



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA Grau Bacharelado
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba-MG



RENAN DE OLIVEIRA MARTINS

PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE
Moringa oleífera Lam

ITUIUTABA
2020

RENAN DE OLIVEIRA MARTINS

PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE
Moringa oleífera Lam

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora
como parte das exigências do Curso de
Graduação em Química: Bacharelado
Integral do Instituto de Ciências Exatas e
Naturais do Pontal da Universidade
Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos
Ferreira Batista

ITUIUTABA

2020

RENAN DE OLIVEIRA MARTINS

PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS ATRAVÉS DO ÓLEO DE
Moringa oleífera Lam

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

21/12/2020

COMISSÃO AVALIADORA

Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista
(Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Júlio Cesar e Marisa, por todo apoio nas mais variadas situações, mas sempre ao meu lado.

Dedico também ao meu irmão, Breno. Por sempre estar presente independente de tudo.

A minha namorada, Eduarda, que me mostrou um panorama diferente não só da universidade, mas também da vida, sou grato por compartilhar meus dias com você!

A minha república Kzona, local onde tive a oportunidade de viver anos incríveis e desfrutar de amizades e experiências inesquecíveis, além de crescer muito pessoalmente com a convivência interna desse lugar que posso de chamar de lar.

Ao meu amigo Mateus Souza por toda amizade, ensinamentos e suporte durante todos anos no laboratório e fora dele. Sem ele esse trabalho não seria possível.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Antônio Carlos Ferreira Batista (Flash), por toda à orientação, liberdade, paciência, amizade, experiências e conhecimentos partilhados ao longo da graduação/pesquisa.

À todos os professores do ICENP-UFU que fizeram parte desse período da minha vida, pois nunca mediram esforços para passarem seus conhecimentos, não só acadêmicos, mas também pessoais, que ajudaram a moldar a pessoa que sou hoje.

Agradeço a todas amizades construídas ao longo da graduação, em especial meus amigos de classe; Allanna, Ana, Diego, Ellen, Felipe, Jonathan, Letícia e Naiara, muito obrigado por todos ensinamentos e momentos compartilhados, sou muito grato por fazer parte desse time.

Agradeço também a Katia, Láis e Rafaela que posteriormente passaram a fazer parte do meu dia a dia, obrigado pelo apoio e amizade de cada uma.

Agradeço as amizades de alguns veteranos que posteriormente se tornaram amigos próximos; Allysson, Marcos, Gabriela Galet. Obrigado por todos ensinamentos e companhia de vocês.

À Andressa Tironi, pelo apoio e disponibilidade ao longo de toda a pesquisa.

O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.

- Fernando Pessoa

RESUMO

A *Moringa Oleífera*, é uma árvore que teve sua origem na Índia e que posteriormente se proliferou por vários outros países, não só conhecida pelo elevado potencial nutricional de suas folhas, mas também por apresentar em todas suas partes (flores, frutos, flores e raízes) aplicações no âmbito industrial. O presente trabalho teve como objetivo a produção de ésteres etílicos (biodiesel) utilizando como fonte de triglicerídeos o óleo bruto de *Moringa oleífera* (OM), bem como, analisar as características físico-químicas do OM e EE, quanto aos padrões estabelecidos pelo órgão regulamentador, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O produto da síntese do biodiesel apresentou densidade relativa e índice de acidez dentro dos limites exigidos pela ANP, porém os parâmetros de conversão em ésteres que foi de 79,2% e viscosidade cinemática necessitam de ajustes para o atendimento da norma. Diante dos resultados encontrados, o biodiesel obtido a partir do óleo de moringa apresenta características que se melhoradas serão promissoras no emprego desta oleaginosa como matéria-prima alternativa na produção de biodiesel etílico.

Palavras-chave: Biodiesel Etílico, Moringa, Transesterificação.

ABSTRACT

Moringa Oleífera, is a tree that had its origin in India and that later proliferated by several other countries, not only known for the high nutritional potential of its leaves, but also for presenting in all its parts (flowers, fruits, flowers and roots) industrial applications. The present work had as objective the production of ethyl esters (biodiesel) using the crude oil of Moringa oleífera (OM) as triglycerides source, as well as to analyze the physical and chemical characteristics of OM and EE, regarding the standards established by the regulatory agency, the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). The product of the biodiesel synthesis showed relative density and acidity index within the limits required by the ANP, however the conversion parameters into esters, which was 79.2% and kinematic viscosity, require adjustments to meet the standard. In view of the results found, the biodiesel obtained from the moringa oil presents characteristics that, if improved, will be promising in the use of this oilseed as alternative raw material in the production of ethyl biodiesel.

Keywords: Ethyl Biodiesel, Moringa, Transesterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Árvore adulta de moringa e seus constituintes, Planta adulta (A); Folha (B); Vagem aberta com sementes (C); Vagem (D), sementes (E).	15
Figura 2 - Evolução do teor de biodiesel no diesel entregue ao consumidor final no Brasil. .18	18
Figura 3 - Matriz do consumo de energia nos transportes. 18	18
Figura 4 - Plantas de Biodiesel Autorizadas para operação no Brasil. 19	19
Figura 5 - Matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel. 22	22
Figura 6 - Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos via catálise homogênea básica.....25	25
Figura 7 - Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos via catálise homogênea ácida.....26	26
Figura 8 - Reação de hidrólise. 27	27
Figura 9 - Mecanismo reacional para a reação de esterificação. 28	28
Figura 10 - Etapa do craqueamento primário de triglicerídeos. 29	29
Figura 11 - Etapa dois da reação de craqueamento de triglicerídeos: Descarboxilação (A) e descarboxilação (B). 30	30
Figura 12 - Sistema de extração do óleo das sementes utilizando extrator Soxhlet (A); evaporador rotativo para recuperação do solvente (B); e o óleo bruto de moringa obtido (C). 36	36
Figura 13 - Reação de transesterificação homogênea alcalina em CATP com agitação magnética. 39	39
Figura 14 - Produtos e subprodutos no funil de separação após o repouso de 24 horas posterior a reação. 40	40
Figura 15 - Ésteres etílicos durante o processo de lavagem e neutralização. 40	40
Figura 16 - Sistema de filtração em funil de placa sinterizada revestida com sílica (esq.) e ésteres etílicos obtidos após todos processos (dir.). 41	41
Figura 17 - Esquematização do procedimento empregado para a obtenção dos EE do óleo de moringa.....41	41
Figura 18 - Cromatograma dos ésteres etílicos obtidos e seus respectivos ésteres.....48	48
Figura 19 - Reação de saponificação.....48	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das folhas e frutos da Moringa oleífera baseados em uma porção de 100g.	14
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos do óleo da semente de Moringa oleífera.....	15
Tabela 3 - Evolução mensal da produção e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país em 2019.....	20
Tabela 4 - Propriedades atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel.	23
Tabela 5 - Parâmetros de qualidade para o biodiesel de acordo com as especificações da ANP, EN 14214 e ASTM D 6751.....	31
Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do uso do metanol e etanol como reagente para obtenção de biodiesel.....	34
Tabela 7 - Composição de ácidos graxos do óleo da semente de Moringa oleífera com suas respectivas massas molares.....	38
Tabela 8 - Rendimentos mássicos obtidos nas extrações do óleo de moringa com as sementes trituradas.....	44
Tabela 9 - Ácidos graxos presentes no óleo de moringa e suas respectivas massas molares, teor na composição do óleo e representação da fração mássica.	45
Tabela 10 - Resultados e comparativos dos resultados obtidos para as características físico-químicas do óleo de moringa.....	46
Tabela 11 - Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para o éster etílico obtido em comparação com outros resultados reportados e com as Normas da ANP.....	49

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CATP	Condições Ambientais de Temperatura e Pressão
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia a gás
EE	Ésteres Etílicos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN	Norma Europeia
IA	Índice de Acidez
KOH	Hidróxido de Potássio
OM	Óleo de Moringa
PI	Período de Indução
RM	Razão Molar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Moringa Oleífera.....	13
1.2	Biocombustível.....	16
1.2.1	Histórico.....	16
1.2.2	Vantagens da utilização do biodiesel.....	22
1.3	Produção de biodiesel.....	24
1.3.1	Transesterificação via catálise básica	24
1.3.2	Transesterificação via catálise ácida	26
1.3.3	Hidroesterificação	27
1.3.4	Craqueamento térmico.....	28
1.4	Especificação do biodiesel.....	30
1.5	Influência dos ácidos graxos na qualidade do biocombustível	32
1.6	Influência do teor de ácidos graxos livres e teor de água	33
1.7	Comparativo Metanol vs Etanol na reação de transesterificação	33
2	OBJETIVOS.....	35
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1	Obtenção do óleo de moringa oleífera.....	36
3.2	Determinação do índice de acidez	36
3.3	Determinação da massa molar do óleo de moringa	37
3.4	Obtenção dos ésteres etílicos.....	38
3.5	Determinação do teor de ésteres	41
3.6	Caracterização físico-química do óleo e ésteres obtidos	42
3.6.1	Determinação da densidade relativa.....	42
3.6.2	Determinação da viscosidade cinemática	43
3.6.3	Determinação do índice de acidez.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1	Obtenção do óleo de Moringa Oleífera.....	44
4.2	Determinação da massa molar do óleo de moringa.....	45
4.3	Características físico-químicas do Óleo De Moringa.....	46
4.4	Rendimento da síntese.....	47
4.3	Características físico-químicas dos ésteres etílicos de moringa.....	49
5	CONCLUSÕES	50
	REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

A crescente necessidade energética que os desenvolvimentos social, econômico e tecnológico desencadearam, elevou em um ritmo exponencial a utilização de recursos não renováveis com elevado teor de carbono até então fixado em sumidouros naturais, tais como carvão mineral, gás natural e o petróleo. Na utilização desses recursos, bem como ao longo de toda a sua cadeia de beneficiamento para preparação e transformação em fonte energética, são produzidos diversos resíduos poluentes e gases de efeito estufa, em destaque o dióxido de carbono (CO₂).

Nas últimas décadas, métodos alternativos e menos poluentes para geração de energia foram desenvolvidos, entre esses, vale ressaltar a energia hidrelétrica, energia solar, energia eólica e combustíveis alternativos, como os biocombustíveis. Alternativas essas, elaboradas com o intuito de reduzir ou extinguir a demanda por combustíveis fósseis e a emissão de gases poluentes (PARENTE, 2003).

O biodiesel é um desses combustíveis alternativos, tratando-se de um combustível renovável, seguro, de menor toxicidade e biodegradável, com quantidades de enxofre desprezíveis, além de contar com uma maior lubricidade, que por sua vez estende a vida útil de motores diesel (PARENTE, 2003). O biodiesel pode ser obtido através de matérias-primas como a gordura animal, materiais graxos reciclados da indústria alimentícia e óleos vegetais.

1.1 Moringa Oleífera

A *Moringa oleífera* é uma planta da família *Moringaceae* originária do nordeste da Índia, que posteriormente espalhou-se em países como Egito, Filipinas, Tailândia, Malásia, entre outros (PIO CÔRREA, 1984; DUKE, 1987). Considerada uma planta de fácil propagação que se desenvolve preferencialmente em países tropicais e subtropicais.

A moringa vem se tornando cada vez mais objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa e órgãos governamentais, pois as inúmeras aplicações da planta a tornaram muito conhecida, chegando a ser chamada em algumas regiões do continente africano como a “árvore da vida”, pois a composição de suas folhas e frutos

é rica em vitaminas, aminoácidos essenciais e sais minerais, além de a planta conseguir florescer e gerar frutos mesmo em climas extremos e com poucos recursos no solo (PEREIRA, 2009).

