



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



MATEUS CRISTIAN GOMES SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS,
CELULOSE E CELULOSE REGENERADA A PARTIR DOS FRUTOS DA
*Moringa oleifera***

**ITUIUTABA
2018**

MATEUS CRISTIAN GOMES SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS,
CELULOSE E CELULOSE REGENERADA A PARTIR DOS FRUTOS DA
*Moringa oleifera***

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira
Batista

Coorientadora: Profª. Dra. Rosana Maria
Nascimento de Assunção

**ITUIUTABA
2018**

MATEUS CRISTIAN GOMES SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS,
CELULOSE E CELULOSE REGENERADA A PARTIR DOS FRUTOS DA
*Moringa oleifera***

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

11/07/2018

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. André Luiz dos Santos

Prof. Dr. Rodrigo Barroso Panatieri

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção (Coorientadora)

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista (Orientador)

DEDICATÓRIA

À toda minha família, em especial aos meus pais Cristiano de Souza e Joana Darc de Matos Gomes de Souza, e meus irmãos Alison Fabrício Gomes Souza e João Lucas Gomes Souza, pelo apoio permanente e incondicional sem o qual esse trabalho seria impossível.

A todos os professores que participaram e de alguma forma contribuíram na minha formação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Antônio Carlos Ferreira Batista (Flash) e Rosana Maria Nascimento de Assunção por toda a orientação, conselhos, lições e por todo apoio na construção desse trabalho. Meu muito obrigado pela disponibilidade em ensinar, pela receptividade de ideias, pela liberdade concedida nos rumos do trabalho e por todo o apoio e contribuições que o fizeram possível.

À todos os professores do ICENP-UFU que fizeram parte da construção do meu conhecimento. Em especial, os professores André Luiz dos Santos, Anízio Marcio de Faria, Elaine Kikuti, Regina Massako Takeuchi, Renata Galvão de Lima e Rodrigo Barroso Panatieri, os quais tenho um profundo respeito e admiração como professores, e extrema gratidão pelas relações construídas. Meu muito obrigado!

Aos amigos que a Química me proporcionou: Aldo, Allyson, Andréia, Marcela, Laís, Lorena, Luís, Marcela, Marcos, Maria Angélica, Mayara, Thayná e Verônica, pelos momentos de estudo e no laboratório; à Allanna, Rebecca e Renan pelos momentos de pesquisa no CT-Infra; ao Paulo pela parceria e amizade durante o curso, Iniciação Científica e na vida.

Aos meus amigos de Ituiutaba: Alexandre Dawys, Carlão, Chamas, Souza, Henrique Martins, Henrique Peres, Caique, Lara, Luiz, Nathan e Yabuta.

À Natália Rocha, pela amizade e apoio mútuos.

À Ana Rúbia, pela prontidão e boa vontade de sempre me ajudar a resolver meus problemas.

Ao Anízio, pelo auxílio nas análises cromatográficas e pela prontidão em ajudar sempre que necessário.

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

Ao Marcos, por toda contribuição e revisão do trabalho.

À FAPEMIG, pela bolsa e à FINEP pelo projeto CT INFRA I – 2007, do Campus do Pontal e pela infraestrutura

*“O universo não foi feito à medida do ser humano, mas tampouco lhe é adverso:
é-lhe indiferente.”*

- Carl Sagan

RESUMO

A *Moringa oleifera*, conhecida no Brasil como acácia-branca, é uma árvore originária da Índia e proliferada por vários países, com praticamente todas as suas partes (flores, frutos, folhas e raízes) tendo algum uso industrial. O presente trabalho teve como objetivo utilizar o fruto maduro *M. oleifera*, sob uma perspectiva de biorrefino, para obtenção de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel) a partir do óleo das sementes além de avaliar o potencial dos resíduos lignocelulósicos (vagens e cascas das sementes) na extração de celulose e produção de derivados celulósicos. A partir das sementes sem cascas foram obtidos rendimentos de até 40 % de óleo, a partir do qual se produziram ésteres metílicos (EM) e etílicos (EE) por catálise homogênea alcalina, que tiveram algumas características analisadas. Os produtos das sínteses, EM e EE, apresentaram um teor de ésteres de aproximadamente 73 % e 77 %, respectivamente, período de indução (PI) de quase 28 h e 18 h e densidade relativa dentro do estabelecido pela ANP. Os ésteres produzidos apresentaram capacidade de elevar o PI de um biodiesel de baixa estabilidade, quando utilizado em blends. O melhor resultado foi obtido com o EM que, ao ser adicionado a um biodiesel de soja com PI de 3 h na proporção de 50 %, produziu uma blenda com PI acima do mínimo de 8 h exigido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Pela caracterização estrutural dos resíduos lignocelulósicos, constatou-se que a vagem apresenta um teor de celulose maior que a casca (34 % contra 26 %). A celulose foi extraída por deslignificação em duas etapas, a primeira ácida e a segunda alcalina, seguida por branqueamento da polpa. A holocelulose resultante foi tratada com solução de KOH para remoção das hemiceluloses e isolamento da celulose. Além do maior teor celulósico a celulose das vagens apresenta maior massa molecular viscosimétrica média em comparação a celulose da casca e, portanto, melhor capacidade de formação de membranas de celulose regenerada. As membranas foram produzidas utilizando uma solução de cuproetilenodiamina numa adaptação do método do cupramônio, caracterizadas em relação ao transporte de água e sua morfologia foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Análises com Difração de Raios-X mostraram a conversão de celulose tipo I (nativa) em tipo II (regenerada) e Análises Termogravimétricas mostraram ganho na estabilidade dos materiais ao longo do processo, entre a purificação e produção da celulose regenerada. O uso integrado do fruto da *M. oleifera* se mostra promissor uma vez que o seu óleo pode ser empregado na produção de biodiesel de boa estabilidade e as vagens se apresentam como uma boa fonte de celulose para produção de derivados celulósicos.

Palavras-chave: Biorrefinaria, Biodiesel etílico, Blenda, Lignocelulose, Derivado celulósico

ABSTRACT

The *Moringa oleifera*, known in Brazil as white acacia, is a tree native from India and proliferated in several countries around the world, with practically all its parts (flowers, fruits, leaves and roots) having some industrial use. The objective of the present work was to use the mature fruit *M. oleifera*, from a biorrefinery perspective, to obtain methyl and ethyl esters (biodiesel) from the seed oil and to evaluate the potential of the lignocellulosic residues (pods and seed shells) in the extraction of cellulose and production of cellulose derivatives. From the peeled seeds, yields of up to 40% of the oil were obtained, from which methyl esters (EM) and ethyl esters (EE) were produced by homogeneous alkaline catalysis, which had some characteristics analyzed. The products of the synthesis, EM and EE, presented an esters content of approximately 73% and 77%, respectively, induction period (IP) of almost 28 h and 18 h and relative density within the established by the ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). The esters produced had the capacity to raise the IP of a low stability biodiesel when used in blends. The best result was obtained with EM, which when added to a soybean biodiesel with IP of 3 h in the proportion of 50%, produced a blend with IP above the minimum of 8 h required by ANP standards. In the structural characterization of the lignocellulosic residues, it was found that the pods had a higher cellulose content than the shells (34 % vs 26 %). The cellulose was extracted by delignification in two steps, the first acid and the second, alkaline, followed by bleaching of the pulp. The resulting holocellulose was treated with KOH solution to hemicelluloses removal and cellulose insulation. In addition to the higher cellulose content, the cellulose of the pods has a higher average viscosimetric molecular mass in comparison to the bark cellulose and therefore better capacity for the formation of regenerated cellulose membranes. The membranes were produced using a solution of cuproethylenediamine in an adaptation of the cupramonium method, characterized in relation to water transport and its morphology was evaluated in Scanning Electron Microscopy. X-Ray Diffraction analysis showed the conversion of type I (native) cellulose into type II (regenerated) and Thermogravimetric Analyzes showed a gain in the stability of the materials throughout the process, between the purification and production of the regenerated cellulose. The integrated use of the *M. oleifera* fruit appears to be promising since its oil can be used in the production of biodiesel of good stability and the pods are presented as a good source for obtaining cellulose that can be used in the production of cellulose derivatives.

Keywords: Biorefinery, Ethyl Biodiesel, Blend, Lignocellulose, Cellulose derivative

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Derivados obtidos a partir das diferentes partes da <i>M. oleifera</i> e suas aplicações industriais.	11
Figura 2 – Países em que a <i>Moringa oleifera</i> se desenvolve.....	11
Figura 3 – Diagrama esquemático do conceito de biorrefinaria.....	15
Figura 4 – Potencial econômico das cadeias de valor dos produtos da biorrefinaria.	16
Figura 5 – Produtos e coprodutos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos.....	17
Figura 6 – Principais fontes de produção de energia elétrica no Brasil e suas respectivas contribuições.....	18
Figura 7 – Distribuição do uso da bioenergia no mundo em 2010.....	19
Figura 8 – Rotas de conversão e produtos energéticos finais da transformação energética da biomassa.	20
Figura 9 – Evolução no licenciamento de carros <i>flex-fuel</i>	21
Figura 10 – Composição da matriz energética brasileira em 2014.....	22
Figura 11 – Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil.	23
Figura 12 – Localização e capacidade instalada das unidades produtoras de biodiesel no Brasil.....	24
Figura 13 – Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil.	24
Figura 14 – Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos por catálise homogênea utilizando um álcool e hidróxido de sódio.	26
Figura 15 – Mecanismo da transesterificação de triglicerídeos utilizando um álcool e catalisador ácido.	27
Figura 16 – Esquema reacional da oxidação primária.....	29
Figura 17 – Representação esquemática da estrutura de um material lignocelulósico.	32
Figura 18 – Estrutura da lignina em uma montagem macromolecular típica (a) e três de seus monômeros mais convencionais, os álcoois sinapílico (b), coniferílico (c) e <i>p</i> -cumarílico (d).	33
Figura 19 – Representação de uma unidade da celobiose destacada entre colchetes.....	34
Figura 20 – Representação da estrutura da celulose mostrando as ligações de hidrogênio interplanos e intraplanos entre C2-OH e C6-OH e C3-OH.	35
Figura 21 – Representação estrutural do arranjo cristalino (a e b) e ligações de hidrogênio (c e d) dos polimorfos de celulose tipo I _β e II.	37

Figura 22 – Fluxograma representativo do sistema de extração óleo das sementes utilizando extrator Soxhlet, hexano e rotaevaporador.	39
Figura 23 – Fluxograma do procedimento empregado para obtenção dos ésteres metílicos e etílicos.....	41
Figura 24 – Fluxograma do sistema utilizado para a obtenção dos extrativos.	45
Figura 25 – Representação esquemática do procedimento de determinação de lignina Klason insolúvel.	46
Figura 26 – Representação esquemática do método empregado para obtenção da holocelulose.	47
Figura 27 – Representação esquemática do procedimento empregado para determinação do teor de celulose.	48
Figura 28 – Fluxograma da etapa de deslignificação pela rota ácida e alcalina combinadas...50	
Figura 29 – Fluxograma do procedimento adotado para branqueamento da holocelulose.	50
Figura 30 – Representação esquemática da etapa de remoção das hemiceluloses pela extração alcalina.....	51
Figura 31 – Fluxograma das etapas de formação do filme de celulose regenerada.	52
Figura 32 – Frutos da <i>M. oleifera</i> maduros completos (a) e sem uma das faces (b); vagens abertas (c) e suas sementes com casca (d) e sem casca (e).....	55
Figura 33 – Etapas da obtenção dos ésteres: (a) preparação do alcóxido; (b) óleo de moringa bruto em agitação antes da adição do alcóxido e (c) após a adição do alcóxido; (d) mistura reacional em funil de separação; e (e) ésteres purificados.	57
Figura 34 – Cromatogramas obtidos para amostra de EM (superior) e EE (inferior).	59
Figura 35 – Aumento de período de indução das blendas conforme o teor de ésteres de moringa.....	61
Figura 36 – Espectros obtidos na região do infravermelho para o óleo bruto e ésteres produzidos.	62
Figura 37 – Curvas TGA/DTG para o óleo bruto extraído da <i>Moringa oleifera</i>	63
Figura 38 – Curvas TGA/DTG para os EM sintetizados a partir do óleo bruto extraído da <i>M. oleifera</i>	64
Figura 39 – Curvas TGA/DTG para os EE sintetizados a partir do óleo bruto extraído da <i>M. oleifera</i>	65
Figura 40 – Porcentagem parcial por solvente utilizado e total do teor de extrativos para as cascas e vagens.	66

Figura 41 – Vagens da <i>M. oleifera</i> durante a etapa de deslignificação por rota ácida: (a) vagens trituradas imersas em solução etanólica de HNO ₃ em balão de fundo redondo, (b) sistema em refluxo, (c) após refluxo e (d) em filtração.....	68
Figura 42 – (a) Material durante a etapa de deslignificação alcalina, sob agitação e aquecimento, (b) durante a filtração, (c) durante o enxágue e (d) após o enxágue.	68
Figura 43 – Material deslignificado durante a etapa de branqueamento, (a) em solução, sob agitação e aquecimento; (b) mistura em filtração; (c) após filtração e enxágue e (d) holocelulose branqueada.....	69
Figura 44 – (a) Vagem <i>in natura</i> triturada; (b) vagem após a extração da lignina; (c) após o branqueamento e (d) holocelulose branqueada e seca.....	69
Figura 45 – Composição estrutural da vagem e casca <i>in natura</i> (a e c) e após a deslignificação e branqueamento (b e d).	70
Figura 46 – Solução de celulose em Cu(En) ₂ recém espelhada para formação da membrana (a), após evaporação da água (b), após a regeneração e (d) membrana seca.....	71
Figura 47 – Gráfico de Δm (mH ₂ O) em função de Δt (min) para os testes de permeação de água pelo método do Copo de Payne, para quatro diferentes membranas avaliadas (A, B, C e D).....	72
Figura 48 – Espectros de Infravermelho para a vagem <i>in natura</i> , Holo-V, Cel-V e membrana de celulose regenerada.....	74
Figura 49 – Difrátogramas de Raio-X para as amostras da vagem <i>in natura</i> , Holo-V, Cel-V e membrana de celulose regenerada.....	75
Figura 50 – Curvas TGA da casca e da vagem <i>in natura</i> da <i>M. oleifera</i>	76
Figura 51 – Curvas TGA para as Holo-C e (Holo-V) extraídas da <i>M. oleifera</i>	77
Figura 52 – Curvas TGA para as amostras de Holo-V, Cel-V e da membrana de celulose regenerada.....	78
Figura 53 – Imagens de MEV da Cel-V de superfície (a) com ampliação de (x1000), (b) com ampliação de (x5000) e corte transversal (c) com ampliação de (x5000).....	80
Figura 54 – Imagens de MEV da Holo-V de superfície (a) com ampliação de (x1000), (a) com ampliação de (x5000) e corte transversal (c) com ampliação de (x5000).....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem de composição das folhas e frutos da <i>Moringa oleifera</i> para cada 100 g de porção comestível.	13
Tabela 2 – Composição de aminoácidos nas folhas e frutos de <i>Moringa oleifera</i> (g/16gN) ...	13
Tabela 3 – Composição de ácidos graxos do óleo da semente de <i>Moringa oleifera</i>	14
Tabela 4 – Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP.	31
Tabela 5 – Características físico-químicas determinadas para o óleo bruto da moringa.	55
Tabela 6 – Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para os ésteres produzidos em comparação com os obtidos por outros pesquisadores e com as Normas da ANP.	58
Tabela 7 – Relação dos ácidos graxos e suas respectivas composições de ésteres produzidos.	60
Tabela 8 – Períodos de Indução obtidos em Rancimat por teor de ésteres de moringa por composição de cada blenda.	61
Tabela 9 – Temperaturas de ebulição (TE) dos ésteres constituintes que EM, em °C.....	64
Tabela 10 – Temperaturas de ebulição (TE) dos principais ésteres constituintes dos EE, em °C.....	65
Tabela 11 – Composição percentual de extrativos para os diferentes solventes utilizados nas extrações.	66
Tabela 12 – Porcentagens de composição da vagem e da casca de <i>M. oleifera</i> , <i>in natura</i> , para umidade, cinzas, lignina insolúvel, hemicelulose e celulose.....	67
Tabela 13 – Teor de Celulose e Hemicelulose presente na Holocelulose da vagem e da casca de <i>M. oleifera</i>	69
Tabela 14 – Grau de Polimerização e Massa Molecular Viscosimétrica Média (Mv) para as holoceluloses obtidas das cascas e das vagens de moringa, bem como da celulose da vagem.	70
Tabela 15 – Resultados obtidos para os testes de permeação de vapor de água pelo método do Copo de Payne para as amostras de membrana de celulose regenerada produzida a partir de Cel-V.	72
Tabela 16 – Planos cristalográficos e ângulos dos polimorfos Celulose I e Celulose II.....	74

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada
BEP	Barril Equivalente de Petróleo
BS	Biodiesel metílico de Soja
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia a Gás
DR-X	Difração de Raios-X
EUA	Estados Unidos da América
EM	Ésteres Metílicos
EE	Ésteres Etílicos
EN	Norma Europeia
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EU	União Europeia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
LERMAC	Laboratório de Energias Renováveis Materiais e Catálise
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
PI	Período de Indução
P.A.	Padrão Analítico
Petrobrás	Petróleo Brasileiro S.A.
TE	Temperatura de ebulição
TGA	Análise Termogravimétrica
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OM	Óleo bruto da Moringa

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	<i>Moringa oleifera</i>	11
2.1.1	A Planta	11
2.1.2	Usos da <i>Moringa oleifera</i>	12
2.2	Biorrefinaria.....	15
2.3	Biomassa e Energia.....	17
2.4	Biocombustíveis.....	20
2.5	Biodiesel	22
2.5.1	Obtenção do Biodiesel.....	25
2.5.2	Características do Biodiesel.....	28
2.6	Materiais lignocelulósicos	32
2.6.1	Celulose	34
3	OBJETIVOS	38
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1	Obtenção dos Frutos, Óleo e Ésteres da <i>Moringa oleifera</i>	39
4.1.1	Extração e Determinação do Teor de Óleo nas Sementes	39
4.1.2	Obtenção dos Ésteres Metílicos e Etilícos.....	40
4.1.3	Produção de Blendas	41
4.2	Caracterização Físico-Química do Óleo e Ésteres.....	41
4.2.1	Determinação da Densidade Relativa.....	41
4.2.2	Determinação do Índice de Acidez.....	42
4.2.3	Determinação da Viscosidade Cinemática	43
4.2.4	Determinação da Estabilidade Oxidativa	43
4.2.5	Determinação do Teor de Ésteres.....	44
4.3	Caracterização dos Resíduos Lignocelulósicos	44

4.3.1	Teor de Extrativos	44
4.3.2	Teor de Umidade	45
4.3.3	Teor de Cinzas	46
4.3.4	Teor de Lignina Klason Insolúvel	46
4.3.5	Obtenção da Holocelulose	47
4.3.6	Teores de Celulose e Hemiceluloses	48
4.4	Obtenção de Celulose Purificada a Partir dos Materiais Brutos	49
4.4.1	Deslignificação	49
4.4.2	Branqueamento	50
4.4.3	Remoção das Hemiceluloses	50
4.5	Caracterização dos Materiais Purificados	51
4.5.1	Composição Estrutural	51
4.5.2	Grau de Polimerização e Massa Molecular Viscosimétrica	51
4.6	Produção de Membranas de Celulose Regenerada	52
4.7	Caracterização das Membranas	53
4.7.1	Permeação de Vapor de água	53
4.8	Espectroscopia de Infravermelho (ATR/FTIR)	53
4.9	Análise Termogravimétrica (TGA)	54
4.10	Difração de Raios-X (DR-X)	54
4.11	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	Análise do Óleo, Ésteres e Blendas	55
5.1.1	Determinação do Teor de Óleo e suas Características Físico-Químicas	55
5.1.2	Rendimentos das Sínteses	56
5.1.3	Características Físico-Químicas dos Ésteres e sua Composição	57
5.1.4	Estabilidade Oxidativa das Blendas	60
5.1.5	Espectroscopia na região do infravermelho	61

5.1.6	Análise Termogravimétrica	63
5.2	Caracterização dos Materiais Lignocelulósicos.....	66
5.2.1	Composição dos Materiais <i>in natura</i>	66
5.2.2	Obtenção e Caracterização dos Materiais Purificados	68
5.2.3	Caracterização da Celulose Regenerada.....	71
5.2.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho	73
5.2.5	Difração de Raios-X	74
5.2.6	Análise Termogravimétrica	76
5.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	79
6	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

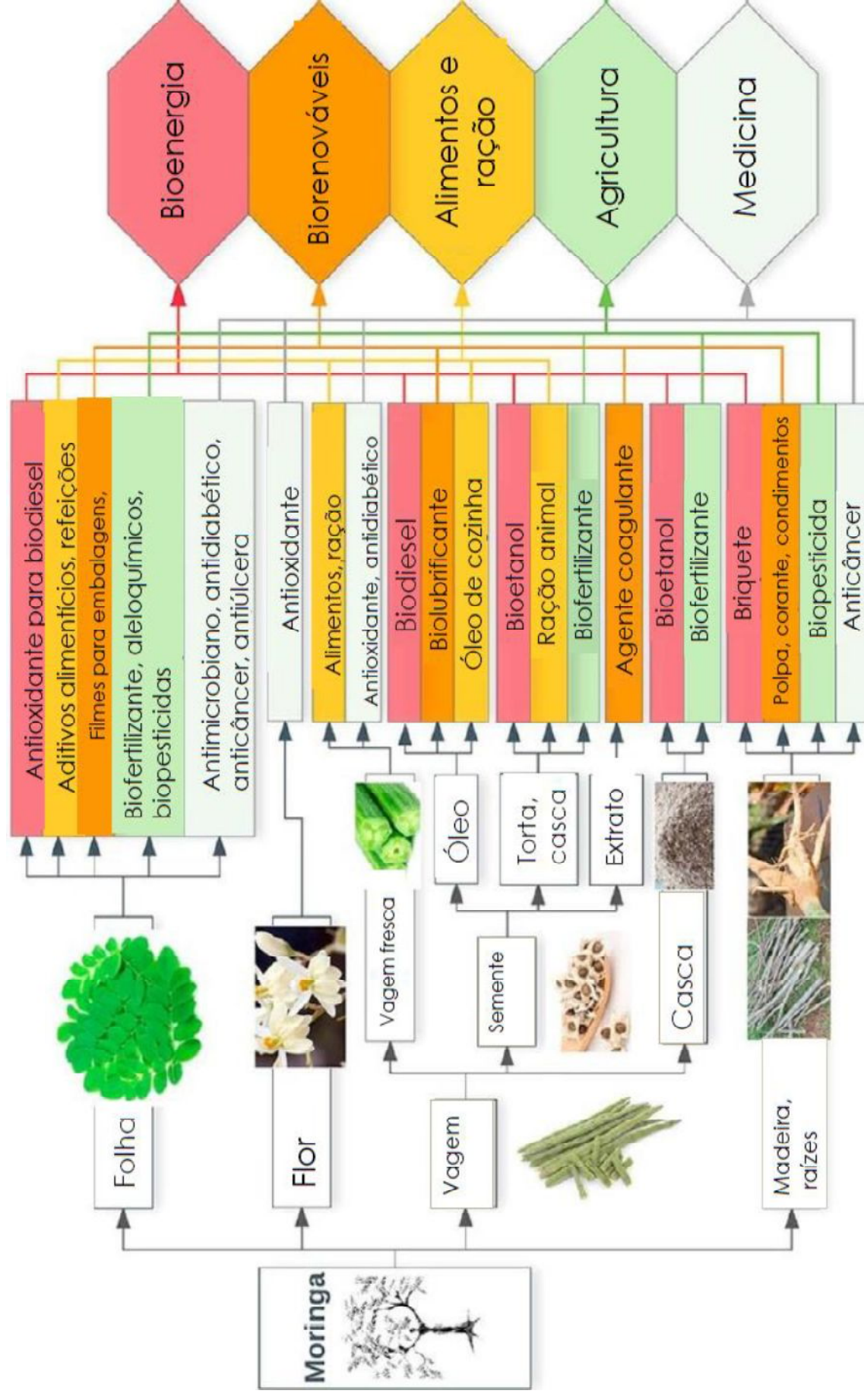
O presente trabalho visa explorar o emprego de partes da *Moringa oleifera* na produção de biodiesel e de derivados lignocelulósicos considerando os critérios de biorrefinaria.

