterificação foi realizado com 40g do óleo de moringa misto purificado, 11 mL de metanol (massa de cerca de 8,6 g convertida em volume com uso da sua densidade de 0,79 g/mL) e 0,38 g de hidróxido de potássio (massa corrigida da teórica calculada de 0,32g devido à pureza do reagente em 85%), detalhado no Apêndice A.

O reator usado (FIG. 14b) na produção do biodiesel (transesterificação alcalina homogênea) foi um frasco de vidro de borossilicato de 250 mL com três bocas, de capacidade acima do calculado para a mistura do meio reacional dotado de selo hidráulico, agitador mecânico (Fisatom Brasil mod. 713D), termômetro e condensador de refluxo para garantir perfeita homogeneização, segurança, controle de temperatura da reação e evitar entrada de umidade ou perda de material por volatilização.

Ao final do tempo da reação (60 minutos), o material foi transferido para funil de separação (seco e tarado) para quantificação de produção das duas fases (FIG. 14c) desta transesterificação (fase leve de ésteres metílicos e impurezas e fase densa com glicerina e impurezas). Após 4 horas de decantação natural, as fases foram separadas (FIG. 14d) e pesadas para quantificação volumétrica e gravimétrica do balanço de massa reacional.

3.6.3. Purificação do biodiesel

O biodiesel produzido impuro (fase leve metílica da transesterificação) foi lavado por duas vezes com água destilada (proporção de 1:2, biodiesel/água) para retirar o excesso de álcool, catalisador e impurezas. Em seguida, usando sempre a proporção de 1:2 (biodiesel:agente de lavagem) com solução a 2% de ácido fosfórico (Química Moderna) e três lavagens com água destilada para retirar excesso de produtos formados na reação de neutralização (fosfato de potássio e outros sais de ácido graxos) e, após cada lavagem, foi medido o seu pH indiretamente usando monitoramento das águas de lavagens com fenolftaleína, vermelho de metila e fita de papel de pH universal com 4 escalas (faixa de 0 a 14 da Merck) até que estas se apresentassem neutras.

Após o processo de lavagem, o biodiesel produzido e neutralizado (Amostra 11, Tabela 17, p.76) foi transferido para um Erlenmeyer de 125 mL e aquecido a 70 °C por 30 minutos em banho termostatizado (Fisatom Brasil, mod. 550) com etilenoglicol e homogeneizado manualmente por rotações do Erlenmeyer a cada 5 minutos e com bastão de polietileno nas paredes do fundo do recipiente para facilitar a expulsão do excesso de água de lavagem ocluída. Em seguida foi resfriado e recebeu cerca de 20% em massa de sulfato de sódio anidro para retirar umidade residual. Este material (biodiesel + sulfato de sódio) foi homogeneizado durante 30 minutos, filtrado usando vácuo em papel de filtro qualitativo e transferido para frasco âmbar.

As etapas dos tratamentos de purificação e quantificação dos balanços de massa e volumétrico do biodiesel produzido consistiram de separação de fases, lavagens sucessivas, secagem e pesagens (FIG. 14e). As pesagens foram realizadas nas fases brutas juntas e

separadas e na fase leve (biodiesel metílico) lavada e seca para quantificar os rendimentos processuais em evolução e final. A glicerina impura (fase densa recuperada) produzida na transesterificação foi armazenada em tubo de vidro âmbar para posterior investigação de interesse nesta cadeia sustentável de co-produtos.

O biodiesel purificado (ésteres metílicos do óleo de moringa purificado) foi analisado em alguns parâmetros de especificações da resolução n.45/2014 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

3.6.4. Determinação da massa molar do biodiesel produzido

Para determinação da pureza e do rendimento do biodiesel foi calculado a sua massa molar baseando-se na composição centesimal determinada por cromatografia gasosa com detector FID a partir da transesterificação do óleo de moringa deste estudo usado o método analítico de Hartman & Lago (1973).

A Equação 3.4 montada em função da estrutura básica de um monoéster graxo genérico e pode ser usada para calcular a massa molar (g/mol) do biodiesel produzido.

$$M_B \text{ (g/mol)} = \sum [(1 \times M_{AG} - 1 \times M_H + 1 \times M_{F.ALC}) \times (\%_{AG} / 100)] \quad (3.4)$$

Ou de forma simplificada:

$$M_B \text{ (g/mol)} = \sum [(1 \times M_{AG} - 1 \times M_{F.ALC}) \times (\%_{AG} \times 0,01)] \quad (3.5)$$

Onde:

M_B – massa molar média (g/mol) do biodiesel obtida por cálculo de resultados experimentais dos componentes graxos presentes considerados como triglicerídeos;

M_{AG} - massa molar (g/mol) de cada ácido graxo correspondente que participa da composição do óleo;

M_H - massa molar (g/mol) do hidrogênio ácido que participa da composição do ácido graxo correspondente, sendo igual a 1;

$M_{F.ALC}$ – massa do fragmento alquila do álcool usado na transesterificação, podendo ser metila (-CH₃) com contribuição de 1 carbono e 3 hidrogênios, correspondendo a uma participação em (g/mol) de 12+3x1 = 15 ou etila (-C₂H₅) e participação de 2x12+5x1 = 29 ;

$\%_{AG}$ – percentual do ácido graxo contido no óleo obtido experimentalmente por um dos métodos analíticos empregados.

3.6.5 Análises realizadas no biodiesel metílico do óleo de moringa

As análises foram realizadas nos laboratórios: Laboratório de combustíveis (LAC/DEQ), Laboratório de engenharia ambiental e da qualidade (LEAQ/DEQ) e Laboratório de cromatografia instrumental (LCI/DEQ) do departamento de engenharia química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Laboratório de fluidos do Instituto Tecnológico de Pernambuco (LF/ITEP) e no Laboratório de métodos de extração e separação da Universidade Federal de Goiás (LAMES/UFG).

Os parâmetros avaliados foram realizados através das metodologias da ABNT, ASTM e EN/ISO (norma europeia) conforme discriminados: massa específica a 20 °C pelo método do densímetro (NBR 7148), viscosidade cinemática a 40 °C (NBR 10441/ASTM D445), índice de acidez total por titulação (NBR 9866), e teor de água por Karl Fischer (NBR 11348/ASTM D6304), glicerol, mono, di e triacilgliceróis (ASTM D6584/2013 - Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography) e teor de éster (EN 14103/2011 - Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAMES) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents). Todas as normas citadas para execução das análises são referendadas pela portaria n.45/2014 de 25/08/2014 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), do Brasil.

3.7. Análises com fins energéticos nas amostras obtidas da moringa

A determinação do poder calorífico superior das amostras serve para quantificar o potencial energético disponível nessas biomassas. As análises do teor de umidade e do teor de cinzas das amostras foram realizadas para auxiliar em avaliações de possíveis aplicações das biomassas como combustíveis alternativos (Garcia, 2002).

Os parâmetros analisados nas amostras (TAB. 17, p.76) com fins energéticos foram: poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), teor de umidade (para as amostras sólidas), teor de cinzas e teor de água (para amostras líquidas) e indicadas a seguir.

3.7.1. Umidade

A determinação da umidade foi realizada por secagem em estufa. Este método é aplicado para determinar a umidade da matéria orgânica de origem vegetal, através da secagem em estufa a 105 ± 3 °C, seguida do resfriamento e determinação da massa da

amostra. Essa determinação foi realizada nas Amostras 3, 4, 5, 8 e 9 (Norma NBR 14660, da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas).

3.7.2. Cinzas

A determinação de cinzas foi realizada por calcinação da amostra em mufla. Este método é aplicado para determinar cinzas de matéria orgânica de origem vegetal, através da calcinação ou incineração em mufla a 775 ± 25 °C, seguida do resfriamento e determinação da massa da amostra. Essa determinação foi realizada nas Amostras de 3 a 11 (Norma NBR 9842, da ABNT).

3.7.3. Poder calorífico

As análises do poder calorífico superior (PCS) das amostras foram feitas em Calorímetro automático – modelo IKA C 200, o qual funciona de acordo com o método isoperibólico, ou seja, a camisa externa do calorímetro é mantida a uma temperatura constante ($28,000$ °C \pm $0,005$ °C) enquanto a temperatura do vaso interno varia. Essa determinação foi realizada nas Amostras de 3 a 11. O procedimento experimental foi realizado através das instruções de operação do equipamento. O poder calorífico inferior foi calculado com base nos valores do PCS e umidade da amostra (teor de água determinado por Karl Fischer).

3.7.4. Teor de água pelo método de Karl Fischer

Realizado em algumas amostras devido a sua natureza intrínseca. Estas amostras foram: óleo bruto de moringa extraído dos grãos por prensagem mecânica (Amostra 06), óleo bruto de moringa extraído por uso do solvente hexano em Soxhlet (Amostra 07), óleo de moringa purificado (Amostra 10 - mistura dos dois óleos brutos, degomado, neutralizado, lavado e seco) e biodiesel metílico (Amostra 11) obtido do óleo purificado.

Este ensaio analítico consiste numa titulação coulométrica no equipamento de Karl Fischer usando uma solução reativa específica e faz a dosagem exclusiva da água contida no material a ser analisado. O procedimento experimental foi realizado obedecendo às instruções de trabalho do equipamento que é regido pelas normas NBR 11348 da ABNT e D6304 da ASTM. As duas normas são recomendadas pela Portaria n.45/2014 da ANP.

3.8. Quantificação das biomassas produzidas das sementes

Para estimar a produção do biodiesel e seus co-produtos a partir das sementes de moringa numa cadeia sustentável foram realizados os seguintes passos:

1. Pesagem de cerca de 200 g de sementes em triplicata;
2. Descascamento e separação em duas partes (cascas das sementes e grãos oleaginosos);
3. Pesagem destes novos materiais gerados em triplicata e calculados os seus percentuais médios;
4. Os grãos oleaginosos foram convertidos em óleos e tortas (em processos de extração por solvente ou por prensagem mecânica) em duplicata;
5. O óleo de moringa purificado foi transesterificado num único ensaio para calcular o rendimento da fase leve (biodiesel impuro) e fase densa (glicerina impura);
6. O biodiesel foi purificado e quantificado em teor de éster (pureza) para calcular o rendimento total a partir das sementes.

..... **CAPÍTULO 4**

..... **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

.....

4.1. Rendimentos extrativos dos óleos de prensagem e por solvente

A TAB. 18 mostra os percentuais para os óleos de moringa extraídos por prensagem mecânica a frio (Amostra 6) e por hexano em Soxhlet (Amostra 7) dos grãos oleaginosos (Amostra 5), listadas na TAB. 17 (p.76).

TABELA 18 - Rendimentos extrativos do óleo da moringa deste estudo

Rendimento extrativo (%)		
Óleo de Prensagem (Amostra 6)	Óleo por Solvente (Amostra 7)	Óleo retido na torta gorda (grão prensado)
11,36 %	36,48 %	25,12%

Conforme mostra a TAB. 18, o rendimento médio de óleo extraído dos grãos oleaginosos foi de 11,36% na prensagem e de 36,48% na extração por hexano. A torta do grão obtida na prensagem (torta gorda) apresentou 25,12% de óleo retido que foi recuperado usando extração com hexano. A torta exaurida de óleo e dessolventizada apresentou 55,95% em relação à quantidade do grão oleaginoso de partida. O aumento do rendimento extrativo por solvente é maior devido à solubilização e arraste de componentes de natureza similar óleo-solvente enquanto na prensagem, a torta gorda, por conter muita fibra, retém grande quantidade de óleo em seu interior.

O rendimento extrativo da prensagem (11,36%) mostra-se abaixo de resultados encontrados na literatura, variando entre 19% (Parrota, 2009) e 25,8% (Tsaknis et al., 1999). Esse resultado deve-se principalmente ao extrator utilizado (manual, artesanal, pequena dimensão e com processamento viável máximo de 250 g do material por batelada), causando grande perda de óleo retido nas paredes, pistão do êmbolo e telas de filtração. A extração se torna mais viável quando são usadas prensas mais industrializadas com parafuso sem fim e aquecimento do material na própria extrusora. Apesar desta limitação extrativa, o óleo é de ótima qualidade sensorial (cor amarela clara e odor frutal) e boa fluidez. O revestimento

cromado do extrator e a coleta do óleo em saco plástico de polietileno virgem evitaram arraste de materiais ferrosos, muito comuns em extrações grosseiras. Outros fatores associados que explicam este baixo rendimento extrativo na prensagem são: heterogeneidades nas amostras colhidas (árvores de locais e culturas diferentes), irregularidade no tempo de maturação das vagens e perda de material por volatilização (o grão oleaginoso foi pesado e aquecido durante 2 horas a 105 °C em estufa e depois foi prensado – esse material possuía 5,12% de umidade gravimétrica, geralmente representada por água e materiais voláteis que influenciou em maior quantidade de material inicial para cálculo do rendimento, reduzindo o percentual do óleo encontrado, proporcionalmente).

Por outro lado, para a extração por solvente, as árvores mesmo sendo de jardins, mostraram-se bastante produtivas em percentuais de óleo (TAB. 19) e bem similar a diversos trabalhos da literatura (TAB. 6, p.44), porém com perdas ainda grandes de 7,57%.

TABELA 19 - Detalhes da extração do óleo de moringa dos grãos oleaginosos por solvente

Quantificação e previsão do material (% , m/m)			
Óleo extraído	Torta obtida do grão extraído	Óleo previsto na extração (100 - % torta)	Perda de óleo na extração
36,48%	55,95%	44,05%	7,57%

Do confronto entre os dados obtidos (TAB. 19) com a literatura (TAB. 6, p.44) observam-se uma correlação de similaridade das condições de extração do óleo. No entanto, os resultados desse estudo foram um pouco menores, podendo ser atribuído ao tipo das condições das sementes, seja em manipulação ou condições de sua produção. Os resultados deste estudo (extração com solvente) convergem com os de Tsaknis et al. (1999) que obtiveram o óleo por prensagem a frio e usando solventes, hexano e mistura metanol/clorofórmio, com rendimentos de 25,8%, 35,7% e 31,2%, respectivamente e são relativamente inferiores aos estudos de Anwar & Bhangar (2003) que obtiveram o óleo por extração com solvente hexano com rendimento de 40,4%; Serra et al (2007), que obtiveram o óleo por extração com solvente hexano e rendimento de 39% e Oliveira et al (2012) que obtiveram o óleo por extração com hexano com rendimento de 40%. Goja (2013) obteve o óleo por extração com solvente hexano e rendimento de 34,5%, inferior ao obtido neste estudo.

Portanto, para os grãos oleaginosos das sementes de moringa, por extração com solvente, podem-se considerar a variação do óleo entre 36,48% (obtido experimentalmente) e 44,05% (previsto e calculado por diferença) ou 38,35% (calculado com redução de 5,12% de massa aos grãos oleaginosos antes da extração devido à umidade gravimétrica perdida no aquecimento) e 46,31% (previsto e calculado por diferença). É possível melhorar o rendimento extrativo mostrados por diversos autores (TAB. 6, p.44), podendo até superá-los com os devidos cuidados operacionais. Apesar do maior rendimento na extração por solvente, as características do óleo de moringa foram alteradas com efeito depreciativo, principalmente nos índices de acidez e peróxido, além de pequena alteração na cor e odor.

Tsaknis et al (1999) reforçam que os rendimentos extrativos estão condicionados à metodologia utilizada, procedimentos operacionais, cuidados na manipulação, erros operacionais grosseiros, mas principalmente, das condições da matéria-prima (sementes e grãos gerados) que podem variar bastante em função das suas condições edafoclimáticas de produção, além do tempo de armazenamento e extração.

4.2 Análises realizadas nos óleos de moringa brutos e purificado

4.2.1 Parâmetros cromatográficos do óleo de prensagem esterificado

A TAB. 20 mostra os resultados experimentais para os ésteres metílicos do óleo de moringa obtido por prensagem (Amostra 6, TAB. 17, p.76) e esterificado (p.80).

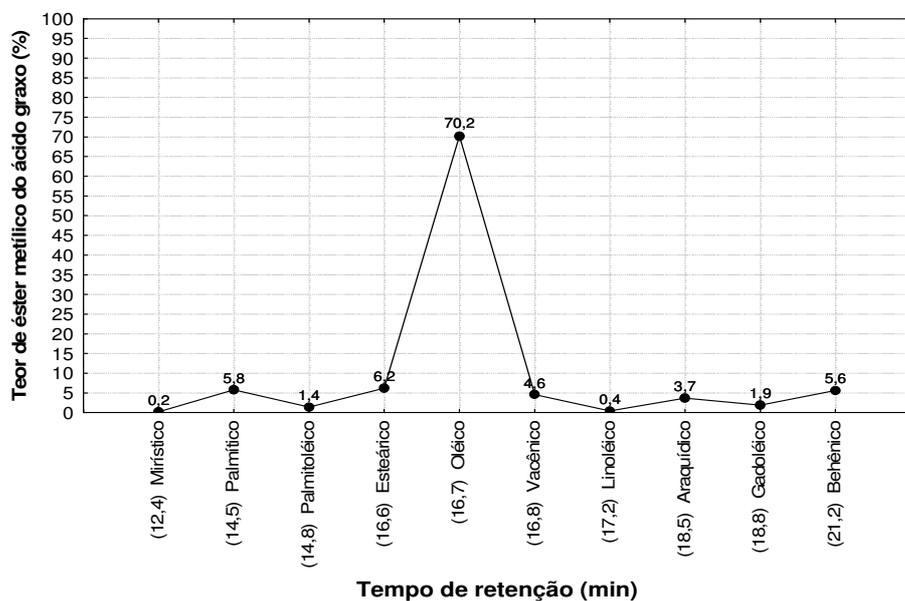
TABELA 20 – Perfil de ácidos graxos do óleo de moringa de prensagem e esterificado

Tempo de retenção (min)	Símbolo do ácido graxo	Éster metílico do ácido graxo	Notação taquigráfica	Teor (%)	Tipos de ácidos graxos (%)
12,4	M	Mirístico	C14:0	0,2	Ácidos graxos saturados (SFA) - 21,5
14,5	P	Palmítico	C16:0	5,8	
14,8	Po	Palmitoléico	C16:1c9	1,4	Ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs) - 78,1
16,6	S	Esteárico	C18:0	6,2	
16,7	O	Oléico	C18:1c9	70,2	Ácidos graxos di-insaturados (DUFAs) - 0,4
16,8	V	Vacênico	C18:1c11	4,6	
17,2	L	Linoléico	C18:2c9,12	0,4	Ácidos graxos tri-insaturados (TUFAs) - 0,0
18,5	A	Araquídico	C20:0	3,7	
18,8	Ga	Gadoléico	C20:1c11	1,9	Ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs) - 0,0
21,2	Be	Behênico	C22:0	5,6	

Fonte: Autoria própria (2015).

Para efeito comparativo com os dados obtidos neste estudo de caracterização graxa, a TAB. 7 (p. 45) mostra a composição dos ácidos graxos presentes no óleo das sementes da moringa procedentes de várias localizações e regiões do mundo. Na avaliação destes dados observa-se que há uma convergência internacional na quantificação destes componentes prevalecendo um percentual de ácidos graxos insaturados (com destaque para o ácido oléico (FIG. 15), monoinsaturado com 18 átomos de carbono e configuração *cis*, variando de 67,9 a 78,0 %, com média de 72,95%) sobre os ácidos saturados.

FIGURA 15 – Perfil graxo do óleo de moringa expresso em éster metílico



Fonte: Autoria própria (2015).