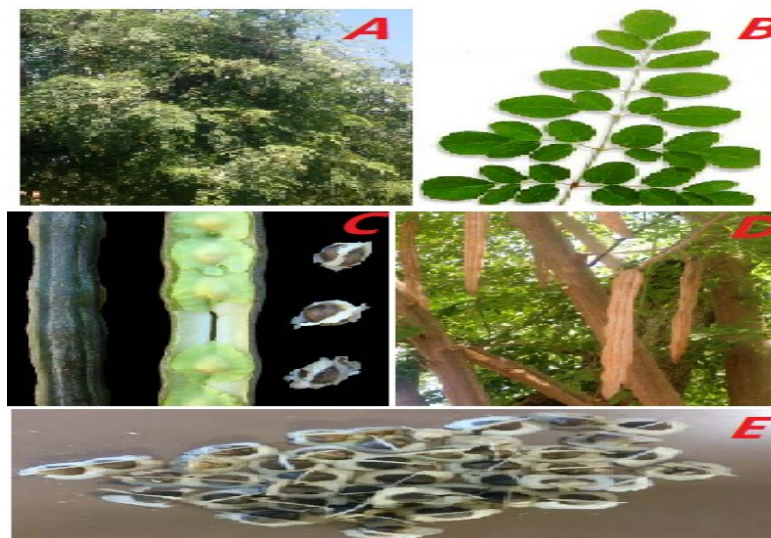
Tabela 1 - Composição das folhas e frutos da Moringa oleífera baseados em uma porção de 100g.

COMPOSIÇÃO	FRUTO	FOLHAS
Porção comestível (%)	83,0	75,0
Umidade (%)	86,9	75,0
Proteína (g)	2,5	6,7
Carboidrato (g)	3,7	13,4
Minerais (g)	2,0	2,3
Fibra (g)	4,8	0,9
Ca (mg)	30,0	440,0
Mg (mg)	24,0	24,0
P (mg)	110,	70,0
K (mg)	259,0	259,0
Cu (mg)	3,1	1,1
Fe (mg)	5,3	7,0
S (mg)	137,0	137,0
Vitamina A (UI)	184,0	11,3
Vitamina C (mg)	120,0	220,0

Fonte: Embrapa (1999).

A árvore é composta pelas seguintes partes: vagens, folhas, flores, raízes e sementes.

Figura 1 – Árvore adulta de moringa e seus constituintes, Planta adulta (A); Folha (B); Vagem aberta com sementes (C); Vagem (D), sementes (E).



Fonte: Próprio autor.

O óleo presente nas sementes do fruto da moringa (32% a 40% em massa), apresenta excelentes qualidades nutricionais, sendo rico em Ômega 9, Ômega 6 e Ômega 3, o que torna possível seu uso nas indústrias alimentícia e farmacêutica (ALVES et al., 2005). Observa-se que o óleo de moringa tem em sua composição o ácido oleico como componente majoritário e que, por tratar-se de um ácido graxo monoinsaturado, proporciona uma elevada estabilidade oxidativa ao óleo, o que torna interessante a sua utilização como matéria-prima alternativa na produção de biodiesel (LALAS et al., 1999).

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos do óleo da semente de Moringa oleífera.

Ácido Graxo	Teor (%)
Palmítico (C16:0)	7,6
Palmitoleico (C16:1)	1,4
Estearico (C18:0)	5,5
Oleico (C18:1)	66,6
Linoleico (C18:2)	8,1
Linolênico (C18:3)	0,2
Araquidônico (C20:0)	5,8
Eicosenóico (C20:1)	1,7

Fonte: KAFUKU & MBARAWA (2010).

Mesmo após extraído o óleo da semente, a torta, como é chamado resíduo

sólido obtido, possui sua utilização, podendo ser empregada como fertilizante ou na composição de rações, devido ao elevado valor nutricional da mesma, mostrando mais uma vez a versatilidade da planta (SOUZA, 2018).

1.2 Biocombustível

1.2.1 Histórico

Recebe o título de biocombustível, o combustível gerado através de matéria orgânica (biomassa), advinda de origem animal ou vegetal, que tenha como característica a substituição, parcial ou integral, do uso de combustíveis oriundos do petróleo (PETROBRAS, 2007).

A essência do aproveitamento de biomassa como matéria-prima para produção de combustíveis não é nova, pois no final do século XIX, já se conduziam experimentos utilizando óleos, gorduras e seus derivados misturados ao petróleo cru na combustão interna de motores a Diesel. Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo nessa época, essa mistura passou a ser o principal combustível usado nesses motores (SHAY et al., 1993).

Com o decorrer do tempo, os motores ficaram mais sofisticados e, conseqüentemente, a exigência por combustíveis mais eficientes surgiu, a tal ponto que não era mais possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente nos motores. A necessidade de novos combustíveis, impulsionada principalmente pela crise de abastecimento de petróleo no mercado mundial, originada por conflitos armados que se iniciaram na década de 30, levaram à busca por soluções viáveis para a substituição do combustível fóssil (KNOTHE, 2001)

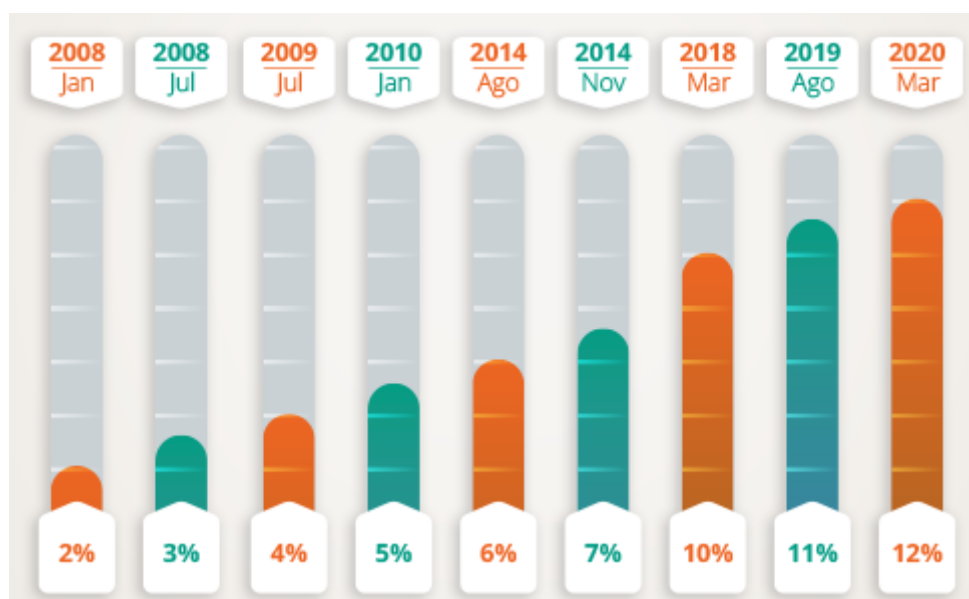
Como resultado, alguns processos, tais como transesterificação, esterificação e craqueamento, foram estudados para a transformação de triglicerídeos e ácidos graxos em combustíveis líquidos. Esses estudos tinham como objetivo a transformação da biomassa em combustíveis com propriedades físico-químicas desejadas, como, por exemplo, a viscosidade e densidade similares às dos combustíveis derivados de petróleo usados em motores à combustão, que então permitiria a substituição parcial ou total do combustível de origem fóssil sem alteração no desempenho dos motores (KNOTHE, 2001).

No entanto, o petróleo sempre manteve seu lugar de destaque como a principal

matéria-prima para obtenção de combustíveis, o que foi bastante evidenciado durante a primeira grande crise do petróleo, na década de 70, na qual houve um aumento absurdo no preço dos barris de petróleo por parte dos principais países produtores, acarretando em uma crise mundial. Essa crise fez surgir políticas de apoio ao desenvolvimento de energias alternativas em todo o mundo, como exemplo, no Brasil, onde as expectativas foram voltadas para o programa PROÁLCOOL (Programa Nacional do Alcool), que visou produzir etanol a partir da cana-de-açúcar (ADAS,2004).

No Brasil, o desenvolvimento de substitutos do diesel foi tentado com muito afinco no início do Proálcool, de maneira a reduzir ainda mais o consumo de petróleo e de manter o perfil de produção de derivados de acordo com a capacidade das refinarias do país. Porém, o processo não teve sucesso, pois com a estabilização dos preços dos barris de petróleo, as atividades cessaram. O governo brasileiro retornou seu interesse ao biodiesel no momento em que países da Europa tiveram um aumento na produção e consumo do mesmo, principalmente na Alemanha. Visto que o biodiesel também fortaleceria a agricultura familiar e assim a inclusão social, um problema sério no Brasil, no ano de 2004, especificamente no dia 6 de dezembro, foi lançado o Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), regulamentado pela Lei nº 11.097, de 2005. O programa estabeleceu a obrigatoriedade da mistura de 2% (B2) de biodiesel no diesel vendido em território nacional. O programa desde então continuou evoluindo; no atual momento, o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país é de 12% (B12) e, de acordo com o cronograma do programa, a adição evoluirá 1% ao ano, chegando em 2023 a 15% (B15) (ANP, 2020).

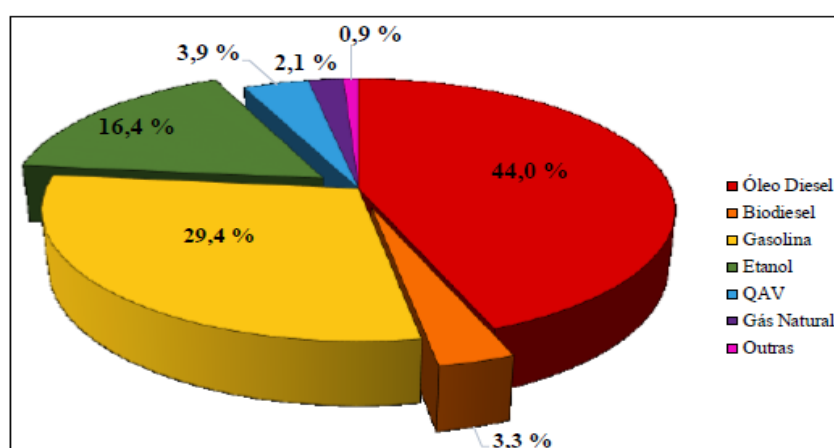
Figura 2 - Evolução do teor de biodiesel no diesel entregue ao consumidor final no Brasil.



Fonte: Adaptado da ANP.

A Figura 3 apresenta a participação dos biocombustíveis na matriz de consumo de energia nos transportes.

Figura 3 - Matriz do consumo de energia nos transportes.

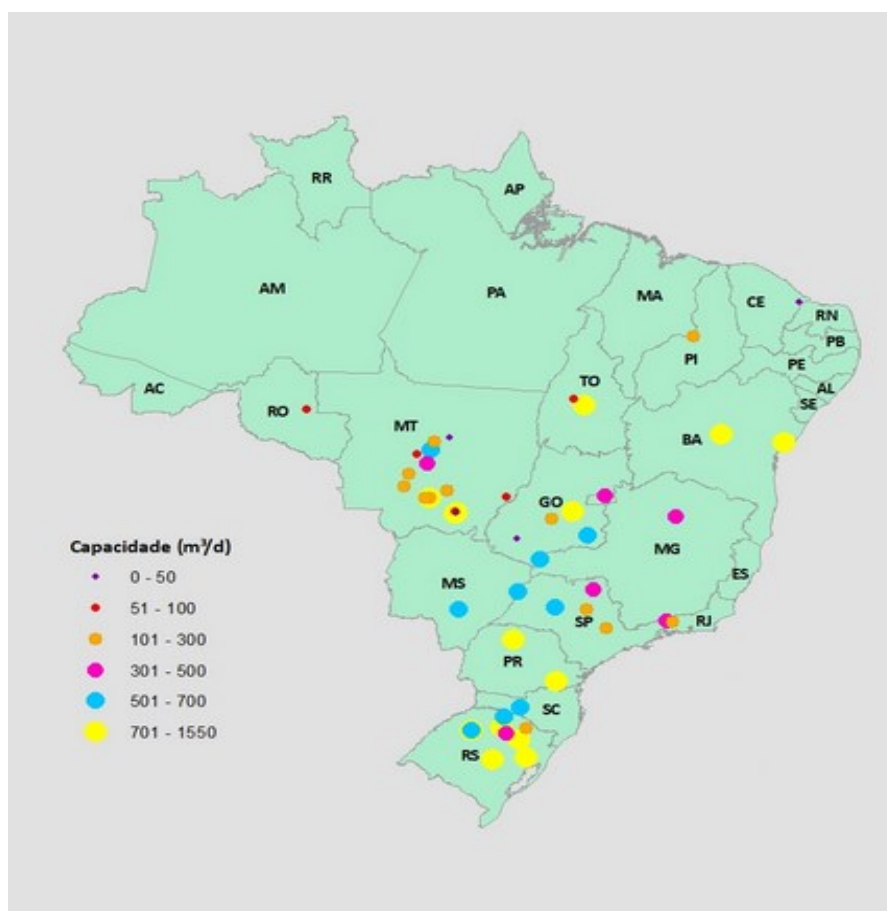


Fonte: Adaptado de BEN, 2018.