Proliferada por boa parte do mundo e presente em praticamente todos os países tropicais e subtropicais, a *Moringa oleifera* apresenta grande potencial de biorrefino já que praticamente todas as suas partes são utilizadas para algum fim ou apresentam potencial a ser explorado. Um dos potenciais usos para o óleo de suas sementes é na produção de biodiesel, como mostrado por alguns trabalhos já publicados (KAFUKU & MBARAWA, 2010; FERNANDES, et al., 2015; RASHED, et al., 2016), cuja característica mais atraente é a sua alta estabilidade oxidativa. Dentre esses trabalhos, no entanto, nenhum aborda a produção desse biodiesel utilizando-se etanol, biocombustível que o Brasil tem domínio de produção e apresenta vantagens frente ao metanol, mais comumente usado na produção de biodiesel, como menor toxicidade, por exemplo, e produção internalizada no país. A parte inicial deste trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de ésteres etílicos do óleo de *M. oleifera*, bem como de ésteres metílicos para comparação, além do uso desses ésteres na composição de blendas com um biodiesel de baixa estabilidade.

Durante a pesquisa foi constatada a grande quantidade de resíduo lignocelulósico gerado, principalmente as vagens, que eram produzidas em grandes volumes na obtenção das sementes. Pesquisas em bancos de dados mostraram, ainda, certa escassez de estudos sobre esses materiais, tanto em caracterizações químicas e estruturais, que eram inexistentes, quanto em possíveis aplicações, como mostrado pelo artigo de revisão de Raman e colaboradores (2017), que avalia o potencial de biorrefino da moringa visto a variedade de produtos e aplicações que suas partes apresentam (Figura 1).

Avaliando-se esse cenário sob uma perspectiva de biorrefinaria e tendo em vista que praticamente todas as partes da planta já encontram algum uso ou tiveram algum potencial explorado, este trabalho dedicou-se a realização da caracterização desses materiais e avaliação de sua potencialidade com fonte de celulose, a fim de incrementar o já vasto leque de produtos possíveis de se obter a partir do processamento dessa planta.

Figura 1 – Derivados obtidos a partir das diferentes partes da *M. oleifera* e suas aplicações industriais.



Adaptado de Raman e colaboradores, 2017.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 *Moringa oleifera*

2.1.1 A Planta

A *Moringa oleifera* é uma planta da família *Moringaceae* nativa da Índia e amplamente espalhada em países tropicais e subtropicais, como mostrado na Figura 2. É uma árvore considerada de fácil propagação, cuja altura varia entre 5 e 12 metros e com praticamente todas as partes possuindo algum valor nutricional, tendo assim, extenso uso alimentício em muitos países onde é encontrada, particularmente no Havaí, Filipinas, parte da África e na Índia.

Figura 2 – Países em que a *Moringa oleifera* se desenvolve.



Fonte: treesforlife.org/our-work/our-initiatives/moringa?PHPSESSID=aca34cdd7210ba859dcfb2e1aec55fd6

Entre suas formas de consumo estão as vagens como vegetais verdes em saladas, *curries* ou como picles; as sementes, usadas como ervilhas verdes em seu estado imaturo, ou fritas quando maduras, apresentado sabor semelhante ao do amendoim; as folhas são usadas verdes ou secas, na composição de saladas, farinhas e várias preparações e as raízes, como rabanetes. No Brasil, onde recebe o nome mais comum de acácia branca, a *M. oleifera* é uma planta pouco conhecida ou utilizada na alimentação, sendo plantada principalmente para fins ornamentais ou como alimento para animais em propriedades rurais.

A *M. oleifera*, apesar de originária e bem propagada em regiões de clima tropical, apresenta melhor desenvolvimento e produtividade em regiões com temperaturas entre 26 °C e 40 °C, com precipitação anual de pelo menos 500 mm e solo preto, arenoso e levemente

ácido. Entretanto, a moringa pode se desenvolver em regiões de clima extremamente seco, além de apresentar resistência ao frio, tolerância a solos argilosos e com pH de até 8,5.

É uma árvore que floresce e produz frutos o ano todo. Suas flores são de cor branca ou creme, perfumadas e medem aproximadamente 2,5 cm. Seus frutos são pendulares, marrons, triangulares e achatados nas extremidades, medindo até 30 cm de comprimento por 1,8 cm de largura e contendo por volta de 20 sementes. Quando secos, os frutos se abrem longitudinalmente em três partes e as sementes são liberadas. As sementes possuem casca dura, de cor marrom escura e com três asas leves e suas amêndoas são soltas dentro da casca, tem cor esbranquiçada e são ricas em óleo (EMBRAPA, 1999).

2.1.2 Usos da *Moringa oleifera*

A moringa, segundo a Empresa Brasileira de Agropecuária (Embrapa), é considerada uma planta das chamadas de “uso múltiplo” pela quantidade de produtos que podem ser obtidos e o número de usos que tal planta pode oferecer, encontrando aplicações na área industrial, medicinal, alimentícia, entre outras.

Como já abordado, praticamente todas as partes da *Moringa oleifera* tem uso alimentício, o que se deve ao seu valor nutricional incomum, apresentado na Tabela 1.

Suas folhas são uma grande fonte de cálcio, ferro, fósforo, potássio vitaminas A e C e contém todos os aminoácidos essenciais, assim como seus frutos verdes, que são apontados como possuindo grande potencial para o tratamento da desnutrição, devido seu alto teor proteico. Embora sua raiz também seja consumida, isso não é recomendável pelo fato dela conter mais de 0,1 % de alcaloides, principalmente moriginina, e espiroquim (um agente bactericida), ambos potencialmente fatais após a ingestão. A Tabela 2 apresenta a composição de aminoácidos das folhas e frutos da moringa e seus teores.

Suas partes também são ricas em diversos componentes fitoquímicos, compostos com ação antioxidante, anti-inflamatória, bactericida entre outras já demonstradas por muitos estudos. Devido à essa composição, boa parte da planta tem também valor medicinal, entre eles, como antídoto contra centopeias, escorpião e aranhas, apresenta ação diurética, estrogênica, expectorante, purgativa, estimulante tônico e vermífugo. Suas flores tem ação anti-helmíntica e anti-inflamatória. O óleo pode ter aplicação tópica para tratamento de doenças de pele e seu extrato aquoso pode ser usado contra bactérias que causam doenças de pele, como a *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* (BRILHANTE, 2017).

Tabela 1 – Porcentagem de composição das folhas e frutos da *Moringa oleifera* para cada 100 g de porção comestível.

Composição	Folhas	Fruto
Porção comestível (%)	75,0	83,0
Umidade (%)	75,0	86,9
Proteína (g)	6,7	2,5
Gordura (g)	1,7	0,1
Carboidrato (g)	13,4	3,7
Minerais (g)	2,3	2,0
Fibra (g)	0,9	4,8
Calorias (g)	92,0	26,0
Ca (mg)	440,0	30,0
Mg (mg)	24,0	24,0
Ácido oxálico (mg)	101,0	101,0
P (mg)	70,0	110,0
K (mg)	259,0	259,0
Cu (mg)	1,1	3,1
Fe (mg)	7,0	5,3
S (mg)	137,0	137,0
Vitamina A (UI)	11,300	184,0
Colina (mg)	423,0	423,0
Tiamina (mg)	0,06	0,05
Riboflavina (mg)	0,05	0,07
Ácido nicotínico (mg)	0,8	0,2
Vitamina C (mg)	220,0	120,0

Adaptado de Embrapa (1999)

Tabela 2 – Composição de aminoácidos nas folhas e frutos de *Moringa oleifera* (g/16gN)

Componentes	Folhas	Frutos
Arginina	6,0	3,6
Histidina	2,1	1,1
Lisina	4,3	1,5
Triptofano	1,9	0,8
Fenilamina	6,4	4,3
Metioanina	2,0	1,4
Treonina	4,9	3,9
Leucina	9,3	6,5
Isoleucina	6,3	4,4
Valina	6,3	5,4

Adaptado de Embrapa (1999)

As sementes da moringa são ricas em óleo (38 % a 40 %), o qual possui vários usos industriais, como lubrificante para relógios e peças de máquinas delicadas. Seu óleo recebe o

nome comercial de óleo “Ben” ou “Behen” e é comercializado há mais de dois séculos. Seus usos primordiais, além de lubrificação, envolvem desde o uso em lamparinas, em que reportadamente apresenta uma luz clara sem produzir fumaça, ao uso cosmético e culinário, tendo composição semelhante à do azeite de oliva, com até 73 % de ácido oleico, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição de ácidos graxos do óleo da semente de *Moringa oleifera*.

Ácidos graxos	NRI* (1993)	TEI* (1995)	KAFUKU & MBARAWA, (2010)
Palmítico (C16:0)	5,9	6,9	7,6
Palmitoleico (C16:1)	1,1	1,1	1,4
Estearico (C18:0)	5,1	8,3	5,5
Oleico (C18:1)	72,9	67,7	66,6
Linoleico (C18:2)	0,6	0,4	8,1
Linolênico (C18:3)	0,1	-	0,2
Araquidônico (C20:0)	3,6	4,7	5,8
Eicosenóico (C20:1)	2,3	2,6	1,7
Behenico (C22:0)	7,3	7,4	-

*Adaptado de Embrapa (1999)

Após a extração do óleo, a torta pode ser utilizada como fertilizante ou na composição de rações pelo alto valor nutricional e proteico que apresenta. Suas sementes também são amplamente utilizadas em alguns países, como o Sudão, como coagulante para a remoção de particulados e clarificação de água. Esses e outros usos para as diferentes partes da moringa são abordados por Raman e colaboradores (2017) em um artigo de revisão recente.

Alguns trabalhos já trataram da produção de biodiesel metílico a partir do óleo de moringa, apresentando bons resultados quanto aos rendimentos das sínteses e características do biodiesel produzido (KAFUKU & MBARAWA, 2010; FERNANDES et al., 2015). Em testes de emissões, misturas de diesel com 10% de biodiesel de moringa (B10) apresentaram reduções nas emissões de CO e hidrocarbonetos, respectivamente, iguais a 11% e 12% em relação ao diesel de petróleo. Por outro lado, as emissões de NO aumentaram em 9% e a de CO₂, em 5% (RAHMAN et al., 2013). Com a utilização do B20, Rashed e colaboradores (2016) reportaram uma redução de aproximadamente 28% nas emissões de CO e hidrocarbonetos, concomitante a um aumento de quase 16% nos níveis de NO_x. (Para fins de normatização, a nomeação das misturas diesel-biodiesel ficou definida, por convenção, como BX, com X sendo a porcentagem de biodiesel na mistura combustível).

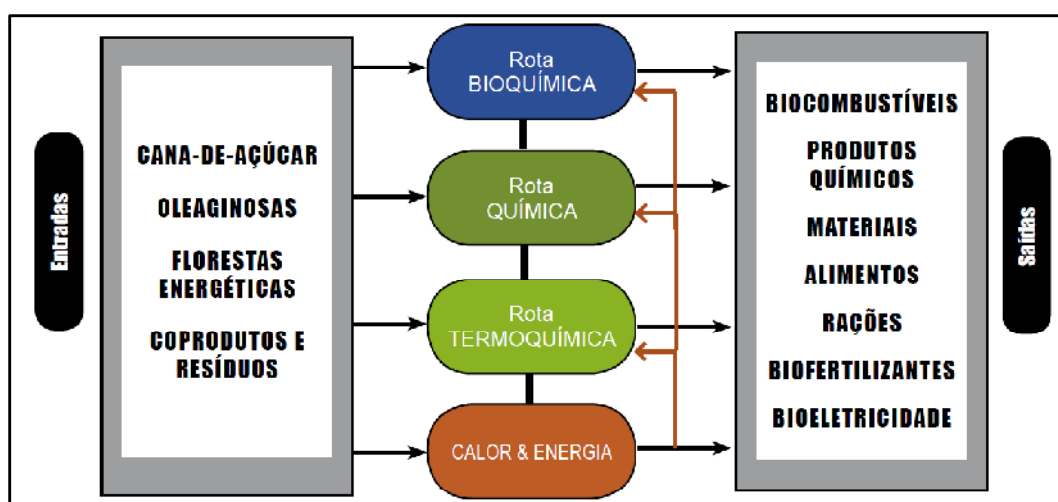
Fica clara a multiplicidade de usos que a moringa já possui assim como o grande potencial para novos usos que ela apresenta. Por ser uma árvore de fácil propagação, sem grande necessidade de manejo ou preparações do solo e possuir uma gama de aplicações, a moringa é apontada como possuindo grande potencial socioambiental, podendo ser uma fonte de renda para populações rurais em pequenas propriedades além de uma planta ideal para uso em programas de reflorestamento, recuperação de áreas verdes e diversificação de culturas (EMBRAPA, 1999; BRILHANTE, et al., 2017; VILLASEÑOR-BASULTO et al., 2018).

2.2 Biorrefinaria

O termo biorrefinaria é relativamente novo e amplamente discutido, com diversos autores e órgãos criando suas próprias definições para uso próprio. No entanto, poucas diferenças são observadas entre essas definições, sendo praticamente consenso a designação das biorrefinarias como indústrias que, analogamente às refinarias de petróleo, convertem e utilizam a biomassa para produzir uma variedade de produtos com o aproveitamento máximo da matéria prima, indo de combustíveis a alimentos, passando por rações, materiais, produtos químicos e energia.

A Figura 3 mostra um diagrama esquemático do conceito de biorrefinaria.

Figura 3 – Diagrama esquemático do conceito de biorrefinaria.



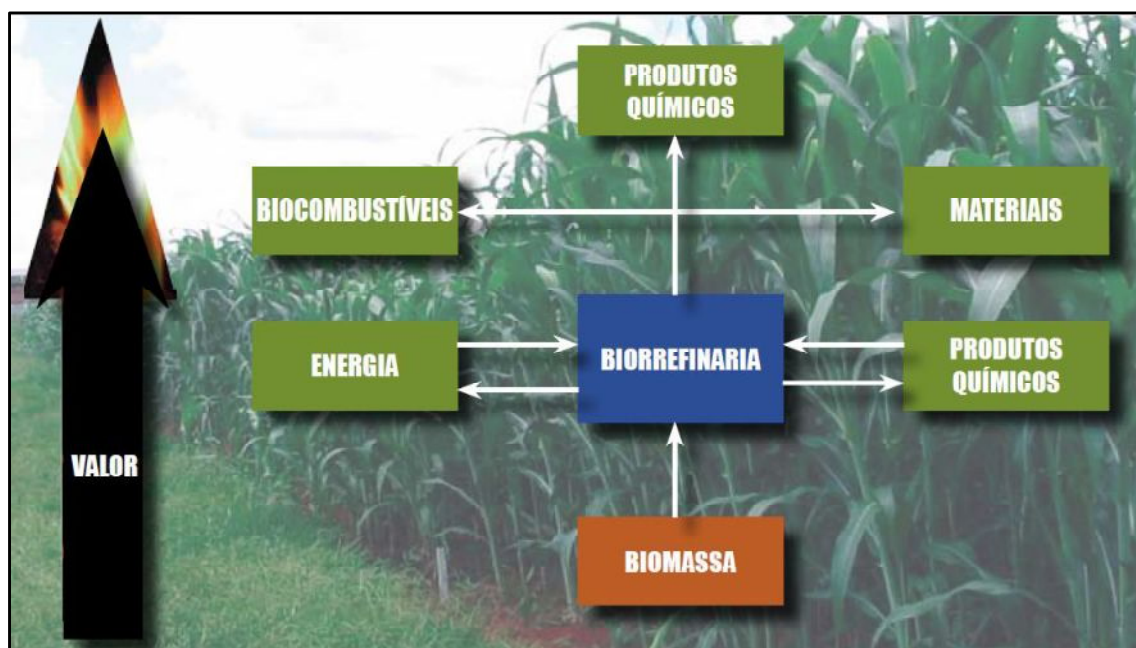
Fonte: Embrapa, 2011

O conceito de biorrefinaria quando aplicado, pode proporcionar um aumento nos lucros e uma redução nos gastos em vários tipos de indústrias, principalmente às produtoras

de biocombustíveis que, com o aumento do portfólio de produtos e serviços, não ficariam tão dependentes de flutuações do preço de mercado de um só produto.

Além disso, como apresentado no esquema da Figura 4, o maior processamento e beneficiamento da matéria prima lhe conferem um maior valor agregado ao fim da cadeia produtiva, o que se reflete em um maior valor de venda e, potencialmente, um aumento de lucros.

Figura 4 – Potencial econômico das cadeias de valor dos produtos da biorrefinaria.



Fonte: Embrapa, 2011

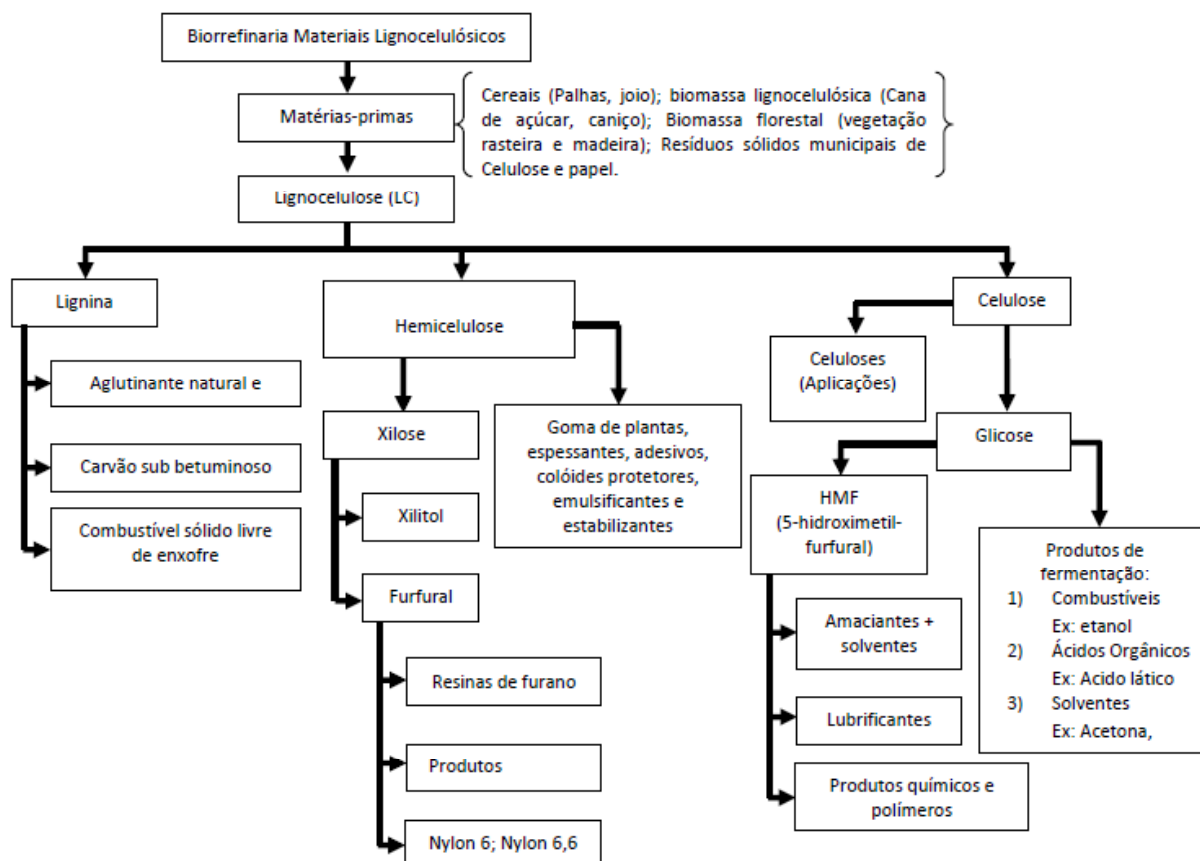
Algumas grandes indústrias que processam biomassa, como as sucroalcooleiras, já iniciaram atividades dentro do contexto de biorrefinaria, destinando para outros fins o que antes era tratado como resíduo e simplesmente queimado, para produzir bens e serviços com maior valor agregado, como lubrificantes, polímeros, produtos químicos, solventes ou o etanol de 2ª geração, por exemplo, produzidos em larga escala graças a avanços recentes de tecnologias de sacarificação da celulose.

A Figura 5 mostra uma variedade de produtos e coprodutos que podem ser obtidos a partir do biorrefino de materiais lignocelulósicos.

Ao que tudo indica, as biorrefinarias representam o futuro da indústria pois todo seu conceito vai ao encontro das ideias de sustentabilidade e bom uso das fontes naturais, além de apresentar uma boa alternativa para obtenção de derivados antes obtidos do petróleo, o que

representa um caminho rumo a uma indústria mais verde e sustentável e à diminuição da dependência desse combustível fóssil.

Figura 5 – Produtos e coprodutos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos.