Como consequência desse teor de ácido oléico em sua estrutura, o óleo possui boa fluidez e é menos sujeito a rancificação ou deterioração oxidativa, sendo bastante versátil na produção de biodiesel (Tsaknis et al, 1999). Atabani et al (2013) obtiveram a estabilidade oxidativa (Rancimat a 110 °C) de 41,75 h (para o óleo de moringa) e 6,09 h (para o óleo de soja), mostrando esta tendência na estabilidade do óleo como matéria-prima e posterior manutenção no biodiesel (ésteres metílicos) resultante, com valores de 12,64 h para o de moringa e 4,08 h para o de soja. Silva et al (2015) encontraram 7,63 h para o biodiesel (B100) do sebo bovino. Melo (2010) obteve 7,6 h para a estabilidade oxidativa do óleo de moringa usando o mesmo tipo de equipamento e condições do ensaio. Tsakinis et al (1999) determinaram os valores da estabilidade oxidativa (Rancimat a 120°C) antes e depois da degomagem do óleo de moringa por extração a frio (34,1 e 18,9 h, por extração com solvente hexano 36,8 e 10,8 h) e por extração com mistura de solventes clorofórmio/metanol (46,2 e

16,5 h), respectivamente, mostrando que a estabilidade do óleo bruto é cerca do dobro ou triplo que a do óleo degomado, explicado pela presença de grande quantidade de tocoferóis.

Segundo Waynick (2005), a estabilidade oxidativa de um oleaginoso saponificável pode ser avaliada através do potencial de oxidação primária usando o índice de oxidabilidade (IO) pela equação:

$$IO = \{[(0,02 \times \% \text{ oléico}) + (\% \text{ linoléico}) + (2 \times \% \text{ linolênico})]/100\}.$$

Calculando este índice para o óleo de moringa deste estudo com os dados da TAB. 20 (p.94), tem-se:

$$IO = \{[(0,02 \times 74,8) + (0,4) + (2 \times 0,0)]/100\} = 0,019.$$

Calculando este índice para as matérias-primas mais usadas no Brasil para produção de biodiesel (óleo de soja e sebo bovino) com os dados médios da TAB. 13 (p.52), tem-se:

$$IO = \{[(0,02 \times 23,1) + (54,3) + (2 \times 6,1)]/100\} = 0,67 \text{ para o óleo de soja e}$$

$$IO = \{[(0,02 \times 35,8) + (3,46) + (2 \times 0,0)]/100\} = 0,042 \text{ para o sebo bovino.}$$

Nota-se que o IO do óleo de soja é cerca de 35 vezes maior e o do sebo cerca de 2 vezes maior que o do óleo de moringa. Diante destes resultados pode-se sugerir uma maior estabilidade oxidativa para o óleo de moringa em relação ao óleo de soja e o sebo bovino, confirmada nos dados experimentais do parágrafo anterior, para os óleos e biodieseis derivados. Quanto maior o valor do IO, mais susceptível à oxidação o material graxo e menos estável em termos de estabilidade oxidativa (Waynick, 2005).

Na TAB. 7 (p.45) são mostrados resultados de estudos com o óleo da moringa em países africanos (Burkina Faso, Quênia e Sudão), asiáticos (Índia, Malásia e Paquistão) e no Brasil (em Sergipe e Goiás). Mesmo de procedências distintas e globais houve uma convergência de perfil graxo para o óleo de moringa. A média do continente africano ficou em 21,33% de ácidos graxos saturados e de 77,11% de insaturados, no continente asiático ficou em 24,96% de saturados e 74,16% de insaturados e, no Brasil, 17,9 % de ácidos graxos saturados e de 82,1 % de insaturados. Como média global nestes estudos tem-se 21,91% de saturados e de 78,09% de insaturados. O resultado deste estudo quantificou em 21,5% para ácidos graxos saturados e 78,1% de ácidos graxos insaturados para o óleo de moringa,

convergindo com a média global, ratificando a composição graxa desta espécie oleaginosa vegetal, mesmo procedente de regiões mundiais bem distintas.

Nos cálculos descritos no parágrafo anterior não foi considerado os resultados do estudo de Goja (2013) no Sudão por este ter apresentado um perfil graxo muito diferente e baixo em termos de ácido oléico (48,09%), comparados aos demais e um valor muito alto em termos de ácido linolênico (32,88%, um ácido graxo com três ligações duplas, ou seja, um poliinsaturado). Este óleo seria mais suscetível a degradação oxidativa e menos aconselhado para produção de biodiesel, mais adequado para outros fins de aplicações como alimentício ou cosmético. Tsaknis et al (1999) e Compaoré et al (2011), com amostras do continente africano, foram mais convergentes enquanto o de Goja (2013), bastante singular, sugerindo outra espécie, ou variedade diferente dos demais e deste estudo. Dos estudos com amostras do continente asiático, o que ficou mais fora da média foi o de Abdulkarim et al (2005) na Malásia em termos de ácido oléico (67,9%), abaixo do encontrado neste estudo (70,2%).

4.2.2. Parâmetros físico-químicos dos óleos de moringa

A TAB. 21 mostra os resultados dos parâmetros analíticos: massa específica, viscosidade cinemática, índices (acidez, peróxido, saponificação e iodo), turbidez e teor de água para os óleos de moringa de prensagem, obtido por solvente, misto e o purificado.

Os parâmetros escolhidos nesta caracterização foram para avaliar a degradação do óleo pós-extração e durante a conservação em temperatura ambiente laboratorial (índice de acidez, índice de peróxido e teor de água) e características gerais de óleos vegetais (massa específica, viscosidade cinemática, índice de saponificação e de iodo). A turbidez, como parâmetro complementar para avaliar possíveis interferentes, representados principalmente por fosfatídeos e outros produtos coloidais presentes. Esses parâmetros são importantes para boa condução da rota de produção do biodiesel, principalmente na transesterificação alcalina homogênea, que foi utilizada neste estudo.

Os valores das referências lançados na TAB. 8 (p.46) foram obtidos do óleo de moringa extraído das sementes ou dos grãos por prensagem e por hexano para melhor conexão com os dados deste estudo (TAB. 21). Tsaknis et al (1999), com variedade de sementes oriundas do Quênia e Lalas & Tsaknis (2002), com variedade da Índia, foram utilizados como referências comparativas por terem extraídos óleo de moringa por prensagem e uso de solventes (hexano ou mistura metanol/clorofórmio), além de realizarem diversos ensaios físico-químicos que contemplam a caracterização analítica desse graxo vegetal para fins diversos, inclusive como matéria-prima para biodiesel. Rahman et al (2009), com

variedade de moringa de Bangladesh, serviram de complemento de referência contemplando índice de peróxido e os demais parâmetros (índice de acidez, viscosidade cinemática e massa específica), mesmo que estes tenham sido feitos apenas no óleo obtido pelo método de extração por hexano. Pereira et al (2010a) e Santana et al (2010) serviram também como referências comparativas em estudos semelhantes, não contemplando o índice de peróxido do óleo.

TABELA 21 - Resultados de análises dos óleos de moringa

Parâmetros analíticos realizados	Amostras investigadas			
	Óleo do grão por prensagem	Óleo do grão por solvente	Óleo bruto misto	Óleo misto purificado
Massa Específica (kg/m ³ a 20 °C) (NBR 14065/ASTM D4052)	909,5	907,2	-	907,0 (*)
Viscosidade Cinemática (mm ² /s a 40 °C) (NBR 10441/ASTM D445)	43,6	39,1	-	41,7
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo) (IAL-2008)	180,55	179,38	-	-
Índice de iodo (gI ₂ / 100g óleo) (Wijs / IAL-2008)	68,93	70,71	-	-
Índice de acidez (mg KOH/ g óleo) (IAL-2008)	8,85	20,54	18,07	0,25
Índice de peróxido (meq O ₂ / kg óleo) (IAL-2008)	3,34	5,42	5,16	n.d.(**)
Teor de água (mg/kg) (Karl Fischer) (NBR 11348/ASTM D6304)	876,6	632,0	-	630,2
Turbidez (NTU a 20 °C) (Turbidímetro Hach 2100N)	64,1	12,6	18,7	2,13

(*) obtido pelo método do densímetro NBR 7148; (**) n.d. – não detectado pela metodologia analítica empregada.

Fonte: Autoria própria (2015).

As massas específicas obtidas neste estudo (TAB. 21) para o óleo de moringa foram de 907,2 e 909,5 kg/m³ (40 °C), respectivamente, para os métodos de obtenção por prensagem e por solvente. Os valores dos estudos de referência (TAB. 8, p.46) para óleo de moringa ficaram entre 880,9 e 909,9 kg/m³ (40 °C), sempre mostrando uma tendência da sua diminuição quando o processo extrativo é realizado utilizando solvente. Este estudo incluiu a formação do óleo misto bruto pela junção dos dois extraídos (proporção de 1:4,

respectivamente, prensagem e por solvente) que teve sua massa específica estimada por cálculo de $907,7 \text{ kg/m}^3$, mas depois de purificado foi quantificada em $907,0 \text{ kg/m}^3$. Dos valores experimentais dos óleos de moringa deste estudo ($909,5 \text{ kg/m}^3$ para o bruto de prensagem, $907,2 \text{ kg/m}^3$ para o bruto por solvente e $907,0 \text{ kg/m}^3$ para o misto purificado), observa-se que o solvente extrator e os tratamentos de degomagem, neutralização, lavagem e secagem provocam pequena redução na massa específica. Esta redução pode ser explicada pela remoção de materiais dispersos carregados das estruturas graxas clássicas de acilgliceróis presentes nos óleos vegetais. Os valores da massa específica do óleo de moringa bruto ou purificado estão abaixo do valor do óleo de soja refinado ($913,8 \text{ kg/m}^3$, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$), mas dentro da média para óleos vegetais obtidas por Sing & Sing (2010), que variaram de $902,6 \text{ kg/m}^3$ (óleo de amendoim) a $940,6 \text{ kg/m}^3$ (óleo de babaçu), mas ligeiramente acima de valores encontrados para o óleo diesel (852 kg/m^3) ou etanol hidratado (809 kg/m^3), segundo Garcia (2002).

A viscosidade cinemática, no entanto, neste estudo (TAB. 21) e referências (TAB. 8, p.46) para o óleo de moringa bruto ou purificado, é maior que o óleo de soja refinado ($32,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$) usado como referência brasileira padrão de óleo vegetal (matéria-prima potencial) para produção de biodiesel. Os valores obtidos foram relativamente próximos aos do óleo de soja, sendo de $43,6$, $39,1$ e $41,7 \text{ mm}^2/\text{s}$ (a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, para os brutos de prensagem e por solvente e para o misto purificado), como também próximos aos obtidos por Pereira et al (2010a) de $49,16 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (por prensagem) e Santana et al (2010) $37,87 \text{ mm}^2/\text{s}$ (a $40 \text{ }^\circ\text{C}$), (por hexano). O valor de $37,87 \text{ mm}^2/\text{s}$ (a $40 \text{ }^\circ\text{C}$), encontrado por Santana et al (2010), ficou bem próximo do valor da referência de soja, que facilita o processo produtivo do biodiesel em rota metálica alcalina de transesterificação, bem consolidada por muitos trabalhos em nível mundial e aplicada industrialmente em várias regiões. Vale salientar que a presença de pequenas quantidades de solvente residual pode influenciar no resultado mais baixo na viscosidade quando comparado ao de prensagem e também pelo solvente ter removido componentes solúveis nele e carregados durante a operação de extração. Tsaknis et al. (1999), Lalas & Tsaknis (2002) e Rahman et al (2009), usando processos de extração do óleo das sementes de moringa por hexano obtiveram valores de viscosidades cinemáticas entre 45 e $57 \text{ mm}^2/\text{s}$ (a $40 \text{ }^\circ\text{C}$), dentro de expectativas de óleos vegetais segundo Sing & Sing (2010), que constatarem valores entre $27,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ (linhaça) e $53,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ (crambe), incluindo neste estudo o de soja com $32,6 \text{ mm}^2/\text{s}$, bem acima de $3,06 \text{ mm}^2/\text{s}$ para o óleo diesel, todos medidos a 38°C (Moser, 2009). No entanto, no método de prensagem a frio, Tsaknis et al (1999) obtiveram um valor muito elevado para o óleo de moringa, neste parâmetro que foi de

103 mm²/s (a 40 °C) enquanto Lalas & Tsaknis (2002) também obtiveram um valor alto, que foi de 80 mm²/s (a 40 °C), divergindo muito da variação apresentada para a viscosidade de óleos vegetais encontrada por Sing & Sing (2010). De forma análoga à massa específica, os valores experimentais para a viscosidade cinemática (a 40 °C) dos óleos de moringa brutos (43,6 mm²/s para o de prensagem e 39,1 mm²/s para o de solvente) e para o misto purificado (41,7 mm²/s) foram também influenciadas pelo solvente e tratamentos, com redução neste parâmetro, mesmo que de forma pequena. Os tratamentos elevam este parâmetro em relação ao obtido por solvente e diminuem em relação ao de prensagem.

É muito comum a caracterização de óleos vegetais de forma mais ampla com outros parâmetros físico-químicos além da massa específica e viscosidade cinemática, como o índice de saponificação e o índice de iodo. Os índices de iodo e de saponificação são mais generalistas e usados para caracterizar a possibilidade de oxidação e degradação do óleo e composição graxa estruturadora, respectivamente.

A TAB. 12 (p.52) mostra valores do índice de saponificação e índice de iodo para o óleo de moringa, óleo de soja e sebo bovino, extraídos de algumas referências da literatura. Os parâmetros físico-químicos índice de iodo e de saponificação possuem valores típicos que podem ser previstos, em média, em função do perfil dos ácidos graxos presentes no material e da natureza das ligações químicas nestes compostos principais e estruturadores dos óleos e gorduras. Para um efeito avaliativo da relação intrínseca entre os parâmetros índice de iodo e índice de saponificação e o perfil graxo do material, a TAB. 13 (p.53) retrata a composição relativa de ácidos graxos (em percentagem) presentes no óleo de soja e no sebo bovino e a TAB. 7 (p.45), para o óleo de moringa.

Da análise dos dados mostrados na TAB. 7 (p.45), na TAB. 12 (p.52) e na TAB. 13 (p.53), podem-se extrair algumas conclusões: o índice de iodo do óleo de moringa variou entre 51,90 e 85,71 (média de 68,81 gI₂/100g óleo), o do óleo de soja entre 120 e 143 (média de 131,5 gI₂/100g) e do sebo entre 33 e 47 (média de 40 gI₂/100g). Os resultados experimentais deste estudo foram de 68,93 gI₂/100 g para o óleo de moringa de prensagem e de 70,71 g I₂/100 g para o óleo obtido por solvente. Os valores são convergentes com a literatura (TAB. 12, p.52). É prudente determinar o índice de iodo no óleo bruto para avaliar suas características preliminares de obtenção evitando interferências de substâncias ou condições que o altere e possíveis resultados analíticos errôneos (Moser, 2009).

O índice de saponificação é menos significativo na avaliação de características de qualidade do material graxo. Serve basicamente para calcular as massas molares do material utilizando a técnica de conversão dos ésteres glicéricos em sabões e dosagem por diferença,

em titulação de retorno. Serve, de forma grosseira para constatar possível adulteração do material por substância diferente de comportamento químico, pois a distribuição graxa de componentes em óleos e gorduras é quase sempre a mesma, entre ácidos graxos de 8 a 26 átomos de carbonos, saturados ou insaturados. Dos dados médios de índice de saponificação para os três graxos listados na TAB. 12 (p.52) tem-se: 180,89 mgKOH/g (óleo de moringa), 190,0 mgKOH/g (óleo de soja) e 195,0 mgKOH/g (sebo bovino), constatando-se que o intervalo entre 180 e 200 pode atender praticamente a oleaginosos semelhantes estruturalmente em termos deste parâmetro. O resultado deste estudo apresentou valores de 180,55 mgKOH/g (óleo de prensagem) e 179,38 mgKOH/g (óleo de extração com solvente) convergindo para a média obtida nas referências para o óleo de moringa e estando dentro do intervalo clássico para os oleaginosos vegetais e gorduras animais saponificáveis.

O índice de acidez mede essencialmente a presença de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo, gerados por hidrólise ou efeitos oxidativos (Moser, 2009). Como mostra a TAB. 21 (p.98), os índices de acidez dos óleos brutos de moringa foram relativamente altos, 8,85 e 20,54 mgKOH/g, respectivamente, para o processo de prensagem e via solvente hexano. A mistura destes dois (proporção 1:4) resultou no óleo misto bruto com valor de 18,07 mgKOH/g para este parâmetro. Esses valores mostram-se bem acima de condições aceitáveis para matéria-prima oleaginosa para produção de biodiesel neste parâmetro analítico (acidez máxima de 0,5 mgKOH/g óleo), em rota de transesterificação alcalina homogênea, para evitar formação de sabões e competir com a reação de interesse (Oliveira et al, 2012). Os estudos de referências de índice de acidez (TAB. 8, p.45) utilizados para o óleo de moringa variaram muito nesses resultados. O menor valor foi de 0,33 mgKOH/g óleo (Pereira et al, 2010a), obtido por prensagem) enquanto o maior foi de 5,89 mgKOH/g óleo (Santana et al, 2010), obtido por extração com solvente), mostrando que o método extrativo por solvente influencia de forma depreciativa na qualidade do óleo. De maneira geral, o processo utilizando solvente hexano proporciona um aumento do índice de acidez podendo ser explicado por fatores físicos como aquecimento e interações químicas entre o óleo e o solvente de extração. Esse parâmetro pode ser influenciado também pelas condições de produção das sementes, tempo e condições de armazenamento até o processamento e formas de manipulação. Isto foi constatado nos resultados deste estudo principalmente devido à irregularidade e qualidade das sementes, mesmo sendo na mesma cidade. O valor de 0,33 mgKOH/g óleo (Pereira et al, 2010a) pode sugerir sementes colhidas recentes, bem conservadas e boa manipulação extrativa em condições limpas, minimizando contaminações. O índice de acidez do óleo de moringa da literatura usada (TAB. 8, p.46) e deste estudo

(TAB. 21) são maiores que o de soja 2,11 mgKOH/g (Aranda et al, 2015), exceto para Pereira et al (2010a) que foi de 0,33 mgKOH/g (situação bem inusitada). Desta forma, os óleos brutos de moringa extraídos, comparados com as referências, requereram tratamentos prévios para produção de biodiesel. Vale salientar que o óleo de soja de referência é o refinado que foi degomado, neutralizado e clarificado, tratamentos essenciais para o óleo comercial em questão. Como o óleo de moringa utilizado neste estudo (brutos de prensagem, por solvente e misto) apresentou um valor de acidez muito acima de 0,5 mgKOH/g, o desafio foi enorme e foram realizados tratamentos de degomagem, neutralização, lavagem e secagem, condicionando-o eficazmente como matéria-prima de biodiesel. O índice de acidez encontrado para o óleo de moringa misto e purificado foi de 0,25 mgKOH/g.