Analisando o gráfico apresentado da Figura 3, é possível notar que os biocombustíveis líquidos correspondem a quase 20% da matriz de energia brasileira consumida nos transportes, contribuindo com mais de 800 mil empregos diretos em usinas de etanol e biodiesel (UBRABIO,2018).

No Brasil, o biodiesel é produzido nas regiões norte, nordeste, sudeste, sul e centro-oeste, contando com 51 plantas para produção, concentradas principalmente nas regiões sul e centro-oeste, que juntas possuem uma capacidade total autorizada de produção de aproximadamente 21.000 (m³/d) (ANP, 2020). Essa concentração da capacidade de produção deve-se ao fato que o programa de produção de biodiesel aproveitou a infraestrutura do Sul, região na qual a agricultura familiar já era organizada devido à tradição cooperativista da região e, além disso, por essas serem as regiões que concentram a maior parte da produção das matérias primas utilizadas na produção do biodiesel. Já a capacidade reduzida de produção da região norte e nordeste quando comparada as demais regiões, pode ser explicada pela maior demanda de planejamento, pesquisa e capacitação para lidar com a carência de investimentos, questões climáticas e de qualidade do solo (UBRABIO, 2018).

Figura 4 - Plantas de Biodiesel Autorizadas para operação no Brasil.



Fonte: Adaptado de ANP 2020.

Segundo a ANP, no ano de 2019 a produção de biodiesel cresceu aproximadamente 10% quando comparada ao ano anterior. A indústria nacional de biodiesel fechou o ano de 2019 com aproximadamente 5,9 bilhões de litros fabricados.

Tabela 3 - Evolução mensal da produção e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país em 2019.

MÊS	Capacidade nominal autorizada (m³/mês)	Produção Mensal de Biodiesel (m³)
Jan	711.601	446.508
Fev	711.601	415.249
Mar	716.251	462.134
Abr	704.251	464.902
Mai	704.251	448.352
Jun	700.651	461.613
Jul	726.151	495.344
Ago	726.151	503.146
Set	758.611	558.291
Out	766.111	582.685
Nov	774.599	539.165
Dez	767.048	522.094

FONTE: Adaptado de ANP, 2020

A matéria-prima mais explorada e operada na produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, que corresponde a uma fatia de 70% das matérias-primas utilizadas na produção. Isso deve-se ao fato de que nas regiões de maior destaque em produção de biodiesel no Brasil, a soja é uma oleaginosa já cultivada há tempos, no qual a tecnologia e conhecimento para obtenção da mesma já estava desenvolvido, o que favoreceu ainda mais sua utilização. Além disso, ela pode ser armazenada por longos períodos de tempo, tem crescimento relativamente rápido e o uso do biocombustível produzido a partir de seu óleo não é restrito a climas quentes ou frios (FLETCHER et al., 2008)

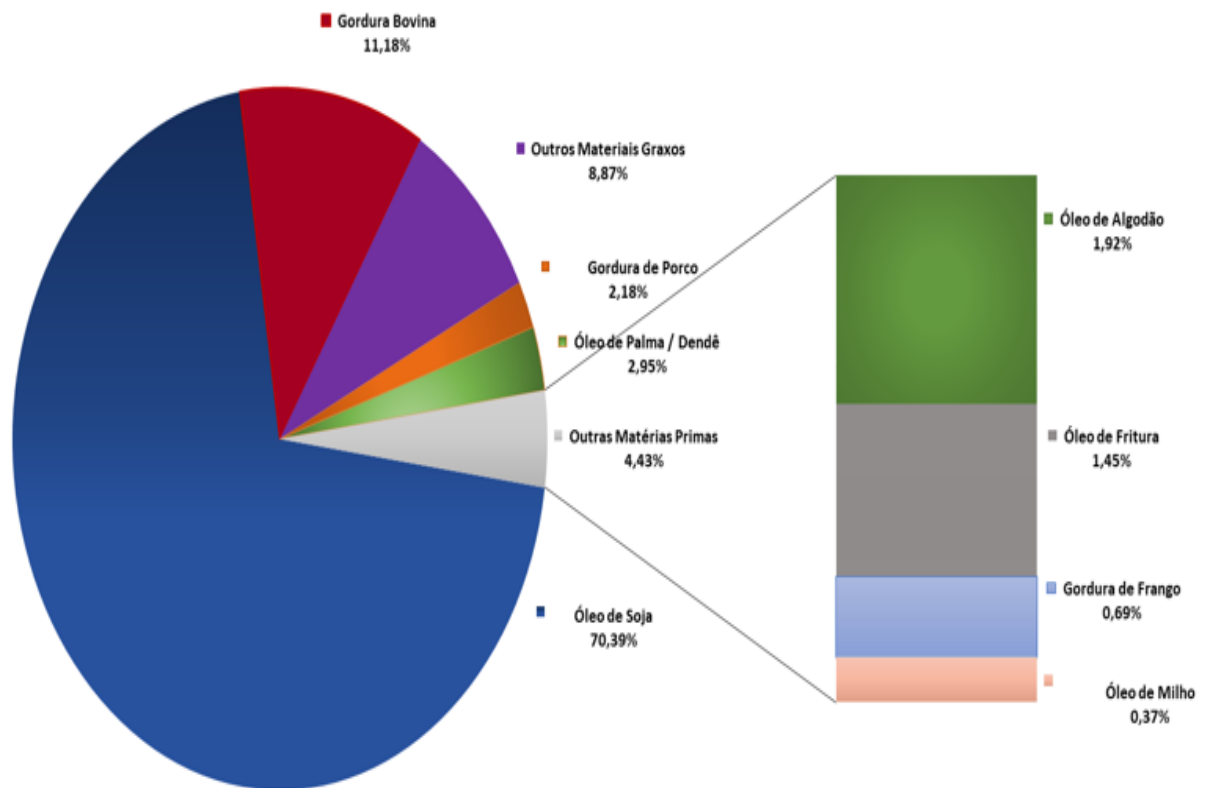
Porém, com o estudo e desenvolvimento contínuo de novas fontes alternativas, a porcentagem do uso do óleo de soja que já foi de 82%, com o decorrer dos anos

vem decrescendo. Como exemplo de novas fontes alternativas de oleaginosas que vêm ganhando destaque, temos o girassol e o amendoim, dentre outros materiais graxos, como a gordura animal (FLETCHER et al., 2008).

Nos dias atuais, um dos principais pontos de pesquisa em biocombustíveis, é a pesquisa de novas fontes alternativas de matéria-prima, que possam contribuir tanto na produção de um biodiesel de qualidade, como também, ser de manuseio prático e rentável, com custo de produção atrativo e por último, mas não menos importante, que não concorra com culturas de potencial alimentício, sendo esse um fator socioeconômico bem relevante. Assim, fica claro como é de suma importância a pesquisa e desenvolvimento de novas matérias-primas alternativas (FLETCHER et al., 2008).

O uso da *Moringa oleífera* como uma cultura para produção de biodiesel pode trazer benefícios ambientais e econômicos. A planta tem sido utilizada dentro de um programa de reflorestamento em distritos próximos a fronteiras da Somália/Quênia. O potencial para uso dentro de outros programas de reflorestamento é enorme, considerando a habilidade da planta de sobreviver em condições adversas e em solos marginais. Seu ciclo de florescimento pode incluir até três safras de sementes por ano, as quais são ricas em um óleo de boa estabilidade oxidativa. Essas características sugerem que ela possa ser uma alternativa que atenda todos os requisitos citados anteriormente e sem o risco de competição de solo entre alimento e matéria-prima (EMBRAPA, 1999).

Figura 5 - Matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de biodiesel.



Fonte: ANP

1.2.2 Vantagens da utilização do biodiesel

Tratando-se de combustíveis mais ecológicos, o biodiesel tem se destacado em relação a outras alternativas, como por exemplo, o gás natural. Esse destaque deve-se à sua compatibilidade com os motores de ciclo de óleo diesel. Enquanto para emprego do gás natural, são necessárias adaptações dos motores, o biodiesel atende os requisitos técnicos para utilização nos motores já existentes movidos a óleo diesel (PRATES et al., 2007). Em termos ambientais, o biodiesel quando comparado ao diesel, tem uma redução de 78% das emissões de poluentes, como o dióxido de carbono, sendo esse, um dos principais responsáveis pelo efeito estufa, que tem alterado o clima em escala mundial ao longo dos últimos anos. Outros pontos a ressaltar, são a liberação de material particulado, que provindo do biodiesel é 50% menor, e as emissões de óxidos de enxofre, que também são reduzidas, uma vez que o biodiesel puro não contém enxofre. Por fim, ainda temos o fato de o biodiesel ser

um combustível renovável, biodegradável e de menor periculosidade quanto ao seu transporte e armazenamento (ARANDA et al., 2006).

Na Tabela 4, são apresentadas propriedades atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial (puro).

Tabela 4 - Propriedades atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel.

Propriedade	Característica
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Menos poluente	Reduz as emissões de partículas de carbono (fumaça), monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento.
Reduz o aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra, em parte, os efeitos negativos gerados pelas emissões na atmosfera.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local, diminuindo os gastos e emissões com logística e fomentando a agricultura familiar.

Fonte: RAMOS, 1999.

1.3 Produção de biodiesel

O biodiesel é obtido através da conversão química de triglicerídeos e ácidos graxos em ésteres de ácidos graxos e essa conversão pode ser feita via diferentes meios reacionais; alguns convencionais, tais como a transesterificação e esterificação, que são amplamente estudados há muito tempo, mas também por meio de reações enzimáticas, algo relativamente moderno no setor. As conversões por meio da transesterificação e esterificação são as mais empregadas; isso deve-se à sua versatilidade, baixo custo comparado aos outros meios reacionais, além de ter a opção de ser realizada por catálise heterogênea ou homogênea (COSTA, 2011).

Entende-se por catálise homogênea a reação em que os reagentes e o catalisador encontram-se todos na mesma fase ou estado de agregação, ou seja, formam uma mistura homogênea. Como exemplo, temos as reações de transesterificação via catálise alcalina ou ácida homogênea, onde todos os reagentes encontram-se na fase líquida (COSTA, 2011).

Já o termo catálise heterogênea é utilizado quando os reagentes se encontram em um estado físico diferente do catalisador, formando uma mistura heterogênea. Nesse caso, temos como exemplos as reações via catálise enzimática ou de catalisadores suportados em polímeros orgânicos (VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004).