Fonte: ALVIM et al., 2014

2.3 Biomassa e Energia

De maneira geral, o termo biomassa se refere ao grupo de produtos (energéticos e matérias-primas renováveis) originados a partir de matéria orgânica produzida por vias biológicas como, por exemplo, madeira, palhas, óleos e gorduras (EMBRAPA, 2016). Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável com origem em matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado na produção de energia. Assim como outras energias renováveis como a hidráulica e eólica, a biomassa é uma forma indireta de conversão da energia solar. (ANEEL, 2005)

A biomassa foi basicamente a principal fonte de energia para o ser humano desde o controle do fogo, há centenas de milhares de anos, até meados do século 19, chegando a

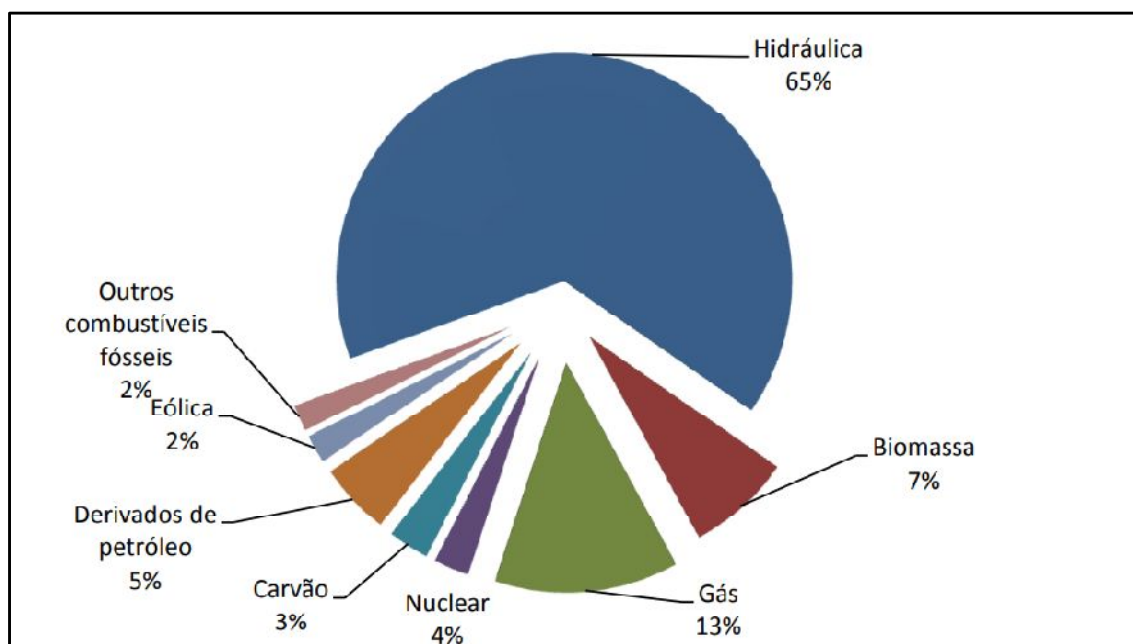
responder por 85 % da produção mundial de energia em 1850 quando o carvão, impulsionado pela revolução industrial, se tornou a principal fonte de aquecimento para casas e caldeiras e vapor.

Com o surgimento e consolidação dos combustíveis fósseis, o carvão vegetal deu lugar ao petróleo, gás natural e carvão mineral, que dominaram a produção mundial de energia no século 20 e representavam 80 % do gerado no início do século 21, com os 20 % restantes divididos igualmente entre biomassa com 10 % e outras fontes renováveis, como solar, eólica, geotérmica e hidroelétrica, que respondiam pelos 10 % restantes. (GOLDEMBERG, 2009)

Por ser uma forma de energia acessível, barata e historicamente associada ao extrativismo predatório (obtenção de madeira através do desmatamento e não de florestas plantadas) o alto uso de biomassa como fonte de energia elétrica passou a ser associado a países pobres e de terceiro mundo. (GOLDEMBERG, 2009)

No Brasil, que possui uma das matrizes energéticas mais limpas do planeta, o uso da biomassa corresponde a terceira maior fonte de energia elétrica ofertada (Figura 6) com uma fatia de 7 %, ficando atrás da energia hidrelétrica (65 %) e a produzida pela queima de gás em termelétricas (13 %). A representatividade da biomassa na produção de energia elétrica varia muito de acordo com o país, variando de 2 % nos países de OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) a 60 % para alguns países da África. (GOLDEMBERG, 2016)

Figura 6 – Principais fontes de produção de energia elétrica no Brasil e suas respectivas contribuições.

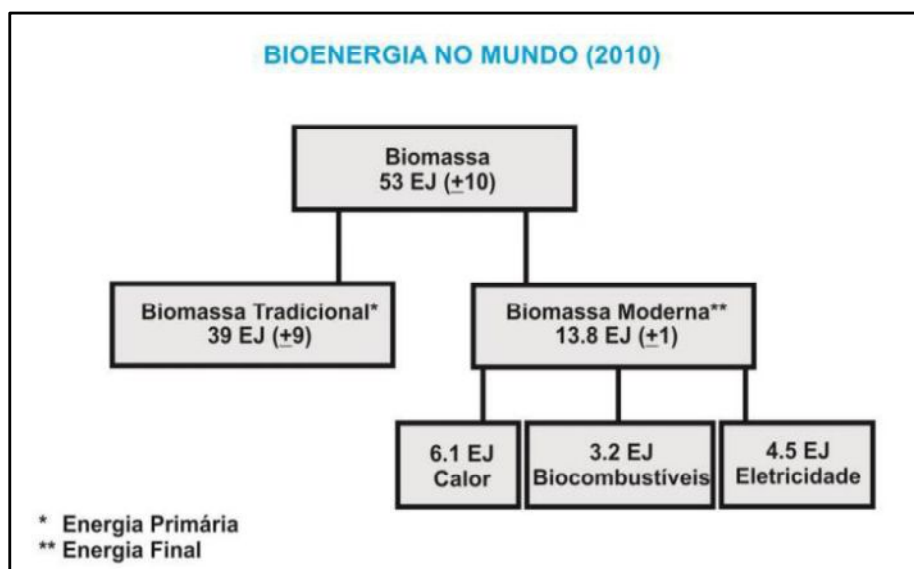


Fonte: Anuário Estatístico de Energia Elétrica (MME, 2013). Adaptado de GOLDEMBERG, 2016

Apesar da tendência de queda no uso da biomassa no setor de energia no século passado, com o surgimento do conceito de Biomassa moderna no fim do século 20, que trata do uso da biomassa de forma sustentável, aproveitando-a para outros fins além da queima, como na produção de biocombustíveis, produtos químicos, além de calor e energia, é esperado um aumento para 20 % na participação da biomassa no uso de energia global até o fim do século.

A Figura 7 mostra a divisão mundial do uso da energia proveniente da biomassa em 2010, sendo classificada como Biomassa Tradicional aquela utilizada na produção de energia diretamente pela queima e Biomassa Moderna aquela utilizada na produção de outros materiais energéticos (GOLDEMBERG, 2009).

Figura 7 – Distribuição do uso da bioenergia no mundo em 2010.



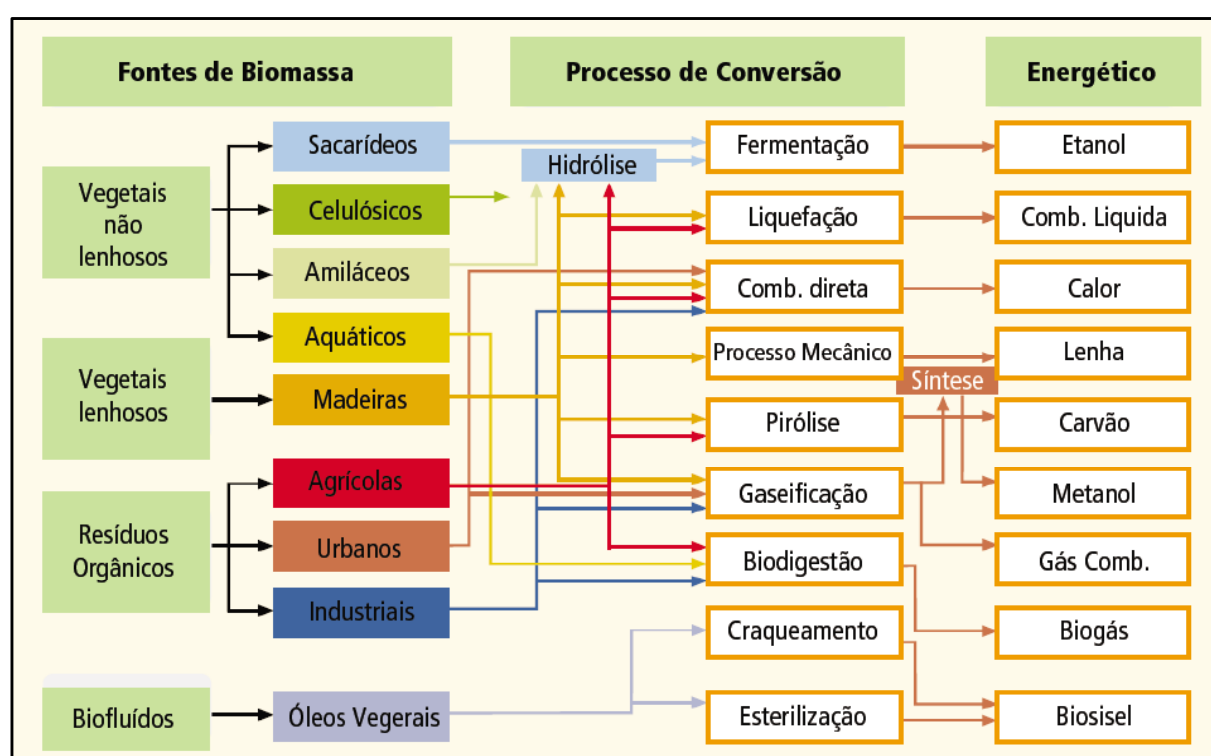
Fonte: REN 21. Adaptado de GOLDEMBERG, 2016

O aumento do uso da biomassa como fonte de energia e produtos é tido como certo dentro das próximas décadas, uma vez que, com o surgimento diário de novas tecnologias químicas e industriais fica cada vez mais comprovado que ela tem capacidade para substituir os combustíveis fósseis em praticamente qualquer setor industrial, seja no energético, de materiais, farmacêutico ou química fina pela variedade de compostos que se pode obter a partir de um maior processamento da biomassa.

2.4 Biocombustíveis

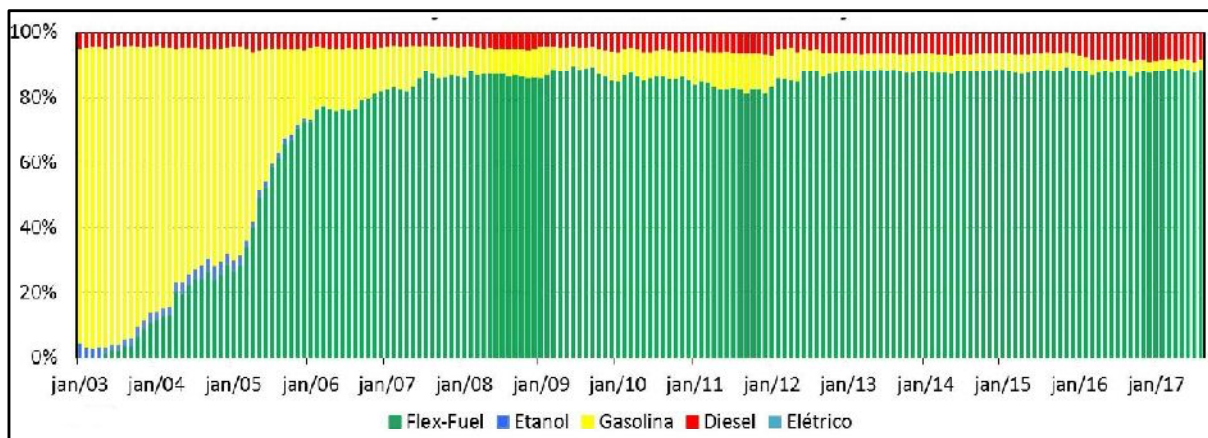
Recebe a denominação de biocombustível, o combustível produzido a partir da biomassa de origem animal ou vegetal, que são consideradas fontes renováveis. As fontes mais utilizadas no mundo são a cana de açúcar, milho, soja, semente de girassol, madeira e celulose, a partir das quais se podem produzir combustíveis como etanol e biodiesel, principais biocombustíveis (PETROBRAS, 2007). A Figura 8 mostra a cadeia de transformação da biomassa na geração de produtos energéticos.

Figura 8 – Rotas de conversão e produtos energéticos finais da transformação energética da biomassa.



Fonte: Atlas de Energia Elétrica do Brasil (ANEEL, 2003).

O Brasil tem experimentado um grande aumento na produção e consumo de biocombustíveis nas últimas décadas, sendo referência mundial da implementação tanto do bioetanol como do biodiesel, resultado de políticas com foco no fortalecimento da produção e uso de biocombustíveis, que remonta ao início do século passado, com a adição compulsória de etanol à gasolina na década de 40, que serviu de modelo para adição compulsória de biodiesel ao diesel no início dos anos 2000, e ao licenciamento dos carros *flex-fuel*, que transformou a frota automotiva nacional como visto na Figura 9. (PETROBRAS, 2017)

Figura 9 – Evolução no licenciamento de carros *flex-fuel*.

Fonte: ANFAVEA. Adaptado de Boletim dos Biocombustíveis (MME, 2017)

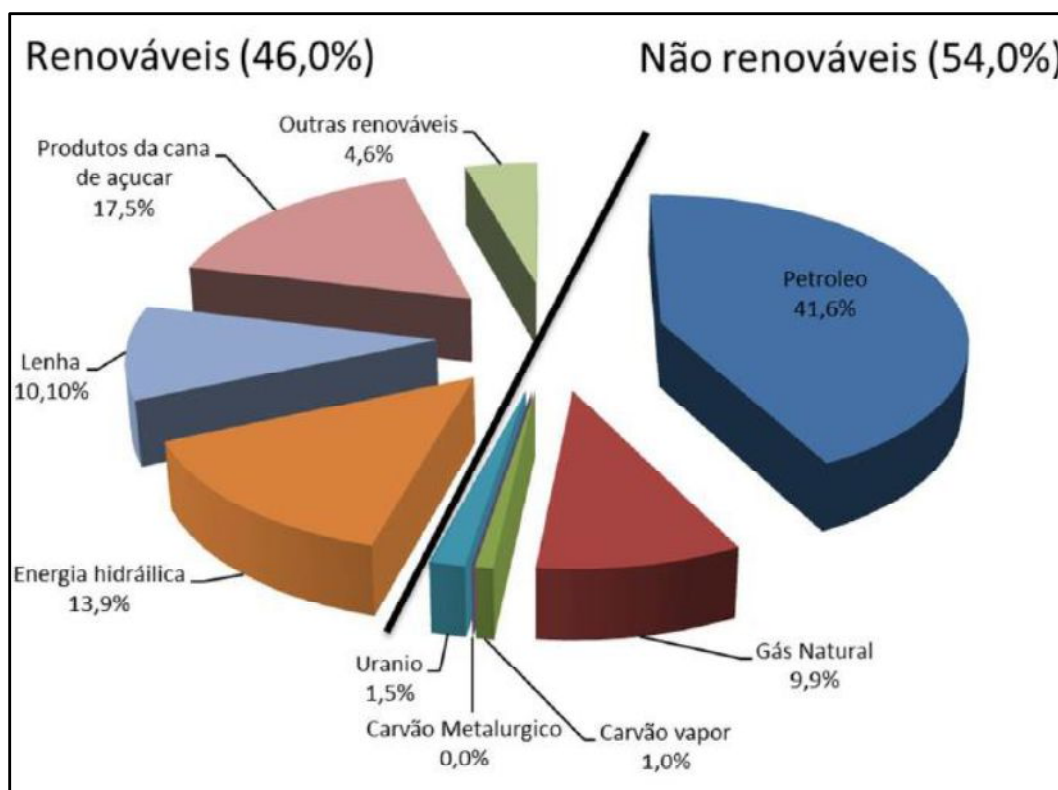
Segundo os dados mais recentes da Agência Nacional do Petróleo, em 2017 foram produzidos no Brasil quase 4,3 milhões de m³ de biodiesel, equivalentes a 27,2 milhões de bep (barril equivalente de petróleo) e 28,6 milhões de m³ de etanol, equivalentes a aproximadamente 107 milhões de bep. Até abril de 2018, a produção acumulada nacional de biodiesel foi de quase de 1,6 milhões de m³, e a produção de etanol, de quase 4 milhões de m³, ambos os valores correspondendo a um aumento de mais de 30% em relação à produção do mesmo período do ano anterior (ANP, 2018).

Esses valores colocam o Brasil no 2º lugar do ranking mundial da produção de biocombustíveis. Os Estados Unidos, que ocupam o primeiro lugar, produziram em 2017 mais de 60 milhões de m³ de etanol e ultrapassaram a marca histórica de 6 milhões de m³ de biodiesel produzidos, segundo dados do *U.S. Energy Information Administration* (EIA, 2018).

Impulsionada pelo aumento na produção e uso dos biocombustíveis, a participação da biomassa na matriz energética brasileira ultrapassou a parcela referente à energia hidráulica e, juntamente com outras fontes renováveis, representavam quase metade da matriz energética nacional em 2014 (MME, 2014), conforme a divisão apresentada na Figura 10.

O principal benefício do uso de biomassa como fonte energética é o potencial de redução de gases de efeito estufa, estreitamente associados aos combustíveis fósseis. Segundo revisões do Banco Mundial, o uso do etanol combustível nos Estados Unidos tem o potencial de reduzir em até 30% as emissões de gases de efeito estufa totais do país, ao passo que no Brasil essa redução poderia alcançar expressivos 90% (REN 21, 2017).

Figura 10 – Composição da matriz energética brasileira em 2014.



Fonte: Balanço Energético Nacional (MME, 2014). Adaptado de GOLDEMBERG, 2016

2.5 Biodiesel

De acordo com a Medida Provisória nº 214 de 2004, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, o biodiesel pode ser definido como: “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil” (BRASIL, 2004).

O Brasil possuiu a patente para produção de biodiesel por muitos anos, mas o seu uso em escala nacional só se tornou realidade recentemente, anos após a expiração dessa patente e quando o mesmo já apresentava certa relevância mundial. Apesar de se mostrar promissor quando foi apresentado, foi deixado de lado devido ao baixo preço mundial do petróleo, entre outros motivos (PARENTE, 2003).

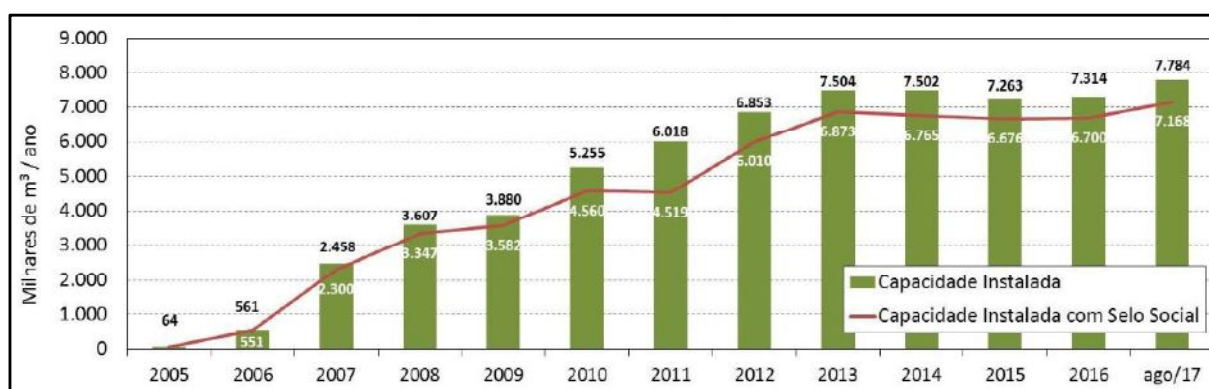
As políticas que levaram ao atual cenário do uso do biodiesel tiveram início em 2003 com a criação do CEIB (Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel) e do GG (Grupo Gestor), seguida da criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004. Nesse mesmo ano se iniciou a comercialização voluntária do B2, onde havia a

adição experimental de 2% do biocombustível ao diesel, ainda em caráter facultativo. Em 2008, a comercialização do B2 se tornou obrigatória e evoluiu para o B3 (ANP; MME, 2016).

Desde então, leis consecutivas (apoiadas por estudos que demonstravam a segurança das misturas BX para os motores) garantiram o aumento do percentual do biocombustível na mistura final, estando atualmente em 10% (B10), percentual que começaria a valer apenas em 2019, mas foi implementado antecipadamente a fim de se diminuir a necessidade da importação de óleo diesel, o qual o Brasil não é autossuficiente e tem se valorizado no mercado internacional desde 2016, seguindo o preço do barril do petróleo, que tem se valorizado constantemente desde as baixas históricas de U\$\$ 38,00/barril em janeiro de 2016 para mais de U\$\$ 80,00/barril nos primeiros meses de 2018.

A antecipação também teve como objetivo o uso de parte da capacidade instalada de produção que se encontrava ociosa. Como mostrado na Figura 11, o Brasil tinha até agosto de 2017 uma capacidade instalada e autorizada a operar de mais de 7,7 milhões de m³/ano, bem acima dos 4,3 milhões de m³ produzidos até o fim do mesmo ano.

Figura 11 – Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil.

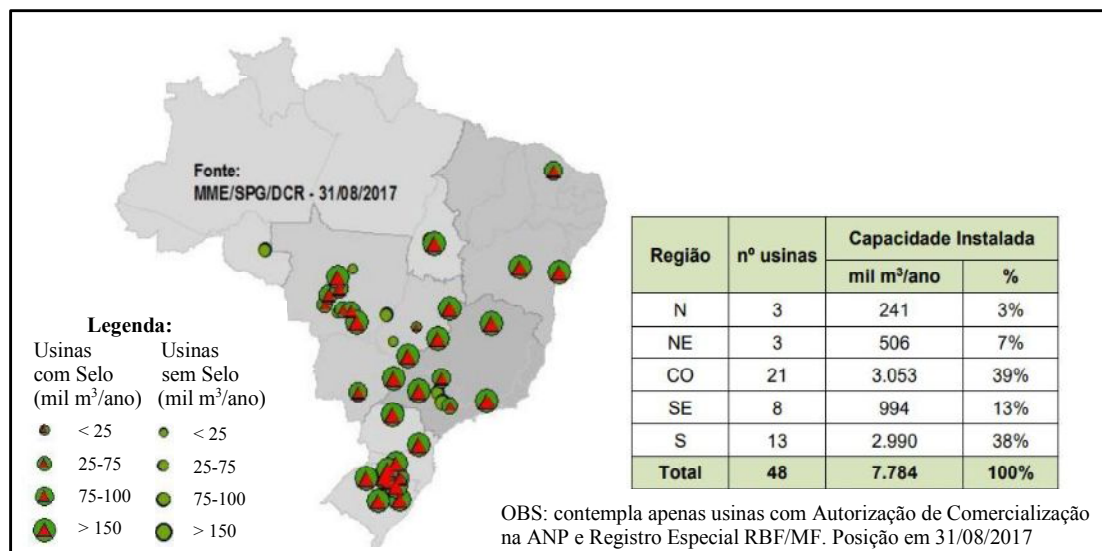


Fonte: MME. Adaptado de Boletim dos Biocombustíveis (MME, 2017)

Vale ressaltar que 77% da capacidade instalada (37 das 48 usinas) detêm o selo Combustível Social, que concede benefícios aos produtores de biodiesel que atendem alguns requisitos mínimos, como aquisição de parte de matéria-prima de agricultores familiares e cooperativas. Dessa forma, a implementação do biodiesel também pode ser uma ferramenta socioeconômica de fortalecimento da agricultura familiar e pequenos produtores.