O índice de peróxido está associado diretamente às reações de oxidação provocadas pelo efeito do oxigênio nas ligações insaturadas dos ácidos graxos presentes no óleo, mas também dependente do índice de acidez que, em valores mais pronunciados, pode propagar e acelerar o efeito depreciativo do material (Moser, 2009). De maneira geral, quanto maior a acidez do óleo, maior a degradação oxidativa e, por consequência, o índice de peróxido. Como mostra a TAB. 21, os valores obtidos para o óleo de moringa neste estudo foram de 3,34 meqO₂/kg (de prensagem), 5,42 meqO₂/kg (por solvente) e 5,16 meqO₂/kg (misto purificado). Estes valores para este parâmetro fazem uma correlação com os índices de acidez que também foram elevados conforme comentado anteriormente. O óleo de soja de referência (TAB. 8, p.46) apresentou valor de 2,11 meqO₂/kg óleo, não esquecendo que é um produto refinado de uso comercial com fins alimentícios e matéria-prima potencial para produção de biodiesel. Como o parâmetro avaliado (índice de peróxido) está sendo feito entre duas amostras em condições de tratamento diferentes (óleos de moringa brutos e óleo de soja refinado) usou-se o limite aceitável deste valor para óleos comestíveis segundo a RDC n. 270/2005 da ANVISA, que admite um valor de até 10 meqO₂/kg (óleo bruto) e 0,6 meqO₂/kg (óleo refinado), para aceitabilidade de produto com baixa depreciação oxidativa. Portanto, neste estudo, mesmo com valores bem acima do referencial de soja, ainda estão dentro do aceitável pela ANP para óleos vegetais comestíveis brutos para fins alimentícios ou outros usos, neste caso, produção de biodiesel. Um fato inusitado é que Lalas & Tsaknis (2002) (TAB. 8, p.46) obtiveram um resultado de 0,11 meqO₂/kg de índice de peróxido para o óleo de moringa pelo método da prensa, bem abaixo do valor de soja referenciado refinado (2,11 meq O₂/kg). Isto pode ter sido conseguido pelas condições excelentes das sementes e pelos cuidados utilizados nesta obtenção, inclusive por prensagem a frio, mas intrigante o valor do índice de acidez de 3,89 mgKOH/g, bem alto e divergindo da correlação apresentada pelas

outras referências como Rahman et al (2009) (índice de acidez de 1,50 mgKOH/g e peróxido de 1,45 meqO₂/kg), Santana et al (2010) (índice de acidez de 5,89 mgKOH/g) e Aranda et al (2015) (índice de acidez de 1,44 mgKOH/g e peróxido de 2,11 meqO₂/kg). O índice de peróxido do óleo misto purificado deste estudo não foi detectado pela metodologia empregada nos três casos dos óleos brutos (de prensagem, por solvente e no misto) evidenciando que os tratamentos de degomagem, neutralização, lavagem e secagem removeram contaminantes causadores de oxidação.

O teor de água foi realizado pelo método de Karl Fischer, muito mais preciso e específico do que a determinação gravimétrica em estufa e os resultados (TAB. 21) foram de 876,6 mg/kg (aprox. 0,09%) para o óleo de moringa bruto obtido por prensagem, 632,0 mg/kg (aprox. 0,06%) para o obtido por solvente e 630,2 mg/kg (aprox. 0,06%) para o óleo misto purificado. Os resultados de água no óleo obtido por solvente (aprox. 0,06%) e no óleo purificado (aprox. 0,06%) foram semelhantes sugerindo que tratamentos (solventes, reagentes neutralizantes e aquecimentos) melhoram os níveis aceitáveis neste material, no entanto parece haver algo intrínseco na estrutura do graxo para manter algo residual. Os valores encontrados, mesmo nos óleos brutos deste estudo estão abaixo do esperado em matérias-primas oleaginosas de 0,1% de umidade máxima (Oliveira et al, 2012). A água presente, mesmo em pequenas quantidades, nos óleos é um fator depreciativo favorecendo reações de hidrólise e oxidação e degradação microbiana (Moser, 2009).

A turbidez, parâmetro analítico não muito comum em estudos sobre óleos vegetais, foi investigada com intenção de avaliar possível modificação na aparência do óleo de moringa antes e após cada tratamento aplicado (degomagem, neutralização, lavagem e secagem). Os valores encontrados neste estudo (TAB. 21) foram de 64,1 NTU para o óleo bruto de prensagem, 12,6 NTU para o óleo bruto por solvente, 18,7 NTU para o óleo misto bruto e 2,13 NTU para o óleo misto purificado. Estes resultados mostram que a interação química com substâncias (solvente de extração ou reagentes de tratamentos) promove a redução substancial da turbidez do óleo provocada por espécies químicas sem interesse na composição final do biodiesel produzido. A aparência dos óleos de moringa deste estudo pode ser comprovada na FIG. 13 (p.84) e no processo produtivo do biodiesel (FIG. 14, p.86). Nota-se uma boa transparência do óleo misto purificado, do biodiesel e da própria glicerina impura, consequência direta da eliminação das substâncias coloidais mensuradas pelo parâmetro de turbidez.

4.3. Purificação do óleo de moringa para produção do biodiesel

A TAB. 22 mostra os volumes de óleos de moringa ao longo dos tratamentos de degomagem, neutralização, lavagem e secagem e dois parâmetros analisados: índice de acidez e turbidez, utilizados para monitoramento de sua qualidade.

TABELA 22 – Tipos de óleos de moringa em função dos tratamentos recebidos

Amostras e tratamentos realizados	Volume da amostra (mL)	Volume de “impurezas” associadas e removidas (mL)	Percentual de Remoção (%; v/v)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo) (IAL, 2008)	Turbidez (NTU) (Hach 2100N)
Óleo de moringa misto bruto	250	-	-	18,07	31,15
Óleo de moringa misto degomado	225	25	10	18,37	22,82
Óleo de moringa misto degomado e neutralizado	150	75	33,3	0,27	29,65
Óleo de moringa misto degomado, neutralizado e lavado	148	2	1,3	0,19	2,31
Óleo de moringa misto degomado, neutralizado, lavado e seco (purificado)	148	~ 0	~ 0	0,25	2,13

Fonte: Autoria própria (2015).

Através da análise da TAB. 22 observa-se uma redução muito grande no volume do óleo misto bruto que foi submetido aos tratamentos de degomagem, neutralização, lavagem e secagem, até o óleo tratado (de 250 para 148 mL), equivalendo a uma perda de material como “impurezas” de cerca de 40,8%, medido de forma volumétrica. Este percentual de “óleo removido” pode ser representado pelos fosfatídeos eliminados durante a degomagem com água quente a 60 °C e sabões de ácidos graxos durante a neutralização a frio com hidróxido de sódio (solução a 5%), além de outras espécies presentes que possam ter sido arrastadas nestes tratamentos, inclusive nas lavagens sucessivas (Ramalho & Suarez, 2013).

A etapa de degomagem no óleo misto bruto promoveu a remoção de 10% (v/v) de materiais dispersos e reduziu a turbidez de 31,15 NTU para 22,82 NTU. O índice de acidez permaneceu praticamente na mesma proporção (aprox. 18 mgKOH/g) para os dois casos, no óleo misto bruto e no misto degomado. Vieira et al (2009a e 2009b) realizaram degomagem

em óleo de girassol e óleo de moringa e mostram que este tratamento promove a redução do índice de acidez do óleo. Foram feitos vários testes de degomagem no óleo de moringa misto bruto (amostra investigada) nas condições propostas nestas publicações e, pelo contrário, não ocorreu este fato. Na verdade ocorreu um ligeiro acréscimo como pode ser visto (TAB. 22) pelos valores encontrados de 18,07 mgKOH/g para o óleo misto bruto e 18,37 mgKOH/g para o óleo misto degomado. Este fato é mais coerente, pois a água presente pode favorecer hidrólise dos ésteres glicéricos do óleo, aumentando o teor de ácidos graxos livres insolúveis em água, e não arrastá-los como substâncias solúveis, conforme relatado no parágrafo anterior justificando remoção de acidez em degomagem.

A neutralização do óleo degomado promove a remoção de 33% (v/v) de “óleo ou impurezas”. A maior parte deste valor é representada pelos sabões de ácidos graxos formados durante este tratamento devido à alta acidez presente no óleo degomado (18,37 mgKOH/g). O óleo neutralizado sobrenadante (sem lavagem) reduz drasticamente de índice de acidez (0,27 mgKOH/g), atingindo valores aceitáveis para matéria-prima de biodiesel com um máximo de 0,5 mgKOH/g (Oliveira et al, 2012). A turbidez, no entanto, aumenta de 22,82 NTU para 29,65 NTU, justificada pela formação de material disperso (sabões de ácidos graxos) que possuem afinidade pelas estruturas graxas dos ésteres glicéricos do óleo.

A etapa de lavagem do óleo degomado e neutralizado promove pouca redução de volume, cerca de 1,3% (v/v), representada por excesso de sabões e algumas substâncias presentes adsorvidas. O índice de acidez reduziu de 0,27 mgKOH/g para 0,19 mgKOH/g, condição mais baixa ao longo de todo o processo de purificação do óleo. A turbidez caiu drasticamente, como era esperada, de 29,65 NTU para 2,31 NTU, melhorando consideravelmente a aparência do óleo nesta condição (FIG. 14a, p.85).

A etapa de secagem, realizada no óleo misto previamente tratado em três etapas (degomagem, neutralização e lavagem), praticamente não provocou remoção de material (estimado em 0% devido à forma de mensuração, percentagem volumétrica). O índice de acidez deste óleo foi de 0,25 mgKOH/g, fato relativamente intrigante por ser superior ao obtido depois da lavagem. A explicação para este fato pode estar associada à pequena proporção hidrolítica dos ésteres glicéricos do óleo tratado devido à interação com a água presente e remanescente ocluída, produzindo certa quantidade de ácidos graxos livres, responsável pelo acréscimo no índice de acidez (de 0,19 para 0,25 mgKOH/g). A turbidez foi reduzida de 2,31 NTU para 2,13 NTU (redução de cerca de 7,8%) podendo ser atribuído este fato a água ocluída no óleo tratado antes da secagem. Observando os valores (TAB. 21, p.98) do teor de água dos óleos de moringa (misto bruto de 680,9 mg/kg) e pós tratamentos

realizados (misto tratado de 630,2 mg/kg) pode-se encontrar uma certa correlação de remoção de água ocluída de 7,4%, convergindo com o ensaio de turbidez realizado.

4.4. Determinação da massa molar do óleo de moringa

Apesar do cálculo da massa molar de substância pura ser uma operação relativamente fácil, para os óleos e gorduras não é tão simples. Para estes materiais, potencialmente matérias-primas de biodiesel, é necessário o conhecimento prévio da composição percentual dos seus componentes estruturadores. Nesta operação são desprezadas espécies que possam estar presentes como “impurezas”, mesmo em quantidades até similares a certos componentes estruturais, causando certo erro, mas insignificante quando comparado ao valor final representativo do graxo em questão. A TAB. 23 mostra o cálculo da massa molar do óleo de moringa.

TABELA 23 – Cálculo da massa molar (g/mol) do óleo de moringa

AG (*)	M_{AG} (g/mol)	Parte graxa ($3XM_{AG} - 3M_H$) (g/mol)	Ajuste ($M_{F,GL} = 41$) (g/mol)	$\%_{AG}$	$\%_{AG}/100$	Participação do AG no óleo (g/mol)
C14:0	228	681	41	0,2	0,002	1,444
C16:0	256	765	41	5,8	0,058	46,748
C16:1	254	759	41	1,4	0,014	11,200
C18:0	284	849	41	6,2	0,062	55,180
C18:1 (**)	282	843	41	74,8	0,748	661,232
C18:2	280	837	41	0,4	0,004	3,512
C20:0	312	933	41	3,7	0,037	36,038
C20:1	310	927	41	1,9	0,019	18,392
C22:0	340	1017	41	5,6	0,056	59,248
TOTAL = $\sum[(\text{Parte graxa} + \text{ajuste}) \times (\%_{AG}/100)] = \sum$ participação do AG no óleo						$M_O = 892,99$

(*) AG – ácido graxo correspondente (TAB. 19, p.92); (**) Percentual dado pela soma de 18:1 cis (oléico 9 e vacênico11) (TAB. 19, p.92).

Fonte: Autoria própria (2015).

A TAB. 23 foi montada usando a composição graxa (TAB. 20, p.94), as massas molares dos ácidos graxos presentes e os fragmentos associados e utilizados para o cálculo da massa molar (g/mol) do óleo de moringa, aplicando-se as Equações 3.2 ou 3.3 (p. 80) e teve como resultado 892,99 g/mol. Este resultado serviu para calcular o rendimento teórico previsto (p.109 e Apêndice A, p.131) e as quantidades molares do óleo e do metanol usados na produção de biodiesel pela rota de transesterificação alcalina homogênea (p. 85). Pode-se perceber que o ácido graxo de maior participação na composição do óleo de moringa é o oléico (661,23 g/mol), representando 74,05%, da sua massa molar.

4.5 Parâmetros analíticos do biodiesel metílico do óleo de moringa purificado

4.5.1 Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico e comparações

A TAB. 24 mostra os resultados de alguns parâmetros do biodiesel metílico obtido em escala de bancada (p.85) e em microescala (p.80) em comparação com dados da literatura, Rashid et al (2008), Rashid et al (2011), Pereira et al (2010a e 2010b), Oliveira et al (2012), Prados et al (2012) e ANP (resolução 45/2014 de 25/08/2014). Da análise dos resultados e enquadramento nas recomendações da ANP (TAB. 15, p.66), os parâmetros que tiveram maior destaque para avaliação da qualidade do biodiesel foram: a massa específica, a viscosidade cinemática e o teor de éster (ligados ao desempenho do motor), o índice de acidez (ligado a segurança e estabilidade do combustível) e o teor de água (ligado a impureza de produção ou purificação).

Os resultados (TAB. 24) dos parâmetros analíticos investigados: aspecto, massa específica, viscosidade cinemática, índice de acidez, glicerol livre e acilgliceróis (mono, di e tri) obtidos para o biodiesel metílico do óleo de moringa purificado e comparando com os dados da ANP, mostram-se em conformidade.

A massa específica deste estudo (869 kg/m^3) e das referências ficou dentro da faixa recomendada (850 a 900 kg/m^3). A massa específica deste estudo mostrou-se a menor das usadas em comparação, sugerindo que a purificação do óleo e do biodiesel é fundamental para esta redução.

A viscosidade cinemática ($5,5 \text{ mm}^2/\text{s}$) também atendeu ($3,0$ a $6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$), com exceção do estudo de Oliveira et al (2012) que foi de $13,56 \text{ mm}^2/\text{s}$, relativamente anômala.

O índice de acidez deste estudo ($0,43 \text{ mgKOH/g}$) e de todas as referências atendeu as recomendações da ANP (máx. $0,50 \text{ mgKOH/g}$). O maior valor encontrado neste índice foi o deste estudo que pode estar atrelado ao baixo teor de éster encontrado, a qualidade depreciada

(acidez bem elevada) do óleo de partida ou mesmo reações secundárias no processo produtivo e de purificação do biodiesel obtido.

TABELA 24 – Parâmetros comparativos do biodiesel metílico com outros estudos e requisitos da ANP

Parâmetros / Métodos deste estudo	Dados deste estudo	Rashid et al (2008) / Rashid et al (2011)	Oliveira et al (2012)	Pereira et al (2010b) (****)	Prados et al (2012)	ANP (Res.45/2014)
Aspecto	Límpido, amarelado e isento de partículas em suspensão	-	-	-	-	Límpido e isento de partículas em suspensão
Massa específica a 20 °C (kg/m ³) (NBR 7148)	869 (**)	875	887	882	-	850 - 900
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s) (NBR 10441)	5,5	4,83	13,56	5,0	-	3,0 – 6,0
Teor de éster (%) (Norma EN 14103)	86,2 98,23 (*)	-	83,68	98	97,7	Mín. 96,5
Índice de acidez (mg KOH/g) (NBR 14448)	0,43	0,38	0,028	0,02	-	Máx. 0,50
Teor de água (mg/kg) (ASTM D 6304)	615,8	100	0 (***)	480	-	Máx. 200
Glicerol livre (%) (Norma EN 14105)	0,008 (*)	-	-	-	0,01	Máx. 0,02
Monoacilgliceróis (%) (Norma EN 14105)	0,409 (*)	-	-	-	1,13	Máx. 0,7
Diacilgliceróis (%) (Norma EN 14105)	0,00 (*)	-	-	-	0,07	Máx. 0,2
Triacilgliceróis (%) (Norma EN 14105)	0,00 (*)	-	-	-	0,07	Máx. 0,2

(*) Obtidos do biodiesel produzido em microescala; (**) Método do densímetro NBR 7148; (***) Medido como água e sedimentos e expresso em %; (****) Biodiesel produzido pelo processo de hidroesterificação.

Fonte: Autoria própria (2015).

O teor de éster mede a concentração ou pureza do biodiesel e foi de 98% no estudo de Pereira et al (2010b) e de 83,68% no de Oliveira et al (2012). O teor de éster neste estudo foi

de 86,2% em bancada e 98,23% em microescala, mostrando a viabilidade da rota produtiva para a conformidade com a ANP através de ajustes nos procedimentos experimentais. Prados et al (2012), em estudo usando o óleo de moringa encontrou 97,7% de teor de éster, ratificando esta viabilidade produtiva.

O teor de água para Pereira et al (2010b) foi de 480 mg/kg (em rota de hidroesterificação), o de Oliveira et al (2012) foi de 0% (porém em método gravimétrico) e neste estudo foi de 615,8 mg/kg, acima do recomendado pela res. 45/2014 da ANP (máx. de 200 mg/kg), mas facilmente ajustável melhorando-se o procedimento na etapa de secagem do biodiesel.

4.5.2 Massa molar do biodiesel metílico e rendimentos

De forma análoga ao realizado para o óleo de moringa, a TAB. 25 mostra o cálculo da massa molar do biodiesel metílico usando as Equações 3.4 ou 3.5 (p.88) e teve como resultado 298,99 g/mol. Esta massa molar serviu para calcular o rendimento teórico previsto do biodiesel (40,18 g, detalhado no Apêndice A, p.131) e do glicerol a partir do óleo extraído das sementes através da relação de proporcionalidade reacional mostrada na FIG.8 (p.54).

A quantidade de biodiesel purificado (bp) experimentalmente (separado, neutro e lavado) foi de 34,5099g, dando um rendimento depois da purificação calculado como:

$$R_{bp} = (34,5099g/40,18g) \times 100 = 85,89\%$$

A quantidade de glicerina “purificada” (bruta ou fase glicérica) pode ser calculada por diferença através da relação $R_{gb} = (100 - \% \text{ de biodiesel purificado})$, ou seja:

$$R_{gb} = 100,0 - 85,89 = 14,11\%.$$

O teor de éster (pureza) determinado por GC/MS foi de 86,2% (escala de bancada) e o rendimento real (óleo convertido) do biodiesel purificado em éster (bpe) calculado de:

$$R_{bpe} = (85,89 \times 86,2) / 100 = 74,04\%$$

Como informação complementar do experimento: o volume do biodiesel purificado resultou em aproximadamente 40 mL e sua massa final foi de 34,5099 g. Sua densidade ou massa específica calculada (34,5099g/40mL) foi de 0,863 g/mL (863 kg/m³), bem próxima do resultado experimental medido de 869 kg/m³ (TAB. 24, p.108), com erro relativo de 0,69%, mostrando que a execução da transesterificação e a purificação do biodiesel foram eficientes.