1.3.1 Transesterificação via catálise básica

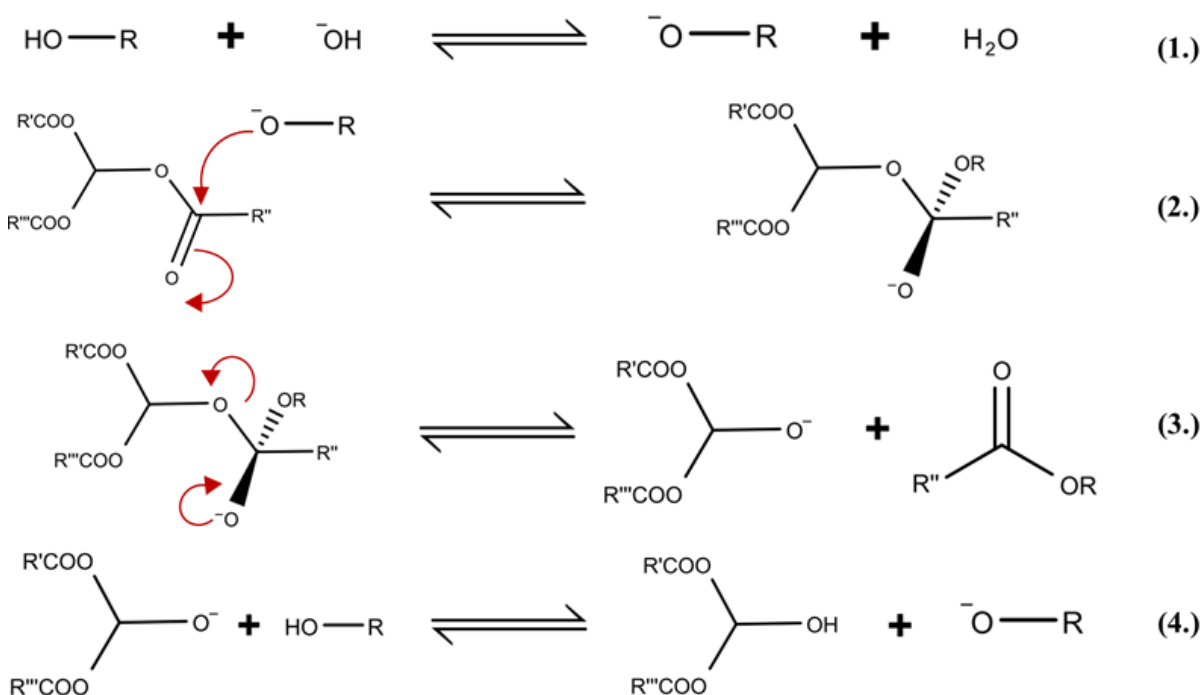
O processo mais empregado industrialmente para produção de biodiesel é o de transesterificação por catálise alcalina. Essa reação consiste no uso de catalisadores como hidróxido de sódio ou potássio, que são bases fortes de Brønsted, dissolvidos em um álcool de cadeia curta (SUAREZ et al., 2007).

Essa rota se destaca por inúmeros motivos, não apenas pelo seu baixo custo, como citado anteriormente, mas também por suas condições reacionais serem mais favoráveis, apresentando maior cinética de reação quando comparada a outros métodos, como a catálise ácida, o que conseqüentemente acarreta em rendimentos satisfatórios com tempos reacionais relativamente curtos (PAIVA, 2010). Porém, para que sejam obtidos bons rendimentos, são necessárias também matérias-primas de qualidade. Por exemplo, na escolha da fonte de triglicerídeos não é recomendável um

elevado teor de ácidos graxos livres, pois haverá reações indesejadas, como a formação de sabões, gerados pela neutralização dos ácidos graxos livres pelo catalisador. A formação de sabões por meio da saponificação é algo que deve ser contornado, uma vez que a reação, além de consumir catalisador, pode causar complicações na separação dos produtos (glicerina e ésteres), devido a formação de emulsões, dificultando a purificação do biodiesel (MENEGETTI & BRITO, 2013).

A reação de transesterificação via catálise básica propriamente dita, resume-se na reação entre os triglicerídeos, álcoois de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, catalisado por uma base forte.

Figura 6 - Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos via catálise homogênea básica.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, ocorre a reação entre o álcool e o catalisador, resultando na base conjugada do álcool, o alcóxido, tendo como subproduto água. Em seguida, já na presença do material graxo, ocorre uma reação de adição-eliminação nucleofílica, produzindo um intermediário tetraédrico que elimina um ânion de glicerídeo formando um éster monoalquílico. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando um diglicerídeo e regenerando a espécie ativa, que reagirá com uma segunda molécula

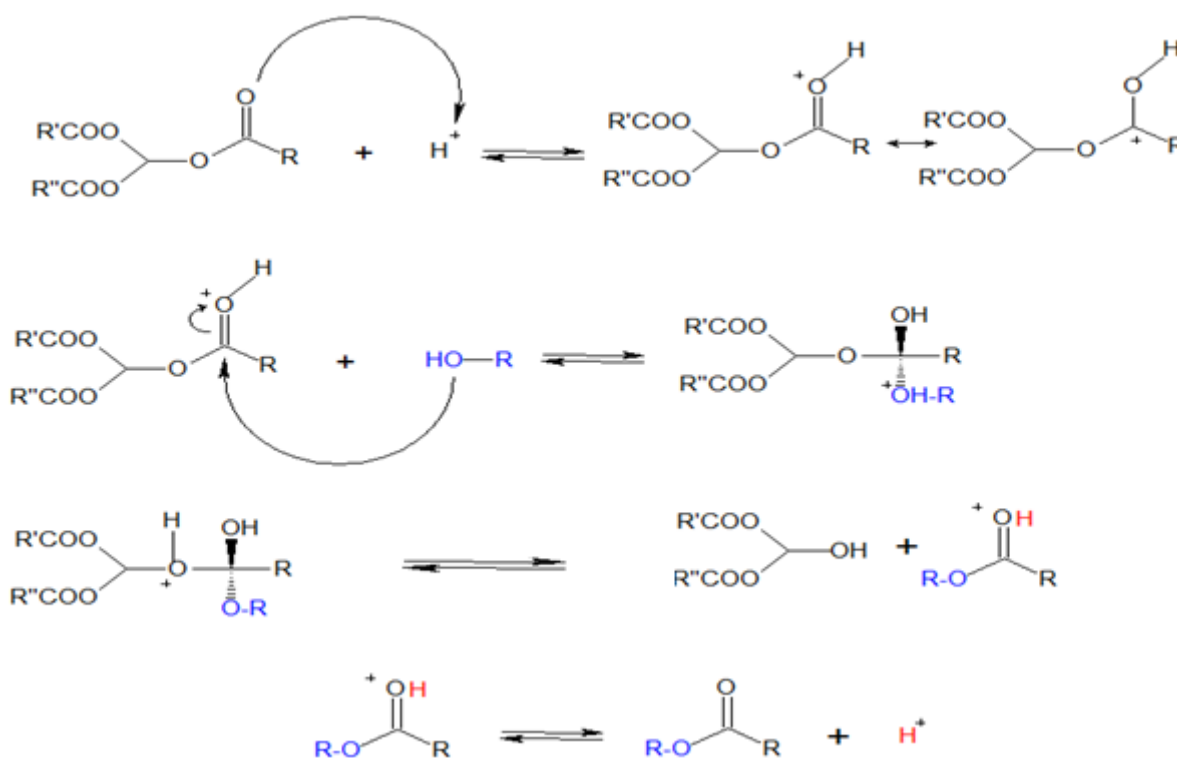
do álcool, iniciando outro ciclo catalítico (Adaptado de STREITWIESER et al, 1992).

1.3.2 Transesterificação via catálise ácida

Quando comparado à catalise alcalina, a conversão pela rota ácida de triglicerídeos em ésteres é obtida em menores taxas, na maioria dos casos, pois a reação via catálise ácida apresenta uma cinética de reação mais baixa, que acarreta no uso de elevadas temperaturas, maior razão molar álcool/óleo e longos períodos de reação na tentativa de elevar o rendimento da conversão. Outra desvantagem, é que o processo de produção de biodiesel via catálise ácida pode ocasionar a corrosão dos equipamentos industriais empregados na produção (VICENTE, et al., 2004).

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre eles destacam-se o ácido clorídrico e sulfúrico (anidros). O mecanismo via catálise ácida é esquematizado na Figura 7.

Figura 7 - Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos via catálise homogênea ácida.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, ocorre a ativação da carbonila através de um ataque eletrofílico, no qual uma das carbonilas do triglicerídeo captura um próton H^+ , deixando-a susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Em seguida, o carbocátion gerado sofre o ataque nucleofílico formando um intermediário tetraédrico, que permite a eliminação do diglicerídeo (grupo abandonador). Por fim, ocorre a desprotonação da carbonila do novo éster formado, juntamente com a regeneração da espécie H^+ .

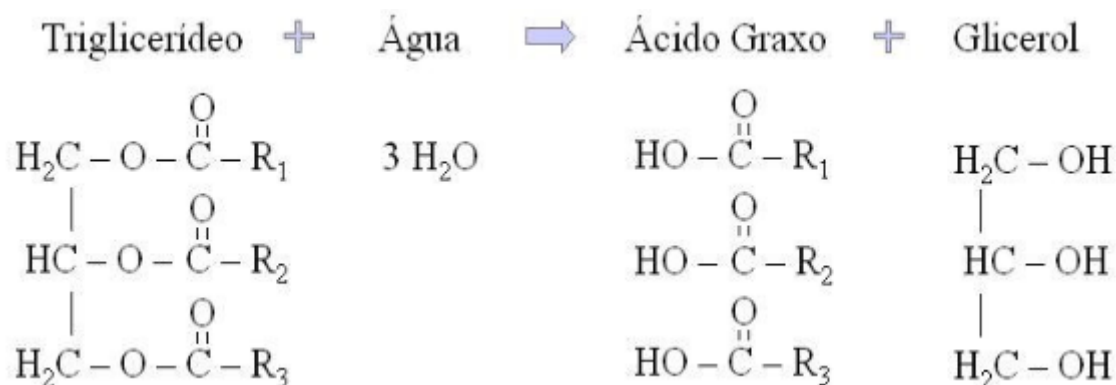
Na presença de água no meio reacional, uma possível reação secundária pode ocorrer durante a transesterificação, que é a hidrólise dos triglicerídeos ou dos ésteres formados, que conseqüentemente leva a formação de ácidos carboxílicos (Figura 8). Essa reação competitiva pode reduzir ainda mais o rendimento em ésteres monoalquílicos (SCHUCHARD. et al., 1998).

1.3.3 Hidroesterificação

A hidroesterificação é a reação de hidrólise seguida da reação de esterificação. O processo permite o uso de variadas matérias-primas graxas, como gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, entre outros, independente da acidez e da umidade que possuem. Esse detalhe torna a hidroesterificação bem atrativa comparada ao processo convencional de transesterificação que gera, inevitavelmente, sabões que afetam na separação do biodiesel e glicerina.

A hidrólise nesse caso, resume-se em uma reação química entre os triglicerídeos e a água, gerando-se, glicerina e ácidos graxos.

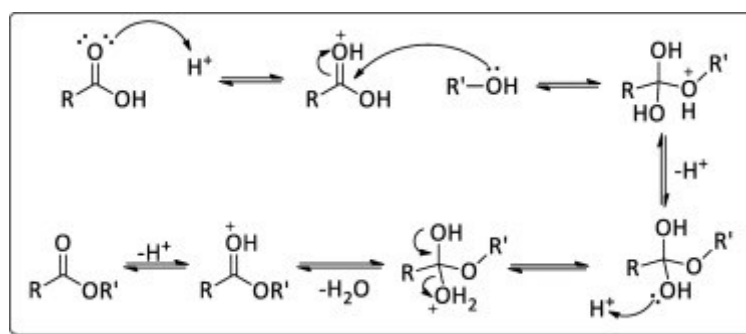
Figura 8 - Reação de hidrólise.



Fonte: Próprio autor.

Posteriormente à hidrólise, a glicerina é removida do meio e os ácidos graxos formados são esterificados com um álcool que neutraliza a acidez presente. As reações de esterificação ocorrem com maior facilidade com o aumento da temperatura do meio reacional e na presença de catalisadores ácidos, como por exemplo o ácido sulfúrico. O produto gerado é um biodiesel de elevada pureza, sem necessidade de etapa de lavagem, suprimindo o consumo de água e compostos químicos que são usados nessa etapa em outras rotas. Nessa reação obtém-se como subproduto a água (Figura 9), que retorna para o processo de hidrólise (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 9 - Mecanismo reacional para a reação de esterificação.