As maiores regiões produtoras de biodiesel são a Centro-Oeste e Sul, que concentram mais de 75 % da produção nacional, como é apresentado na Figura 12.

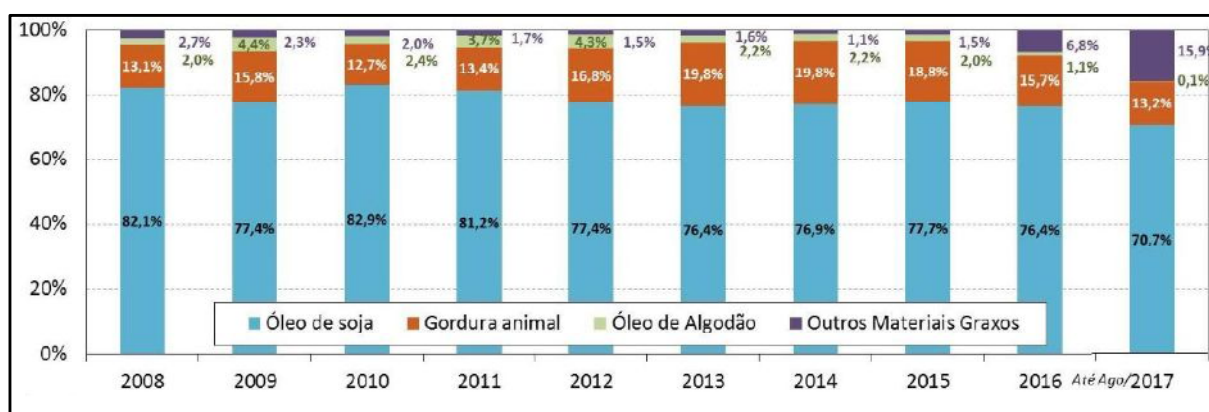
Figura 12 – Localização e capacidade instalada das unidades produtoras de biodiesel no Brasil.



Fonte: MME. Adaptado de Boletim dos Biocombustíveis (MME, 2017)

A principal matéria-prima utilizada para produção de biodiesel no Brasil, como apresentado no gráfico da Figura 13, é o óleo de soja, representando atualmente aproximadamente 70 % de participação, seguida pela gordura animal com aproximadamente 13 %. Enquanto a participação da gordura animal na produção de biodiesel se manteve relativamente estável nos últimos dez anos, o uso do óleo de soja que chegou a representar mais de 82 % da produção de 2008, diminuiu, ao passo que o uso de outras fontes como amendoim, girassol e outras oleaginosas e materiais graxos menos comuns aumentaram significativamente no mesmo período, principalmente nos últimos três anos, com um salto de 1,5 % em 2015 para quase 16% em 2017, indicando uma diversificação das fontes de matéria-prima utilizada.

Figura 13 – Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP. Adaptado de Boletim dos Biocombustíveis (MME, 2017)

Atualmente, um dos principais nichos da pesquisa em biocombustíveis é o de pesquisa sobre o potencial de novas fontes, buscando matérias-primas que, além de produzir um biodiesel de boa qualidade tenham uma conversão fácil e rentável, com custo de produção relativamente mais baixo e, se possível, que não concorram com culturas de potencial alimentício, sendo esse último um dos fatores socioeconômicos mais relevantes.

De acordo com o Banco Mundial (2008), os benefícios potenciais dos biocombustíveis não podem ser generalizados, uma vez que estudos recentes têm apontado para o potencial dos biocombustíveis em contribuir para o aumento dos preços de grãos, da competição por água e terras, bem como impulsionar o desflorestamento e a destruição da agrobiodiversidade (ROYAL SOCIETY, 2008). Isso demonstra o quanto importante a pesquisa sobre novas e melhores matérias-primas.

2.5.1 Obtenção do Biodiesel

O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtida a partir da conversão de triglicerídeos. Essa conversão pode ser realizada por meio de reações de esterificação, transesterificação ou reações enzimáticas, envolvendo catálise heterogênea ou homogênea que, nesse último caso, pode ser dividida entre catálise ácida ou alcalina.

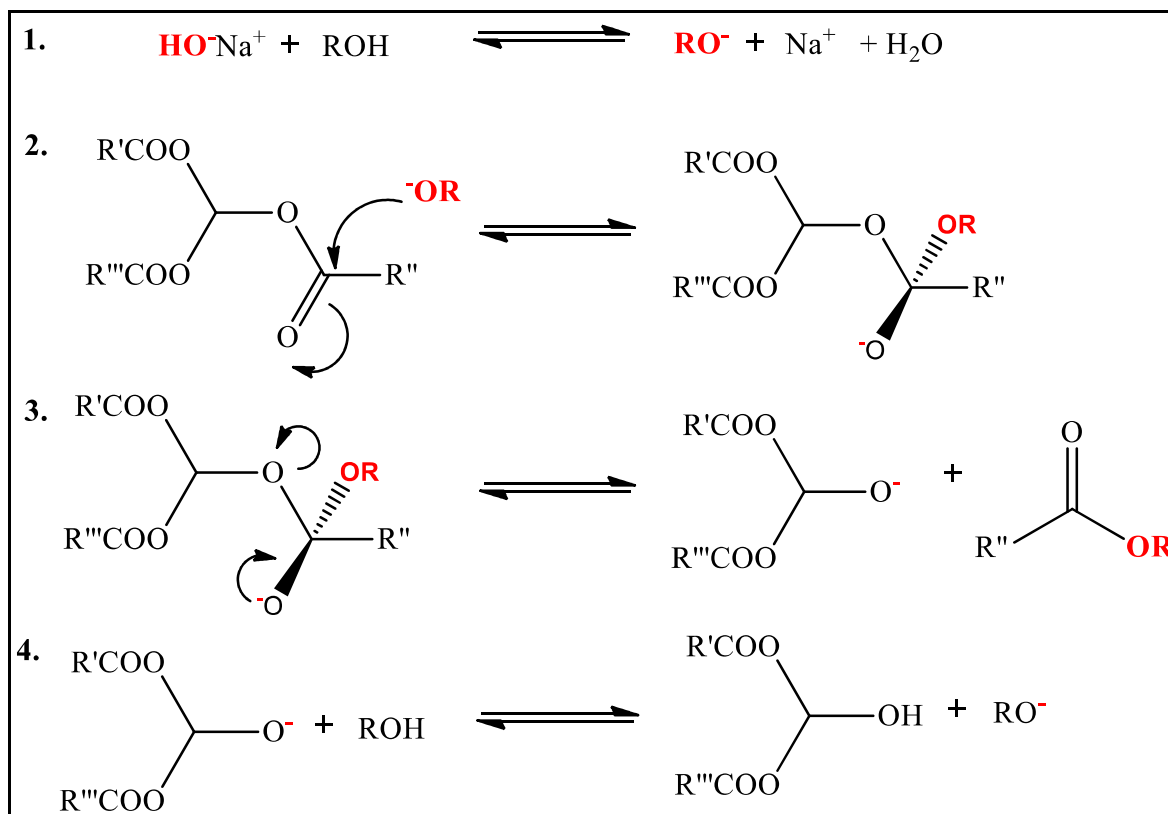
A rota mais comum para produção comercial de biodiesel é através da transesterificação por catálise homogênea, usando uma base forte como catalisador, cujo mecanismo reacional é apresentado na Figura 14.

Primeiramente, têm-se a produção do alcóxido pela reação entre a base e o álcool (1.), formando água como subproduto. Ao ser adicionado ao material graxo, o alcóxido efetua um ataque nucleofílico à carbonila do triglicerídeo (2.), produzindo um intermediário tetraédrico do qual se formam um diglicerídeo e um éster (3.). O composto intermediário desprotona o álcool, formando o diglicerídeo e regenerando o catalisador (4.), possibilitando a sua reação com o diglicerídeo para formação de outro éster. Esta prossegue até a produção de glicerina e ésteres como produtos finais (ECKEY, 1956; VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004; CAMBUIM, 2016).

Para a reação de transesterificação são recomendados álcoois de cadeia curta, sendo o metanol o álcool mais utilizado, seguido pelo etanol. Em relação ao etanol, o metanol é mais utilizado em escala comercial por razões de natureza física, química e econômica, sendo mais

barato e mais reativo frente ao etanol, o que implica em menor temperatura e tempo de reação (LOBO, PEREIRA & CRUZ, 2009).

Figura 14 – Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos por catálise homogênea utilizando um álcool e hidróxido de sódio.



Fonte: Cambuim, 2016.

Além do fato de enfrentar um menor impedimento estérico por possuir uma menor cadeia carbônica, estudos mostram que a maior reatividade apresentada pelo metanol em reações de transesterificação é proveniente, também, de sua maior constante dielétrica em relação ao etanol ($\epsilon_{\text{metanol}} = 32,7$; $\epsilon_{\text{etanol}} = 24,5$), o que lhe confere maior capacidade de aproximação e solvatação das moléculas do óleo e uma melhor distribuição eletrostática da molécula de soluto (SILVA, 2016).

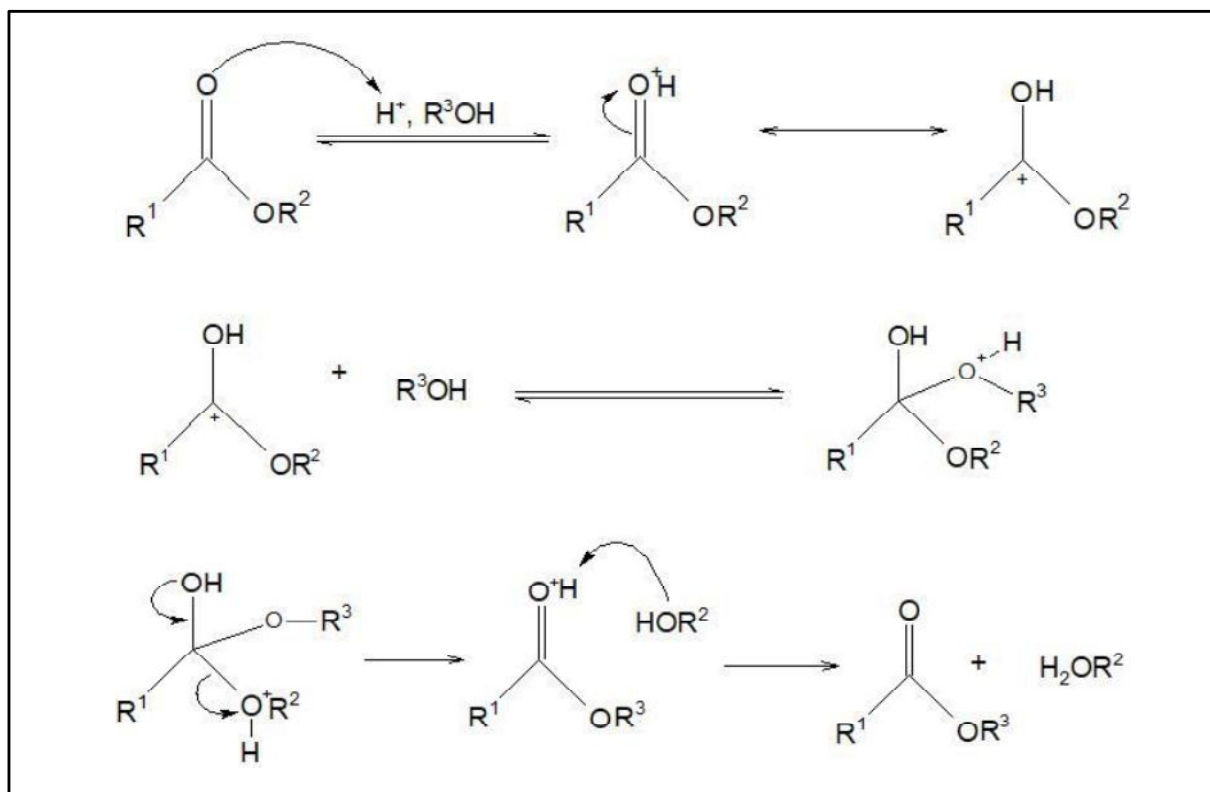
O etanol, por outro lado, tem a grande vantagem de ser renovável, tem sua produção internalizada no Brasil, fornece um biodiesel com maior número de cetanos, lubricidade e é menos tóxico (PEREIRA & ANDRADE, 1998; STAMENKOVIC, VELICKOVIC & VELJKOVIC).

A catálise alcalina é a mais utilizada por apresentar maior cinética de reação, sendo possível a obtenção de bons rendimentos com tempos reacionais relativamente curtos e em

temperatura e pressão ambientes. No entanto, essa abordagem apresenta desvantagens como a necessidade de remoção do catalisador da mistura após a produção do biodiesel, resultando em um maior número de etapas de purificação e, conseqüentemente, aumentando custos de produção. Além disso, pode ocorrer a formação de sabões caso haja presença de água ou ácidos graxos livres (PAIVA, 2010; PEREIRA & ANDRADE, 1998).

A catálise ácida, com mecanismo reacional apresentado na Figura 15, é menos utilizada por diversos fatores, principalmente por possuir uma cinética reacional mais baixa que a catálise alcalina, o que leva a necessidade de um maior tempo reacional ou emprego de temperatura e pressão mais altas, além de provocar a corrosão de equipamentos. No entanto, essa rota se mostra mais apropriada quando a matéria prima apresenta altos teores de ácidos graxos livres (PAIVA, 2010; LOBO, PEREIRA & CRUZ, 2009; CAMBUIM, 2016).

Figura 15 – Mecanismo da transesterificação de triglicerídeos utilizando um álcool e catalisador ácido.



Fonte: O Autor

Nesse tipo de catálise, há a captura de um próton H^+ por uma das carbonilas do triglicerídeo (1.), formando um carbocátion que, em seguida, sofre um ataque nucleofílico do álcool, formando um intermediário tetraédrico (2.) que produz um diglicerídeo e um álcool

(3.), regenerando o catalisador e o tornando apto para reagir com o diglicerídeo. Os produtos finais desse processo também são ésteres e glicerina.

Outra abordagem para obtenção do biodiesel é a da catálise heterogênea, com o uso de porfirinas ou resinas de troca iônica como catalisadores, que apresentam as vantagens de serem facilmente removidos do meio reacional após a produção dos ésteres, diminuindo o número de etapas no processo de produção, além de não levar à formação de sabões. Como desvantagem, têm-se a formação de três fases no meio reacional (o álcool, o óleo e o catalisador) o que pode diminuir a taxa global da reação, resultando em conversões insatisfatórias ou na necessidade de elevado tempo de reação (PAIVA, 2010; C).

2.5.2 Características do Biodiesel

Em relação ao diesel mineral, o biodiesel apresenta várias características similares, como viscosidade adequada, alta concentração de cetanos e características de ignição e combustão que possibilitam o seu uso em motores de combustão interna.

Podem-se apontar, no entanto, algumas características desvantajosas do biodiesel em relação ao diesel mineral, a depender da fonte e qualidade da matéria prima utilizada, como:

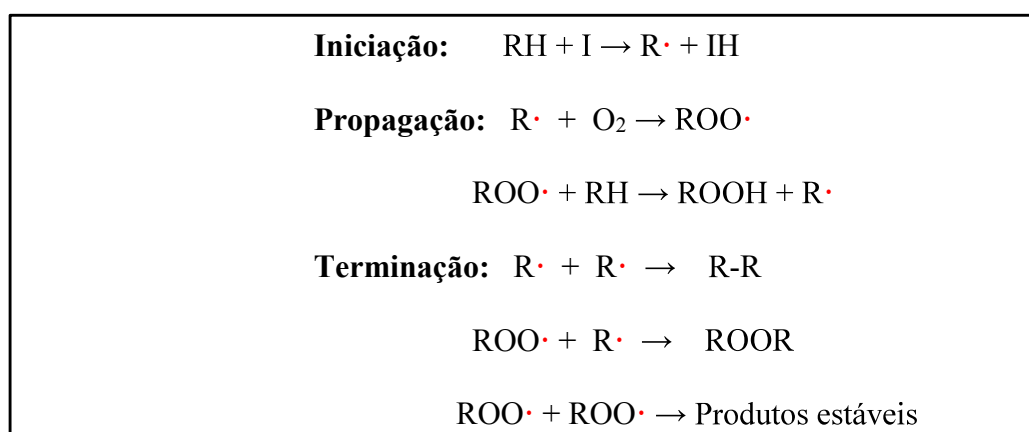
- I) Baixa estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas, característica que compromete a estocagem e utilização desse biocombustível, já que sua oxidação produz alterações físico-químicas que podem inviabilizar seu uso. Essa característica pode ser contornada com o uso de aditivos antioxidantes, o que tem reflexo no custo final de produção;
- II) Apresenta maior ponto de névoa, ou seja, o início da sua cristalização ocorre a uma temperatura maior que o diesel, o que pode afetar a sua fluidez e o funcionamento de motores em regiões de clima mais frio. Tal característica também pode ser corrigida com o emprego de aditivos;
- III) Possui menor poder calorífico que o diesel de petróleo;
- IV) Causa maior desgaste em borrachas e componentes dos motores. (PARENTE, 2003).

Um dos principais desafios do biodiesel é o fato de, pelas suas características químicas, ser geralmente muito suscetível a processos oxidativos, sendo menos estável que o diesel de petróleo. Sua estabilidade pode ser dividida entre estabilidade oxidativa e estabilidade térmica (JAIN & SHARMA, 2010).

A degradação oxidativa do biodiesel ocorre devido à alta reatividade que as duplas ligações das cadeias dos ácidos graxos livres apresentam, portanto sua estabilidade oxidativa está diretamente ligada à sua composição e varia conforme a quantidade de ácidos graxos insaturados e seu grau de insaturação. De acordo com os mecanismos pela qual ocorre, a oxidação pode ser dividida entre oxidação primária e secundária (SHAHED et al., 2015).

A oxidação primária (Figura 16) é um tipo de reação em cadeia que ocorre em uma série de estágios, denominados Iniciação, Propagação e Terminação. O estágio de Iniciação é desencadeado quando um radical livre captura um hidrogênio de um átomo de carbono, produzindo um radical ($R\cdot$). Na presença de oxigênio diatômico ocorre, rapidamente, uma reação para a formação de um radical peróxido ($ROO\cdot$), que é extremamente reativo e acaba por extrair um átomo de hidrogênio de outra molécula, formando um hidroperóxido ($ROOH$) e outro radical, que reinicia o ciclo pela sua reação com outra molécula de oxigênio diatômico. Essa cadeia de reações autossustentável é o estágio denominado de Propagação.

Figura 16 – Esquema reacional da oxidação primária.



Fonte: O Autor, Adaptado de Kumar, 2016.

A Terminação ocorre quando dois radicais livres reagem entre si e formam um produto estável. Isso só acontece quando a concentração de espécies radicais é suficientemente alta para que ocorram colisões entre si.

Durante os momentos iniciais da oxidação os níveis de $ROOH$ permanecem bastante baixos. Esse período é denominado Período de Indução (PI) e é uma propriedade que pode ser acessada para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e biodiesel. Ao fim desse período, a concentração de hidroperóxido sofre um aumento súbito, indicando o início da reação em cadeia propriamente dita (JAIN & SHARMA, 2010).

Na oxidação secundária ocorre a decomposição dos hidroperóxidos formados. A partir dessas reações são formados diversos produtos como álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos de cadeia curta e oligômeros de alta massa molecular, o que resulta num aumento significativo da acidez e da viscosidade do biodiesel, o que é extremamente indesejável (JAIN & SHARMA, 2010; PARENTE, 2003).

Apesar destas desvantagens, o biodiesel também possui algumas vantagens, como:

- I) Praticamente isento de enxofre e compostos aromáticos, resultando em uma combustão mais limpa e livre de emissões de SO₂ e compostos cancerígenos;
- II) Apresenta ponto de fulgor (temperatura na qual um líquido se torna inflamável) a uma faixa mais elevada que o diesel, tornando seu manuseio transporte e armazenagem mais seguros;
- III) Apresenta número de cetanos quase 20% maior que o diesel mineral, o que lhe confere maior poder de autoignição e combustão;
- IV) Possui viscosidade semelhante ao diesel mineral, sendo apropriado para uso nos mesmos motores de combustão interna já existentes;
- V) Apresenta biodegradabilidade, não toxicidade e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos e motores (PARENTE, 2003).

Essas vantagens entre outras, como a integração das fontes de matéria prima dentro do ciclo do carbono, colaborando para redução das emissões de gases do efeito estufa, favorecem a inserção do biodiesel nas matrizes energéticas como principal sucedâneo para o diesel de petróleo.

Os parâmetros de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil são estabelecidos pela ANP, tendo como base padrões internacionais, quase sempre adotando inclusive as mesmas metodologias descritas nas normas norte-americanas (ASTM) e europeias (EN). Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de qualidade avaliados pela ANP no biodiesel a ser comercializado no Brasil, seus limites mínimos ou máximos e os respectivos padrões internacionais de referência.

Tabela 4 – Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	Kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo de carbono dos, máx.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> – PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> – CP)	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, mín	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	8	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx	---
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	% massa	---	1 máx	---

Fonte: ANP, 2014.

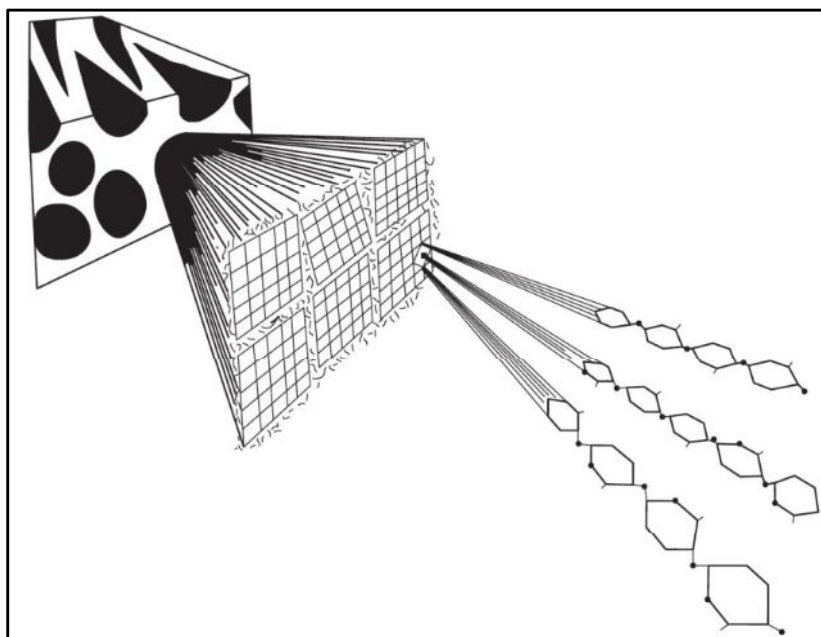
2.6 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos, como são denominados os materiais de origem natural compostos majoritariamente de lignina, celulose e hemiceluloses, são os principais representantes da biomassa vegetal que, estima-se, soma um total de global de 10^{13} toneladas, das quais 3% são renovadas anualmente pela conversão de energia solar. São exemplos de materiais lignocelulósicos as madeiras, gramíneas, palhas, cascas, fibras entre outros materiais vegetais (GANDINI & BELGACEM).