TABELA 25 – Cálculo da massa molar (g/mol) do biodiesel metílico do óleo de moringa

AG (*)	M _{AG} (g/mol)	Parte graxa (1xM _{AG} - 1xM _H) (g/mol)	Ajuste (M _{F.ALC} = 15) (g/mol)	% _{AG}	% _{AG} /100	Participação do AG nos ésteres (biodiesel) (g/mol)
C14:0	228	227	15	0,2	0,002	0,484
C16:0	256	255	15	5,8	0,058	15,660
C16:1	254	253	15	1,4	0,014	3,752
C18:0	284	283	15	6,2	0,062	18,476
C18:1 (**)	282	281	15	74,8	0,748	221,408
C18:2	280	279	15	0,4	0,004	1,176
C20:0	312	311	15	3,7	0,037	12,062
C20:1	310	309	15	1,9	0,019	6,156
C22:0	340	339	15	5,6	0,056	19,824
TOTAL = $\sum[(\text{Parte graxa} + \text{ajuste}) \times (\%_{AG}/100)] = \sum \text{participação do AG no biodiesel}$						M _B = 298,99

(*) AG – ácido graxo correspondente e (**) Percentual dado pela soma de 18:1 cis (oléico 9 e vacênico11) (TAB. 19, p.92).

Fonte: Autoria própria (2015).

4.6. Parâmetros energéticos de biomassas da moringa

A TAB. 26 mostra os resultados experimentais das biomassas da moringa e de três referências comparativas (lenha seca ao ar, bagaço de cana e casca de coco) (Nogueira & Lora, 2003) nos parâmetros analíticos: teor de umidade (FIG. 16), teor de cinzas (FIG. 17) e dos poderes caloríficos (FIG. 18 e FIG. 19).

Esta tabela relaciona dois grupos de biomassas derivadas da moringa: as sólidas (sementes, cascas das sementes, grãos oleaginosos e as tortas obtidas destes através da prensagem mecânica ou por extração com solvente hexano) e as líquidas (óleos brutos de prensagem e de extração com solvente e o biodiesel metílico de rota alcalina de transesterificação homogênea). A glicerina bruta não foi considerada neste estudo, mas servirá para futuros, como agente de umectação e agregação na composição de briquetes nesta cadeia sustentável.

TABELA 26 - Resultados de análises das amostras estudadas e de três referências

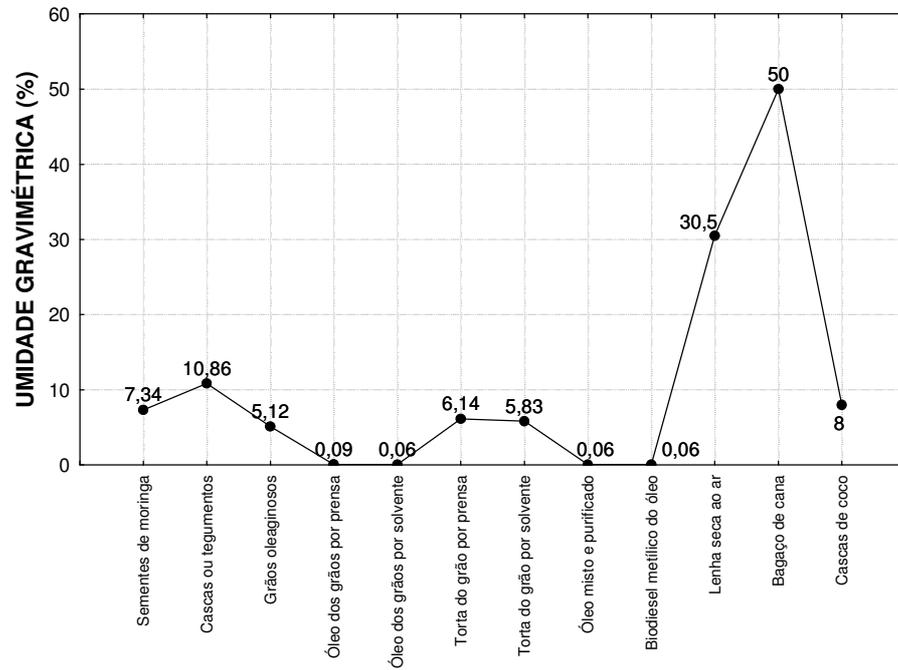
AMOSTRAS / REFERÊNCIAS	UMIDADE GRAVIMÉTRICA (%)	TEOR DE ÁGUA (Karl Fischer) (mg/kg)	CINZAS (%)	PODER CALORÍFICO SUPERIOR (MJ/kg)	PODER CALORÍFICO INFERIOR (MJ/kg)
Sementes de moringa	7,34	-	5,61	22,93	21,14
Cascas ou tegumentos	10,86	-	3,86	18,52	15,87
Grãos oleaginosos	5,12	-	4,39	26,06	25,93
Óleo dos grãos por prensa	0,09 (*)	876,6	0,05	39,68	36,88
Óleo dos grãos por solvente	0,06 (*)	632,0	0,05	40,03	36,91
Torta do grão por prensa	6,14	-	4,17	24,81	23,31
Torta do grão por solvente	5,83	-	3,96	19,79	18,49
Óleo misto e purificado	0,06 (*)	630,2	0,007	39,42	37,13
Biodiesel metílico do óleo	0,06 (*)	615,8	0,01	39,94	37,53
Lenha seca ao ar (**)	30,5	-	0,54	-	12,3
Bagaço de cana (**)	50	-	11,27	-	8,4
Cascas de coco (**)	8	-	8,25	-	16,7

(*) Calculado a partir do resultado do teor de água obtido pelo método de Karl Fischer mostrado nesta tabela.

(**) Dados extraídos da TAB. 2 (p.24) e TAB. 3 (p.25) (Nogueira & Lora, 2003).

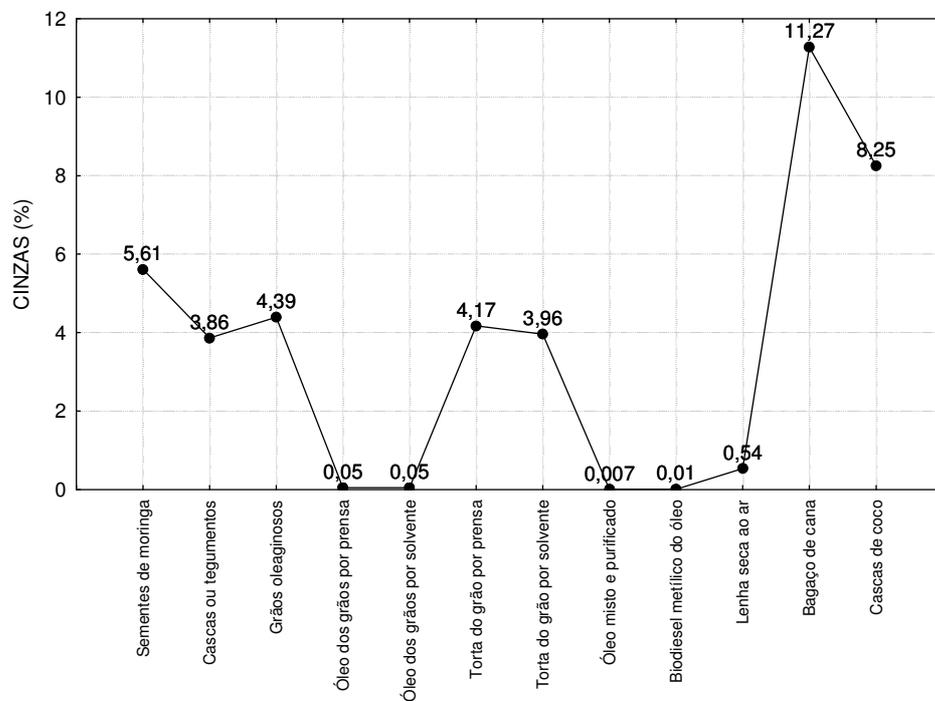
Fonte: Autoria própria (2015).

FIGURA 16 – Teor de umidade das amostras de moringa e três referências



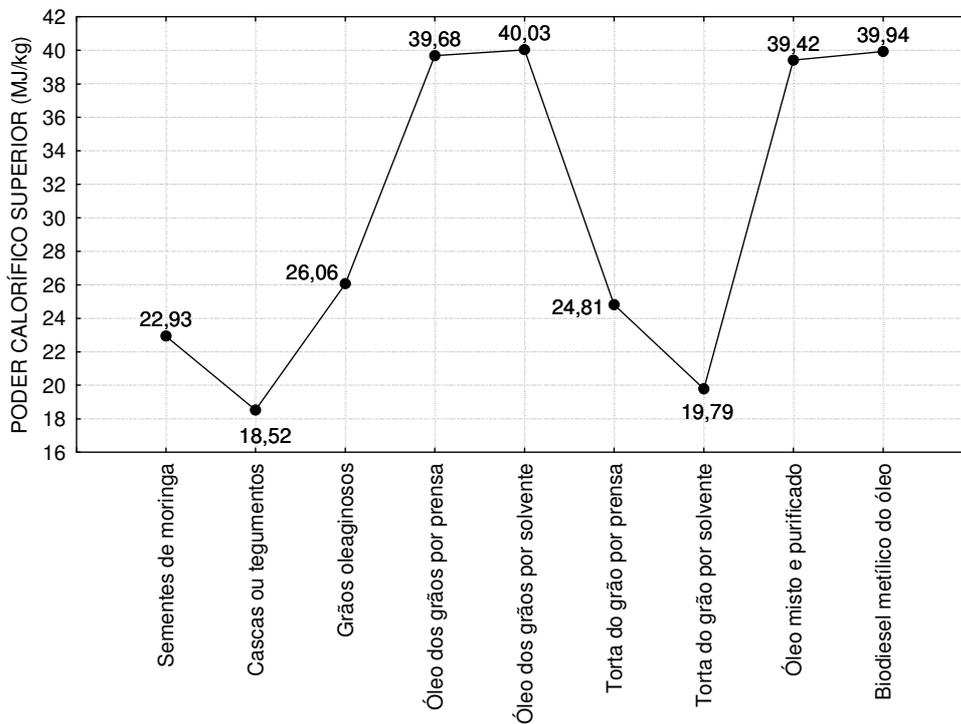
Fonte: Autoria própria (2015).

FIGURA 17 – Teor de cinzas das amostras de moringa e três referências



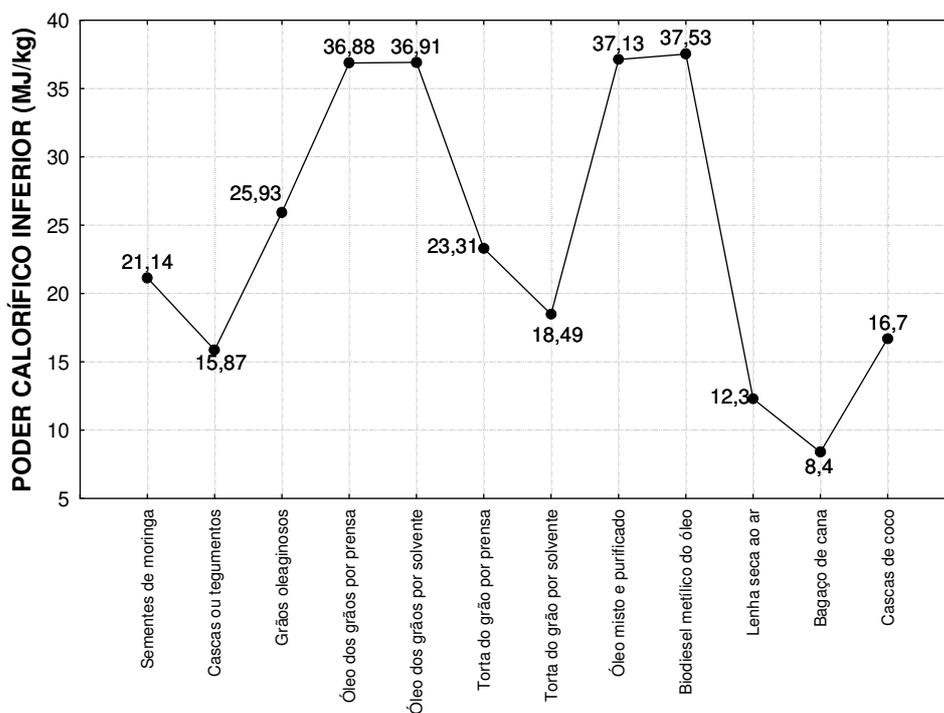
Fonte: Autoria própria (2015).

FIGURA 18 – Poder calorífico superior (PCS) das amostras de moringa



Fonte: Autoria própria (2015).

FIGURA 19 – Poder calorífico inferior (PCI) das amostras de moringa e três referências



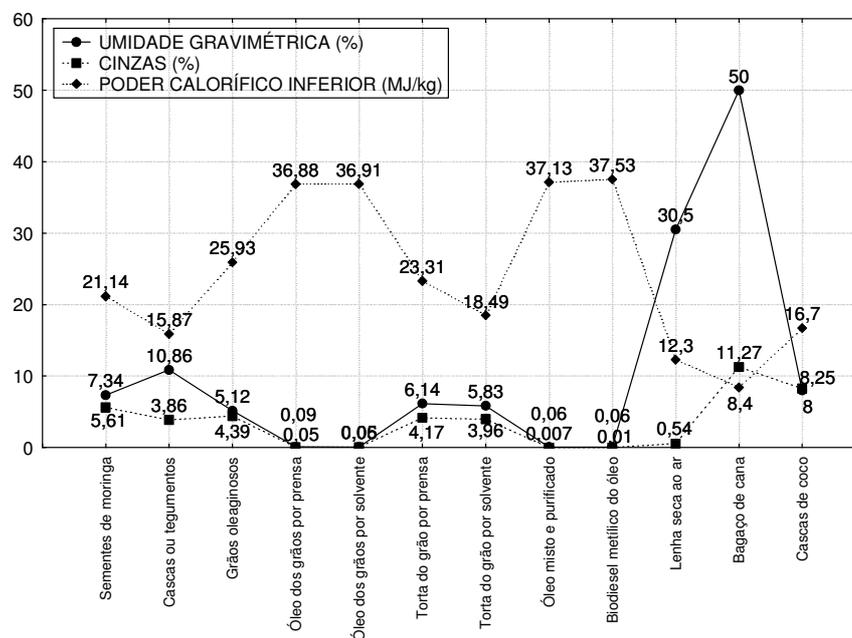
Fonte: Autoria própria (2015).

Os parâmetros teor de umidade, teor de cinzas e poder calorífico superior (PCS) ou inferior (PCI) são fundamentais na análise prévia de uso da biomassa como fonte energética ou combustível renovável (Garcia, 2002). A umidade e as cinzas contribuem negativamente para o poder calorífico ou energia armazenada no combustível e considerando nesta avaliação sua possível aplicação energética da biomassa em fornos e caldeiras, principalmente na produção de biodiesel (Pereira, 2007).

Garcia (2002) e Nogueira & Lora (2003) propuseram como parâmetros aceitáveis, e que servirão de comparativos, os valores máximos de 5% em teor de cinzas e 20% em teor de umidade, em uma biomassa para queima direta como combustível sólido. Quanto menores estes valores, melhor o desempenho do combustível. A lenha é bastante utilizada, o bagaço de cana em geração de vapor e eletricidade e as cascas de coco como um grande potencial energético e ainda pouco explorada neste uso (Pereira, 2007).

Os resultados analíticos visando aspecto energético (FIG. 20) das amostras, comparadas com as referências, vislumbram boas perspectivas para as biomassas originadas da moringa.

FIGURA 20 – Resultados analíticos das amostras de moringa e referências



Fonte: Autoria própria (2015).

As sementes brutas são biocombustíveis sólidos interessantes devido aos parâmetros analíticos encontrados: 7,34% de umidade, 5,61 % de cinzas e 21,14 MJ/kg de PCI, se enquadrando nos parâmetros sugeridos por Garcia (2002) e Nogueira & Lora (2003) para um

bom combustível renovável, melhor mesmo que o bagaço de cana (50% de umidade, 11,27% de cinzas e 8,4 MJ/kg de PCI), bem consolidado nesta aplicação.

As cascas das sementes também atendem as condições requeridas para um bom combustível renovável alternativo. Os valores de cinzas (3,86 %), umidade (10,86 %) e poder calorífico inferior (15,97 MJ/kg) estão dentro da faixa de tolerância das biomassas sólidas de referências (8,4 a 16,7 MJ/kg). Os teores de cinzas e umidade são menores que os referenciais e o poder calorífico inferior maior, no entanto, nesta aplicação, têm o inconveniente de serem constituídas de um material muito leve, sendo comumente recomendado o aumento de sua densidade através da produção de pellets ou briquetes para melhorar o desempenho como combustível renovável alternativo, mas mesmo assim são energeticamente favoráveis.

Os grãos oleaginosos apresentam resultados bons quando comparados com as referências, pois o teor de umidade (5,12 %), teor de cinzas (4,39 %) e poder calorífico inferior (25,93 MJ/kg), ressaltam a energia armazenada cerca de 2 vezes em relação à lenha seca ao ar e de 3 vezes que o bagaço de cana, mas seu uso é mais racional para extração do óleo e produção de torta como coprodutos.

As tortas dos grãos (por prensagem e por extração com solvente) apresentam resultados analíticos surpreendentes quando comparados com os valores das referências. Estas tortas reúnem os três parâmetros analíticos, umidade (6,14 % e 5,83%), cinzas (4,17 % e 3,96%) e poder calorífico inferior (23,31 MJ/kg e 18,49 MJ/kg) bem característicos e adequados para serem usadas potencialmente como combustíveis renováveis em processos tecnológicos de combustão ou queima direta. Podem ser mais bem adaptadas para esta aplicação através da densificação isolada ou juntamente com as cascas em proporções definidas.

As biomassas líquidas (óleos brutos e o purificado e o biodiesel metílico) serão comparadas também com as referências sólidas, sendo mais fácil seu manuseio como biocombustível. Possuem umidade média de 0,075% para as brutas e purificadas, cinzas média de 0,05% para as brutas e 0,004% para as purificadas, bem abaixo da tolerância da referência (máximos de 20% de umidade e 5% de cinzas) proposta por Garcia (2002) e Nogueira & Lora (2003). Os poderes caloríficos são bem elevados (36,88; 36,91 e 37,13 MJ/kg para os óleos brutos de prensagem, por extração por solvente e purificado, respectivamente) e 37,53 MJ/kg para o biodiesel metílico. Do ponto de vista de energia por kg do combustível, ou poder calorífico superior ou inferior, o biodiesel metílico possui valores bem próximos do óleo vegetal usado como sua matéria-prima, mas ambos menores que o óleo diesel mineral de 46,65 MJ/kg (Moser, 2009).