Fonte: CAVALCANTE, et al. 2015.

Com mecanismo proposto na Figura 9, é possível analisar com mais clareza cada etapa da reação. Inicialmente, o ácido forte tem como função protonar o ácido carboxílico (ácido graxo). Então, a carbonila do ácido conjugado sofre ataque nucleofílico do oxigênio do álcool de cadeia curta, dando origem a uma espécie protonada, que logo em seguida transforma-se em outra espécie devido ao rearranjo da molécula juntamente da remoção de um próton do oxigênio. Por fim, os elétrons deslocam-se para eliminar uma molécula de água, dando origem ao ácido conjugado do éster, que então perde um próton formando o éster como produto, regenerando o catalisador (ALINGER et al., 1976).

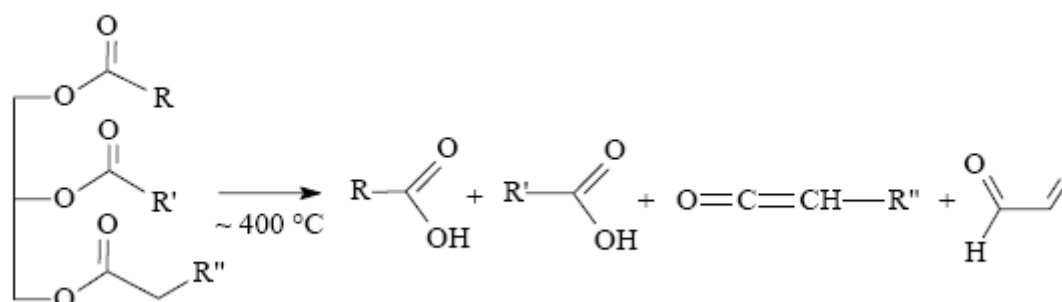
1.3.4 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico ou pirólise é investigada há mais de 100 anos,

principalmente em países com pequenas reservas de petróleo. Esse mecanismo para obtenção de biodiesel, caracteriza-se pela degradação dos óleos e gorduras em elevadas temperaturas na presença de um catalisador. Em temperaturas próximas a 400 °C, as ligações químicas dos triglicerídeos se quebram, dando origem a moléculas menores e com características físico-químicas semelhantes à dos combustíveis fósseis.

A obtenção de biodiesel por craqueamento térmico, também ocorre em duas etapas distintas. Inicialmente, ocorre a formação de ácidos carboxílicos, que são gerados com a quebra de ligações entre o carbono e o oxigênio (Figura 10).

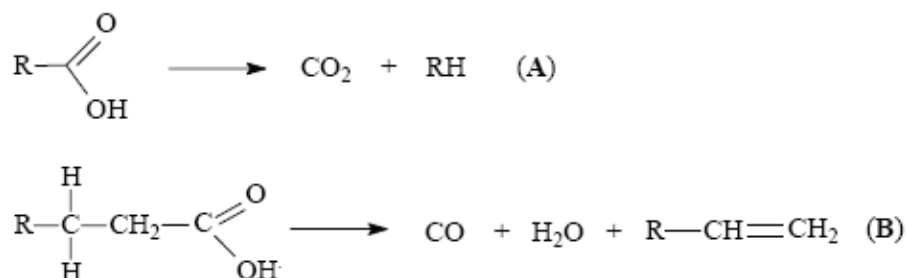
Figura 10 - Etapa do craqueamento primário de triglicerídeos.



Fonte: Próprio autor.

Posteriormente, os ácidos carboxílicos formados na etapa inicial são desoxigenados. Essa etapa de desoxigenação pode ocorrer de duas formas, uma é pelo processo de descarboxilação na qual são formados CO₂ (dióxido de carbono) e alcanos lineares, enquanto na descarbonilação, são gerados CO (monóxido de carbono), água e alcenos terminais.

Figura 11 - Etapa dois da reação de craqueamento de triglicerídeos: Descarboxilação (A) e descarbonilação (B).



Fonte: Próprio autor.

1.4. Especificação do biodiesel

No Brasil, o órgão responsável por regular o funcionamento do mercado de biodiesel é a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), a qual recebe informações de todas as Unidades Produtoras de Biodiesel por meio do Sistema de Informações e Movimentações de Produtos (SIMP) e realiza vistorias, bem como fiscalizações. Os parâmetros de qualidade de comercialização são baseados em padrões internacionais, como as normas europeias (EN) e norte-americanas (ASTM).

Durante o processo de produção de biodiesel, gliceróis intermediários podem se formar e conservar-se até o produto final. Esses gliceróis que reagiram parcialmente, bem como o próprio glicerol, ácidos graxos livres (AGL), álcool e catalisador residuais, podem ser prejudiciais ao produto final, sendo esses considerados contaminantes. Esses contaminantes podem diminuir a qualidade e durabilidade do biocombustível, bem como ocasionar problemas operacionais severos no motor, tais como a formação de depósitos, corrosão de componentes e entupimento de filtro. Sendo assim, as especificações EN 14214, EN 14213 (europeias) e ASTM D6751 limitam a quantidade de contaminantes do biodiesel. Através dessas especificações, restrições são impostas a fim de garantir a qualidade do biodiesel produzido, que deve ser submetido a testes de qualidade como, por exemplo, testes do ponto de fulgor, para limitar o álcool residual, índice de acidez para limitar o teor de AGL, teor de cinzas para limitar a quantidade de catalisador residual, dentre outros (KNOTHE et al., 2006).

Dessa forma, a determinação da qualidade do combustível é um aspecto de grande importância para a sua comercialização e aplicação com êxito.

Tabela 5 - Parâmetros de qualidade para o biodiesel de acordo com as especificações da ANP, EN 14214 e ASTM D 6751.

Característica	Unidade	Brasil ANP	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa Específica a 20 °C	KG/m ³	850 – 900	860 – 900	---
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0 – 6,0	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0
Teor de água, máx.	mg KG ⁻¹	200	---	---
Contaminação Total, máx.	mg KG ⁻¹	24	24	---
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	---
Cinza sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	---
Enxofre total, máx.	mg KG ⁻¹	10	10	15
Sódio + Potássio, máx.	mg KG ⁻¹	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg KG ⁻¹	5	5	---
Número de cetano	---	-	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de Entupimento ao filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH	0,5	0,5	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerol, máx.	% massa	0,7	0,8 (máx.)	---
Diglicerol, máx.	% massa	0,20	0,2 (máx.)	---
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,2 (máx.)	---
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de Iodo	g 100 g ⁻¹	Anotar	120 (máx.)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	Hora	12	6	---

Fonte: Adaptado de ANP – Resolução n° 798, de 01/08/2019.

1.5 Influência dos ácidos graxos na qualidade do biocombustível

Os ácidos graxos, são estruturas compostas de ácidos carboxílicos com cadeias que variam de tamanho, que vão de 4 a 36 átomos de carbono. Os ácidos graxos podem ser diferenciados a partir de características como o comprimento da cadeia carbônica, número de insaturações e presença de grupamentos químicos (KNOTHE, 2005).

As características estruturais dessas substâncias influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas do biodiesel produzido. Por exemplo, cadeias carbônicas maiores e sem ramificações conferem uma maior lubricidade ao combustível, o que implica em um menor tempo de ignição do mesmo. Porém, ao mesmo tempo, essa característica resulta em um maior ponto de fusão do combustível, que leva a um maior ponto de névoa e entupimento de filtro, fazendo sua aplicação não ser recomendada/viável em regiões em que o clima frio predomina (LOBO et al., 2009).

Nas misturas com composição majoritária ou completa por ácidos graxos saturados, pode ocorrer o agrupamento dessas moléculas, de forma que se compactam em arranjos quase cristalinos, prevalecendo as interações de van der Waals ao longo de sua estrutura, resultando em moléculas com temperatura de fusão relativamente elevadas. Nos ácidos graxos insaturados, a ligação π força uma dobra na cadeia carbônica que interfere na formação cristalina como no caso anterior, provocando uma redução das interações de van der Waals entre as moléculas, de forma que necessitem de menos energia térmica para provocar a desordem desses arranjos fracamente ordenados, implicando em temperaturas de fusão relativamente mais baixas que os ácidos graxos saturados com mesmo comprimento de cadeia carbônica (ARAÚJO, 2019).

Contudo, o elevado número de insaturações resulta em moléculas quimicamente mais instáveis, suscetíveis a processos de oxidação, degradação e polimerização do combustível, que acarretam no aumento da sua viscosidade e na formação de resíduos sólidos, influenciando na qualidade e desempenho do biodiesel (LEHNINGER, A. L et al., 2006)

1.6 Influência do teor de ácidos graxos livres e teor de água

Em reações de transesterificação em meio alcalino, é importante salientar que os triglicerídeos e o álcool devem ser substancialmente anidros, uma vez que a água pode ocasionar reações paralelas de saponificação. A reação de saponificação acaba gerando uma “competividade” pelo catalisador, reduzindo assim a eficiência catalítica para a reação de interesse. Outro ponto a ser destacado, é que a indesejada formação de sabões promove um aumento na viscosidade e induz a formação de gel, dificultando a etapa de purificação (WRIGHT et al., 1944).

Quando os reagentes não atendem as especificações citadas anteriormente, relatos apontam uma redução significativa na conversão dos ésteres (FEUGE et al, 1949). É recomendado que o teor de AGL e água sejam inferiores a 0,5% e 0,06% respectivamente (MA et al., 1998).

Portanto, a escolha da matéria-prima a ser empregada na catálise homogênea possui suas limitações. Óleos vegetais ou gorduras animais com elevados índices de AGL, preferencialmente devem ser tratados preliminarmente à reação de transesterificação via catálise alcalina, ou ainda, priorizar a rota em meio ácido, sendo essa a opção mais recomendada em casos de acidez elevada (MA et al., 1998).

1.7 Comparativo Metanol vs Etanol na reação de transesterificação

O metanol e etanol são compostos químicos pertencentes à família dos álcoois e ambos podem ser empregados na produção de biodiesel. Aprofundando um pouco mais, o metanol é obtido majoritariamente de fontes minerais, enquanto o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis. Tratando-se do Brasil, o gás metano é a principal fonte de matéria-prima para a produção do metanol. O metanol, apresenta algumas vantagens em sua utilização na transesterificação quando comparado ao etanol; devido sua cadeia ser menor, permite que a reação ocorra com maior facilidade e eficiência. Outras razões para sua popularidade podem ser explicadas devido a produção de biodiesel via transesterificação alcalina metílica tratar-se de uma rota consolidada em diversos países, além do fato de que o mesmo favorece a separação da glicerina do produto final com maior facilidade. Por esses motivos citados, somados ao seu baixo custo, o metanol encontra-se a frente do etanol na produção de biodiesel (NADIR, 2012).

O etanol, embora menos utilizado, possui seus prós. O etanol no Brasil já possui capacidade de produção suficiente para suportar a demanda para produção de biodiesel, tendo grande disponibilidade no país, no qual o mesmo é base para o combustível vendido nos postos de abastecimentos do Brasil. O etanol quando comparado ao metanol possui vantagens como: menor toxicidade, ser considerado ambientalmente mais correto, além de agregar no ponto de vista do marketing verde. Porém, ao contrário de seu concorrente metanol, possui um custo menos atrativo. Para tanto, com tanta disponibilidade de etanol produzido em solo brasileiro, surge o questionamento sobre o porquê não se utilizar cada vez mais essa matéria-prima para produção do biodiesel, uma vez que essa rota pode fortalecer o mercado interno, trazer economia de tempo e dinheiro com logística e agradar do ponto de vista ecológico (BiodieselBR).

Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do uso do metanol e etanol como reagente para obtenção de biodiesel.