Devido a suas características únicas, os materiais lignocelulósicos são considerados como compósitos de ocorrência natural, nos quais as fibrilas celulósicas estão impregnadas em hemiceluloses e imobilizadas por uma matriz de lignina, juntamente com outros componentes de baixa massa molecular, como pectinas, terpenos e esteroides, denominados extrativos (LIU & SUN).

Nesse compósito, a matriz de lignina é reforçada pelas fibras celulósicas enquanto as hemiceluloses atuam como agente compatibilizante interfacial. Apesar de apresentar essa composição básica universal, mudanças nas proporções entre esses componentes majoritários e a presença de compostos específicos, como o iso-preno, terpenos, resinas e esteróis, conferem as características variáveis de cada fonte lignocelulósica diferente (GANDINI & BELGACEM).

Figura 17 – Representação esquemática da estrutura de um material lignocelulósico.



Fonte: (GANDINI & BELGACEM)

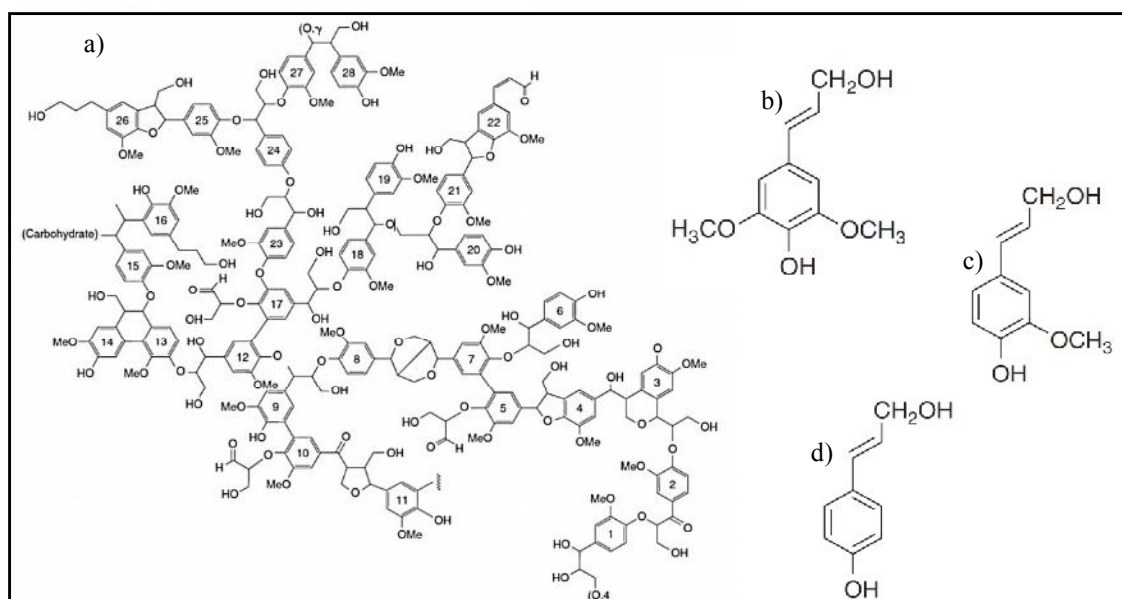
A Figura 17 apresenta a estrutura básica de um material lignocelulósico, com a matriz amorfa de lignina envolvendo as fibras celulósicas que, por sua vez, são constituídas de microfibrilas, grandes cadeias poliméricas organizadas em uma rede semicristalina, contendo os monômeros da celobiose.

Por muito tempo a madeira era explorada industrialmente apenas para o uso da madeira em si, *in natura*, em construções e fabricação de móveis, ou para fins básicos como a produção de papel, e os resíduos gerados no seu processamento, assim como todos os materiais lignocelulósicos residuais do processamento da biomassa (bagaços, palhas, cascas, etc.) não apresentavam muitas possibilidades de uso, sendo destinados à composição de fertilizantes, rações ou, mais comumente, queimados para geração de energia.

No entanto, com avanços recentes no domínio de algumas tecnologias e processos químicos, esses materiais assumiram um potencial muito maior, podendo ser promovidos do status de resíduos ao de matéria-prima, podendo ser utilizados para produção de combustíveis, solventes, polímeros e produtos químicos.

A lignina, por exemplo, que se trata de uma estrutura complexa formada por compostos aromáticos chamados de monolignols (Figura 18), pode ser purificada, derivatizada e empregada na produção de aditivos para tintas, polímeros, agentes dispersantes, estabilizantes, combustíveis líquidos entre vários outros materiais (JABLOSNKY, 2015).

Figura 18 – Estrutura da lignina em uma montagem macromolecular típica (a) e três de seus monômeros mais convencionais, os álcoois sinapílico (b), coniferílico (c) e *p*-cumarílico (d).



Fonte: (GANDINI & BELGACEM)

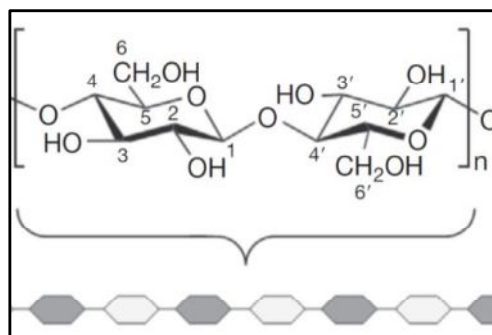
As hemiceluloses, por sua vez, podem ser derivatizadas para a obtenção dos sacarídeos que compõem suas estruturas, como D-xilose, L-arabinose, D-manose, D-glucose, D-galactose, L-ramnose, L-fucose and D-glicurônico, a partir das quais também se pode produzir uma variedade de produtos como furfural (produção de resinas), butanediol (produção de combustíveis, solventes e polímeros) e xilitol (aplicações farmacêuticas) (RAO, PRAKASH & MENON, 2010).

Por fim, a celulose tem encontrado usos que vão muito além da produção de papel. Através de reações de substituição e modificações estruturais no polímero da celulose, novos derivados celulósicos têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados para aplicações nas mais diversas áreas, desde a farmacêutica à alimentícia, na produção de materiais, membranas ou sensores (GUO, ERGUN & HUEBNER-KEESE, 2016). Além disso, avanços recentes nas técnicas de sacarificação de polissacarídeos permitiram a conversão em escala industrial de celulose a açúcares fermentáveis para produção do etanol de segunda geração, já produzido e comercializado por algumas usinas.

2.6.1 Celulose

A celulose é um dos principais polímeros de ocorrência natural e sua estrutura (Figura 19) é formada pela repetição de centenas de anéis de glicose ligados uns aos outros através dos grupos hidroxila nas posições C1 e C4, em uma ligação covalente denominada β -1,4- glicosídica. Cada cadeia celulósica tem uma terminação redutora C1-OH, em equilíbrio com a estrutura de aldeído, e uma extremidade não-redutora, com um grupo C4-OH.

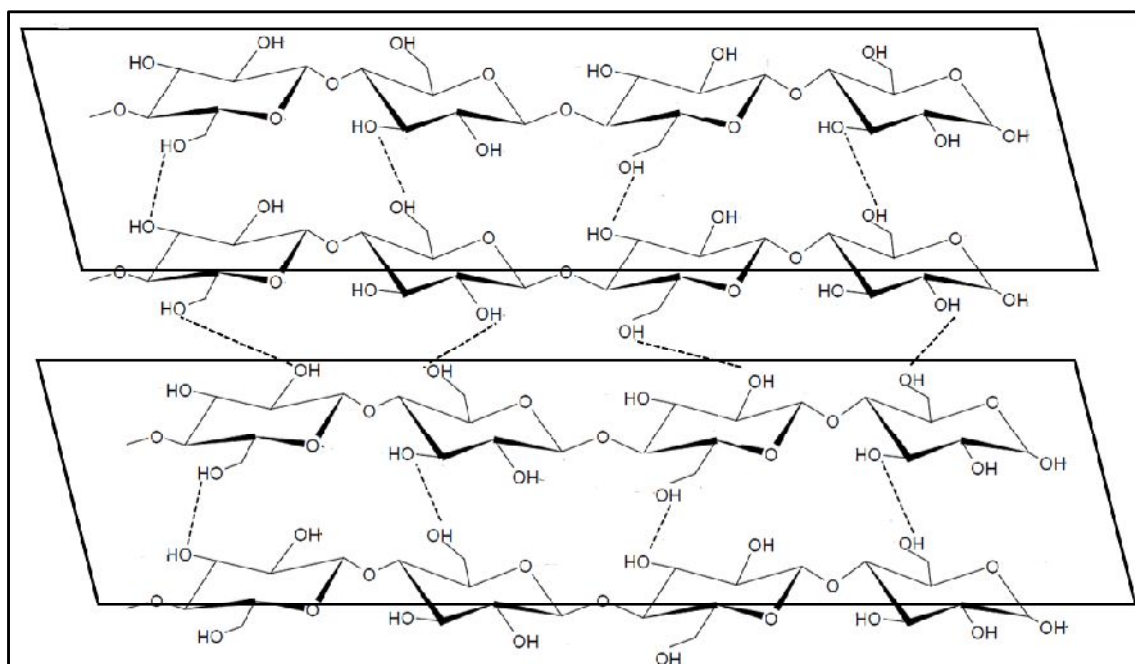
Figura 19 – Representação de uma unidade da celobiose destacada entre colchetes.



Fonte: Adaptado de (GUO & HUEBNER-KEESE, 2016)

A ligação β entre os monômeros produz uma cadeia linear, longa e rígida, com cada unidade em uma conformação de 180° em relação à unidade vizinha. Geralmente, na sua manifestação natural, a celulose se apresenta como um agregado dessas cadeias poliméricas em uma estrutura semicristalina envolvida em lignina. Esses agregados relativamente organizados são formados pela extensa rede de ligações de hidrogênio que se formam entre cadeias adjacentes, como apresentado na Figura 20 (GUO & HUEBNER-KEESE, 2016).

Figura 20 – Representação da estrutura da celulose mostrando as ligações de hidrogênio interplanos e intraplanos entre C2-OH e C6-OH e C3-OH.



Fonte: O Autor

As características estruturais da celulose lhe conferem as suas propriedades de estabilidade e insolubilidade em água. A presença abundante de grupos hidroxila lhe confere, além das características de empacotamento e cristalinidade, um caráter hidrofílico e possibilita a produção de vários tipos de derivados pela substituição desses grupamentos ou por reações de eterificação, esterificação, oxidação ou copolimerização (PETZOLD & HEINZE, 2008).

Em termos cristalográficos, a celulose pode assumir seis tipos polimórficos diferentes, sendo denominados de tipo I, II, III_I, III_{II}, IV_I e IV_{II}. Cada tipo polimórfico se difere pela geometria da cela unitária em que a celulose se organiza e pelo processo da sua obtenção.

A celulose classificada como tipo I é a também chamada celulose nativa, forma de ocorrência natural da celulose encontrada principalmente na parede celular das plantas. A

celulose I ainda pode ser subclassificada entre I_α , que apresenta célula unitária triclinica e é a principal forma produzida por bactérias e algas, e I_β , que apresenta célula unitária monoclinica e é a principal forma encontrada em plantas (STIPANOVIC & SARKO, 1976).

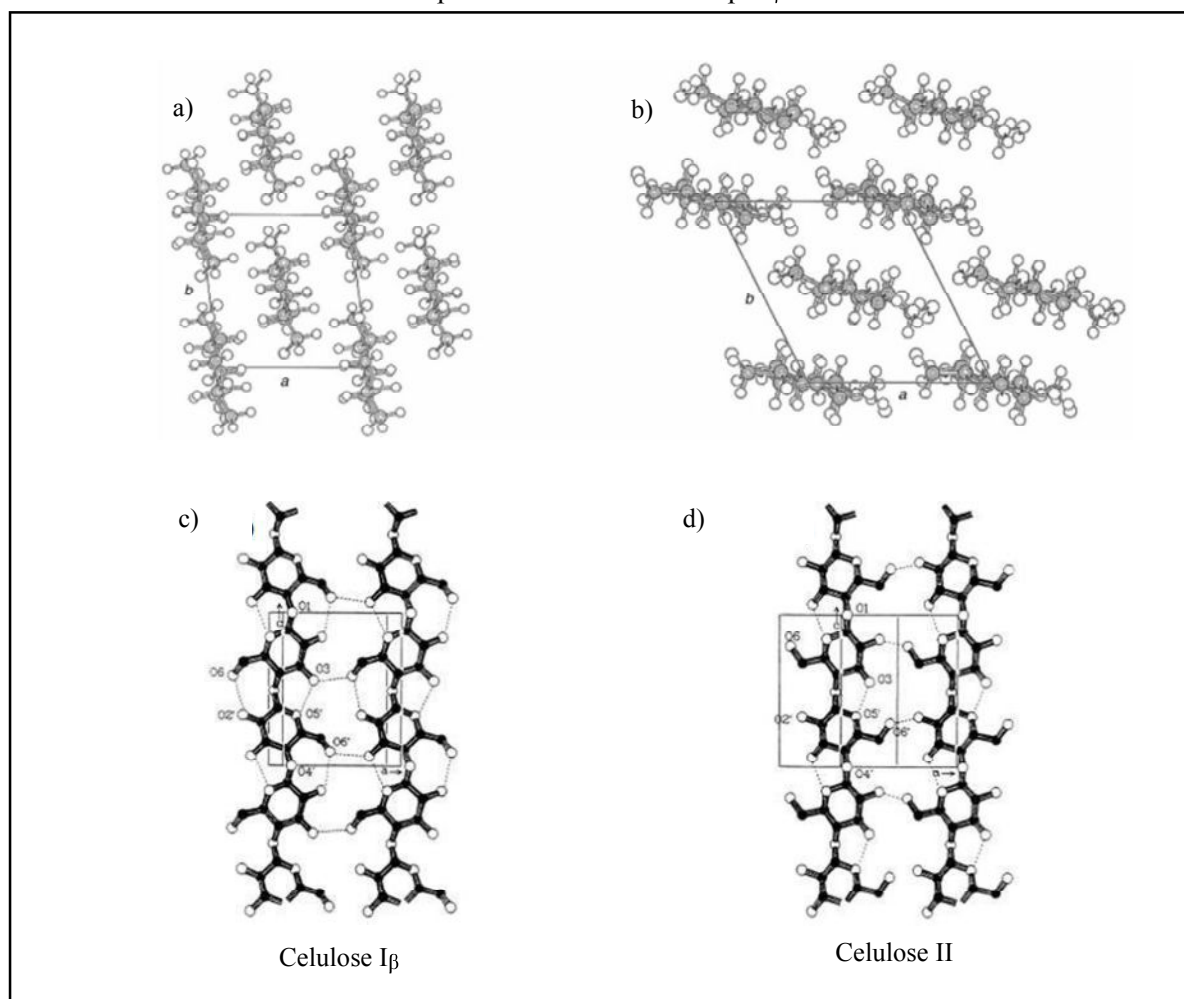
A celulose I pode ser submetida a tratamentos químicos para ser irreversivelmente convertida em uma forma cristalina mais estável. A partir de tratamentos com soluções aquosas de bases fortes, íons tetraminocobre (II) ou etilenodiamina cúprica, pode-se produzir a celulose tipo II, ou também chamada de celulose mercerizada (quando proveniente do tratamento alcalino) ou regenerada (quando produzida por solução isotrópica). Os polimorfos I e II podem ser tratados com amônia líquida a $-80\text{ }^\circ\text{C}$, ou várias aminas, para produção dos tipos III_I e III_II , respectivamente. Os tratamentos das subclasses III com glicerol a altas temperaturas ($260\text{ }^\circ\text{C}$) leva a formação dos polimorfos IV_I e IV_II (KLEMM et al., 2005).

Depois da celulose tipo I, a tipo II é a mais utilizada industrialmente devido às suas características e aplicabilidades, podendo ser empregada na produção de membranas, sensores, eletrodos com aplicações medicinais, farmacêuticas, etc.

A Figura 21 mostra uma representação da estrutura dos polimorfos da celulose I_β e II, que diferem pela conformação das cadeias no empacotamento cristalino.

Ambos os polimorfos apresentam célula unitária monoclinica, com a diferença de que na celulose tipo I as unidades apresentam conformação paralela com ligações intercadeia ocorrendo na posição O6-H---O3; enquanto no tipo II, as unidades apresentam orientação antiparalela com ligações de hidrogênio acontecendo na posição O6-H---O2. Esse fato influencia no arranjo do retículo cristalino e confere maior cristalinidade e estabilidade à celulose tipo II (DE SOUZA, 2009).

Figura 21 – Representação estrutural do arranjo cristalino (a e b) e ligações de hidrogênio (c e d) dos polimorfos de celulose tipo I β e II.



Fonte: (KLEMM et al., 1998, 2005)

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi empregar partes da *Moringa oleifera*, sob uma perspectiva de biorrefino, para produzir ésteres etílicos e metílicos a partir do óleo das sementes e avaliar o potencial das vagens e das cascas da *M. oleifera* como fonte para obtenção de celulose para produção de celulose regenerada.

Objetivos Específicos:

I – Produzir ésteres metílicos do óleo da moringa conforme trabalhos publicados e caracterizá-los quanto alguns padrões estabelecidos pela ANP para biodieseis (Viscosidade cinemática, Densidade relativa, Índice de acidez, Período de Indução e Teor de ésteres);

II – Produzir ésteres etílicos do óleo da moringa, caracterizá-los comparativamente aos ésteres metílicos, uma vez que não existem trabalhos na literatura que abordem a produção de ésteres etílicos do óleo da *M. oleifera*;

III – Confeccionar blendas entre ésteres da moringa e biodiesel de soja de baixa estabilidade e avaliar o efeito do teor de ésteres na estabilidade oxidativa da mistura;

IV – Realizar a caracterização da composição dos resíduos lignocelulósicos (cascas e vagens) quanto aos teores de extrativos, lignina, hemiceluloses e celulose;

V – Estabelecer uma metodologia para extração e purificação da celulose a partir dos resíduos lignocelulósicos *in natura*;

VI – Caracterizar os materiais purificados;

VII – Avaliar qual resíduo lignocelulósico da *M. oleifera* possui maior potencial como fonte de celulose e utilizá-la na produção de membranas de celulose regenerada;

VIII – Avaliar as membranas produzidas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção dos Frutos, Óleo e Ésteres da *Moringa oleifera*

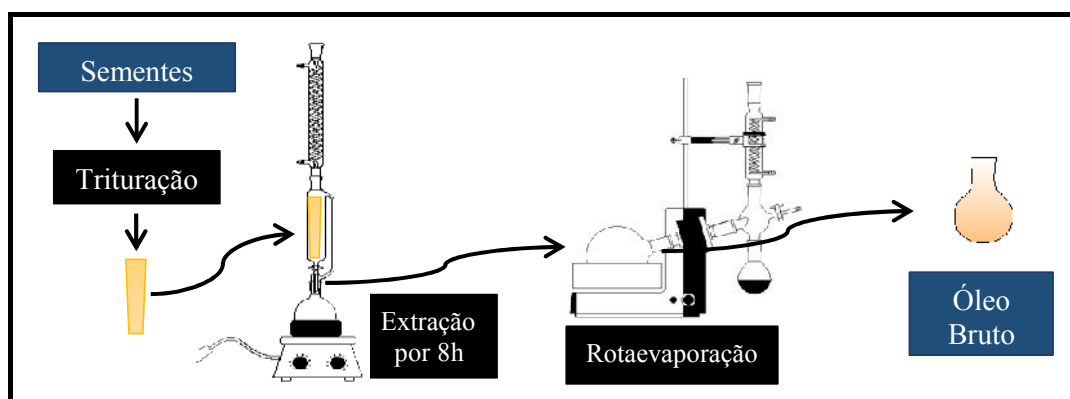
Os frutos de *Moringa oleifera* foram colhidos diretamente de árvores situadas em três diferentes pontos da cidade de Ituiutaba - MG.

Os frutos foram colhidos inteiros e posteriormente separados em vagem e sementes. Parte das sementes teve sua casca removida a fim de se quantificar comparativamente o teor de óleo nas sementes com e sem cascas.

4.1.1 Extração e Determinação do Teor de Óleo nas Sementes

O óleo foi obtido com o auxílio de um aparelho extrator Soxhlet, utilizando hexano como solvente (Figura 22). As sementes inteiras, divididas em porções com e sem as cascas, foram trituradas separadamente e uma massa conhecida foi transferida para um cartucho de papel analítico que foi então acomodado no corpo extrator. A extração foi realizada pelo período de 8 horas a fim de se obter o máximo de óleo.

Figura 22 – Fluxograma representativo do sistema de extração óleo das sementes utilizando extrator Soxhlet, hexano e rotaevaporador.



Realizada a extração, a mistura óleo/hexano foi filtrada em funil de Büchner com papel analítico para a retirada de sólidos carregados do cartucho pelo fluxo do solvente. Em seguida, foi realizada a recuperação do solvente em um evaporador rotativo, com vácuo, a 60 °C, obtendo-se assim o óleo bruto da moringa (OM).

O teor de óleo nas sementes foi determinado a partir da Equação I.

$$\text{Teor de óleo (\%)} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{sementes}}} \times 100 \quad (\text{I})$$

4.1.2 Obtenção dos Ésteres Metílicos e Etílicos

Foram produzidos ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de moringa por meio de reações de transesterificação homogênea por catálise básica, utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, e metanol e etanol para preparação dos alcóxidos. As reações de transesterificação foram executadas em Condições Ambiente de Temperatura e Pressão (CATP).

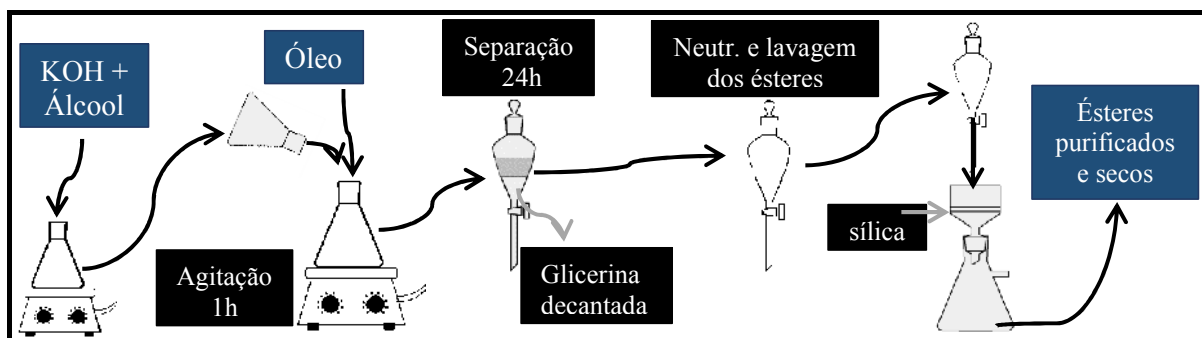
Para produção dos ésteres metílicos (EM) utilizou-se como referência inicial o trabalho de Kafuku e Mbarawa (2010), que trata da otimização dos parâmetros reacionais para obtenção desses ésteres por transesterificação alcalina do óleo da moringa. Dessa forma, foi utilizada a proporção mássica óleo:metanol:catalisador igual a 100:30:1, proporção definida como ótima pelo referido trabalho. Para a produção dos ésteres etílicos da moringa (EE) foi feito um incremento inicial de 50% de álcool em relação à quantidade da rota metílica, com mesma proporção de catalisador, sendo utilizada então a proporção mássica óleo:etanol:catalisador igual a 100:45:1.