Por outro lado, o poder calorífico não é único parâmetro para retratar a eficiência energética de um combustível. Singh & Singh (2010) relata que o índice de cetano do diesel mineral está entre 40 e 55 enquanto para o biodiesel (B100) entre 48 e 65. O valor deste índice para o biodiesel metílico foi medido por Rashid et al (2008) encontrando o valor de 67,07, enquadrando-se na variação citada por Singh & Singh (2010). Usando dados deste estudo (TAB. 20, p.94) e proposição da norma europeia EN 14214 (método para o cálculo do índice de iodo baseado no perfil graxo do óleo usado). Os fatores de conversão desta norma para os ácidos graxos insaturados mensurados como ésteres metílicos são: 0,950 (C16:1), 0,860 (C18:1), 1,732 (C18:2) e 0,785 (C20:1). Aplicando estes fatores nos resultados percentuais para os ésteres metílicos obtidos do óleo de moringa resulta num índice de iodo de: $I.I. = [(0,950 \times 1,4) + (0,86 \times 74,8) + (1,732 \times 0,4) + (0,785 \times 1,9)] = 67,84 \text{ gI}_2/100\text{g}$. Através deste resultado e proposição de Bastos et al (2011) pode-se determinar o índice de cetano através da relação: Número de Cetano (NC) = $63,627 - 0,0806 \times \text{Índice de iodo}$ ($r = 0,900$). Aplicando o resultado do índice de iodo calculado nesta expressão tem-se: $NC = 63,627 - 0,0806 \times 67,84 = 58,2$, ratificando o intervalo proposto por Singh & Singh (2010) e maior que o diesel de petróleo. O índice de cetano elevado proporciona ao biodiesel uma queima melhor num motor a compressão que o próprio óleo diesel mineral, além de ser menos impactante para o ambiente devido a lançamentos de gases de combustão livres de óxidos agressivos de enxofre (Knothe et al, 2005).

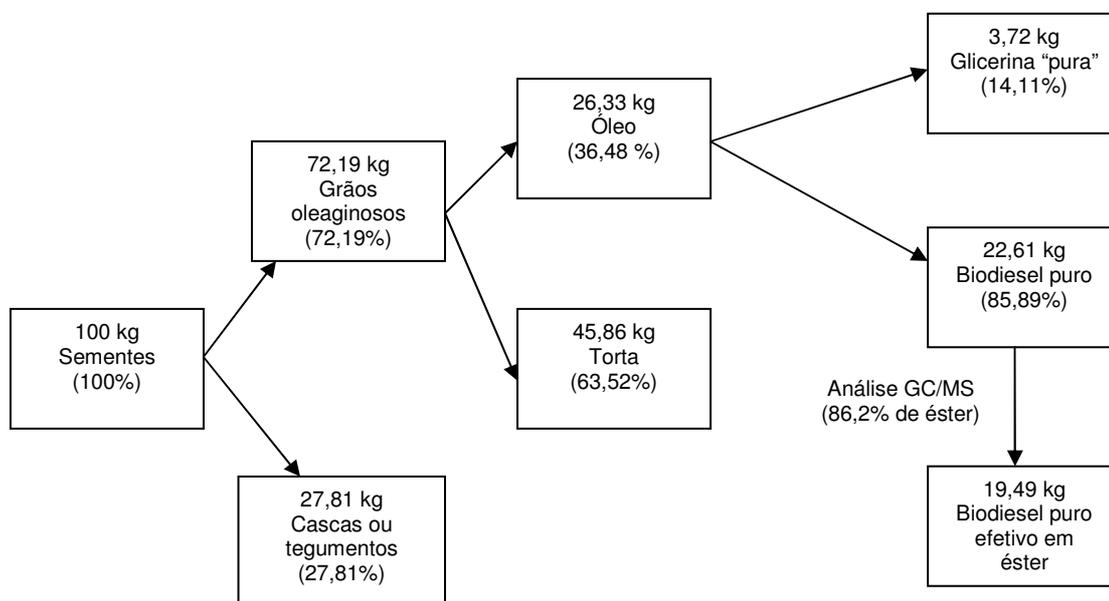
Outro fator relevante no biodiesel procedente do óleo de moringa é a sua estabilidade à oxidação. A justificativa principal para este fato é a sua composição majoritária em ácido oléico (monoinsaturado) com participação acima de 70% (FIG. 15, p.94) que provoca a natureza líquida do óleo (presença de insaturação na cadeia), mas ao mesmo tempo com quantidade representativa devido praticamente a este componente. Atabani et al (2013) obtiveram a estabilidade oxidativa (Rancimat a 110 °C) de 12,64 h para o biodiesel metílico do óleo de moringa, superando em cerca de 1,6 vezes (mín. 8 h) o valor referendado pela resolução n.45/2014 da ANP (TAB. 15, p.66, mínimo de 8h a partir de 1º de novembro de 2014) e 4,08 h para o biodiesel de soja (abaixo do mínimo recomendado pela da ANP). Silva et al (2015) encontraram 7,63 h para o biodiesel (B100) do sebo bovino, ligeiramente abaixo do mínimo recomendado pela ANP. Percebe-se, pelos valores experimentais, que o biodiesel de moringa é uma proposta otimista, em termos de estabilidade oxidativa, quando comparadas ao produzidos com óleo de soja e sebo bovino, matérias-primas mais usadas no Brasil para esta finalidade.

4.7 Quantificação das biomassas produzidas das sementes

A análise tradicional e menos otimista da cadeia produtiva do biodiesel a partir das sementes da moringa mostra que as cascas, a torta e a glicerina são considerados resíduos. Porém, devido aos valores do poder calorífico superior e inferior das cascas e tortas (resíduos agroindustriais) (TAB. 26, p.111), pode-se agregar valor utilizando-os como geradores de energia diretamente na produção de biodiesel ou para fornecer energia para outros processos produtivos associados. A constatação desta aplicabilidade energética das cascas e tortas pode ser avaliada pela comparação com alguns resíduos agrícolas (TAB. 2, p.25) amplamente utilizados como fontes de energia em indústrias diversas. A glicerina, no mínimo, pode ser usada como aglutinante na produção de briquetes nesta cadeia sustentável e o seu excedente, vendido para agregar valor à cadeia e reduzir custo de produção.

Admitindo um processamento de 100 kg de sementes e seus derivados baseando-se nos valores experimentais obtidos de cascas, grãos, óleo (extração por solvente), torta e biodiesel (transesterificação alcalina homogênea), segundo a metodologia de quantificação (p.89) e cálculos de rendimentos (p.109), podem-se estabelecer os dados da FIG. 21.

FIGURA 21 – Quantificação das biomassas produzidas das sementes



Fonte: Autoria própria (2015).

As cascas das sementes e seus grãos oleaginosos tiveram percentuais médios de 27,81% e 72,19%, respectivamente, correspondendo a valores de 27,81kg e 72,19 kg em relação aos 100 kg sugeridos inicialmente.

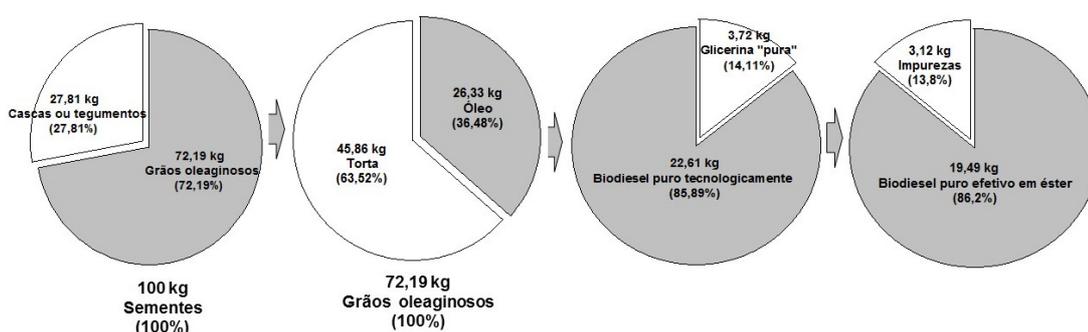
Os grãos oleaginosos foram convertidos em duas porções, o óleo e a torta, com resultados médios calculados para estes materiais de 36,48% e 63,52%, respectivamente. Nesta situação consideraram-se os materiais originados da extração por solvente que consegue separar, de forma mais efetiva, estes dois materiais derivados dos grãos. Em relação aos 100 kg de sementes têm-se 26,33 kg e 45,86 kg, respectivamente.

O processo de transesterificação do óleo de moringa purificado resultou em um rendimento de fases de 85,89 % (biodiesel puro) e 14,11 % de fase glicérica, representada principalmente, pela glicerina bruta, correspondendo a 22,61 kg e 3,72 kg, respectivamente. Este biodiesel apresentou uma pureza de 86,2% correspondendo a 19,49 kg.

Analisando a FIG. 21 e os dados da TAB. 26 (p.111), pode-se concluir que as sementes, os grãos, as cascas, o óleo, a torta e o biodiesel podem ser usados como biocombustíveis renováveis. Destes, o mais promissor é o biodiesel (substituto potencial do diesel de petróleo, na forma pura (B100) ou em mistura com o combustível fóssil) por suas características de renovabilidade, alto índice de cetano, menor impacto ambiental, dentre várias (p.71). Além do biodiesel, a torta e as cascas como combustíveis sólidos alternativos, principalmente se forem densificados separadamente ou em conjunto.

A FIG. 22 destaca a produção de biodiesel em relação ao material de entrada processado (100 kg de sementes), produzindo cerca de 20 kg de biodiesel, calculado em função dos resultados deste estudo.

FIGURA 22 – Quantidade de biodiesel obtida das sementes de moringa



Fonte: Autoria própria (2015).

É possível melhorar este resultado até cerca de 27 kg de biodiesel por 100 kg de sementes, melhorando o rendimento de produção (mínimo de 97%) e a pureza em éster (mínimo 96,5%, res. 45/2014 ANP) ajustando a parte experimental. Este ajuste poderá ser feito na condução da rota utilizada ou aplicando a técnica TDSP (p.58), mais sintonizada

atualmente com a simplicidade e praticidade de produção e condições das matérias-primas mais baratas e insumos complementares. É possível aumentar ainda mais a produtividade do biodiesel se for utilizado sementes de moringa com teor de óleo de 45% (Banerji et al, 2009) chegando a atingir, nas mesmas condições citadas 30,4 kg de biodiesel por 100 kg de sementes, bastante significativo em incremento, cerca de 52% em relação aos 20 kg obtidos e mais de 30% em relação as sementes iniciais (100 kg).

4.8. Perspectivas da cultura agrícola da moringa em comparação com a soja

A TAB. 27 apresenta um confronto entre a moringa e a soja (matéria-prima agrícola mais usada no Brasil), com dados deste estudo e de algumas referências.

TABELA 27 – Comparação da moringa e da soja como fontes de biodiesel

Critérios Comparativos	Fonte de matéria-prima	
	Moringa	Soja
Aspectos agrônômicos	Rendimento ótimo - 1 ano (possibilidade de duas colheitas/ano) Cultura perene	Rendimento ótimo – 3,5 a 5,5 meses (possibilidade de duas colheitas/ano) Cultura removível
Colheita	Manual ou mecanizada	Mecanizada
Produtividade (sementes ou grãos por hectare)	9 Toneladas	3 toneladas
Percentual de óleo disponível na fonte	36,48% a 45%	18 a 20%
Característica química estrutural do óleo	Predomina um componente graxo monoinsaturado	Predomina um componente graxo diinsaturado
Produção do biodiesel (óleo/hectare)	3,3 a 4,05 toneladas	0,54 a 0,6 toneladas
Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico (mín. de 8 h; Res. 45/2014 ANP)	12,64h	4,08 h
Conteúdo energético do biodiesel metílico (Poder calorífico inferior)	37,53 MJ/kg	37,5 MJ/kg
Índice ou número de cetano	58,2 a 67,07	55
Aspectos ambientais e sociais	Permite implantação de agricultura familiar com inserção de outras culturas em consórcio.	Cultivo de agricultura intensiva mecanizada. Geralmente requer mão- de-obra mais qualificada.

Dados obtidos em: Moser (2009); Sing & Sing (2010); Banerji et al (2009); Atabani et al (2013); Embrapa (2015); Rashid et al (2008); Bunce et al (2011).

Fonte: Autoria própria (2015).

Diante das informações da TAB. 27, podem-se fazer algumas considerações:

A plantação da soja é mais adequada em áreas planas com sistema mecanizado, tanto no plantio, quanto na colheita. Requer um controle de solo, clima e sistema irrigado ou chuvas regulares. O plantio é do tipo direto com semeadura. A plantação de moringa pode ser feita utilizando áreas planas ou irregulares (declives e aclives). Não exigente em termos de solo, clima e pluviosidade. O plantio pode ser feito por sementes, estacas ou por mudas cultivadas previamente em viveiros. A exploração produtiva da moringa admite, pelo menos 5 anos com poda e cuidados agrícolas clássicos.

A produtividade média por hectare da moringa é de 9 toneladas enquanto a de soja de 3 toneladas e o percentual médio de óleo de 40,74% e 19%, respectivamente.

O óleo de moringa é mais estável (componente majoritário é o ácido oléico, com participação maior que 70%, mais estável à oxidação) que o de soja (componente majoritário é o ácido linoléico, com aproximadamente 55% da composição, mais vulnerável à oxidação), transportando esta característica de estabilidade maior ou menor para o seu biodiesel derivado (p.94).

A produção do biodiesel por hectare foi calculada indiretamente usando a relação (percentual de óleo x produção de sementes), pois na transesterificação, a proporção molar óleo:biodiesel é a mesma (Fig. 8, p.54), ou seja, 1 mol de triacilglicerol produz 3 mol de ésteres provenientes desta matriz graxa.

O biodiesel do óleo de moringa é mais estável (estabilidade oxidativa cerca de 3 vezes maior que o biodiesel de soja e 1,5 vezes acima da condição recomendada pela ANP). O biodiesel de soja fica abaixo da recomendação da ANP (cerca da metade da estabilidade oxidativa recomendada – Res. 45/2014).

Portanto, diante dos aspectos relevantes levantados na TAB. 27, a *Moringa oleifera* poderá servir como uma nova cultura agrícola para o Brasil na ampliação de uso de fontes renováveis sintonizando com os objetivos da ONU (Relatório Energia Sustentável para Todos, IEA, 2015), principalmente focando sua implantação nas Regiões Nordeste e Norte, para promover sustentabilidade econômica, social e ambiental.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA PESQUISAS

5.1 CONCLUSÃO

As sementes da *Moringa oleifera* Lamarck produziram direta ou indiretamente: cascas, óleos, tortas e biodiesel metílico. Os resultados para este estudo foram:

- O rendimento extrativo do óleo de moringa (11,36% por prensagem e 36,48% por solvente, com média de 23,92%) é viável mesmo com recursos artesanais, ratificados pela literatura;
- O óleo de moringa possui um perfil de ácidos graxos de 21,5% de saturados e 78,5 % de insaturados, com predominância do ácido oléico (maior que 70%);
- O óleo de moringa (bruto ou purificado) apresenta características sensoriais e físico-químicas interessantes como odor suave, aspecto agradável e boa fluidez tátil;
- O óleo de moringa é excelente matéria-prima para biodiesel devido ao seu teor nas sementes, processos extrativos simples e boa estabilidade química à oxidação;
- O óleo misto bruto (de prensagem e por solvente, proporção 1:4) foi purificado por degomagem, neutralização, lavagem e secagem e teve os seus parâmetros analíticos condicionado favoravelmente para matéria-prima de produção de biodiesel;
- O biodiesel metílico obtido apresentou massa específica de 869 kg/m³ (20 °C), viscosidade cinemática de 5,5 mm²/s (40 °C) e índice de acidez de 0,43 mg KOH/g convergentes com a res. 45/2014 da ANP, exceto no teor de éster com 86,2% de pureza (mas de 98,23% obtido em microescala, ratificando a viabilidade do método de produção) e teor de água de 615,8 mg/kg, facilmente previstos de correção por ajustes nos procedimentos experimentais;
- As biomassas sólidas da cadeia da moringa (sementes, tortas e cascas das sementes) apresentam altos potenciais energéticos (poder calorífico entre 15,87 e 23,31 MJ/kg) para produção de briquetes ou lenha ecológica além da tecnologia simplificada de briquetagem.

Os resultados apontam que todas as aplicações energéticas propostas são viáveis, mostrando a versatilidade da *Moringa oleifera* Lamarck devido a sua boa aclimação ao nosso país, principalmente em regiões de clima semiárido.

5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS

Um trabalho de pesquisa, seja em qualquer nível de formação, não esgota as inquietações e indagações científicas e pode servir como ponto de partida ou referência para outros. Diante desta realidade e inserção nesta área, pretende-se estudar ou sugerir investigações nos seguintes aspectos:

- Investigar o custo/benefício da moringa comparada a outras matérias-primas usadas e previstas no Brasil para produção do biodiesel;
- Melhorar o rendimento extrativo do óleo de moringa de forma mecânica e química e, se possível usando a química verde (uso de solvente ou tecnologias menos impactantes ao produto e ao ambiente);
- Ampliar o número de investigações em parâmetros analíticos no óleo de moringa (bruto e purificado) e no biodiesel metílico (físico-químicos e caracterização por RMN e IR) para subsidiar futuras investigações científicas;
- Aplicar os estudos de quimiometria (planejamento fatorial) para aperfeiçoar parâmetros produtivos (tipo e quantidade de catalisador, razão molar óleo/álcool, temperatura etc.) para o biodiesel pela transesterificação metílica alcalina;
- Investigar a transesterificação alcalina do óleo de moringa purificado com etanol anidro em comparação à rota metílica realizada visando segurança, custo e nacionalização de matérias-primas;
- Investigar a transesterificação do óleo de moringa bruto de prensagem (condição mais acessível para o pequeno agroindustrial) pela rota TDSP para produção do biodiesel por rota metílica e etílica;
- Produzir alguns tipos de briquetes artesanais com biomassas sólidas da cadeia da moringa e glicerina bruta (co-produto do biodiesel) e investigar seu poder calorífico, bem como viabilidade industrial para aplicação comercial.

REFERÊNCIAS

- ABDULKARIM, S. M.; LONG, K. ; LAI, O. M.; MUHAMMAD, S. K. S.; GHAZALI, H. M. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. *Food Chem.* 93 (2): 253–263. 2005.
- ADITIVOS & INGREDIENTES. Óleos Vegetais e o Estresse Térmico. Editora Insumos. Revista Nº 69. Maio 2010.
- AHMAD, M.; KHAN, M. A.; ZAFAR, M.; SULTANA, S. Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties. 2013. Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton.
- AMAYA, D. R.; KERR, W. E.; GODOI, H. T.; OLIVEIRA, A. L.; SILVA, F. R. Moringa: Hortaliça Arbórea Rica Em Beta-Caroteno. *Horticultura Brasileira*, Brasília, V.10, N.2, P.126, 1992.
- ANWAR F.; BHANGER, M. I. Analytical Characterization of *Moringa Oleifera* Seed Oil Grown in Temperate Regions of Pakistan. *J. Agric. Food Chem*, 51, 6558-6563.2003.
- ARANDA, D. A. G.; MACHADO, G. D.; FORTES, M. M.; DIAZ, G. C.; CRUZ, Y. R. Diagramas de equilíbrio, Cap. 4. In: Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel / editor-técnico, Paulo Anselmo Ziani Suarez; Simoni Margareti Plentz Meneghetti. - Brasília, DF: CNPq. 2015.
- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*. 61, 276-297. 2014.
- ARAÚJO, M. S. Manejo de Espécies Florestais para Produção de Madeira, Forragem e Restauração de Áreas Degradadas. Caicó: Emparn, 2010.
- ARICETTI, J. A. Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel. Instituto de Química – UNICAMP. (Dissertação de mestrado). 2009.
- ATABANI, A.E.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; BADRUDDIN, I. A.; YUSSOF H.W.; CHONG, W.T.; LEE, K. T. A comparative evaluation of physical and chemical properties of biodiesel synthesized from edible and non-edible oils and study on the effect of biodiesel blending, *Energy*. Volume 58, 296–304. 2013.
- AZAM, M. M.; WARIS, A.; NAHAR, N. M. Properties and Potential of Fatty Acid Methyl Esters of Some Non-Traditional Seed Oils for Use as Biodiesel in India. *Biomass Bioenerg.* 29, 293–302. 2005.
- BANERJI, R.; BAJPAI, A., VERMA, S. C. Oil and fatty acid diversity in genetically variable clones of *Moringa oleifera* from India. *Journal of Oleo Science*, 2009. (1). 9-16.
- BASTOS, F. A.; ARICETTI, J. A.; TUBINO, M. Determinação do Número de Cetano de Biodiesel Através da Correlação com o Índice de Iodo. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2011.