Metanol	
Vantagens	Desvantagens
* Comparado ao etanol, seu consumo é aprox. 45% menor nos processos de transesterificação	* É tradicionalmente de origem fóssil
* O etanol chega a custar quase o dobro do metanol	* É extremamente tóxico
* É mais reativo	* É reativo, muito inflamável e produz chamas invisíveis
	* Produto controlado
	* Produção nacional não é capaz de atender à demanda de biodiesel
Etanol	
Vantagens	Desvantagens
* Produção alcooleira no Brasil já consolidada	* Grande afinidade com a glicerina, dificultando a separação
* Biodiesel com maior índice de cetano comparado ao metílico	
* Sendo feito a partir de biomassa produz um combustível 100% renovável	* Forma azeótropos com a água
* Pode gerar economias de divisas	* Equipamentos industriais chegam a ser 4x maiores que os utilizados com metanol
* Não é tóxico como o metanol, e menos reativo	

Fonte: GERPEN et al., 2004.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo produzir e avaliar ésteres etílicos (EE) utilizando como fonte de triglicerídeos o óleo bruto de *Moringa oleífera* (OM). Bem como, comparar as características físico-químicas do OM e EE, quanto aos padrões estabelecidos pelo órgão regulamentador (ANP).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção do óleo de moringa oleífera

Inicialmente, as sementes dos frutos foram coletadas e estocadas para posterior tratamento. Em seguida, as sementes foram trituradas com auxílio de um liquidificador e levadas a uma estufa para secagem por 24 horas à temperatura de 80°C, afim de retirar a umidade das sementes. Após secas, as sementes foram pesadas e acomodadas em um cartucho de papel de filtro, subsequente inseridas no corpo extrator do aparelho Soxhlet. As extrações foram realizadas utilizando como solvente o hexano, em um sistema de refluxo, por 3 horas. A mistura óleo e solvente obtida, foi levada ao evaporador rotativo a pressão reduzida para recuperação do solvente. A Figura 12 apresenta o processo de extração e obtenção do óleo.

Figura 12 - Sistema de extração do óleo das sementes utilizando extrator Soxhlet (A); evaporador rotativo para recuperação do solvente (B); e o óleo bruto de moringa obtido (C).



Fonte: Próprio autor.

Por fim, definiu-se a massa obtida de óleo e calculou-se o rendimento mássico (Equação 1).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa de óleo} \times 100}{\text{massa inicial de sementes}} \quad (1)$$

3.2 Determinação do índice de acidez

O método empregado para determinação desse parâmetro foi o descrito pela

norma ASTM D445-03/ASTM D446-95.

Foram dissolvidos 2,0 g do óleo bruto em uma solução de 25 mL de éter etílico e etanol (2:1, v:v). Em seguida, adicionaram-se 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% (indicador) e homogeneizou-se a solução. A solução foi titulada com solução padronizada de hidróxido de potássio (KOH) com concentração nominal de 0,1 mol L⁻¹, até visualizar-se uma coloração rósea. O mesmo procedimento foi empregado aos EE posteriormente obtidos.

O índice de acidez, expresso em mg_{KOH}/g_{óleo} é calculado em função do volume de solução alcalina consumida durante a titulação e pode ser calculado através da Equação 2.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{C.V.M}{m} \quad (2)$$

Onde, **C** simboliza a concentração da solução de KOH, **V** indica o volume consumido na titulação, **M** a massa molar do KOH e o **m** aponta a massa empregada de amostra.

O mesmo procedimento descrito foi empregado na determinação do índice de acidez dos EE posteriormente obtidos.

3.3 Determinação da massa molar do óleo de moringa

Utilizando os dados físico-químicos descritos na Tabela 7, que apresentam a concentração média dos respectivos ácidos graxos encontrados no óleo de moringa, calculou-se a massa molar do óleo, empregando a equação 3.

$$\text{Massa molar} = \frac{3 \cdot (\%AG \cdot MM_{AG}) + 38,04}{\sum \%AG} \quad (3)$$

Sendo, **%AG** a porcentagem do ácido graxo presente no óleo; **MM_{AG}** a massa molar do ácido graxo; **∑ %AG** a somatória da porcentagem de todos os ácidos graxos que compõem o óleo e 38,04 é o valor da massa molar da glicerina subtraída pela massa molar de três moléculas de água que substituem a glicerina.

Tabela 7 - Composição de ácidos graxos do óleo da semente de Moringa oleífera com suas respectivas massas molares.

Ácido Graxo	Massa molar do ácido graxo (g mol ⁻¹)	Teor (%)
Palmítico (C16:0)	256,43	7,6
Palmitoleico (C16:1)	254,41	1,4
Estearico (C18:0)	284,48	5,5
Oleico (C18:1)	282,46	66,6
Linoleico (C18:2)	280,45	8,1
Linolênico (C18:3)	278,43	0,2
Araquidônico (C20:0)	304,47	5,8
Eicosenóico (C20:1)	312,53	1,7

Fonte: KAFUKU & MBARAWA (2010).

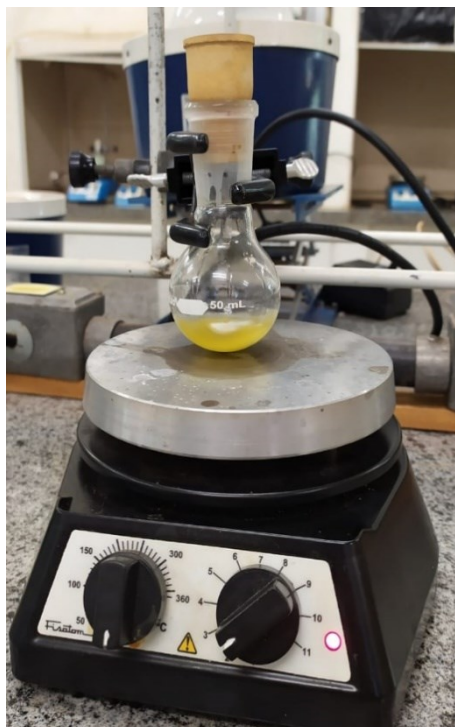
3.4 Obtenção dos ésteres etílicos

Utilizando o óleo de moringa, foram produzidos ésteres etílicos via transesterificação homogênea, por meio da catálise alcalina, empregando como catalisador o hidróxido de potássio (KOH) e como álcool de cadeia curta o etanol. A reação foi conduzida em Condições Ambiente de Temperatura e Pressão (CATP).

Como referência utilizou-se o trabalho de Souza (2018) para determinação dos parâmetros reacionais. Dessa forma, utilizou-se da razão molar 1:12,82 (óleo:etanol) e 3,25% de catalisador.

Inicialmente, dissolveu-se o KOH no etanol com auxílio de um agitador magnético. Após a dissolução do KOH, adicionou-se o etóxido formado ao óleo sob agitação vigorosa, para início da reação de transesterificação.

Figura 13 - Reação de transesterificação homogênea alcalina em CATP com agitação magnética.



Fonte: Próprio autor.

A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD), empregando-se como fase móvel uma mistura 95% hexano, 2,5% acetato de etila e 2,5% ácido acético, com revelação em cuba com iodo.

Após 90 minutos de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por um período de 24 horas, afim de provocar a separação das fases através da decantação.

Figura 14 - Produtos e subprodutos no funil de separação após o repouso de 24 horas posterior a reação.



Fonte: Próprio autor.

Após o tempo de repouso, a fase mais densa (inferior) composta por glicerina e alcóxido foi separada da fase superior, que é composta pelos ésteres. A fase superior passou por um processo de lavagem com água destilada a temperatura de 80°C e solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. Esse procedimento é realizado até que a água de lavagem apresente o mesmo pH antes e após a lavagem.

Figura 15 - Ésteres etílicos durante o processo de lavagem e neutralização.



Fonte: Próprio autor.

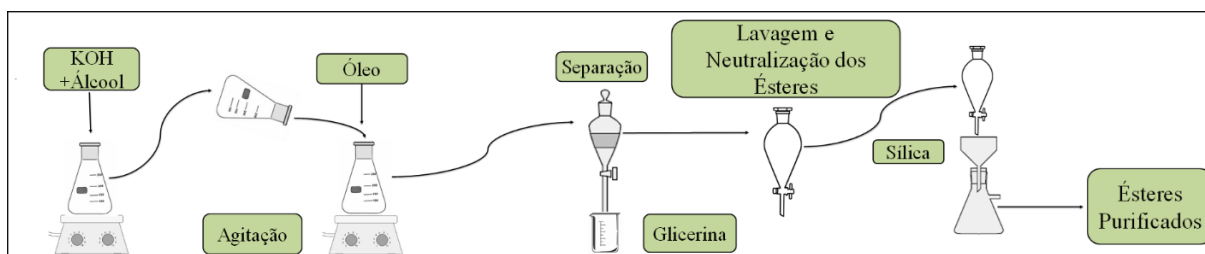
Posterior a etapa de lavagem, os ésteres foram levados a filtração em funil de placa sinterizada com revestimento de sílica Tixosil 333 (Rhodia), com o intuito de remover a água e impurezas que poderiam ainda estar presentes.

Figura 16 - Sistema de filtração em funil de placa sinterizada revestida com sílica (esq.) e ésteres etílicos obtidos após todos processos (dir.).



Fonte: Próprio autor

Figura 17 - Esquematisação do procedimento empregado para a obtenção dos EE do óleo de moringa.



Fonte: Souza, 2018.

3.5 Determinação do teor de ésteres

O equipamento utilizado para esta análise foi um cromatógrafo gasoso de marca SHIMADZU modelo FID 17A, com detector de ionização por chama e coluna capilar Rtx 05 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano). A análise foi realizada por meio da programação descrita abaixo:

Temperatura da coluna: 110°C-220°C (variação de 8°C por minuto)

Volume de injeção: 1µL

Razão de *split*: 1:50

Gás de arraste: Nitrogênio

Temperatura do injetor: 220°C

Temperatura do detector: 240°C

Tempo de corrida: 40 min.

Velocidade linear: 22,9 cm/s

A identificação foi realizada através do tempo de retenção dos ésteres base cromatograma de Azevedo (2013). Seguindo a norma STANDARD UNE-EM 14103, foi necessário a injeção do padrão interno (heptadecanoato de metila) afim de quantificar os ésteres. Para a injeção foi realizada através do acréscimo de 100mg de biodiesel em um balão de 10 mL e completado com n-hexano. Uma alíquota de 200 µL da mistura foi transferida para um balão de 1 mL e adicionado 50µL do padrão interno na concentração de 5000mg/L, posteriormente o volume foi completado com n-hexano. Por fim, a amostra foi injetada no CG.

O rendimento em ésteres foi determinado através da Equação 4.

$$\% \text{Ésteres} = \left(\frac{At - API}{API} * \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (4)$$

Sendo **At** é a somatória das áreas dos componentes majoritários do biodiesel e do padrão interno, **API** a área do padrão interno, **CPI** concentração do padrão interno injetado (250 mg/mL) e **Camostra** a concentração da amostra injetada (2000 mg/mL).

3.6 Caracterização físico-química do óleo e ésteres obtidos

O presente trabalho realizou a caracterização físico-química tanto para o óleo bruto quanto para os ésteres obtidos. Os parâmetros analisados foram: índice de acidez, viscosidade cinemática, densidade relativa e teor de ésteres convertidos.

3.6.1 Determinação da densidade relativa

Tomou-se como base o método descrito pela *Association of Official Analytical Chemists* método 985.19, para determinação da densidade relativa tanto do óleo bruto, quanto dos ésteres produzidos.

Inicialmente, com ácido crômico, realizou-se a limpeza do picnômetro e manteve-o preenchido com o mesmo por um período de 2 horas. Em seguida, enxaguou-se com água destilada em abundância, éter etílico e etanol. Subsequentemente, o mesmo foi seco em temperatura ambiente, até que

apresentasse massa constante.

A calibração volume do picnômetro foi realizada utilizando água como referência; completando o volume do mesmo com água destilada e aferindo sua massa, levando em conta a temperatura no ambiente de medida. Posteriormente, realizou-se o procedimento de limpeza descrito anteriormente, preencheu-se o picnômetro com a amostra e mediu-se a massa do óleo bruto de moringa oleífera e dos EE. O procedimento descrito foi realizado em triplicata, para uma maior confiabilidade nos dados obtidos.