Primeiramente, foram preparados os alcóxidos pela dissolução do KOH no devido álcool, sob agitação. O óleo a ser transesterificado foi transferido para um erlenmeyer e submetido à agitação vigorosa em um agitador magnético, sendo então o alcóxido adicionado vagarosamente sobre o óleo em agitação. A agitação foi mantida por uma hora, com a evolução da reação acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD), realizando-se nova adição de alcóxido quando necessário. A CCD foi realizada utilizando-se placa de alumínio com sílica gel 60, dimensão 20x20cm, marca Macherey-Nagel; como fase móvel, uma mistura 95 % hexano, 2,5 % acetato de etila e 2,5 % ácido acético, com revelação em cuba com iodo.

Terminada a reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 24 h para a separação das fases. Após esse período, escoou-se a fase inferior, constituída de glicerina e excesso de alcóxido e lavou-se a fase superior (ésteres), primeiramente com água destilada morna e $\text{pH} \approx 4$ para remoção de vestígios de glicerina, alcóxido e sabões formados durante a síntese, depois com frações sucessivas de água destilada pura até que as mesmas apresentassem o mesmo pH antes e após serem escoadas. Os ésteres

produzidos foram filtrados em funil de placa sinterizada nº1 preenchidos com sílica Tixosil 333, marca Rhodia, para remoção de água e impurezas persistentes à lavagem. A Figura 23 representa o procedimento seguido para obtenção dos ésteres.

Figura 23 – Fluxograma do procedimento empregado para obtenção dos ésteres metílicos e etílicos.



4.1.3 Produção de Blendas

A fim de se analisar a capacidade dos ésteres produzidos no melhoramento de um biodiesel de baixa estabilidade oxidativa (BS), foram confeccionadas blendas pela mistura de um biodiesel de soja com os ésteres metílicos (BS-EM) e com os ésteres etílicos (BS-EE) produzidos do óleo da moringa, em proporções mássicas de 25%, 50% e 75%, que foram estudadas posteriormente quanto a sua estabilidade oxidativa em aparelho Rancimat.

4.2 Caracterização Físico-Química do Óleo e Ésteres

Dentre as características físico-químicas utilizadas para caracterizar óleos e gorduras, bem como para o biodiesel, o presente trabalho realizou, tanto para o óleo quanto para o biodiesel, as seguintes caracterizações: densidade relativa, índice de acidez, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa, além do teor de ésteres nos produtos das sínteses.

4.2.1 Determinação da Densidade Relativa

As determinações das densidades relativas do óleo vegetal e do biodiesel de moringa foram realizadas com base no método de análise 985.19 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists*.

Primeiramente, efetuou-se a limpeza do picnômetro com ácido crômico pelo preenchimento total do mesmo com o ácido e subsequente repouso por 2 horas. O mesmo foi enxaguado com água destilada em abundância, lavado com éter etílico e etanol e, posteriormente, seco a temperatura ambiente até obtenção de massa constante (diferença menor que 0,01 g entre pesagens consecutivas).

Completo-se o volume do picnômetro com água destilada e mediu-se sua massa, anotando a temperatura da água no momento da medida. O picnômetro foi lavado novamente com álcool etílico, seco e preenchido com o óleo a ser analisado, medindo-se a massa do sistema picnômetro/óleo. O procedimento foi realizado três vezes para cada amostra.

As medidas para cada amostra foram aplicadas na fórmula apresentada na Equação II para o cálculo da densidade relativa e o resultado apresentado como média dos valores obtidos.

$$d_{\text{óleo/água}} = \frac{m' - m}{m'' - m} \quad (\text{II})$$

Sendo: **m** = massa do picnômetro vazio; **m'** = massa do picnômetro com óleo; **m''** = massa do picnômetro com água

4.2.2 Determinação do Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez para os óleos e para o biodiesel de moringa foi realizada com base nos métodos ASTM D445-03/ASTM D446-95.

Em um erlenmeyer de 100 mL, foram dissolvidos aproximadamente 2,0 g de amostra em 25 mL de solução neutra de éter etílico-etanol (2:1, v:v). Após adição de 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1%, a amostra foi titulada com solução padronizada de hidróxido de potássio, preparada na concentração nominal de 0,1 mol L⁻¹, até atingir uma coloração rósea persistente.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução alcalina empregada na titulação. Os resultados obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação III.

$$i = C.V.M./m \quad (\text{III})$$

Sendo: **i** = Índice de acidez em mg_{KOH}/g_{óleo}; **C** = Concentração da solução padronizada de KOH, em mol L⁻¹; **V** = Volume de solução de KOH gasto na titulação, em litros; **M** = massa molar do KOH, em mg mol⁻¹; **m** = massa da amostra, em gramas.

Para a padronização da solução alcalina, aproximadamente 0,4 g de biftalato de potássio (P.A.) previamente seco em estufa a 120° C por 2 h foram dissolvidos em um erlenmeyer de 250 ml com 75 ml de água destilada, adicionando-se 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% e titulou-se essa solução com a solução a ser padronizada.

Os cálculos de padronização foram feitos utilizando a Equação IV.

$$C = m/V.M \quad (IV)$$

Sendo: **C** = Concentração real da solução padronizada, em mol L⁻¹; **m** = Massa de biftalato de potássio, em gramas; **V** = Volume de solução de KOH utilizado, em litros; **M** = Massa molar do biftalato em g mol⁻¹

4.2.3 Determinação da Viscosidade Cinemática

As determinações da viscosidade cinemática do óleo e biodiesel de moringa foram realizadas conforme os métodos ASTM D445-03/ASTM D446-00, utilizando-se viscosímetro capilar de Ostwald adaptado em pipetador de borracha, banho termostatizado a 40 °C, termômetro de mercúrio e cronômetro. Os valores de viscosidade foram determinados a partir da Equação V.

$$\nu = C \times t \quad (V)$$

Sendo: **ν** = Viscosidade cinemática da amostra, em mm² s⁻¹; **C** = Constante de calibração do viscosímetro, em mm² s⁻²; **t** = tempo de fluxo, em segundos.

Primeiramente, determinou-se a constante C do viscosímetro com água destilada a partir do seu tempo de fluxo *t* entre as marcas inicial e final do viscosímetro e seu valor tabelado de viscosidade cinemática a 40 °C (0,658 mm² s⁻¹).

Uma vez determinada a constante de calibração do viscosímetro, os tempos de fluxo das amostras foram medidos em triplicata e os valores de viscosidade calculados.

4.2.4 Determinação da Estabilidade Oxidativa

As determinações da estabilidade oxidativa do óleo, dos ésteres e das blends foram realizadas conforme o método da AOCS 40. Os ensaios foram realizados no laboratório LERMAC (Laboratório de Energias Renováveis Materiais e Catálise) localizado no CT-INFRA 1 na UFU - Campus Pontal, utilizando o equipamento Rancimat, modelo 873, em temperatura de 110 °C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h.

4.2.5 Determinação do Teor de Ésteres

A determinação do teor de ésteres nos produtos das sínteses foi executada conforme a norma EN14103, utilizando cromatógrafo a gás da marca Thermo, modelo Focus GC, com coluna capilar com fase estacionária de poli(etilenoglicol), marca Carbowax, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. As análises foram realizadas com isoterma de 190 °C e tempo total de 7 minutos, injeção Split, com divisão de fluxo 1:10 e temperatura do forno de 250 °C; detecção por ionização em chama e temperatura do detector a 250 °C.

Amostras de aproximadamente 5,0 mg de biodiesel foram dissolvidas em 1 mL de n-heptano e acrescidas de heptanoato de metila ou etila como padrão interno, a depender da amostra analisada, em concentrações de aproximadamente 0,5 mg mL⁻¹. A partir das áreas dos picos do analito e do padrão interno, foram calculados o teor total de ésteres na amostra pela Equação VI e a porcentagem relativa de cada éster na mistura, a partir da Equação VII.

$$\text{Teor de ésteres (\%)} = \frac{(A_T - A_{PI})}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI} \times V_{PI}}{m_B} \times 100 \quad (\text{VI})$$

Sendo: A_T = Área total integrada dos picos; A_{PI} = Área do pico do padrão interno; C_{PI} = Concentração da solução padrão interno em mg mL⁻¹; V_{PI} = Volume da solução de padrão interno em mL e m_B = massa de biodiesel em mg

$$\% \text{ Relativa} = \frac{A'}{A} \times 100 \quad (\text{VII})$$

Sendo: A' = Área do pico do éster e A = Área total dos picos de ésteres

4.3 Caracterização dos Resíduos Lignocelulósicos

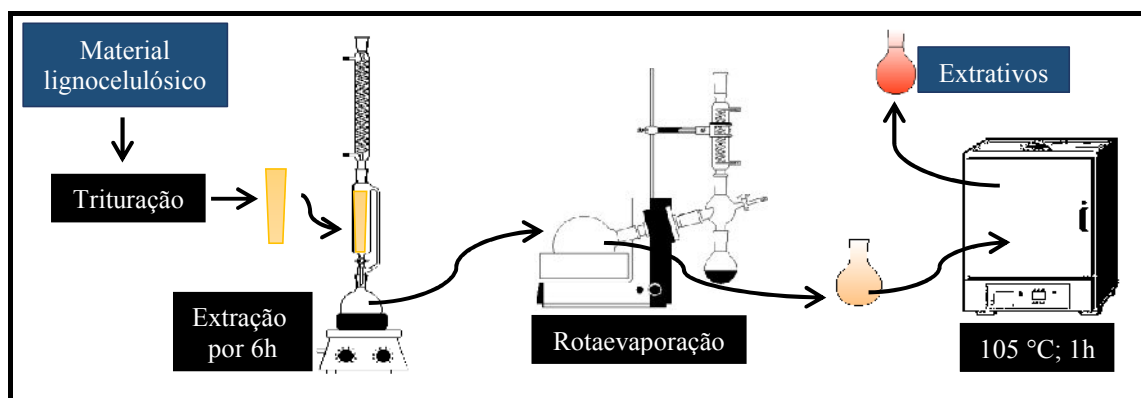
Para investigação do potencial e viabilidade dos resíduos da exploração da semente da moringa (vagens e cascas) como fontes de celulose, efetuou-se primeiramente a caracterização química e estrutural desses materiais.

4.3.1 Teor de Extrativos

Os teores de extrativos foram determinados em aparelho Soxhlet, segundo a norma TAPPI T 204 cm-97, utilizando-se diferentes solventes para a obtenção de diferentes espécies de extrativos, sendo eles, mistura tolueno-etanol (2:1, v:v); acetona e clorofórmio.

Para cada extração, aproximadamente 5,0 g de amostra seca *in natura* foram inseridos em um cartucho de papel-filtro analítico, que foi acomodado no corpo extrator do aparelho Soxhlet, e submetido à extração por 6 horas. A mistura resultante da extração foi transferida para um balão de 500 mL previamente limpo, seco e pesado, acoplado a um evaporador rotativo, com vácuo e aquecimento, para recuperação do solvente. Retirado o solvente, o balão foi levado à estufa a 105 °C por 1 hora, resfriado em dessecador e pesado para o cálculo da massa de extrativos obtida. O procedimento detalhado está representado na Figura 24.

Figura 24 – Fluxograma do sistema utilizado para a obtenção dos extrativos.



Para cada extração com os diferentes solventes foi utilizada uma nova amostra. Todas as determinações foram feitas, pelo menos, em triplicata e os resultados, apresentados como média e desvio padrão de todas as réplicas.

4.3.2 Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade foi executada de acordo com a norma TAPPI T 258 om-02, pelo método da estufa. Uma amostra de aproximadamente 2,0 g foi transferida para um cadinho previamente seco e pesado. O cadinho foi, então, colocado em estufa a 105 °C por 2 horas. Após esse período foi retirado, resfriado em dessecador com vácuo até temperatura ambiente e pesado. Em seguida, o conjunto foi levado novamente à estufa por mais 1 hora, resfriado e pesado novamente. Repetiu-se esse procedimento consecutivamente até se obter massa constante (quando pesagens consecutivas não diferissem mais de 0,01 g).

A partir da Equação VIII obteve-se o teor de umidade para as diferentes amostras e o resultado foi apresentado como média e desvio padrão das medidas.

$$\text{Teor de Umidade} = \frac{m_{\text{úmida}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{úmida}}} \times 100 \quad (\text{VIII})$$

4.3.3 Teor de Cinzas

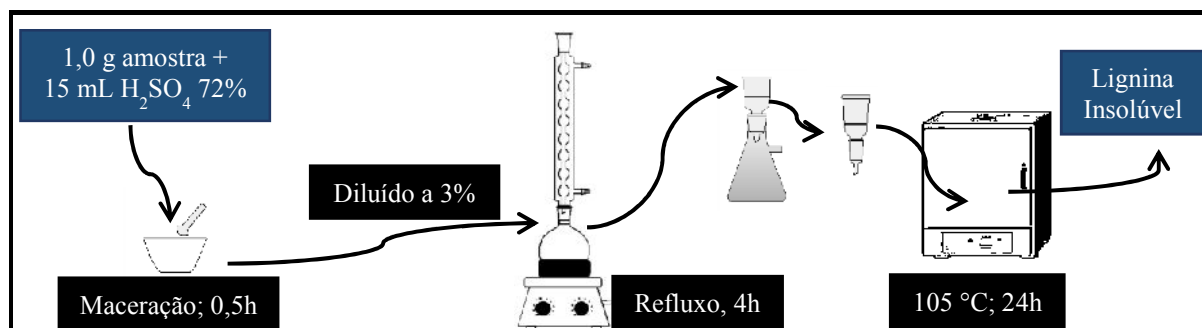
Para a determinação do teor de cinzas, seguiu-se a norma TAPPI T 211 om-93. Em um cadinho de porcelana, seco e pesado, colocou-se aproximadamente 1,0 g de amostra seca e o sistema foi submetido a aquecimento a 800 °C, em mufla, por 2 horas. Então, o conjunto foi resfriado em dessecador com vácuo até temperatura ambiente. O teor de cinzas foi então determinado como a porcentagem de massa residual da amostra calcinada em relação a sua massa inicial, a partir da Equação IX.

$$\text{Teor de Cinzas} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{IX})$$

4.3.4 Teor de Lignina Klason Insolúvel

Para essa determinação, seguiu-se a norma TAPPI T 222 om-02. Aproximadamente 1,0 g de amostra seca foi pesada e transferida para um almofariz juntamente com 15 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m). A amostra foi macerada exaustivamente por 30 minutos, deixada em repouso em temperatura ambiente por mais 90 minutos e transferida para um balão de 1 L, onde foi diluída com água destilada para a concentração de 3% de ácido sulfúrico. A amostra foi então mantida em aquecimento e refluxo por 4 horas. O procedimento descrito acima para a determinação está representado na Figura 25.

Figura 25 – Representação esquemática do procedimento de determinação de lignina Klason insolúvel.



A lignina insolúvel obtida foi filtrada em funil de placa sinterizada nº4 seco e de massa conhecida. O sistema foi levado a estufa a 105 °C por 24 horas, resfriado em dessecador com

vácuo até temperatura ambiente e pesado. A partir da massa de lignina insolúvel, determinou-se seu teor como a porcentagem mássica em relação à massa inicial da amostra, utilizando-se da Equação X.

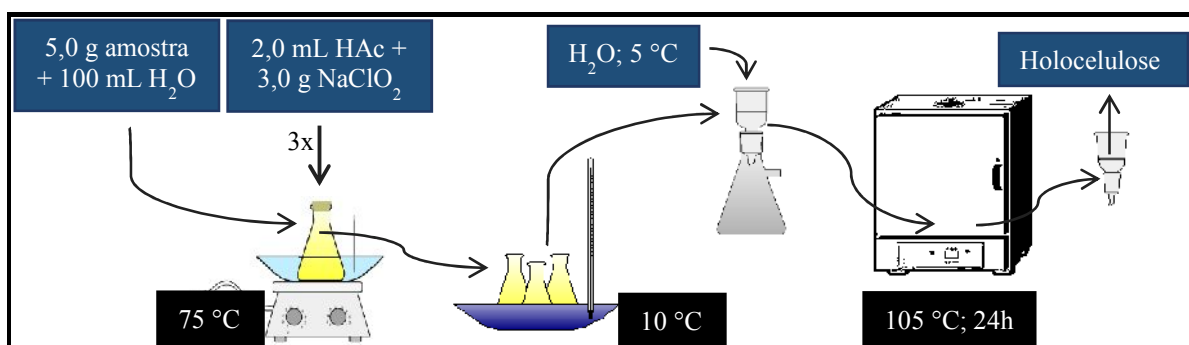
$$\text{Teor de Lignina} = \frac{m_{\text{lignina}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{X})$$

4.3.5 Obtenção da Holocelulose

A holocelulose, que é o produto obtido após a extração da lignina e é constituída de celulose e hemiceluloses, foi isolada pelo método do clorito ácido como descrito por Browning (1967). Em um erlenmeyer de 250 mL foram pesados aproximadamente 5,0 g de amostra seca e adicionados 100 mL de água destilada. O sistema foi levado a um banho termostático ajustado em 75 °C e acrescido de 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nessa sequência, vedando-se o erlenmeyer em seguida. Após 1 hora, adicionaram-se novamente, 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Repetiram-se as adições mais duas vezes com intervalos de 1 hora entre cada uma.

A mistura foi então retirada do banho, resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro com placa sinterizada nº2, seco e pesado, e o resíduo fibroso foi lavado com água destilada a 5 °C até que o mesmo se apresentasse totalmente branco. O conjunto foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado para determinação da massa de holocelulose. Este procedimento de determinação da holocelulose está esquematizado na Figura 26.

Figura 26 – Representação esquemática do método empregado para obtenção da holocelulose.



4.3.6 Teores de Celulose e Hemiceluloses

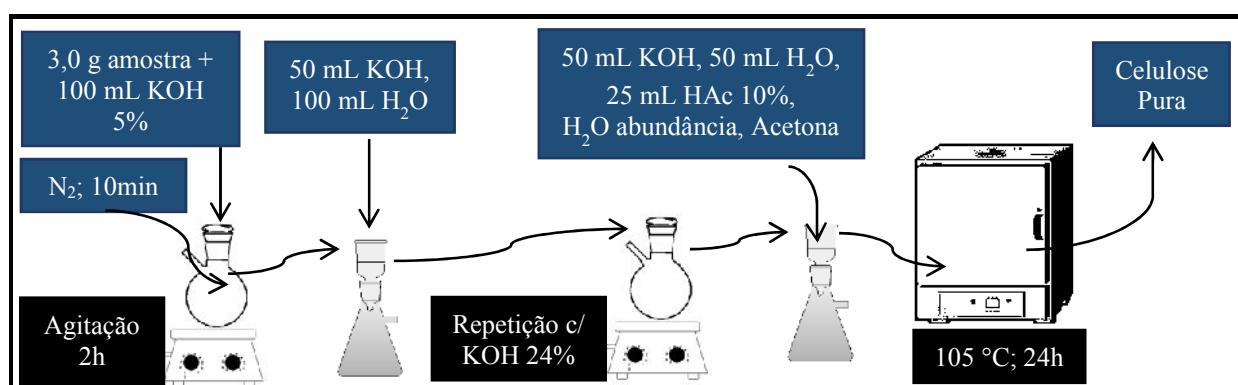
Uma vez que a holocelulose se constitui em frações de hemiceluloses e celulose que se distinguem pela solubilidade das hemiceluloses em soluções alcalinas, os teores de ambas podem ser determinados pela extração dessa última em soluções de hidróxido de potássio (BROWNING, 1967).

Foram transferidas a um erlenmeyer de 250 mL, 3,0 g de holocelulose seca e adicionados 100 mL de uma solução de KOH 5% (m/m) em atmosfera inerte pelo aborbulhamento de nitrogênio, que foi mantido pelos primeiros cinco minutos a fim de se evitar a oxidação de celulose. O erlenmeyer foi então vedado e a mistura mantida em agitação por

2 horas. A mistura foi filtrada em funil de placa sinterizada nº 2 e o material, lavado com 50 mL de solução KOH 5% e, em seguida, com 100 mL de água destilada.

O material retido foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL e o procedimento anterior foi repetido, dessa vez com solução KOH a 24%. Após a filtração, em funil seco e tarado, o material foi lavado com 25 mL da solução de KOH 24%, 50 mL de água destilada e 25 mL de ácido acético 10%, respectivamente. O resíduo fibroso (celulose) foi então lavado com água destilada em abundância até que o filtrado apresentasse $\text{pH} \approx 7$ e, posteriormente, com 50 mL de acetona. O sistema funil/celulose foi seco em estufa por 24 horas e pesado para o cálculo do teor de celulose, que é porcentagem mássica do retido em relação à massa inicial de holocelulose. O procedimento detalhado acima está resumido na Figura 27.

Figura 27 – Representação esquemática do procedimento empregado para determinação do teor de celulose.



Os teores de celulose e hemiceluloses foram calculados a partir das Equações XI e XII.

$$\text{Teor de Celulose} = \frac{m_{\text{celulose}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{XI})$$

$$\text{Teor de Hemiceluloses} = \frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{celulose}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{XII})$$

4.4 Obtenção de Celulose Purificada a Partir dos Materiais Brutos

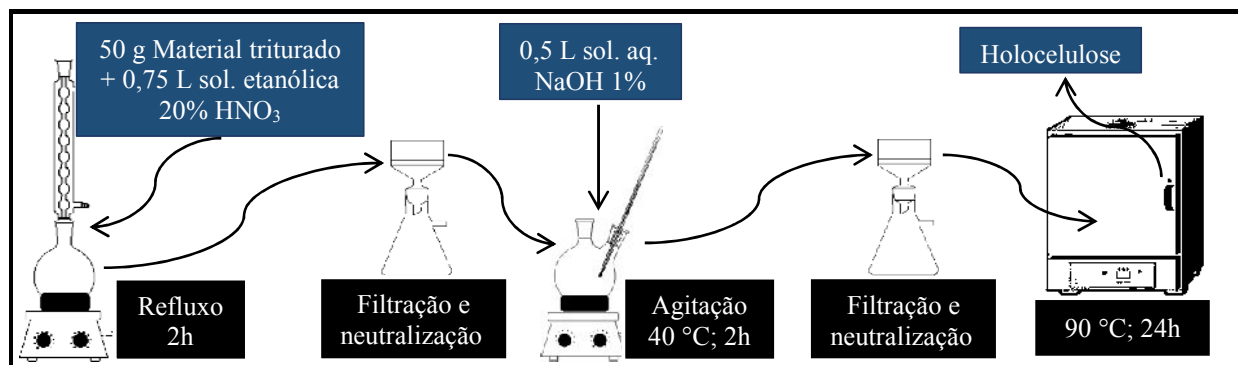
Após testes consecutivos com metodologias conhecidas para remoção de lignina de materiais lignocelulósicos (LUI & SUN), estabeleceu-se um método otimizado para deslignificação e branqueamento da celulose a partir dos materiais estudados. Os melhores resultados foram obtidos a partir de uma combinação das rotas ácida e alcalina para deslignificação seguida de uma etapa de branqueamento.