BBER - Brasil Biomassa e Energia Renovável. Energia Renovável. Disponível em <<http://www.brasilbiomassa.com.br/images/stories/conteudo/energia-renovavel.pdf>>. Acesso em: Setembro de 2015.

BELICH, F. Análise do Potencial Brasileiro na Produção de Biodiesel. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico-Científicos*. Brasília. Brasília. DF: MCT/ABIPTI. V. 1. P 24-29.2006.

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de Sementes e Desenvolvimento de Plântulas de Moringa (*Moringa Oleifera* Lam.) em Função do Peso da Semente e do Tipo de Substrato. *Horticultura Brasileira*, Brasília, V.22, N.2, P.295-299, Abril-Junho 2004.

BOCKISCH, M. Fats and Oil Handbook, Champaign, AOCS, 1993. In: Oetterer, M., Regitano-D'arce, M.A.B.; Spoto, M. H. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. São Paulo: Manole, 2006.

BRASIL (2015) – ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n.45/2014 sobre biodiesel.

BRASIL (2015) – MME - Ministério de Minas e Energia. Resenha Energética Brasileira. Exercício de 2014.

BRASIL (2015) - ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 270/2005, de 14 de Julho de 2005.

BRASIL (2015) – EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2011 – Ano base 2010: Resultados Preliminares Rio de Janeiro: EPE, 2011.

BUNCE, M.; SNYDER, D.; ADI, G.; HALL, C.; KOEHLER, J.; DAVILA, B.; KUMAR, S.; GARIMELLA, P.; STANTON, D.; SHAVER, G. Optimization of soy-biodiesel combustion in a modern diesel engine. *Fuel*. 90. P2560-2570. 2011.

BUSSI, J.; CASTIGLIORI J.; TANCREDI, N. Biomasa como materia prima para la producción de energía, compuestos químicos y otros materiales. In: Tosti, I.(Coord.): Química Sustentable. Santa Fe, Argentina: Norma Nudelman, 2004.

CÁCERES, A.; FREIRE, V.; GIRÓN, L. M.; AVILÉS, O.; PACHECO, G. *Moringa Oleifera* (Moringaceae): Etnobotanical Studies In Guatemala. *Economic Botany*, V.45, N.4, P.522-523, 1991.

CAMPESTRE IND. e COM. Especificações técnicas do óleo de soja e do sebo bovino. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/especificacao>>. Acesso em: outubro de 2015.

CARVALHO, C.O. Comparação entre Métodos de Extração do Óleo de *Mauritia Flexuosa* L.F. (Arecaceae - Buriti) para o Uso Sustentável na Reserva de Desenvolvimento Tupé: Rendimento e Atividade Antimicrobiana. (Dissertação de Mestrado) – Universidade do Estado do Amazonas. 2011.

COMPAORÉ, W.R.; P.A. NIKIÈMA; H.I.N. BASSOLÉ; A. SAVADOGO; J. MOUECOUCOU; D.J. HOUNHOUGAN; S.A. TRAORÉ. Chemical Composition and Antioxidative Properties of Seeds of *Moringa Oleifera* and Pulps of *Parkia Biglobosa* and *Adansonia Digitata* Commonly Used in Food Fortification in Burkina Faso. *Current Research Journal of Biological Sciences* 3(1): 64-72, 2011.

CORREA, M. P. Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas. Rio de Janeiro: MA/IBDF, V. 5, P. 233-234. 1984.

CROSBY, G.W. Soilless Culture of Moringa (*Moringa Oleifera* Lam.) for the Production of Fresh Biomass. Phd Thesis. 2007. University Of Massachusetts - Amherst.

DUKE, J.A. Moringaceae: horseradish- tree, drumstick-tree, sohnja, moringa, murunga-kai, malungay. In: BENGE, M.D. (ed.) Moringa: a multipurpose tree that **purifies** water. Science and Technology for Environment and Natural Resources. p. 19-28. 1987.

EMBRAPA (2015) – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Cultivo de soja. Disponível em <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja>>. Acesso em outubro de 2015.

FAHEY, J.W. *Moringa Oleifera*: A Review of the Medical Evidence for Its Nutritional, Therapeutic, and Prophylactic Properties. Part 1. Trees for Life Journal: A Forum on Beneficial Trees and Plants. Maryland, USA: 2005.

FOIDL N., MAYORGA L. Cultivo De Marango Para La Producción De Proteínas Y Energía, El Nuevo Diálogo, Managua, Nicaragua. 2000,

FOIDL, N.; MAKKAR, H. P.S.; BECKER, K. The Potential of *Moringa Oleifera* For Agricultural And Industrial Uses. In: L.J. Fuglie (Ed.), The Miracle Tree: The Multiple Attributes of Moringa (Pp. 45-76). Dakar, Senegal: Church World Service, 2001.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. Princípios das Operações Unitárias. Rio de Janeiro: Ltc, 1982.

FUGLIE, LOWELL J., Ed. The Miracle Tree - Moringa Oleifera: Natural Nutrition For The Tropics. Training Manual. 2001. Church World Service, Dakar, Senegal. May 2002.

GARCIA, R. Combustíveis e Combustão Industrial. Rio De Janeiro: Interciência, 2002.

GERDES, G. O uso das sementes da árvore Moringa para o tratamento de água turva. ESPLAR: Fortaleza. 1996.

GOJA, A. Physico-Chemical Properties Of Oil Produced From *Moringa Oleifera*, *Jatropha Curcas* And *Carthamus Tinctorius* L Seeds. Sudão. International Journal Of Advanced Research (2013), Volume 1, Issue 4, 181-187.

GOLDEMBERG, J.; CHU, S. Um futuro com energia sustentável: Iluminando o Caminho / Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo; Tradução, Maria Cristina Vidal Borba, Neide Ferreira Gaspar. – [São Paulo]: FAPESP; [Amsterdam]: Interacademy Council; [Rio De Janeiro]: Academia Brasileira De Ciências, 2010.

- GUIRRA, F. Moringa e o biodiesel: 1001 Utilidades. *Biodieselbr* 8, 30-34. 2008.
- GUZATTO, R.; MARTINI, T. L.; SAMIOS, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology* 92. 2011. 2083–2088.
- HARTMAN, L., LAGO R.C.A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. *Lab. Pract*, 22: 475-476, 494. 1973.
- HDRA - The Organic Organization. *Moringa Oleifera* A Multi-Purpose Tree. Hdra Publishing. 2002. Disponível em: <http://miracletrees.org/moringa-doc/all_about_moringa_the_wonder_tree.pdf> Acesso em: agosto de 2012.
- IAL - Métodos físico-químicos para análise de alimentos. IV Edição. 1ª Edição Digital. Instituto Adolfo Lutz, 2008. Disponível na web. Acesso em março de 2013.
- IEA - International Energy Agency and the World Bank. “Sustainable Energy for All 2015 — Progress Toward Sustainable Energy” (June), World Bank, Washington, DC. 2015.
- ISLAM, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; TEO, S.H. *Advanced Technologies in Biodiesel: New Advances in Designed and Optimized Catalysts*. Momentum Press, LLC, 2015.
- JAHN S.A.A.; MUSNAD H.A.; BURGSTALLER H. The Tree That Purifies Water: Cultivating Multipurpose Moringaceae In The Sudan. *Unasyuva* V.38, 23-28, 1986.
- JAHN, S.A.A. Proper Use *Moringa Oleifera* for Food and Water Purification - Selection of Clones and Growing of Annual Short-Stem. *Pflanzenzucht*, V.4, 22-25, 1989.
- KARTIKA, I.A; PONTALIER, P.Y.; RIGAL, L. Extraction of Sunflowew Oil by Twin Screw Extruder; Screw Configuration and Operating Condition Effects. *Bioresource Technology*, V.97, 2302-2310, 2006.
- KEGL B.; KEGL M.; PEHAN, S. *Green Diesel Engines - Biodiesel Usage in Diesel Engines*. Springer-Verlag London, 2013.
- KILL, L. H. P.; MARTINS, C. T. V. D.; LIMA, P. C. F. *Moringa Oleifera*: Registro dos Visitantes Florais e Potencial Apícola para a Região de Petrolina, PE. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2012.
- KISS, A. A. *Process Intensification Technologies for Biodiesel Production - Reactive Separation Processes*. Springer Briefs in Applied Sciences and Technology. Springer. 2014.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*. Champaign, Illinois: AOCS Press. 2005.
- LALAS, S., TSAKNIS, J. Extraction and Identification of Natural Antioxidant from the Seeds of The Moringa Oleifera Tree Variety of Malawi. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 677–683. 2002.
- LORENZI, H., MATOS, F. J. *Plantas Medicinais no Brasil – Nativas e Exóticas Cultivadas*. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, P. 346-347, 2002.

MANUAL DO CALORÍMETRO AUTOMÁTICO IKA C 200. Laboratório de Fluidos do Itep: Recife, 2013.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL V. U.; ERRAZU A. F.; Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1300–1311, 2007.

MARCHETTI, J. M. A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties. *Process Safety and Environmental Protection*. 90, 157–163. 2012.

MATHUR, B. *Moringa for Cattle Fodder and Plant Growth*. W. St. Louis, Wichita, Ks. July 2006.

MELO, M. A. M. F. *Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel*. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal da Paraíba. 2010.

MORTON, J. F. The horseradish tree, *Moringa pterygosperma* (Moringaceae) - a boon to arid lands? *Economy Botany*, v.45, n.3, p.318-333. 1991.

MOSER, B.R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol. – Plant*. 45. 229–266. 2009.

MULLER, I.; REBELO C. *Moringa - The Current Market and Future Potential*. S/d. S/l. A study carried out for *EcoPlanet Group*. Disponível em <<http://leonereresources.com/downloads/moringamarketreview.pdf>>. Acesso em: setembro de 2013.

MULLER OLIVEIRA, D; VENDRÚSCULO, V.; FONTOURA, L. A. M.; ONGARATTO, D. P.; NACIUK, F. F. Avaliação da estabilidade à oxidação e do ponto de entupimento de filtro a frio de biodieseis derivados de blendas de sebo bovino com óleo de soja. *Revista de Iniciação Científica da ULBRA – N.10*. p.51. 2012.

NAIK, M.; MEHER, S. N.; NAIK, L. M. das. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p.354-357, 2008.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. *Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações*. 2 Ed. Rio De Janeiro: Interciência, 2003.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Barueri – São Paulo: Manole, 2006.

OLIVEIRA, D. S.; X. D. S. FONSECA; P. N. FARIAS; V. S. BEZERRA; C. H. C. PINTO; L. D. SOUZA; A. G. D. SANTOS; L. G. O. MATIAS. Obtenção do Biodiesel Através da Transesterificação do Óleo de *Moringa Oleífera Lam*. *Revista Holos*, Ano 28, Vol 1, 2012.

OYINLOLA A.; OJO, A.; ADEKOYA, L. O. Development of a Laboratory Model Screw Press for Peanut Oil Expression. *Journal of Food Engineering*, V.64. 221-227. 2003.

ORWA C.; MUTUA A.; KINDT R.; JAMNADASS R.; SIMONS A. *Moringa oleifera* Lam. Agroforestry Database: a tree reference and selection guide version 4.0. 2009. Disponível em <http://www.worldagroforestry.org/treedb2/AFTPDFS/Moringa_oleifera.pdf>. Acesso em: setembro de 2013.

PALADA, M.C. *Moringa (Moringa Oleifera Lam.): A Versatile Tree Crop with Horticultural Potential in the Subtropical United States*. Hortscience, V.31. N.5. 794-797. 1996.

PALIWAL, R.; SHARMA, V.; PRACHETA. A Review on Horse Radish Tree (*Moringa Oleifera*): A Multipurpose Tree with High Economic and Commercial Importance. Asian Journal Biotechnology 3(4): 317-328. Malaysia. 2011.

PARROTTA J. A. *Moringa oleifera* LAM., 1785. ENZYKLOPÄDIE DER HOLZGEWÄCHSE – 40. Erg. Lfg. 6/05. 2009. Disponível em: <http://www.fs.fed.us/research/publications/misc/63355_2005_%20Parrotta%20Moringa%20oleifera.pdf>. Acesso em: dezembro de 2012.

PEREIRA, D. F.; VASCONCELOS, V. M.; VIEIRA, A. C.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. F. Composição e caracterização do óleo de moringa. II ENCONTRO NACIONAL DE MORINGA. Aracaju – Sergipe. 2010a.

PEREIRA, D. F.; VASCONCELOS, V. M.; VIEIRA, A. C.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. F. Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação do óleo de moringa. II ENCONTRO NACIONAL DE MORINGA. Aracaju, Sergipe. 2010b.

PEREIRA, F. S. G. Biomassa de oleaginosa como fonte alternativa de energia (*Ricinus communis* L.). (Dissertação de mestrado). Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco. ITEP. 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, N. 6B, 1313-1330, 2005.

PRADOS, C. P.; REZENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. Fuel. 96. 476–481.2012.

RABELO, S. N. Produção de biodiesel em um reator de micro-ondas utilizando catálise homogênea e heterogênea, e o desenvolvimento de modelos quimiométricos para quantificação. (Dissertação de mestrado). UFMG. 2015.

RADOVICH, T. Farm and Forestry Production and Marketing Profile for *Moringa (Moringa Oleifera)*. In: Elevitch, C.R. (Ed.). Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry. Permanent Agriculture Resources (Par), Holualoa, Hawaii. 2011.

RAHMAN, I. M. M.; BARUA, S.; NAZIMUDDIN, M.; BEGUM, Z. A.; RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H. Physicochemical properties of *Moringa oleifera* Lam. seed oil of the indigenous-cultivar of Bangladesh. Journal of Food Lipids, 16, 540. 2009.

RAMACHANDRAN, C.; PETER, K.V.; GOPALAKRISHNAN, P.K. Drumstick (*Moringa Oleifera*) A Multipurpose Indian Vegetyable. Economy Botany. V.34. 276-283. 1980.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. Revista Virtual de Química. 5 (1) 2-15. 2013.

RANGEL, M. S. A. *Moringa Oleifera*: Uma Planta de Uso Múltiplo. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros. (Embrapa - Cpatc. Circular Técnica, 9).1999.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ASHRAF, M.; SALEEM, M.; YUSUP, S. Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleifera* oil: biodiesel production. Energy Conversion an Management, 52, 3034. 2011.

RASHID U.; ANWAR F.; MOSER B. R.; KNOTHE G. *Moringa oleifera* oil: A possible source of biodiesel. Bioresource Technology. 99. 8175. 2008.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. Revista Analytica. Fevereiro/Março. Nº27. 2007.

RÊGO, FERNANDO LUIZ TRINDADE. Estudo do Perfil de Ácidos Graxos e a Razão entre Ômega 6/Ômega3 em Pescado. (Tese De Doutorado). UFBA. 2012.

ROCKEMBACH, C. T.; DIAS, D.; VIEIRA, B.M.; RITTER, M.; SANTOS, M. A. Z.; DE OLIVEIRA, D. M.; FONTOURA, L. A.M.; CRIZEL, M. G.; MESKO, M. F.; DOS SANTOS, V. O. B.; PEREIRA, C. M. P. Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente de Uva Promovida por Ultrassom. Revista Virtual de Química. 6 (4). 884-897. 2014.

SAINT SAUVEUR, A. *Moringa* Exploitation in the World: State of Knowledge and Challenges. Development Potential for *Moringa* Products. International Workshop, Dar Es Salaam, Tanzania, 29 Oct. - 2 Nov. 2001.

SAINT SAUVEUR, A.; BROIN, M. Growing and Processing *Moringa* Leaves. *Moringanews/Moringa Association of Ghana*. 2010.

SAMIOS, D., PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. Fuel Processing Technology. 90. 599–605. 2009.

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

SERRA T. M.; SILVA, J. P. V.; SANTOS, I. C. F.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R.; GOSSMANN, M. Obtenção do Biodiesel Metílico a Partir de Óleo de *Moringa Oleífera* em Presença de Catalisador Básico e Ácido. 30ª Reunião Anual Da Sociedade Brasileira de Química. 2007.

SILVA, A. A. L.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L.; CALDEIRA, V. P. S.; LUZ JUNIOR, G. E.; ARAÚJO, A. S. Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. No. 1. Vol. 7. 2015.

SILVA, M.J.; SOUZA, S.N.M.; SOUZA, A.A.; MARTINS, G.I.; SECCO, D. Motor Gerador Ciclo Diesel sob Cinco Proporções de Biodiesel com Óleo Diesel. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, V.16. N.3. 320-326, 2012.

SIMS, R. E. H. Bioenergy Project Development & Biomass Supply. OECD/IEA. 2007.

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

SOUSA, E. Moringa. In: *Enciclopédia Luso-Brasileira da Cultura*, Edição Século XXI. Volume XX. Braga: Editorial Verbo. Setembro de 2001.

STONA, S.A. Produção, Estudo e Caracterização Físico-Química de Biodiesel a Partir de Óleos de Soja *In Natura* e Residual, Girassol, Canola, Milho e Mamona. (Trabalho de Conclusão do Curso) – Instituto Federal do Paraná. 2011.

TREES FOR LIFE - A Nonprofit Organization. The Moringa Tree: *Moringa Oleifera*. W. St. Louis, Wichita, Ks. 2005. Disponível em <[Www.Treesforlife.Org](http://www.Treesforlife.Org)>. Acesso em: setembro de 2012.

TRIER, R. Uso da Semente do Gênero "Moringa": Uma Proposta Alternativa para Clarificação das Águas Brutas no Nordeste. AS-PTA - Reg. NE: Recife. 1995.

TSAKNIS J.; LALAS, S.; GERGIS V.; DOURTOGLOU V.; SPILIOTIS V. Characterization of *Moringa oleifera* Variety Mbololo Seed Oil of Kenya. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47: 4495-99. 1999.

VIANA, L.G.; MARTINS, K.C.R.; COSTA, D.I.G.; PIRES, H.C.S.; RODRIGUES, J.R.P.; SANTOS, G.C.; HOFFMANN, A.R.K. Desenvolvimento de um Protótipo de Prensa Extrusora para a Obtenção do Óleo a Partir de Sementes de Pinhão-Manso. In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Campina Grande. 2010.

VIEIRA, A.C., BARRETO M. L. G., VASCONCELOS V. M., G.F.SILVA. Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. 2009a.

VIEIRA A. C., BARRETO M. L. G., MARTINS L. C. M. S., VASCONCELOS V. M., G.F.SILVA. Degomagem do óleo de moringa. Encontro Nacional de Moringa. Aracaju – Sergipe. 2009b.

WAYNICK, J.A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. 2005. Disponível em <<http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/nprf/pdfs/39096.pdf>>. Acesso em: 20 de out. de 2015.

WOERFEL, J.B. Extraction. In: Oetterer, M.; Regitano-D'arce, M.A.B.; Spoto, M. H. *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Ed.Manole, 2006.