As médias aritméticas obtidas, foram aplicadas na Equação 5 obtendo-se as respectivas densidades calculadas.

$$Densidade = \frac{m' - m}{m'' - m} \quad (5)$$

Sendo, **m** a massa do picnômetro vazio, **m'** a massa do picnômetro com a amostra (OM ou EE) e **m''** a massa do picnômetro com água.

3.6.2 Determinação da viscosidade cinemática

Através os métodos descritos pelas normas ASTM D445-03/ASTM D446-00, realizaram-se as determinações da viscosidade cinemática para os EE e OM.

Inicialmente, adaptou-se o um viscosímetro capilar de *Cannon Fenske* acoplado a um pipetador de borracha, imerso em banho termostatizado a 40 °C com um termômetro aferindo a temperatura. A constante de calibração do viscosímetro, foi determinada utilizando-se dos valores de viscosidade da água a 40 °C e seu tempo de escoamento no aparato.

Para isso, o viscosímetro foi preenchido com água até que se atingiu a metade do reservatório; com auxílio do pipetador, movimentou-se o volume de água presente até 1 cm acima da marca inicial e liberou-se o fluxo de água para escoar. No momento em que a água passou pela marcação inicial, acionou-se o cronômetro para marcação do tempo de fluxo entre a primeira marcação e a marcação final do viscosímetro. Determinada a constante de calibração do viscosímetro, realizou-se o mesmo procedimento em triplicata para as amostras de EE e OM.

Os valores de viscosidade cinemática foram determinados através da

Equação 6.

$$\text{viscosidade} = C \cdot t \quad (6)$$

Sendo, **C** a constante de calibração do viscosímetro e **t** o tempo de fluxos entre as marcações.

3.6.3 Determinação do índice de acidez

A determinação dos índices de acidez para as amostras de EE, foram realizadas conforme metodologia descrita na seção 3.2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção do óleo de Moringa Oleífera

Após a trituração e secagem na estufa, as sementes foram transferidas para um cartucho de papel de filtro de massa conhecida e pesadas. Na Tabela 8 são apresentados os rendimentos mássicos obtidos nas extrações realizadas com as sementes trituradas em aparelho Soxhlet, empregando hexano como solvente.

Tabela 8 - Rendimentos mássicos obtidos nas extrações do óleo de moringa com as sementes trituradas.

Massa de semente (g)	Massa de óleo obtida (g)	Rendimento
94,0025	35,6081	37,88%
93,2214	37,1114	39,81%
95,6012	36,7395	38,43%
92,5000	33,5590	36,28%
90,4577	33,8764	37,45%
94,4621	36,9158	39,08%
89,8429	34,7063	38,63%
Rendimento médio		38,22% ± 1,15%

Fonte: Próprio autor.

4.2 Determinação da massa molar do óleo de moringa

Utilizando como base os valores percentuais da composição dos ácidos graxos presentes no óleo de moringa e suas respectivas massas molares expressas na Tabela 9, realizou-se o cálculo da massa molar do óleo de moringa através da Equação 3.

Tabela 9 - Ácidos graxos presentes no óleo de moringa e suas respectivas massas molares, teor na composição do óleo e representação da fração mássica.

Ácido Graxo	Massa molar do ácido graxo (g mol^{-1})	Teor (%)	Fração Mássica ($\text{g}_{\text{AG}} \text{mol}_{\text{óleo}}^{-1}$)
Palmítico (C16:0)	256,43	7,6	60,7290
Palmitoleico (C16:1)	254,41	1,4	11,4196
Esteárico (C18:0)	284,48	5,5	48,8334
Oleico (C18:1)	282,46	66,6	582,8023
Linoleico (C18:2)	280,45	8,1	70,72213
Linolênico (C18:3)	278,43	0,2	2,11659
Araquidônico (C20:4)	304,47	5,8	55,0652
Eicosenóico (C20:0)	312,53	1,7	16,8415
Massa molar (g mol^{-1}):			848,5299

Fonte: Próprio autor.

Após a somatória das frações mássica obtidas através da Equação 3, obteve-se o valor de $848,5299 \text{ g mol}^{-1}$ de massa molar para o óleo de Moringa.

4.3 Características físico-químicas do Óleo De Moringa

Inicialmente, o óleo de moringa obtido através da extração química foi analisado quanto às suas características físico químicas, uma vez que algumas propriedades como o índice de acidez, pode indicar a melhor rota reacional a ser executada. Além de a análise prévia desse parâmetro do óleo apontar a qualidade da matéria-prima principal.

Apresentados na Tabela 10, temos os resultados obtidos para a caracterização do óleo de moringa junto a um comparativo com base na literatura.

Tabela 10 - Resultados e comparativos dos resultados obtidos para as características físico-químicas do óleo de moringa.

Parâmetro analisado	Resultados obtidos	Rahman et al. (2009)	Pereira et al. (2010)	Santana et al. (2010)	Souza (2018)
Extração	Química (Solvente)	Química (Solvente)	Mecânica (Prensagem)	Química (Solvente)	Química (Solvente)
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,79	1,45	0,33	5,89	2,4
Densidade (g/cm³)	0,875	0,898	0,910	0,902	0,897
Viscosidade (mm²/s)	48,6	56,5	49,16	37,87	-

Fonte: Próprio autor e retirado de: Rahman et al., 2009; Pereira et al., 2010; Santana et al., 2010 e Souza, 2018.

Através dos dados expressos na Tabela 9, podemos observar que os resultados para os parâmetros estudados estão próximos aos encontrados na literatura. O índice de acidez do presente trabalho comparado aos demais, apresenta um valor mais elevado, principalmente quando comparado com o valor obtido por extração mecânica, essa diferença pode ser atribuída ao fato da extração por Soxhlet utilizar temperatura elevadas, o que pode provocar a degradação dos triglicerídeos, consequentemente aumentando a quantidade de ácidos graxos livres na composição

do óleo. Apesar do resultado obtido de 1,79 mg KOH/g não apresentar-se dentro do limite máximo de 1 mg KOH/g estipulado por WRIGHT [1944], a produção ocorreu por meio da transesterificação alcalina, pois baseados em outros trabalhos reportados (SOUZA, 2018) (SANTANA, et al., 2010), podemos observar que mesmo com valores de IA superiores ao estipulado por Wright, as reações apresentaram conversões superiores a 70%.

4.4 Rendimento da síntese

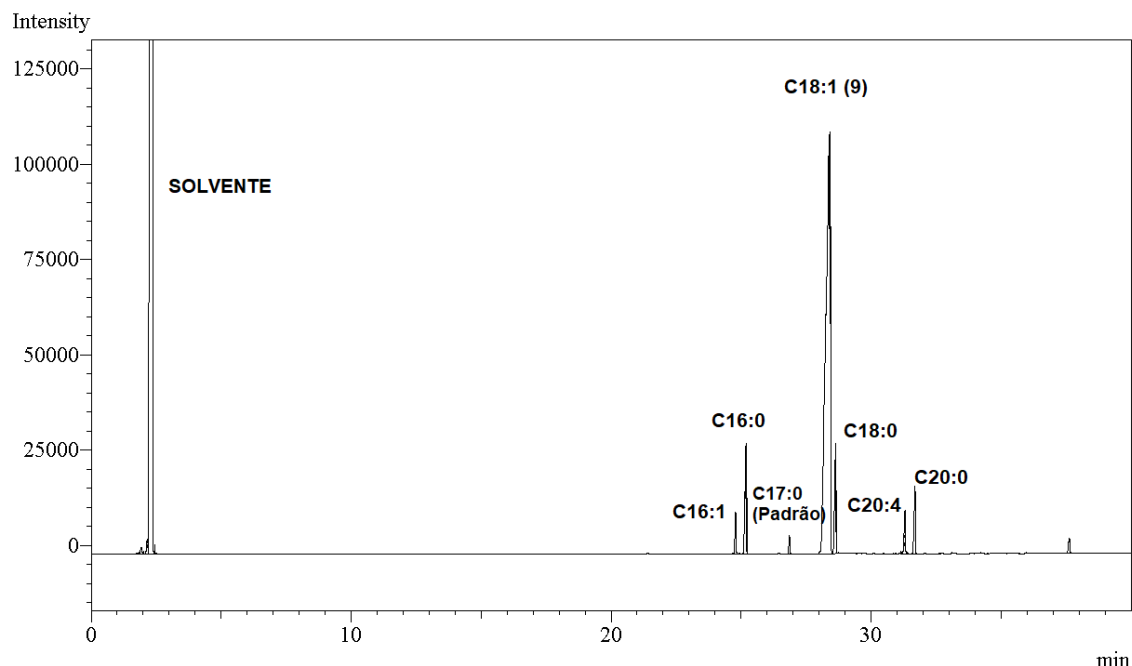
Os parâmetros reacionais escolhidos para a reação de transesterificação alcalina do óleo de moringa, foram baseados nas proporções empregadas por Souza (2018) para a obtenção de EE. Porém com pequenos reajustes, uma vez que a qualidade e algumas propriedades do óleo se diferenciam.

Conforme expresso na Tabela 9, podemos observar que o IA para o presente trabalho é menor quando comparado ao IA do trabalho utilizado como base, assim sendo, optou-se por apenas elevar a quantidade de catalisador empregada por Souza, a fim de aumentar a disponibilidade de catalisador no meio reacional no caso de competição pelo KOH devido reações secundárias, o que poderia reduzir a conversão em EE. As reações foram conduzidas com a proporção de 3,25% da massa de catalisador em relação a massa do óleo, RM óleo:etanol 1:12,82; tempo reacional de 90 minutos e condições temperatura e pressão ambiente (CATP).

Como resultado, alcançou-se 79,2% de conversão em EE, não atendendo o teor de conversão exigido pela norma EM 14214. Apesar do não atender o parâmetro previsto na norma, devido a fatores como a menor reatividade do etanol quando comparado ao metanol, o etanol ainda apresenta a vantagem de ser renovável, ter produção internalizada no Brasil, fornecer um biodiesel com maior número de cetanos, melhor lubricidade, além de ser menos tóxico. (PEREIRA & ANDRADE, 1998; STAMENKOVIC, VELICKOVIC & VELJKOVIC, 2011).

A Figura 18 apresenta o cromatograma bem como a identificação dos ésteres em cada pico.

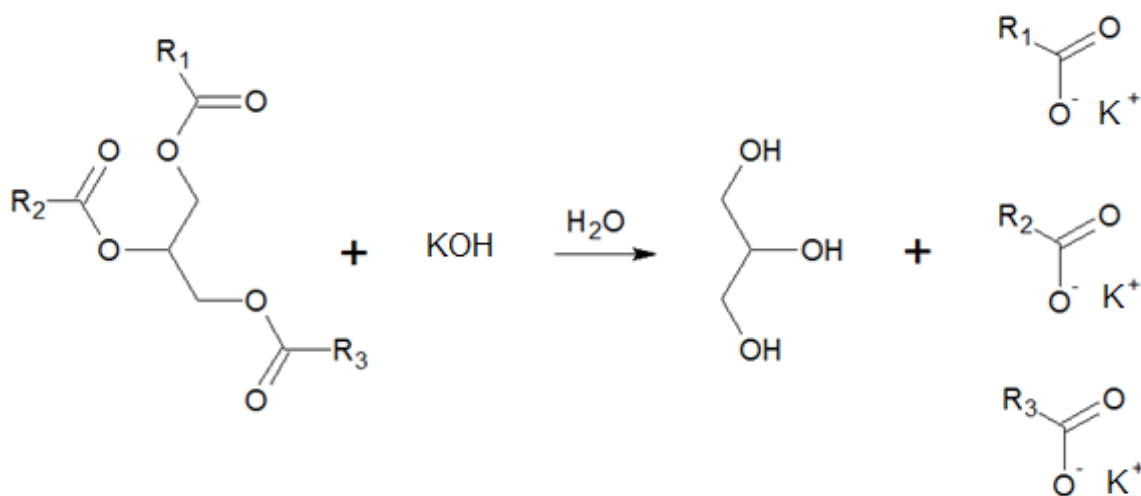
Figura 18 - Cromatograma dos ésteres etílicos obtidos e seus respectivos ésteres.