4.4.1 Deslignificação

Etapa I – Rota Ácida: Para a primeira etapa da deslignificação, foram transferidos 50,0 g do material triturado para um balão de fundo redondo de 1 L, juntamente com 750 mL de uma solução alcoólica de ácido nítrico (HNO₃) 20%. A mistura foi submetida a refluxo por 2 horas, resfriada e filtrada em funil de placa sinterizada nº 2. O material retido no funil foi lavado com 250 mL de etanol, 500 mL de água, neutralizado com solução de NaOH 1% e enxaguado com 250 de água, consecutivamente.

Etapa II – Rota Alcalina: O material foi reacomodado em balão de fundo redondo de 1 L juntamente com 500 mL de solução NaOH 1%. O sistema foi aquecido até 40 °C com manta de aquecimento e mantido sob agitação mecânica por 1 hora, resfriado e filtrado em funil de placa sinterizada nº 2. O material fibroso foi enxaguado com água para retirada do excesso de base, neutralizado com solução de 1% de ácido acético sob agitação vigorosa e lavado com água em abundância. O material deslignificado foi transferido para uma placa de petri e seco em estufa com circulação de ar, a 90 °C por 24 horas. A representação do procedimento utilizado é mostrado na Figura 28.

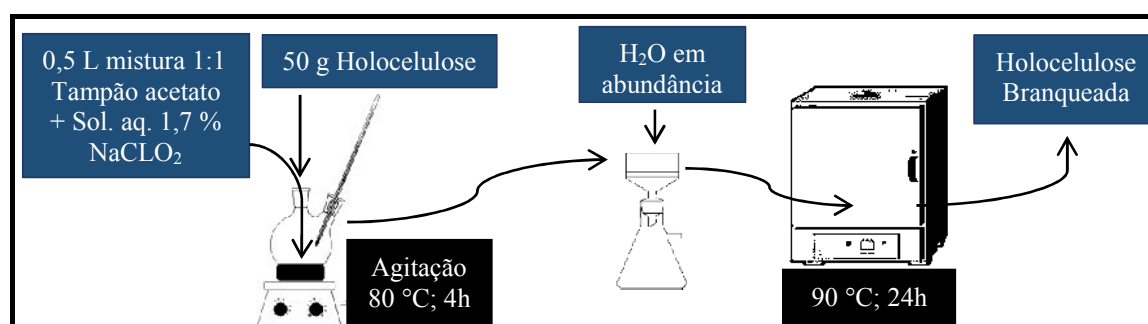
Figura 28 – Fluxograma da etapa de deslignificação pela rota ácida e alcalina combinadas.



4.4.2 Branqueamento

O material deslignificado foi submetido ao branqueamento pelo método do clorito aquoso (BROWNING, 1967). Para isso, o material foi acomodado em balão de fundo redondo de 1 L, adicionando-se em seguida 0,5 L de uma mistura 1:1 de tampão acetato (27g de NaOH + 75 mL de ácido acético diluídos em 1 L de água) e clorito aquoso (NaClO_2 em água a 1,7 % em massa). A mistura foi aquecida a 80 °C, mantida sob agitação por 4 horas, resfriada e filtrada, lavando-se o sólido retido com água em abundância até que o material fibroso se apresentasse totalmente branco. O material branqueado foi levado para secagem em estufa de circulação a 90 °C por 24 h. O procedimento segue abaixo representado na Figura 29.

Figura 29 – Fluxograma do procedimento adotado para branqueamento da holocelulose.



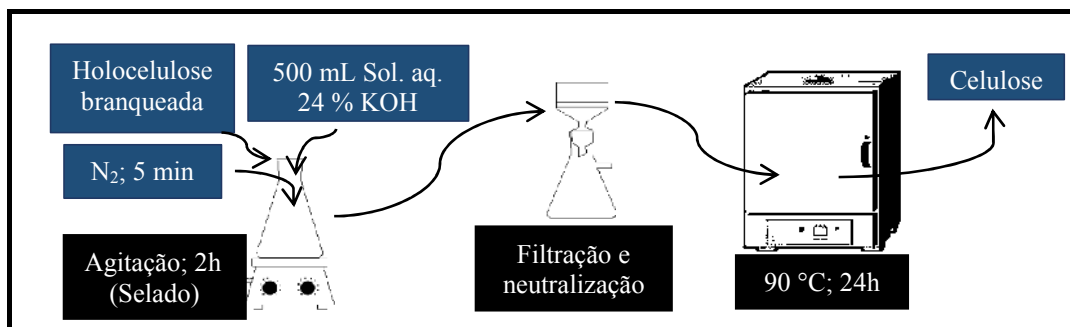
4.4.3 Remoção das Hemiceluloses

A fim de se obter um material purificado com maior teor de celulose, a holocelulose branqueada foi submetida à extração alcalina das hemiceluloses.

Para essa etapa, representada na Figura 30, transferiu-se o material branqueado para um erlenmeyer de 1 L juntamente com 500 mL de solução de KOH 24%. O sistema foi

purgado com gás N_2 por 5 minutos e a mistura mantida sob agitação por 2 horas e filtrada em seguida. O material fibroso foi enxaguado para retirada do excesso de álcali, neutralizado com ácido acético diluído e lavado exaustivamente com água destilada. A celulose purificada foi então seca em estufa de circulação a 90 °C por 24 horas.

Figura 30 – Representação esquemática da etapa de remoção das hemiceluloses pela extração alcalina.



4.5 Caracterização dos Materiais Purificados

4.5.1 Composição Estrutural

A composição dos materiais purificados quanto aos teores de celulose e hemicelulose foi determinada de maneira análoga à descrita para os materiais *in natura* no item 2.3.6.

4.5.2 Grau de Polimerização e Massa Molecular Viscosimétrica

Para essa determinação da massa molar viscosimétrica média, $\bar{M}_v$, foram utilizados os procedimentos descritos pela norma TAPPI T 230 om-08. Para isso, foi dissolvido 0,25 g do material a ser analisado em 25 mL de uma solução de partes iguais de água destilada e hidróxido de bis (etilenodiamino)cobre(II) ($Cu(En)_2$), que foi transferida para um viscosímetro de Ostwald-Fenske imerso em banho termostatzado a 30 °C, em que foram medidos os seus tempos de fluxo entre as marcas inicial e final do viscosímetro.

Os tempos de escoamento do solvente puro e das soluções celulósicas foram utilizados para encontrar a viscosidade relativa $[\eta_{rel}]$ e a viscosidade específica $[\eta_{sp}]$ das soluções de cada amostra analisada utilizando as Equações XIII e XIV, respectivamente. A partir desses valores, pôde-se então calcular a viscosidade intrínseca $[\eta]$ pela Equação XV, o grau de polimerização GP pela Equação XVI e, por fim, a Massa Molecular Viscosimétrica Média $\bar{M}_v$ pela Equação XVII.

$$[\eta_{\text{rel}}] = \frac{t}{t_0} \quad (\text{XIII})$$

$$[\eta_{\text{sp}}] = [\eta_{\text{rel}} - 1] \quad (\text{XIV})$$

$$\eta = \sqrt{2 \cdot (\eta_{\text{sp}} - \ln \eta_{\text{rel}})} / C \quad (\text{XV})$$

$$GP^{0,905} = 0,75 \cdot [\eta] \quad (\text{XVI})$$

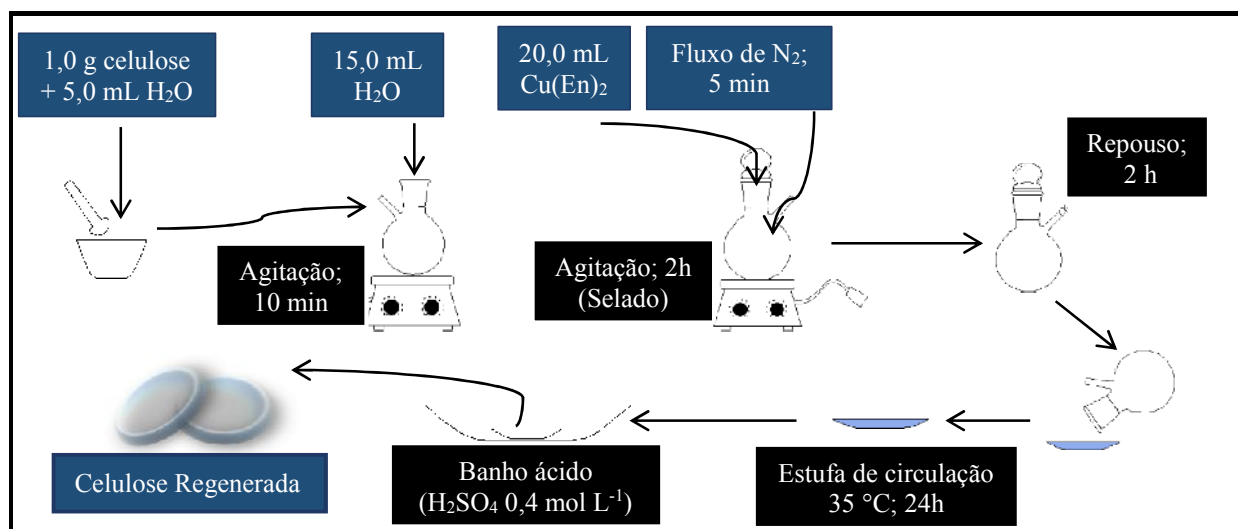
$$\bar{M}_V = 162 \times GP \quad (\text{XVII})$$

Sendo: $[\eta_{\text{rel}}]$ = Viscosidade relativa; t = Tempo de fluxo da solução; t_0 = Tempo de fluxo do solvente; $[\eta_{\text{sp}}]$ = Viscosidade específica; η = Viscosidade intrínseca; C = Concentração da solução; GP = Grau de polimerização; M_V = Massa molecular viscosimétrica média

4.6 Produção de Membranas de Celulose Regenerada

Para a produção dos filmes, procedimento representado na Figura 31, 1,0 g de celulose purificada foi transferida para um almofariz, umedecida com 5,0 mL de água destilada e macerada até obtenção de uma polpa homogênea. O material foi transferido para um erlenmeyer de 50 mL e suspenso em 15,0 mL de água destilada, sob agitação com barra magnética. Após homogeneização, foram adicionados 20,0 mL de $\text{Cu}(\text{En})_2$ e o sistema foi imediatamente purgado pelo borbulhamento de N_2 por 5 minutos, sendo vedado em seguida. A solução foi mantida em agitação por 2 horas, deixada em repouso por mais 2 horas e, então, vertida em placas de petri. As placas foram levadas a estufa de circulação a 35 °C para evaporação do solvente.

Figura 31 – Fluxograma das etapas de formação do filme de celulose regenerada.



Após a secagem do solvente, as placas foram imersas em uma solução de ácido sulfúrico 0,4 mol L⁻¹ para regeneração da celulose, que pôde ser observada pela descoloração da solução do complexo de cobre. Os filmes formados foram lavados com água destilada em abundância e secos a temperatura ambiente.

4.7 Caracterização das Membranas

4.7.1 Permeação de Vapor de água

As medidas de permeabilidade foram executadas com o copo de Payne pelo Método B (Copo molhado) de acordo com a norma ASTM D1653. Para isso, diferentes amostras da membrana foram recortadas em discos no diâmetro apropriado para encaixe nos copos de Payne e tiveram sua espessura medida utilizando um micrômetro Mitutoyo com resolução de 0,001 mm. Os corpos de prova foram devidamente fixados nos copos contendo 5,0 mL de água, procedendo-se a pesagem destes sistemas e acomodação em um dessecador juntamente como uma placa de petri contendo pentóxido de fósforo (P₂O₅) utilizado como agente dessecante.

Os sistemas foram pesados ao longo de 9 horas em diferentes intervalos de tempo e um gráfico da variação da massa ao longo do tempo ($\Delta m \times \Delta t$) foi construído. Os cálculos de fluxo e permeação de vapor foram feitos pelas Equações XVIII e XIX.

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{A} \quad (\text{XVIII})$$

$$P_{\text{água}} = \frac{J \cdot L}{\Delta p} \quad (\text{XIX})$$

Sendo: J = Fluxo de água; $\Delta m/\Delta t$ = Coeficiente angular do gráfico; A = Área de contato do filme; P_{água} = Permeabilidade, L = Espessura do filme; Δp = Diferença de pressão de vapor da água em uma dada temperatura.

4.8 Espectroscopia de Infravermelho (ATR/FTIR)

Os espectros de transmissão na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR, com cristal de ATR, no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹. As análises foram feitas na Central Analítica no CT-INFRA III da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal.

4.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

As estabilidades térmicas das amostras do óleo, ésteres e materiais celulósicos foram avaliadas em um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60H. As amostras, com massa de aproximadamente 6 mg, foram colocadas em porta amostras de alumina e aquecidas de 25 até 600°C, sob atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

4.10 Difração de Raios-X (DR-X)

Foram obtidos difratogramas de Raios - X dos materiais celulósicos *in natura*, purificados e das membranas de celulose regenerada em um Difratorômetro XRD-6000 da marca Shimadzu, empregando-se a radiação K α do Cu (1,5406 Å) e filtro de Ni, com 2 θ no intervalo de 5 a 40° e varredura contínua, com velocidade de 2° min⁻¹, operando a uma potência de 40 kV e corrente de 30 mA. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de se analisar a morfologia das membranas produzidas, foram obtidas imagens em um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO MA10. Os filmes foram depositados sobre fita adesiva dupla face de carbono que foi fixada em suporte metálico. A placa metálica foi recoberta com ouro em um sputter coater Emitech K500, operando com uma corrente de 5 mA e potência de 50 kV, fornecendo uma cobertura de aproximadamente 10 μ m. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

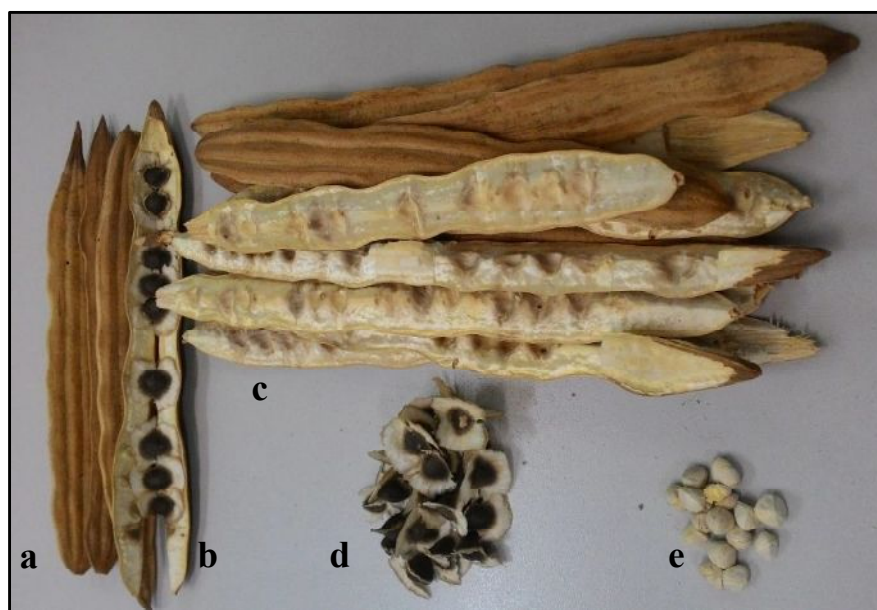
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise do Óleo, Ésteres e Blendas

5.1.1 Determinação do Teor de Óleo e suas Características Físico-Químicas

A Figura 32 apresenta as partes do fruto da *M. oleifera*, cujo corpo triangular (vagem) se abre em três partes liberando suas sementes, quando maduro.

Figura 32 – Frutos da *M. oleifera* maduros completos (a) e sem uma das faces (b); vagens abertas (c) e suas sementes com casca (d) e sem casca (e).



Os rendimentos mássicos de óleo obtido nas extrações com hexano em aparelho em extrator Soxhlet ficaram em torno de 32% para as sementes completas e 40% para amêndoas sem casca. A Tabela 5 apresenta algumas características físico-químicas do óleo bruto da moringa.

Tabela 5 – Características físico-químicas determinadas para o óleo bruto da moringa.

Amostra	Índice de acidez (mgKOH/g)	Período de Indução (h)	Densidade relativa (Kg/m ³)
Óleo bruto	2,4	29,2	897,2

Um dos grandes atrativos para o uso do óleo da *M. oleifera* para produção de biodiesel é a sua alta estabilidade oxidativa, uma vez que óleos com boa estabilidade geralmente produzem ésteres que também possuem essa característica. O PI de 29,2 horas obtido para as amostras do OM bruto comprovam essa estabilidade.

Um dos fatores responsáveis pela alta estabilidade desse óleo é o baixo nível de instauração dos seus componentes. Seus ácidos graxos com maior grau de instauração, os ácidos linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) representam, apenas, em torno de 8,1 % e 0,2 % da composição total do óleo, respectivamente (KUMAR, 2016); enquanto o óleo de soja, por sua vez, pode apresentar até 57% de ácido linoleico e 9,5% de ácido linolênico, o que explica a baixa estabilidade oxidativa observada para o seu biodiesel (MOSER, 2011)

Outro fator que certamente contribui para sua estabilidade é a presença de diversos compostos fitoquímicos nas sementes da moringa, muitos com ação redutora e antioxidante como o ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido gálico, quercetina, catequina, epicatequina entre outros compostos fenólicos e flavonólicos. Essas substâncias diminuem as reações oxidativas atuando na inibição da peroxidação dos lipídeos e da ação do oxido nítrico, o que previne a geração de radicais livres. Alguns fenóis e flavonoides, entre outros compostos encontrados no óleo da moringa, apresentam, ainda, ação antimicrobiana, favorecendo a manutenção da qualidade do óleo em estocagens prolongadas (BRILHANTE, 2017).

5.1.2 Rendimentos das Sínteses

Na produção dos EM, obteve-se uma conversão satisfatória, mas incompleta, dos ácidos graxos em ésteres, constatada na CCD com a proporção óleo:metanol:catalisador utilizada de 100:30:1 e tempo reacional de 1 hora, o que já era esperado. No trabalho utilizado como ponto de partida, Kafuku e Mbarawa utilizam a temperatura como uma das variáveis na otimização dos parâmetros reacionais, sendo a melhor condição atingida com as proporções de 30% de metanol e 1% de catalisador com aquecimento a 60 °C. Como no presente trabalho optou-se pela realização das sínteses em CATP, já era esperado um menor rendimento e possível necessidade de adição de alcóxido.

Após se fazer uma nova adição de alcóxido, no entanto, não foi observado aumento significativo da quantidade de produto formado, mesmo com mais 1 hora de tempo reacional. Por isso, para obtenção dos ésteres metílicos a serem caracterizados foram mantidas a proporção de reagentes e tempo de reação iniciais, já que um aumento em qualquer uma

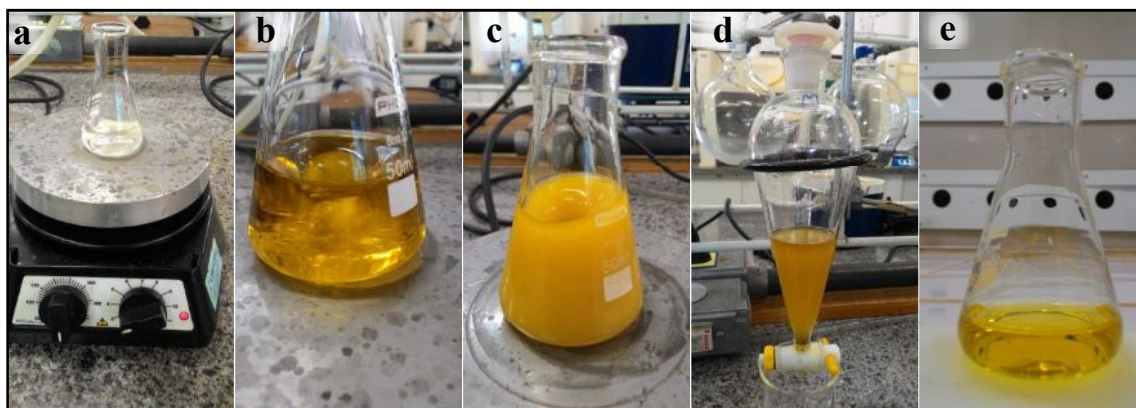
dessas variáveis não proporcionaria nenhum ganho reacional enquanto aumentaria a probabilidade de ocorrência de reações secundárias indesejáveis e formação de subprodutos. Assim, os ésteres utilizados nas análises posteriores foram obtidos com a proporção de reagentes de 100:30:1, com rendimento de 82 % em massa de ésteres em relação à massa de óleo utilizada.

Na produção de EE, as proporções utilizadas inicialmente também não foram suficientes para conversão total dos ácidos graxos, sendo necessária uma nova adição de alcóxido. No entanto, decorrida 1 hora da nova adição de alcóxido, embora se tenha observado a formação de mais produto, análises na CCD ainda indicavam uma conversão incompleta. Realizou-se outra adição de alcóxido, porém não houve aumento significativo na formação de produtos.

Dessa forma, a conversão máxima do óleo bruto em ésteres etílicos foi atingida com a proporção mássica óleo:etanol:catalisador igual a 100:60:2 e, como foi constatado em sínteses posteriores, com apenas 1 hora de reação. O rendimento mássico da síntese foi igual a 77 %.

A Figura 33 apresenta algumas etapas da obtenção dos ésteres.

Figura 33 – Etapas da obtenção dos ésteres: (a) preparação do alcóxido; (b) óleo de moringa bruto em agitação antes da adição do alcóxido e (c) após a adição do alcóxido; (d) mistura reacional



5.1.3 Características Físico-Químicas dos Ésteres e sua Composição

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

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das propriedades físico-química dos ésteres e os respectivos parâmetros exigidos pela ANP para comercialização.

Dentre as características analisadas, os resultados de Massa específica ficaram dentro da especificação para ambos os ésteres. A viscosidade cinemática dos ésteres metílicos ficou próxima aos valores obtidos em outros trabalhos consultados e dentro do limite estipulado pela ANP para comercialização, enquanto os ésteres etílicos apresentaram um valor um pouco acima do limite máximo. No entanto, é possível que após sua mistura ao diesel puro, a mistura obtida se enquadre nas especificações recentemente formuladas para os BX, possibilitando o seu uso. A viscosidade cinemática dos combustíveis é uma característica de grande importância prática, pois uma alta viscosidade pode, por exemplo, causar entupimento de filtros ou interferir na etapa de injeção do combustível pelos bicos injetores, comprometendo seu funcionamento adequado (PATTAMAPROM, 2012; WIERZBICKI, 2010).

Tabela 6 – Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para os ésteres produzidos em comparação com os obtidos por outros pesquisadores e com as Normas da ANP.