APÊNDICE - Cálculos de insumos e previsão de quantidade do biodiesel

1. Quantidades dos insumos usados na transesterificação alcalina

O cálculo das quantidades de óleo de moringa, metanol e hidróxido de potássio estão discriminados a seguir, partindo-se de uma relação molar de 1:6 entre o óleo e o metanol. A massa molar média do óleo de moringa foi calculada usando a composição percentual dos seus componentes presentes (TAB. 20, p.94) e aplicando as Equações 3.2 ou 3.3 (p.81). O valor da massa molar (mostrado na TAB. 23, p. 106) obtido para este óleo foi de 892,99 g/mol. Sendo a massa molar do metanol de 32 g/mol e aplicando a proporção molar mencionada pode-se estabelecer a relação:

$$\begin{array}{r} 1 \times 892,99 \text{ g do óleo} \text{ -----} 6 \times 32 \text{ g de metanol} \\ 40 \text{ g do óleo} \text{ -----} m \\ m = 8,60 \text{ g} \end{array}$$

Para facilitar a operação de produção do biodiesel converteu-se esta massa em volume usando a densidade do metanol de 0,79 g/mL:

$$\begin{array}{r} 0,79 \text{ g de metanol} \text{ -----} 1 \text{ mL} \\ 8,60 \text{ g de metanol} \text{ -----} V \\ V = 10,9 \text{ mL aproximado para } 11 \text{ mL (pequeno excesso)}. \end{array}$$

O cálculo do catalisador KOH foi efetuado em percentual comparativo em relação à quantidade de óleo usada na transesterificação. Este cálculo pode ser exemplificado como segue:

$$\begin{array}{r} 40 \text{ g de óleo de moringa} \text{ -----} 100 \% \\ m \text{ g de KOH} \text{ -----} 0,8 \% \\ m = 0,32 \text{ g de KOH puro.} \end{array}$$

Como o reagente tem 85% de pureza devemos corrigir esta massa para usar na reação mantendo a proporção prevista de 0,8% considerando o catalisador puro:

100 partes do reagente analítico ----- 85 partes de KOH puro
 m_c g de KOH com 85% ----- 0,32 g de KOH puro (100%)
 $m_c = 0,38$ g (massa de catalisador corrigida).

2. Quantidade teórica prevista do biodiesel metílico (FIG. 8, p.54).

1 mol do óleo produz 3 mol de ésteres metílicos (biodiesel) e 1 mol de glicerol

1 mol x 892,99 g/mol ----- 3 mol x 298,99 g/mol

40 g do óleo ----- x

$x = 40 \text{ g} \times 3 \text{ mol} \times 298,99 \text{ g/mol} / 1 \text{ mol} \times 892,99 \text{ g/mol} = 40,18 \text{ g}$ de biodiesel previsto

ANEXO – Artigo publicado em periodico internacional

International Journal of Chemistry; Vol. 7, No. 2; 2015
 ISSN 1916-9698 E-ISSN 1916-9701
 Published by Canadian Center of Science and Education

Moringa oleifera as Sustainable Source for Energetic Biomass

Francisco Sávio Gomes Pereira^{1,2}, Ana Maria Ribeiro Bastos da Silva³, Chesque Cavassano Galvão³, Valmir Felix de Lima³, Lucas Gico Lima de Assunção Montenegro³, Nelson Medeiros de Lima-Filho³, Valdinete Lins da Silva^{2,3}

¹Federal Institute of Education, Science and Technology of Pernambuco - IFPE, Campus Recife, Brazil

²Federal University of Pernambuco-UFPE. Center of Exact Sciences and Nature. Department of Fundamental Chemistry, Recife, Brazil

³Federal University of Pernambuco-UFPE. Center of Technology and Geosciences. Department of Chemical Engineering. Recife, Brazil

Correspondence: Francisco Sávio Gomes Pereira, Federal Institute of Education, Science and Technology Pernambuco-IFPE, Campus Recife, Zip Code: 50740-540, PE, Brazil, E-mail: cientista.francisco@yahoo.com.br

Received: October 8, 2015 Accepted: October 10, 2015 Online Published: xx 15, 2015

doi:10.5539/ijc.v7n2pxx URL: <http://dx.doi.org/10.5539/ijc.v7n2pxx>

Abstract

This work investigated biomasses (seeds, seed coat, oilseed grains, crude and purified oils, cakes by pressing and by hexane extraction and the methyl biodiesel oil) of *Moringa oleifera* Lamarck, starting with its seedpods (ripe fruits) in energetic application. The oil obtained from the grains by mechanical pressing had an average yield of 11.36% and of 36.48% by hexane extraction. The moringa biomasses presented calorific values between 15.87 and 37.53 MJ/kg, being suitable as renewable biofuels. The mixed crude oil (1:4) was refined in four steps: degumming, neutralization, washing and drying. The crude and refined oils were characterised by acidity index, peroxide index, water content, turbidity, specific mass, kinematic viscosity, power calorific higher, calorific power below and ash content. The crude oils by pressing and by solvent extraction were characterised through of the saponification index and iodine value. The purified biodiesel presented specific mass of 889 kg/m³ (20 °C), kinematic viscosity of 5.5 m²/s (40 °C), content of ester of 86.2% and 98.23% (in microscale, ratifying the viability of the method), acidity index of 0.43 mg KOH/g and water content of 615.8 mg/kg. The solid moringa biomasses (seeds, cakes and the seed coats) show high potential for the production of briquettes or ecological firewood due to their adequate lower calorific value (between 15.87 and 23.31 MJ/kg) and simple and accessible technological production. The results show that moringa is an easily exploitable plant for sustainable energy, especially its seedpods and seeds.

Keywords: alkaline transesterification, briquettes, biomass, moringa biodiesel, moringa oil, oil analysis

1. Introduction

1.1 Biomasses and Applied Technologies Used

Broadly speaking, the term biomass refers to any type of renewable vegetable or animal organic material. These materials have in common the direct or indirect origin of the photosynthesis process, and are therefore considered renewable. Biofuels are produced through the use or conversion of biomass, and contain dendrofuels

(fuels derived from wood), agrofuels (fuels derived from agricultural waste) and urban waste (Nogueira & Lora, 2003).

Biomass energy is presented in its chemical form and can be stored and generate energy, including steam generation and other uses (Nogueira & Lora, 2003). Furthermore, photosynthesis creates biomass that can be converted into renewable bioenergy, using the solar energy stored. Conversion of biomass into biofuel can be achieved by different methods, the main ones being classified in three groups: physical (densification or drying, particle size reduction and mechanical pressing), thermochemical (pyrolysis, gasification, liquefaction and combustion), physicochemical (transesterification, catalysis, etc.) and biological (fermentation and anaerobic digestion) (Bussi, Castigliori, & Tancredi, 2004).

1.2 Analytical Parameters that Characterise Biomass

Humidity (%), ash content (%) and lower calorific value (MJ/kg) are the most used analytical parameters to define biomass energy. In a more simple way, the lower calorific value (LCV) can be considered as the net calorific value used in fuels, while the higher calorific value (HCV) is around 5 to 10% higher and usually determined in the laboratory (Nogueira & Lora, 2003).

Air-dried firewood naturally displays between 23 to 38% humidity, and between 0.29 and 0.79% of ash content, as well as a lower calorific value varying from 10.8 and 13.8 MJ/kg. The sugarcane bagasse, in its turn, presents 50% humidity, 11.27% of ash content and lower calorific value of 8.4 MJ/kg (Nogueira & Lora, 2003).

1.3 *Moringa oleifera* and Its Energetic Potential

The origin of *Moringa oleifera* is mostly unknown, being cultivated since ancient times; it supposedly originated in Agra and Oudh, in India, south of the Himalayas (Foidl, Makkar, & Becker, 2001). It is part of the *Moringaceae* family, of single genus, being one of the 13 species known (Fahey, 2005). It can be cultivated in arid, semiarid and warm areas, with temperatures between 25 and 35 °C, but can temporarily tolerate up until 48 °C as well as weak frost conditions in subtropical areas (HDRA, 2002). It is tolerant to drought and grows with annual precipitation between 250 and 3,000 mm and in altitudes below 600 m. The moringa can be cultivated in soils with pH between 5.0 and 9.0, but it develops better in neutral and well-drained soils (Crosby, 2007). It also adapts better to sandy-clay, well-drained soils but it can grow in clay soil without stagnant water. The soil does not necessarily need to be fertile, with the crop developing in poor soil as well, starting to flower 8 months after being planted and to produce fruits within 15 months (HDRA, 2002).

In the energetic aspect, the moringa can be used in several ways: in production the biogas, of bioethanol, biodiesel or of briquettes.

1.3.1 Biogas

Foidl et al. (2001) performed experiments with biogas production from plant material (biomass) of the moringa. Moringa crops (approximately 30 days old) were crushed together with water. The fibre was filtrated through a 5 mm sieve and the liquid fraction produced was then added to a biogas reactor. An average of 5.7 g of volatile solids were added to the reactor, with gas production of 580 L/kg. The average level of methane in the gas was of 81%. Based on experiments, it was estimated that more than 4,400 m³ of methane could be produced by hectare/year of moringa. This counts as up to twice more methane that could be produced by hectare/year from beetroot leaves, a common material for biogas production. Further research is recommended to examine this potential use of moringa.

1.3.2 Bioethanol

The sugar and starch found in the *Moringa oleifera* plant are extracted by mechanical crushing, wash, concentration and flocculation; and it is of great potential for the industrial alcohol production. According to the data mentioned in scientific literature, sugar and starch are concentrated in the moringa leaves in content of 10 and 8%, respectively. The production of 10 MW of electric energy, 80 t of proteic material and 16,000 litres of alcohol per day requires an irrigated cropping system of 1,500 ha of moringa. In 1 ha of sugarcane, 630 L/year of alcohol can be produced from the molasses obtained in the sugarcane production, while the same area with *Moringa oleifera* plantation can produce 8,400 L/year (Foidl et al., 2001).

1.3.3 Biodiesel

Moringa oleifera has it taken of great importance for biodiesel production, being one vegetal specie with the high content of oil (approximately 35%). Its cultivation has an approximately 2,500 kg/ha yield, with 1,478 L/ha of oil and a conversion factor of biodiesel of 0.96, with estimate the production of 1,419 L/ha of biodiesel. In one hectare of land, between 700 and 1,100 *Moringa oleifera* trees can be planted, which start to produce fruits within 12 months (Foidl et al., 2001). Furthermore, the biodiesel produced from the moringa oilseeds can reach

in the viscosity and specific mass within the parameters required by the National Petroleum, Natural Gas and Biofuels Agency - the ANP, Brazil.

1.3.4 Briquettes

Briquette is an ecological firewood (recycled), result of a drying and sawdust pressing process of the most diverse wood types and forest and industrial residues. Briquettes are adequate to be used in industrial boilers and also as a replacement of the usual firewood, of fuel oil and derived from natural gas. The biomass briquette uses agro-industrial wastes. Briquetting is a process of compacting agricultural and industrial residues and it can be divided into four steps: *Preparation* (the raw material is reduced in size and the type of equipment to be used is determined), *Mixing the raw material* (the binder must be uniformly distributed over all the briquette material's surface), *Thermal Treatment* (to avoid rupture due to thermal shock and storage of the briquettes), *Pre-compaction* (to reduce the volume and load the material up until the chamber of the extruder), *Compaction* (the feedstock is compressed until its extrusion) (Brasil Biomassa e Energia Renovável [BBER], 2015).

1.4. Biodiesel (vegetable oil as an indirect biomass for energetic use)

The National Programme of Production and Use of Biodiesel (PNPB) - Brazil, conceptualizes biodiesel as: "A Fuel obtained from mixtures, in different proportions of diesel and esters of vegetable oils". Technically speaking, biodiesel is defined as an alkyl ester of fatty acids, obtained by the transesterification of a triglyceride (oil or fat saponifiable, vegetable or animal), with an alcohol (commonly methanol or ethanol). Transesterification is the chemical reaction of a vegetable oil with an alcohol, which can be ethanol or methanol, in the presence of a catalyst (acid or base). Generally for transesterification reaction either acid or base catalyst can be used. The result is a methyl or ethyl ester (biodiesel), according to the alcohol used, and glycerine or glycerol (Ramos, Silva, Mangrich, & Cordeiro, 2011).

In Brazil, the feedstocks used in the biodiesel production are: soybean oil, beef tallow and cottonseed oil. For biodiesel production, it is recommended the use of an oil with low levels of acidity (lower than 0.5% in free fatty acids to reduce the production of soap) and water-free (which contributes to the formation of free fatty acids, unwanted in the transesterification reaction), requiring a more difficult process of purification (Ramos et al., 2011). Therefore, moringa oil is of great potential for biodiesel production.

As energy is essential for human survival, the *Moringa oleifera* Lamarck (Figure 1a) is presented as a sustainable energetic alternative and, in this study, the potential of the biomasses produced from the seeds of this plant (oil, cakes and seed coats) and of the biodiesel obtained from the oil in the homogeneous alkaline transesterification reaction is investigated.

2. Material and Methods

2.1 Harvesting, Extraction, Purification and Converting the Oil into Biodiesel

Ripe moringa pods (Figure 1b), between 30 and 40 cm, were harvested between April and May 2014 in Recife, in the State of Pernambuco, Brazil. The suitable pods produced seeds that generated oilseed grains and husks (Figure 1c). The oilseed grains produced the cake (or pie) and crude oil by pressing (Figure 1d).

The cold pressed grains (pressing at 10 t or 412.5 kg/cm² for 5 mins., in manual hydraulic press Shulz, model 15Ton) and by hexane extraction in Soxhlet (crushed and screened grains with extractive cycle for 4 hours) produced oils with slightly different sensory characteristics (Figure 1e).

The mixed crude oil (by pressing and by solvent extraction, 1:4 proportion) was degummed (20% of deionized water in relation to the oil/ temperature of 60 °C in thermostatically-controlled water bath/ mechanic agitation of 500 rpm for 15 mins./ centrifugation at 5,000 rpm for 15 mins.), neutralized the cold (NaOH 5%, calculated according the acidity of oil/ mechanic agitation of 500 rpm for 15 mins./ centrifugation at 5,000 rpm for 15 mins.), 3 times washed (deionized water/ treated oil in 1:1 proportion/ agitation of 1,000 rpm for 30 mins./ decantation for 2 hours) and dried (heated to 100 °C for 60 mins. with intermittent agitation every 5 mins.).

The purified oil (Figure 1f) was converted into methyl biodiesel by alkaline transesterification with potassium hydroxide as a catalyst (1:6 molar ratio, oil/methanol, 0.8% of catalyst, at 60 °C and 60 mins. of mechanic agitation of 300 rpm) in a single trial to calculate the yield in the light phase (impure biodiesel) and heavy liquid phase (impure glycerine) (Figure 1g). The biodiesel (light phase) was purified using a phosphoric acid solution at 2%, and washes with distilled water (with pH monitoring in produced wastewaters until neutral condition) and dried by thermostatically-controlled water bath heated to 70 °C for 30 mins. After that, anhydrous sodium sulphate was added in the dry biodiesel, homogenized for 5 mins., and vacuum filtered to remove remaining water. The purified biodiesel (Figure 1h) was analysed in terms of ester contents to determine its purity and production yield.

The samples of this study (Figure 2) were: seeds, grains, cakes (or pies), oils, seed husks and biodiesel, and were measured humidity content, ash content and power calorific higher.



Figure 1. Plant and some biomasses obtained from moringa

(a) One of the trees used in the collection (Etepm, Encruzilhada, Recife, Brazil, 2014), (b) Seed pods opened and closed (30 to 40 cm/ average of 16 seeds per pod), (c) Seeds, oilseed grains, and seed husks (d) Cake (or pie) and crude oil by grain pressing, (e) Oil by pressing (left) and by solvent extraction (right) (f) Mixed purified oil, (g) Impure biodiesel and glycerine (h) Purified biodiesel

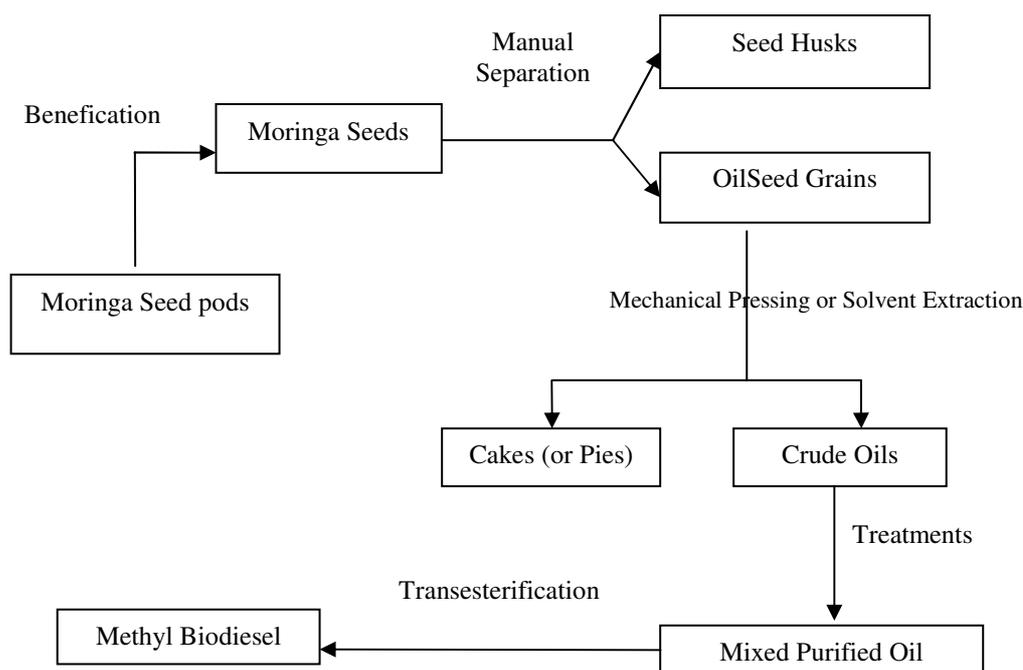


Figure 2. Scheme for the preparation of the study samples

2.2 Physicochemical Analysis of the Moringa Oils

Crude oils by pressing and hexane extraction and mixed purified oils were characterised by their acidity, peroxide and saponification index, and by their iodine value (Physicochemical Methods for Food Analysis of the Adolfo Lutz Institute - IAL, 2008), specific mass (NBR 14065/ASTM D4052 and NBR 7148), kinematic viscosity (NBR 10441/ASTM D445) and turbidity (turbidimeter Hach 2100N).

2.3 Physicochemical Analysis of the Methyl Biodiesel of the Moringa Oil

The biodiesel produced was characterised by some analytical parameters regulated by the ANP (Res. 45/2014): aspect, specific mass at 20 °C (NBR 7148), kinematic viscosity at 40 °C (NBR 10441/ ASTM D445), content of ester (EN 14103), total acidity index (NBR 9866) and content of water by Karl Fischer titration (NBR 11348/ ASTM D6304).

2.4 Physicochemical Analysis for Energetic Purposes of the Moringa Samples

The parameters analysed in the seeds, seed husks, oilseed grains, crude and purified oil cakes (by pressing and solvent extraction) were: higher calorific value (HCV, according to the operational procedure of the calorimeter IKA C 200) and lower calorific value (LCV, calculated), humidity content (Norm NBR 14660, from ABNT) or water availability (NBR 11348 of ABNT and D6304 from ASTM) and ash content (Norm NBR 9842, from ABNT).