Fonte: Próprio autor.

A conversão não satisfatória perante a norma, pode ser atribuído ao IA, pois na presença de um elevado teor de ácidos graxos livres, a rota escolhida apresenta a desvantagem de ocorrerem reações secundárias indesejáveis como a de saponificação (Figura 19), que por sua vez consome parte do catalisador indisponibilizando que o mesmo seja direcionado para a reação desejada.

Figura 19 - Reação de saponificação.



Fonte: Próprio autor.

Em um outro cenário, uma alternativa seria realizar a reação de esterificação do óleo de moringa e posteriormente a transesterificação alcalina, reduzindo o IA do óleo o que induziria a uma conversão em EE mais elevada.

4.3 Características físico-químicas dos ésteres etílicos de moringa

Os ésteres etílicos produzidos foram analisados quanto as suas características físico-químicas em termos de: viscosidade cinemática, índice de acidez, densidade relativa e teor de ésteres.

São apresentados na Tabela 10, os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas do biodiesel etílico de moringa comparado a outras fontes disponíveis na literatura, como também, os parâmetros exigidos pela ANP.

Tabela 11 - Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para o éster etílico obtido em comparação com outros resultados reportados e com as Normas da ANP.

Éster Etílico	Viscosidade cinemática (mm²/s)	Índice de acidez (mg.KOH/g)	Densidade relativa (Kg/m³)	Período de indução (h)	Teor de ésteres (%)
Autor	5,08	0,46	836,94	-	79,20
(Souza*)	5,20	0,60	862,60	17,7	77,20
(Bitu**)	5,51	0,41	-	10,20	79,30
NORMA ANP	2,0 – 5,0	0,5	817,8 – 886,0	> 8,0	99,6 (mín)

Fonte: Próprio autor, SOUZA, 2018 (*); BITU, 2018 (**).

Dentre os parâmetros analisados, os resultados de índice de acidez, densidade relativa ficaram dentro do limite das especificações indicados pela ANP. Porém a viscosidade cinemática ficou um pouco acima do limite, necessitando de ajustes no desenvolvimento do biodiesel para que o mesmo se adeque às especificações, uma vez que a viscosidade cinemática tem grande impacto na qualidade do biodiesel, sendo que uma elevada viscosidade pode causar entupimento de filtros ou ainda intervir na etapa de injeção do combustível pelos bicos injetores (PATTAMAPROM,

2012; WIERZBICKI, 2010).

O resultado do teor de ésteres bem abaixo do exigido pela norma, pode ser atribuído a conversão incompleta, devido ao IA do óleo inadequado para a transesterificação alcalina, ou até mesmo pela menor reatividade do etanol.

A análise da estabilidade oxidativa do biodiesel não pôde ser realizada por conta da interrupção causada pela pandemia do novo corona vírus (COVID – 19). Porém, pode-se analisar que os resultados obtidos para os EE no presente trabalho e nos demais citados seguem uma tendência, com características bem próximas, o que nos leva a imaginar que o perfil do resultado de PI para o EE do presente trabalho, levaria a um valor próximo aos apresentados, o que também atenderia a norma ANP para esse parâmetro.

5. CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados, pode-se concluir que o fruto da *Moringa oleífera* se apresenta como uma promissora matéria-prima para produção de biodiesel. O que o torna atrativa para estudos, dando espaço para o uso do etanol, um álcool mais ecologicamente correto, menos poluente e de menor toxicidade. Apesar dos atrativos, ficou claro a necessidade de ajustes e melhorias no procedimento de tratamento do óleo bruto e síntese, uma vez que a conversão de 79,2% não satisfaz o valor exigido em norma, bem como a adequação dos demais parâmetros físico-químicos que apesar dos valores encontrado para densidade relativa e índice de acidez atenderem os padrões exigidos em norma, a viscosidade cinemática ficou acima do limite. Com os ajustes realizados, o biodiesel etílico pode se tornar um potencial aditivo para ser misturado junto a outros biodieseis com estabilidade oxidativa baixa, ou ainda, ao diesel propriamente dito, devido aos ésteres etílicos de moringa apresentarem elevada estabilidade oxidativa.

REFERÊNCIAS

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, pág. 66, 2003.

PIO CÔRREA, M. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas**. Rio de Janeiro: IBDF, v.5, pág. 276-283, 1984.

DUKE, J.A. The Quest of Tolerant Germplasm. In: Young, G. (Ed) **Crop tolerance to subtropical land conditions**. Madison. American Society Agronomical Special Symposium, v.32, pág. 1-16, 1978).

PEREIRA, D. F.; SANTANA, C. R.; SILVA, G. F.; CAVALCANTI, E. B. **Estudo da Casca de Moringa oleifera Lam como Coagulante Natural**. Encontro Nacional de Moringa. Anais, 2009.

ALVES, M. C. S.; BEZERRA, A. M. E.; MEDEIROS FILHO, S.; OLIVEIRA, V. C. **Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de Moringa Oleifera L. Em diferentes locais de germinação e submetidas à pre-embebição**. Revista Ciência e Agrotecnologia, v. 29, pág. 1083-1087, 2005

LALAS, S., TSAKNISM J. **Characterization of Moringa oleifera seed oil variety “Periyakulam 1”**, Jornal of Food Composition and Analysis, v. 15, n. 1, pág. 65-77. 2002.

KAFUKU, G. & MBARAWA, M. **Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters**. Applied Energy. v.87, pág. 2561-2565, 2010).

ALINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONCH, D.C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, L. L. **Chemistry Organic**. Editora LTC, 2ª Edição, pág. 478, 1976.;

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Moringa oleifera: Uma Planta de Uso Múltiplo**. Aracajú - SE. ISSN 1517-1310. Março, 1999.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B., CLARK, H. V. COBURN, S. K.; LANGDON, E. E. and DUPUIS, R. N. **A report on ester interchange**. Oil Soap, v.21, p.145-148, 1944.

FEUGE, R. O.; GROSE, T.; **Modification of vegetable oils VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol.** J. Am. Oil Chem. Soc., v.26, p.97-102, 1949

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. **Biodiesel fuel from animal fat. ancillary studies on transesterification of beef tallow.** Ind. Eng. Chem. Res., v.37, p.3768-71, 1998.

TOMASEVIC A. V.; MARINKOVIC S. S. **Methanolysis of used frying oils. Fuel Process Technol.**,v.81, p.1-6, 2003.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M. ; ARACIL, J. **Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production** . Ind. Crops Produ., v.8, pág. 29-30, 1998.

SILVEIRA, B. I. **Produção de Biodiesel – Análise e Projeto de Reatores Químicos.** 1ª ed. São Paulo: Biblioteca24horas, pág. 414, 2011.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica.** 4ª ed. São Paulo: Sarvier, cap. 10, pág. 357 – 360, 2006.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos.** Química Nova, São Paulo, vol. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.** São Paulo: Edgar Blucher, p. 5 – 9, 2006.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em 30 out. 2019.

U Schuchardt, R Sercheli, RM Vargas - Journal of the Brazilian Chemical Society, 1998

Shay, E. G.; **Biomass and Bioenergy**,1993, 4, 227

U. Rashid, F. Anwar, B.R. Moser, G. Knothe. **Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel**
Bioresource Technology, 99 (2008), pp. 8175-8179,

D.M. Fernandes, R.M. Sousa, A. de Oliveira, S.A. Morais, E.M. Richter, R.A. Muñoz. **Moringa oleifera: A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives**
Fuel, 146 (2015), pp. 75-80

Jeyakumar, N., Narayanasamy, B., Balasubramanian, D., Karthikeyan, K.: **Characterisation and effect of Moringa Oleifera Lam. antioxidant additive on the storage stability of Jatropha biodiesel.** Fuel 281, 118614 (2020).

CUNICO, M. W. M; CUNICO, M. M; MIGUEL, O. G; ZAWADZKI, S. F; PERALTA-ZAMORA, P; VOLPATO, N. 2007. **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística**

valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.9, n.1, Jan. - Jun.

LIMA, A.; SILVA, A. M. de O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. 2007. **Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.)** *Rev. Bras. Frutic.* 29: 695-698.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DuPUIS, R. N. **A Report on ester interchange.** *Oil and Soap*, v. 21, p. 145-148, 1944.

Etanol x Metanol: disputa inflamável. *Biodieselbr*, 15 fevereiro de 2008. Edição de Fev/Mar 2008. Disponível em: < <https://www.biodieselbr.com/revista/003/etanol-metanol-disputa>>. Acesso em: 24/11/2020.

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.

PEREIRA, FRANCISCO SÁVIO GOMES. **Viabilidade sustentável de Moringa oleífera para produção de biodiesel e briquetes** – Recife: O Autor, 2015.

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.

ANP. Resolução ANP nº 45/2014, publicada no Diário Oficial da União de 20 Ago. 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.

PATTAMAPROM, C.; PAKDEE, W.; NGAMJAROEN S. Storage degradation of palm derived biodiesels: its effects on chemical properties and engine performance. **Renewable Energy**. v. 37, p. 412 - 418. 2012.

WIERZBICKI, V. **Determining the oxidation stability of biodiesel and blends using a new rapid small scale oxidation test (RSSOT).** *The PetroOXY. J ASTM Int.* v. 7(4), 2010. p. 1- 8.

Fletcher, T.; Scott, J. L.; *Materials for a Sustainable Future*, Royal Society of Chemistry: Londres, 2012.

RANGEL. M.S.A. **Moringa oleifera; uma planta de uso múltiplo.** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros. 1999. 41p. (Embrapa-CPATC. Circular Técnica, 9).

Streitwieser, A., Heathcock, C. H., & Kosower, E. M. (1992). *Introduction to organic chemistry*. New York: Macmillan.

KNOTHE, G. **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl esters.** *Fuel Processing Technology*, vol. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

ARAÚJO, C, A, A. **Otimização da produção e caracterização físico-química de ésteres metílicos e etílicos produzidos a partir do óleo do buriti (*Mauritia flexuosa*).** Monografia

(Trabalho de conclusão de curso) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia. Ituiutaba-MG, 2019.

SOUZA, C, G, M. **Obtenção e caracterização de ésteres metílicos e etílicos, celulose e celulose regenerada a partir dos frutos da moringa oleífera.** Monografia (Trabalho de conclusão de curso) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia. Ituiutaba-MG, 2018.

BITU, S. **Biodiesel de Moringa oleífera Lam e seus Ecodieseis: Análise da eficiência no processo de armazenagem.** Tese (Defesa de mestrado) – Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar, Universidade Federal de Campina Grande, Pombal – PB, 2018.

COSTA, P. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel.** Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011.

ENCARNAÇÃO, A, P, G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica.** Dissertação (Tese de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química - EQ, 2007.

KNOTHE, G. **Perspectivas Históricas de Los Combustibles Diesel Basados em Aceites Vegetales.** Revista A&G, 47, Tomo XII, N°. 2, 2001.

GERPEN, V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; **Biodiesel Production Technology**, Golden, Colorado: Publicação do National Renewable Energy Laboratory, 2004.

UBRABIO, União Brasileira Do Biodiesel e Bioquerosene. **Biodiesel e Bioquerosene em Foco: Brasil Ganha B15.** Brasília, 9ª ed. Nov/ 2018.

Nadir Yilmaz. **Comparative analysis of biodiesel ethanol diesel and biodiesel metanol diesel blends in a diesel engine**, Energy, Vol. 40, 2012.

Calvalcante, P. M. M., Da Silva, R. L., De Freitas, J. J. R., De Freitas, J. C. R., & De Freitas Filho, J. R. (2015). **Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação.** *Educación Química*, 26, 319–32