3. Results and Discussion

3.1 Physicochemical Parameters of the Moringa Oils

The parameters chosen (Table 1) serve to evaluate the degradation or stability of the post-extraction oil, conservation or purification (acidity index, peroxide index and water content) and general characteristics of vegetable oils (specific mass, kinematic viscosity, saponification index and iodine value). The turbidity to measure possible interfering agents such as phosphatides and other colloidal products. These parameters in the oil are controlled to guarantee a good conduction in the homogenous alkaline transesterification reaction.

The acidity index (Table 1) serves to measure the presence of free fatty acids (FFA) generated by hydrolysis or by oxidative effects were considered high in crude oils and above the acceptable for biodiesel feedstock (maximum acidity of 0.5 mg_{KOH}/g_{oil}). The mixed oil used as feedstock presented 18.07 mg_{KOH}/g_{oil}, well above the acceptable, requiring degumming, neutralisation, wash and drying treatments, efficiently modifying after the purification to 0.25 mg_{KOH}/g_{oil} (mixed purified oil).

Table 1. Analytical Parameters of the investigated moringa oils

Analytical Parameter evaluated	Investigated samples			
	Pressed oilseed grain	Oilseed grain by solvent extraction	Mixed crude oil	Mixed Purified oil
Acidity Index(mg KOH/g oil) (IAL-2008)	8.85	20.54	18.07	0.25
Peroxide Index(meq O ₂ /kg oil) (IAL-2008)	3.34	5.42	5.16	n.d.(**)
Water Content(mg/kg - Karl Fischer) (NBR 11348/ASTM D6304)	876.6	632.0	-	630.2
Specific Mass(kg/m ³ at 20 °C) (NBR 14065/ASTM D4052)	909.5	907.2	-	907.0 (*)
Kinematic Viscosity(mm ² /s at 40 °C) (NBR 10441/ASTM D445)	43.6	39.1	-	41.7
Saponification Index (mg KOH/g oil)(IAL-2008)	180.55	179.38	-	-
Iodine value(g I ₂ /100g oil) (Wijs / IAL-2008)	68.93	70.71	-	-
Turbidity(NTU at 20 °C) (Turbidimeter Hach 2100N)	64.1	12.6	31.1	2.1

(*) obtained by the densitometer method NBR 7148;

(**) n.d. – not detected with the applied analytical methodology.

The peroxide index is associated with the oxidation reactions in the fatty acids due to the unsaturation presence in the oil and were of 3.34, 5.42 and 5.16 meq O₂/kg_{oil} (Table 1), for oils by pressing, by solvent extraction and mixed crude oil, respectively, and correspond with the high acidity indexes mentioned previously. The peroxide index of the mixed purified oil was not detected using this methodology, demonstrating that the treatments implemented removed the contaminants that cause oxidation.

The water content (Table 1) was of 876.6 mg/kg (approximately 0.09%) for the crude oil by pressing, 632.0 mg/kg (approximately 0.06%) by solvent extraction and 630.2 (approximately 0.06%) for the mixed purified oil. The results of oil by hexane extraction and of the purified oil were similar, suggesting that treatment with solvents, neutralisers and heating improve the acceptable water content in the material. The values were below the acceptable for oleaginous feedstock (maximum of 0.1% humidity) for biodiesel production (Oliveira et al., 2012).

The specific masses were of 907.2, 909.5 and 907.0 kg/m³ (40 °C) (Table 1) for the oils by pressing, by solvent extraction and purified oil, respectively. The specific mass of the moringa crude or purified oil were lower than of the refined soybean oil (913.8 kg/m³, at 40 °C), but within the average for vegetable oils, which varied from 902.6 kg/m³ for peanut to 940.6 kg/m³ for babassu (Sing & Sing, 2010).

The kinematic viscosity of the moringa crude or purified oil was higher than of the refined soybean oil (32.6 mm²/s at 40 °C), used as the Brazilian standard reference for biodiesel production. They were of 43.6, 39.1 and 41.7 mm²/s (at 40 °C) (Table 1), for crude oils by pressing and by solvent extraction and for the mixed purified oil, respectively. Sing and Sing (2010) found values between 27.2 mm²/s for linseed oil and 53.6 mm²/s for crambe oil, contemplating also 32.6 mm²/s for soybean oil, measured at 38 °C; well above the 3.06 mm²/s for diesel oil at 40 °C (Garcia, 2002).

The saponification index was of 180.55 mg KOH/g_{oil} for the oil by pressing and of 179.38 mg KOH/g_{oil} (Table 1) by solvent extraction, both converging to the classic interval (between 180 and 200 mg KOH/g_{oil}) for saponifiable vegetable oils or animals, such as the soybean oil (with an average of 190.0 mg KOH/g_{oil}) and animal tallow (with an average of 195 mg KOH/g_{oil}) (Campestre, 2015).

The iodine value It is used to evaluate the structural characteristics in terms of the degree of unsaturation in the glycerol ester and they were of 68.93 gI₂/100g_{oil} for the pressed oil and of 70.71 gI₂/100 g_{oil} for the oil by solvent extraction (Table 1). The soybean oil it has an iodine value between 120 and 141 g I₂/100 g_{oil} (Campestre, 2015), showing that the moringa oil can be more stable in oxidative terms. The higher this index, the higher the degree of unsaturation of the fatty material and the more vulnerable to oxidative degradation it will be.

Turbidity was used to evaluated the removal of colloids in the purification treatments of this feedstock and they were of 64.1 NTU for the pressed oil, 12.6 NTU for the crude oil by solvent extraction, 31.1 NTU for the mixed crude oil and of 2.1 NTU for the mixed purified oil (Table 1), and it shows that the chemical interactions with extraction solvents or reagents significantly reduces this parameter and prevents possible unwanted impurities in the biodiesel to be produced.

The most important parameters in the evaluation of this feedstock for biodiesel production were: the acidity index (of 18.7 for 0.25 mg_{KOH}/g_{oil}), the peroxide index (of 5.16 for not detected), the water content (of 876.6 and 632.0 for 632.2 mg/kg) and the turbidity (of 31.2 for 2.1 NTU), conditioned the purified oil as excellent feedstock for this purpose, resulting from the applied treatments.

3.2 Physicochemical Parameters of the Moringa Oil Biodiesel

The parameters investigated (Table 2) for the methyl biodiesel oil of moringa were: its aspect, specific mass, kinematic viscosity, content of ester, acidity index and water content, regulated by the resolution n.45/2014 of ANP. The specific mass and kinematic viscosity they are related to the engine performance; the acidity index the with security and stability of fuel; and the water content with the presence of impurities in fuel.

Table 2. Analytical Parameters of the methyl biodiesel and comparisons

Parameters/ Study methods	Data from the study	Rashid et al., (2008)/ Rashid et al., (2011)	Oliveira et al., (2012)	Parameters to ANP (Res.45/2014)
Aspect	Clear, yellow and free from suspension particles	-	-	Clear and free from suspension particles
Specific mass (kg/m ³ /20°C) (NBR 7148)	869 (*)	875	887	850 - 900
Kinematic viscosity (mm ² /s/40°C) (NBR 10441)	5.5	4.83	13.56	3.0 – 6.0
Content of ester (%)	86.2	-	83.68	Min. 96.5
Acidity index (mg KOH/g) (NBR 14448)	0.43	0.38	0.028	Max. 0.50
Water content (mg/kg) (ASTM D 6304)	615.8	100	0 (**)	Max. 500

(*) Densimeter method NBR 7148; (**) Measured as water and sediments and expressed in %.

The specific masses of this study (Table 2) and of the bibliographic references were within the recommended range (850 to 900 kg/m³) of the resolution n. 45/2014 of ANP, demonstrating that this parameter is easily reached after the oil conversion and the purification of the biodiesel produced.

The kinematic viscosity (Table 2) it was convergent with the recommended range (3.0 to 6.0 mm²/s) of the ANP, with the exception of the Oliveira *et al.* (2012) study, which was of 13.56 mm²/s, relatively anomalous in comparison with the other data used. This study found a 5.5 mm²/s viscosity, very close to the limit superior accepted by the ANP; but considered a product of good fluidity in the laboratory and in the sensory analysis of tact.

The content of ester or of purity of the biodiesel (Table 2) was of 83.68% (Oliveira et al., 2012) and of 86.2% in this study. Both were lower than the recommended by the ANP (minimum of 96.5%). A reaction of alkaline methylic transesterification with potassium hydroxide in microscale presented 98.23% of ester (purity of biodiesel), ratifying the viability of the method.

The acidity index (Table 2) of this study (0.43 mgKOH/g_{oil}) and of the bibliographic references, 0.38 mgKOH/g_{oil} (Rashid, Anwar, Moser, & Knothe, 2008; Rashid, Anwar, Ashaf, Saleem, & Yusup, 2011) and 0.028 mgKOH/g_{oil} (Oliveira et al., 2012) were converged with the recommendations of the resolution n. 45/2014 of the ANP.

The water content (615.8 mg/kg) found in this study (Table 2) was slightly above the limit accepted by the ANP (500 mg/kg), requiring improvements in practises in the drying phase of the biodiesel produced.

3.3 Energetic Parameters of the Moringa Biomasses Investigated

The parameters: humidity content, ash content, and higher (HCV) and lower calorific value (LCV) are fundamentals to the previous analysis of the use of biomass as a renewable fuel (Garcia, 2002).

The humidity and ash contents contributed negatively to the calorific value to the fuel, but are required to evaluate to its possible application and justify the energetic use of the biomass in furnaces and boilers, mainly for the production of biodiesel, in a sustainable chain (Pereira, 2007).

Garcia (2002) and Nogueira and Lora (2003) propose as acceptable parameters, that will serve as comparative data, the maximum values of 5% of ash content and of 20% of humidity content, for a direct combustion of solid biomass. Values low of these parameters can ensure a good performance the fuel. Firewood and sugarcane bagasse are greatly used in steam production and electricity generation and husks coconut are seen as of great energetic potential but still not commonly used in commercial or industrial scale (Pereira, 2009).

The solids waste fractions of the castor plant (*Ricinus communis* L.) are others alternatives that can be used as renewable fuels due to its combustion power. The LCV is of 22.0 MJ/kg for the gross cake (or pie), 15.6 MJ/kg for the seed husks, 16.7 MJ/kg for the stem and 16.8 MJ/kg for the root, above of the firewood (10.8 MJ/kg) and of the bagasse sugarcane (8.4 MJ/kg) (Pereira, 2009).

The fuels used to compare these parameters were: the air-dry firewood (average of 30.5% of humidity, 0.54% of ash content and 12.3 MJ/kg of lower calorific value), the sugarcane bagasse (50% humidity, 11.27% of ash content and 8.4 MJ/kg of lower calorific value), the coconut husk (8% of humidity, 8.25% of ash content and 16.7 MJ/kg of lower calorific value), gross cake (8.4% humidity, 4.9% of ash content and 22.0 MJ/kg of lower calorific value) and seed husk (11.7% humidity, 6.2% of ash content and 16.7 MJ/kg of lower calorific value) of the castor plant, respectively. The analytical results (Table 3) of the samples, compared with the references give a glimpse of the good perspectives for biomasses originated from the moringa.

Table 3. Results of the energetic analysis of the samples studied

Sample Description	Gravimetric Humidity (%)	Water Content (mg/kg)	Ashes (%)	Higher Calorific Value (MJ/kg)	Lower Calorific Value (MJ/kg)
Moringa seeds	7.34	-	5.61	22.93	21.14
Moringa seed husks	10.86	-	3.86	18.52	15.87
Oilseed grains	5.12	-	4.39	26.06	25.93
Oil of grains by pressing	0.09 (*)	876.6	0.05	39.68	36.88
Oil of grains by solvent extraction	0.06 (*)	632.0	0.05	40.03	36.91
Pressed grain cake	6.14	-	4.17	24.81	23.31
Cake of the grain by solvent extraction	5.83	-	3.96	19.79	18.49
Mixed purified oil	0.06 (*)	630.2	0.007	39.42	37.13
Oil Methyl biodiesel	0.06 (*)	615.8	0.01	39.94	37.53

(*) Calculated based on the water content result obtained by the Karl Fischer method shown in this table.

The crude seeds are considered interesting solid biofuels due to the analytical parameters found: 7.34% of humidity, 5.61% of ashes and 21.14 MJ/kg of LCV, fitting within the parameters suggested by Garcia (2002) and Nogueira and Lora (2003) for a good renewable fuel, even better than the sugarcane bagasse, well consolidated in this field.

The seed husks also present conditions for alternative renewable fuels. The ash content (3.86%), humidity content (10.86%) and lower calorific value (15.97 MJ/kg) were within the tolerance range for solid biomasses. The ash and humidity contents were lower than those to the references and the lower calorific value was higher. However, they are considered inconvenient for this use direct, as they are composed of very light material,

usually requiring the production of pellets or briquettes for density increase to improve energetic potential, and thereby, be used as an alternative renewable fuel.

The oilseed grains presented good analytical results when compared to the references, that is: humidity level of 5.12%, ash content of 4.39% and lower calorific value of 25.93 MJ/kg, highlighting the fact of the stored energy being twice of the air-dry firewood and three times of the sugarcane bagasse. However, their use is more adequate for oil and cake extraction.

The grain cakes (by pressing and solvent extraction) presented surprising analytical results when compared with the reference values. These cakes gather the three analytical parameters: humidity (6.14% and 5.14%), ash content (4.17% and 3.96%) and lower calorific value (23.31 MJ/kg and 18.49 MJ/kg) and adequate for being potentially used as renewable fuels in technological process of combustion or direct burning. The cakes can be used for this purpose alone or together with the husks of the seeds in a densification process to produce briquette or ecological firewood (Pereira, 2009).

The liquid biomasses (crude and purified oils and methyl biodiesel), easier to be used as biofuels, was also be compared with the solid reference. They present humidity content of 0.075% for both the crude and purified oils, an average ash content of 0.05% for crude and 0.004% for purified oil, much lower than the tolerance reference proposed by Garcia (2002) and Nogueira and Lora (2003). The calorific values were considered very high (36.99, 36.91 and 37.13 MJ/kg for the crude oils by pressing, by solvent extraction and the purified oil, respectively) and of 37.53 MJ/kg for the methyl biodiesel, compared with the sugarcane bagasse (50 % humidity, 11.27% of ash content and 8.4 MJ/kg of lower calorific value).

4. Conclusions

The *Moringa oleifera* Lamarck is a multifunctional plant, especially for energetic purposes, due to the good acclimatisation to Brazil and others countries, especially in the climate of the semiarid regions. The oil extracted from the oil grains and their seeds had an average yield of 11.36% by pressing and of 36.46% by hexane extraction. The moringa oil is considered an excellent feedstock for biodiesel due to its seed contents, simple extractive process and for being chemically stable to oxidation. The mixed crude oil (by pressing and by solvent extraction, 1:4 proportion) was treated by degumming, neutralisation, wash and drying and had its analytical parameters adjusted to the ones of feedstock for biodiesel production. The biodiesel oil presented purity of ester of 86.2% and 98.23% (in microscale, ratifying the viability of the method), specific mass of 869 kg/m³ (20 °C), kinematic viscosity of 5.5 mm²/s (40 °C), acidity index of 0.43 mg KOH/g and water content of 615.8 mg/kg. The solid biomass of moringa (seeds, cakes and seed coats) presented high energetic potential (calorific value between 15.87 and 23.31 MJ/kg) for briquette or ecological firewood production, besides the simplified technology for briquetting. All energetic applications proposed in this study are viable, highlighting the versatility of the *Moringa oleifera* Lamarck, mainly of its seedpods and seeds.

References

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2015). Normas diversas. <http://www.abnt.org.br/normalizacao/lista-de-publicacoes/abnt>
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2015). Resolução nº 45/2014. Regulamento técnico sobre a especificação do biodiesel. [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)
- BBER – Brasil Biomassa e Energia Renovável. (2015). *Processo de produção de briquetes*. <http://abibbrasil.wix.com/brasilbiomassa#!tipos-de-briquete/c1ggg>
- Bussi, J., Castigliori J., & Tancredi, N. (2004). Biomasa como materia prima para la producción de energía, compuestos químicos y otros materiales. In: Tosti, I. (coord.): *Química sustentable*. Santa Fe, Argentina: Norma Nudelman.
- Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais Ltda. (2015). *Especificações técnicas do óleo de soja e do sebo bovino*. Retrieved from <http://www.campestre.com.br/empresa.shtml>
- Crosby, G.W. (2007). Soilless culture of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) for the production of fresh biomass. (Doctoral Dissertation). *University of Massachusetts Amherst*. <http://scholarworks.umass.edu/dissertations/AAI3254941/>
- Fahey, J. W. (2005). *Moringa oleifera*: A Review of the Medical Evidence for Its Nutritional, Therapeutic, and Prophylactic Properties. Part 1. *Trees for Life Journal*, 1, 1-15. <http://www.tfljournal.org/article.php/20051201124931586>

- Foidl, N., Makkar, H. P. S., & Becker, K. (2001). The potential of *Moringa oleifera* for agricultural and industrial uses. http://miracletrees.org/moringa-doc/the_potential_of_moringa_oleifera_for_agricultural_and_industrial_uses.pdf
- Garcia, R. (2002). *Combustíveis e combustão industrial*, (1a. ed.), Rio de Janeiro, RJ: Interciência.
- HDRA – The organic organisation. *Moringa oleifera A Multi-purpose tree*. http://miracletrees.org/moringa-doc/all_about_moringa_the_wonder_tree.pdf
- IAL – Instituto Adolf Lutz. (2008). *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. (4nd. ed. - 1a. ed. dig.), São Paulo, SP: Editora do IAL. http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf
- Nogueira, L. A. H., & Lora, E. E. S. (2003). *Dendroenergia: fundamentos e aplicações*. (2nd ed.). Rio de Janeiro: Interciência.
- Oliveira, D. S., Fonseca, X. D. S., Farias, P. N., Bezerra, V. S., Pinto, C. H. C., Souza, L. D., Santos, A. G. D., & Matias, L. G. O. (2012). Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa oleifera* Lam. *HOLOS*, 1, 49-61. <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/803/524>
- Pereira, F. S. G. (2007). *Biomassa de oleaginosa como fonte alternativa de energia (Ricinus communis L.) (Dissertação de mestrado)*. Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP. Recife, PE, Brazil. http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=114070
- Pereira, F. S. G., Drummond, A. R. F., & Coimbra, G. (2009). Potencial energético de resíduos agrícolas do semiárido do Brasil. (2009). *Biocombustíveis, potencialidades e restrições*. *BAHIA Análise & Dados*, 18, 593-602. http://www.sei.ba.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=80&Itemid=110
- Ramos, L. P., Silva, F. R., Mangrich, A. S., & Cordeiro, C. S. (2011). Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, 3, 385-405. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20110043>
- Rashid U., Anwar F., Moser B. R., & Knothe G. (2008). *Moringa oleifera* oil: A possible source of biodiesel. *Bioresource Technology*, 99, 8175-8179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.066>
- Rashid, U., Anwar, F., Ashraf, M., Saleem, M., & Yusup, S. (2011). Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleifera* oil: biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52, 3034-3042. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2011.04.018>
- Singh, S. P., & Singh, D. (2010). 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*, 14, 200-216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>

Copyrights

Copyright for this article is retained by the author(s), with first publication rights granted to the journal.

This is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).