Éster	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Índice de acidez (mgKOH/g)	Período de Indução (h)	Densidade Relativa (Kg/m ³)	Teor de Ésteres (%)
Metílico	4,9	0,7	27,8	863,0	73,1
Etílico	5,2	0,6	17,7	862,6	77,2
Metílico (KAFUKU & MBARAWA, 2010)	4,91	0,012	n.i	877,5	n.i
Metílico (FERNANDES et al., 2015)	4,50	0,21	19,3	n.i	n.i
Norma ANP	2,0 – 5,0	0,3 (máx.)	8,0 (mín.)	817,8 – 886,0	99,6 (mín)

n.i = não informado

O índice de acidez apresentado para os produtos das duas sínteses foram bem acima do limite máximo da ANP e dos valores apresentados em trabalhos de referência. A acidez também é uma característica importante a ser controlada, pois um combustível com alta acidez apresentará uma alta corrosividade o que, além de problemas de estocagem e transporte, acarretará em danos a componentes do motor, diminuindo sua vida útil.

A causa mais provável para os altos valores de acidez é a presença de ácidos graxos livres, o que pode ser contornado pela neutralização do óleo bruto previamente à transesterificação ou por meio de ajustes reacionais visando uma esterificação mais completa, se possível.

Os resultados para estabilidade oxidativa foram satisfatórios para ambos os ésteres produzidos, ficando bem acima do limite mínimo exigido pela ANP e consideravelmente maior do que o obtido por Fernandes e colaboradores (2015) no caso dos ésteres metílicos. Nota-se ainda, que o valor do PI de EM foi apenas 1,5 hora menor do que o apresentado para o óleo bruto, indicando a provável conservação de boa parte dos fitoquímicos antioxidantes do óleo no produto da síntese. No caso de Fernandes e colaboradores, por exemplo, foi observada uma grande perda na estabilidade do material, com o PI de indução para o óleo bruto sendo maior que 60 h enquanto o dos ésteres metílicos foi igual a 19,3 h.

Os teores de ésteres nas duas misturas ficaram bem abaixo do exigido pela legislação vigente, muito provavelmente como resultado das transesterificações incompletas e um alto teor de ácidos graxos livres remanescentes, o que também explicaria o alto índice de acidez e, para o caso do EE, a viscosidade acima do desejado.

A Figura 34 apresenta os cromatogramas obtidos por CG para amostras de EE e EM e a Tabela 7 traz as porcentagens relativas de cada éster na composição de sua respectiva mistura, calculadas a partir dos valores de concentração do padrão interno e a área de seu pico no cromatograma.

Figura 34 – Cromatogramas obtidos para amostra de EM (superior) e EE (inferior).

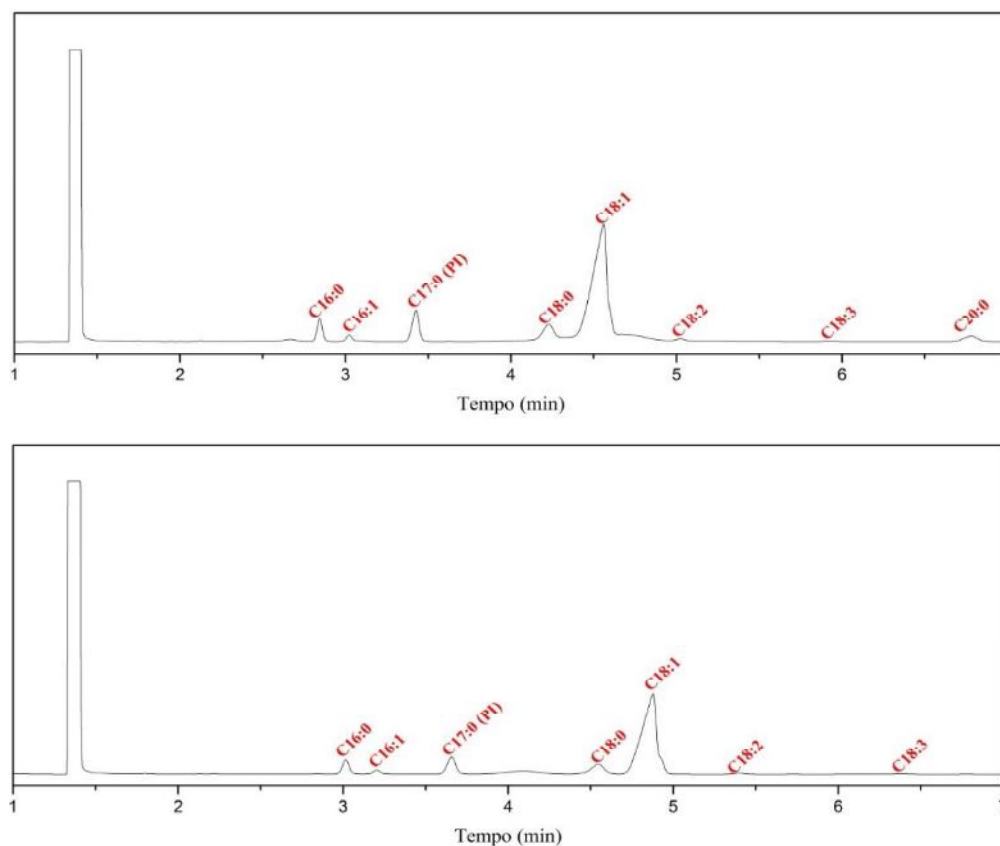


Tabela 7 – Relação dos ácidos graxos e suas respectivas composições de ésteres produzidos.

AG Precursor	% OM	Éster Produzido	% EM	%EE
C16:0	7,6	Palmitato de metila/etila	5,6	6,7
C16:1	1,4	Palmitoleato de metila/etila	1,4	1,6
C18:0	5,5	Estearato de metila/etila	7,7	8,8
C18:1	66,6	Oleato de metila/etila	81,2	82,2
C18:2	8,1	Linoleato de metila/etila	0,3	0,7
C18:3	0,2	Linolenato de metila/etila	0,1	n.a
C20:1	5,8	Aracdato de metila/etila	3,7	> 0,01

5.1.4 Estabilidade Oxidativa das Blendas

Conhecendo-se a alta estabilidade oxidativa dos ésteres da moringa, bem acima do mínimo exigido pela ANP, prepararam-se blends pela adição destes a um biodiesel metílico de soja de baixa estabilidade (PI = 3,0 horas) a fim de se analisar o seu efeito na estabilidade da mistura. A Tabela 8 mostra os períodos de indução obtidos em análise no Rancimat para as blends produzidas com os ésteres metílicos (BS-EM) e etílicos (BS-EE) da moringa nas proporções de 25%, 50% e 75% da composição final, bem como para seus constituintes puros e com esses valores foi construído o gráfico da Figura 35.

A adição dos ésteres da moringa ao biodiesel de soja produziu o efeito esperado, aumentando a estabilidade oxidativa desse biodiesel de baixa estabilidade. A adição de 50 % de EM foi suficiente para que o PI do biodiesel de soja passasse de 3,0 horas para o mínimo exigido pela ANP de 8,0 horas. No caso dos EE foi necessário um incremento maior, já que esse éster puro apresenta um PI menor que os metílicos. No entanto, uma adição de 75% desses ésteres já foi o suficiente para elevar o PI da blenda para quase 10 horas.

Dessa forma, fica claro o potencial do óleo da moringa oleífera para produção de ésteres que podem ser empregados como biodiesel tanto na sua forma pura como na composição de blends com biodieseis de baixa estabilidade, a fim de produzir um combustível mais estável que o B100 de baixa qualidade e diminuir o uso de estabilizantes sintéticos (WAKIL et al., 2015; SANJID et al., 2016; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2017).

Figura 35 – Aumento de período de indução das blendas conforme o teor de ésteres de moringa.

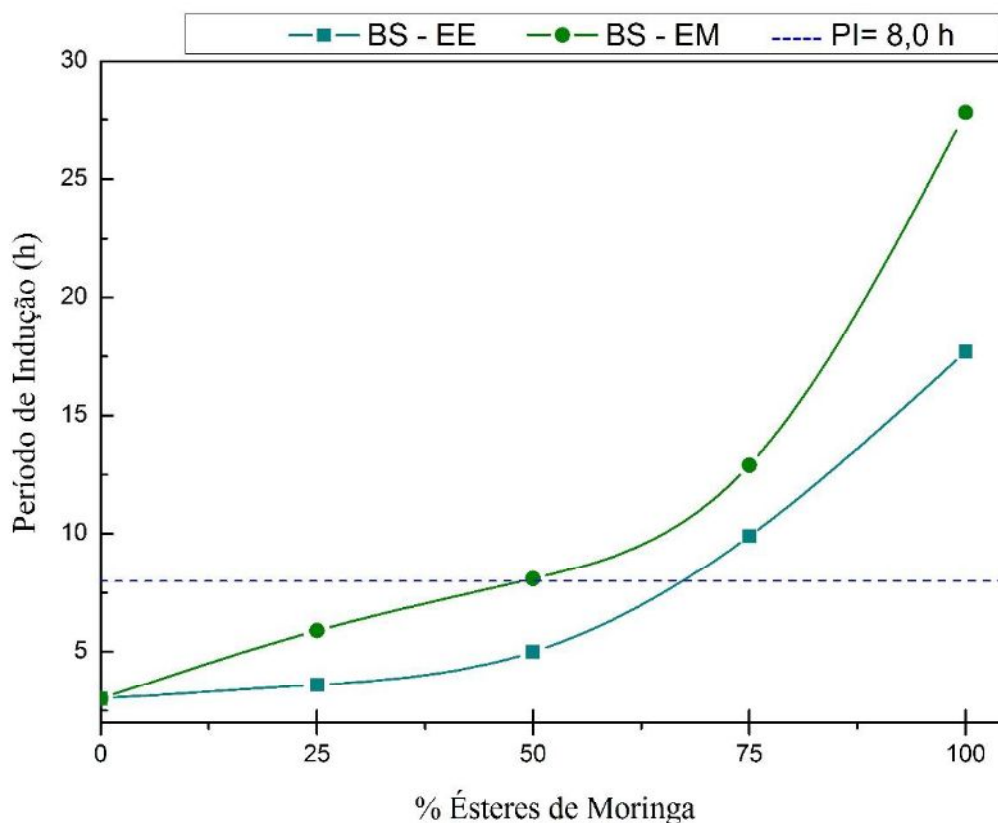


Tabela 8 – Períodos de Indução obtidos em Rancimat por teor de ésteres de moringa por composição de cada blenda.

Teor de Ésteres de Moringa (%)	Período de Indução (h)	
	BS-EE	BS-EM
0	3,0	3,0
25	3,6	5,9
50	5,0	8,1
75	9,9	12,9
100	17,7	27,8

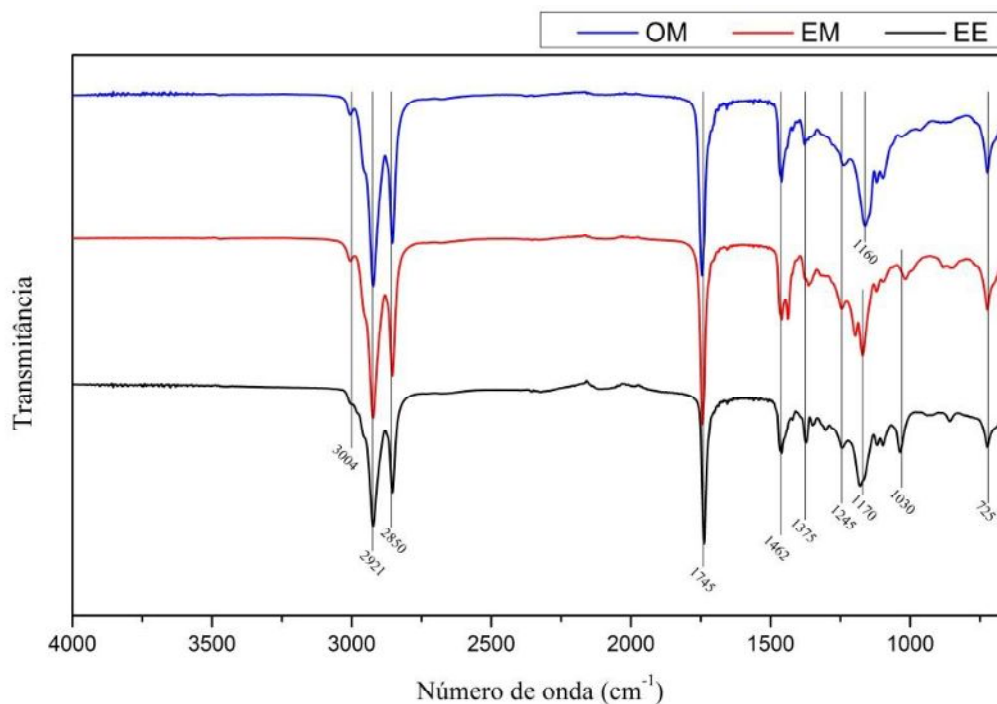
5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho em amostras do óleo de moringa bruto e seus ésteres etílicos e metílicos a fim de se analisar os principais grupos funcionais presentes no óleo bruto e nos ésteres metílicos e etílicos produzidos.

A Figura 36 apresenta os espectros na região do infravermelho para o OM, EM e EE, e, apesar da importância das análises a partir dos espectros de infravermelho, apenas estes não

são o suficiente para avaliar as reações de transesterificação, embora haja conversão dos compostos químicos nas reações de transesterificação, os triacilglicerídeos precursores e os ésteres produzidos apresentam basicamente os mesmos grupamentos químicos, gerando espectros com sinais muito parecidos.

Figura 36 – Espectros obtidos na região do infravermelho para o óleo bruto e ésteres produzidos.



Podem-se observar várias bandas claramente identificáveis que podem ser relacionadas às estruturas conhecidas dos triglicerídeos e ésteres. Na região próxima a 3000 cm^{-1} estão estiramentos simétricos e assimétricos relacionados às ligações (C–H) ($\nu_s\text{C–H} = 2850\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{as}\text{C–H} = 2921\text{ cm}^{-1}$), que também produzem as deformações simétrica e assimétrica em 1460 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} e a deformação em 725 cm^{-1} referente às ligações (C–H) fora do plano; além de uma pequena banda referente às ligações de C_{sp}^2 dos compostos insaturados, que aparece em 3004 cm^{-1} . (CASTILHO-ALMEIDA, et al., 2012)

Em 1745 cm^{-1} tem-se o estiramento intenso característico dos grupamentos carbonila (C=O) e em 1245 cm^{-1} a deformação atribuída ao grupo (C–C(C=O)–O) (RIZZI, 2008).

As pequenas diferenças observadas são mais significativas no espectro do EM com a presença de picos mais definidos e estreitos. Para as duas amostras de ésteres ainda se observam deslocamentos do estiramento referente ao grupamento (C–O), que ocorre em 1160 cm^{-1} para os ácidos graxos e em 1170 cm^{-1} para os ésteres, e o aparecimento de uma pequena

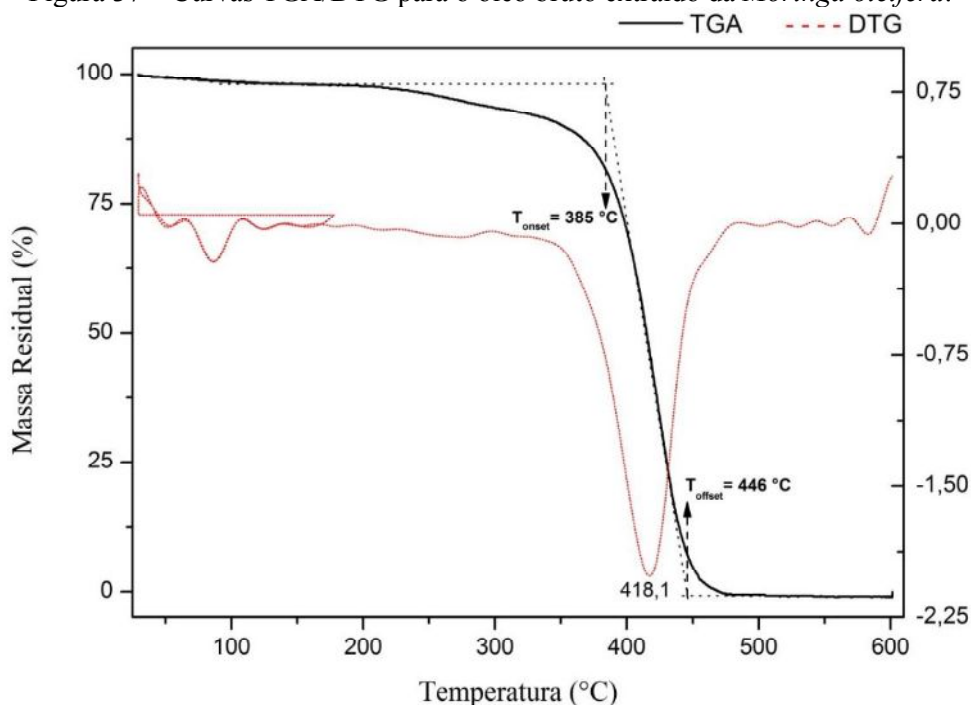
banda próxima a 1030 cm^{-1} referente à ligação (C–O) não acoplada de ésteres. (RIZZI, 2008; CASTILHO-ALMEIDA, et al., 2012).

5.1.6 Análise Termogravimétrica

A Figura 37 apresenta uma curva de TGA típica para o óleo bruto extraído da *M. oleifera*, em que se pode observar dois eventos térmicos, o primeiro com uma perda de massa de cerca de 10% e o segundo, no qual ocorre a perda de massa mais significativa. No primeiro evento, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 10%, que ocorre lentamente no intervalo de $150\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que pode ser referente à liberação de compostos voláteis presentes no óleo, como solvente residual da extração, ácidos graxos livres ou outros hidrocarbonetos voláteis.

As temperaturas onset (T_{onset}) e offset (T_{offset}) para o evento principal de decomposição óleo bruto foram de aproximadamente $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $446\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a maior taxa de decomposição ocorrendo por volta de $418\text{ }^{\circ}\text{C}$, como indicado pela curva do DTG. Esse evento se refere à volatilização de moléculas produzidas a partir da pirólise dos principais ácidos graxos do material bruto. A curva do DTG indica também um pequeno evento térmico ocorrendo por volta de $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser resultados da liberação de solvente residual do processo de extração do óleo.

Figura 37 – Curvas TGA/DTG para o óleo bruto extraído da *Moringa oleifera*.



A Figura 38 apresenta o termograma dos EM produzidos, em que se pode observar o início da perda de massa ocorrendo logo após os 120 °C, acumulando uma perda de aproximadamente 15 % de massa até os 190 °C. Essa pequena perda inicial pode ser referente à liberação dos constituintes mais voláteis da mistura que, como apresentado na Tabela 9, têm todos ponto de ebulição no intervalo de 180 – 185 °C e correspondem a aproximadamente 15 % da composição de EM.

Figura 38 – Curvas TGA/DTG para os EM sintetizados a partir do óleo bruto extraído da *M. oleifera*.

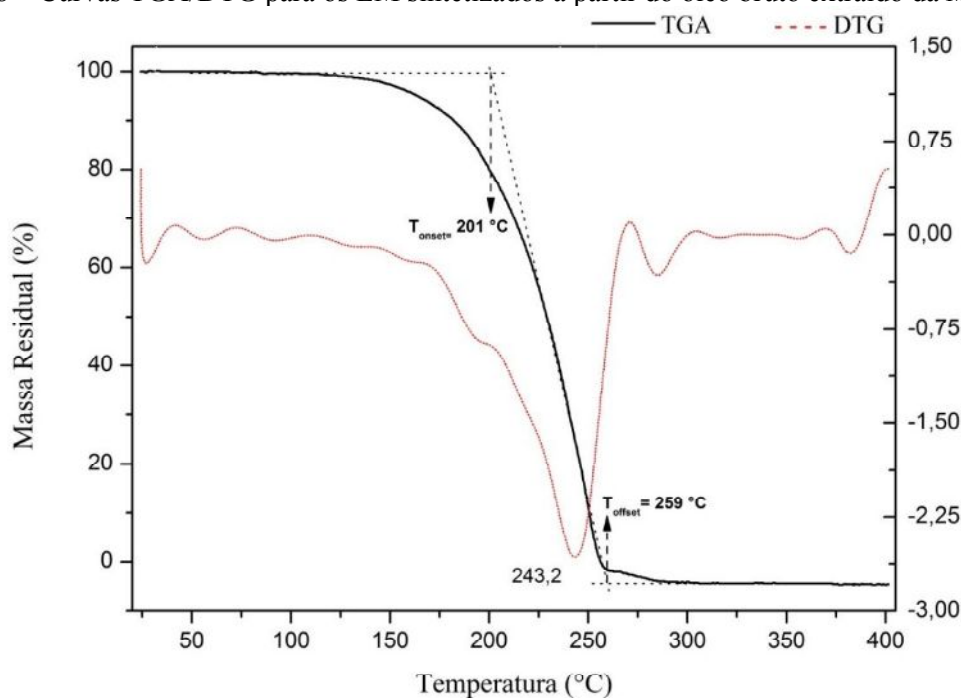


Tabela 9 – Temperaturas de ebulição (TE) dos ésteres constituintes que EM, em °C.

Éster	AG precursor	% em EM	TE (°C)*
Palmitato de metila	C16:0	5,6	185
Palmitoleato de metila	C16:1	1,4	180 - 183
Estearato de metila	C18:0	7,7	181 - 182
Oleato de metila	C18:1	81,2	218
Linoleato de metila	C18:2	0,3	207 - 208
Linolenato de metila	C18:3	0,1	182
Aracdato de metila	C20:0	3,7	215 - 216

* Fonte: Manual de Produtos Químicos Finos, Sigma-Aldrich, 2008

O evento térmico mais significativo tem início em $T_{\text{onset}} = 201$ °C e prossegue até $T_{\text{offset}} = 259$ °C. Assume-se que esse evento corresponde majoritariamente à vaporização do oleato de metila que, além de apresentar TE dentro desse intervalo (218 °C), é o principal

componente da mistura de ésteres, representando mais de 80% da composição total. Vale ressaltar que as temperaturas de ebulição apresentadas na Tabela 10 correspondem aos ésteres puros e que essas temperaturas podem sofrer desvios em situações de misturas, como é o caso da amostra analisada.

A curva de TGA de EE, representada na Figura 39, apresentou o mesmo perfil obtido com a amostra de EM, sofrendo apenas um pequeno aumento nas temperaturas inicial, onset e offset. Assume-se que esse pequeno deslocamento se deve à própria natureza dos ésteres. Por exemplo, os ésteres palmitato e estearato de etila apresentam, respectivamente, uma TE quase 10 °C e 35 °C acima dos seus ésteres metílicos correspondentes, sendo os ésteres com menor PE nas duas misturas. Isso pode explicar o fato da T_i e T_{onset} da mistura de ésteres etílicos serem, respectivamente, aproximadamente 15 °C maiores do que as obtidas no termograma dos ésteres metílicos.

Figura 39 – Curvas TGA/DTG para os EE sintetizados a partir do óleo bruto extraído da *M. oleifera*.

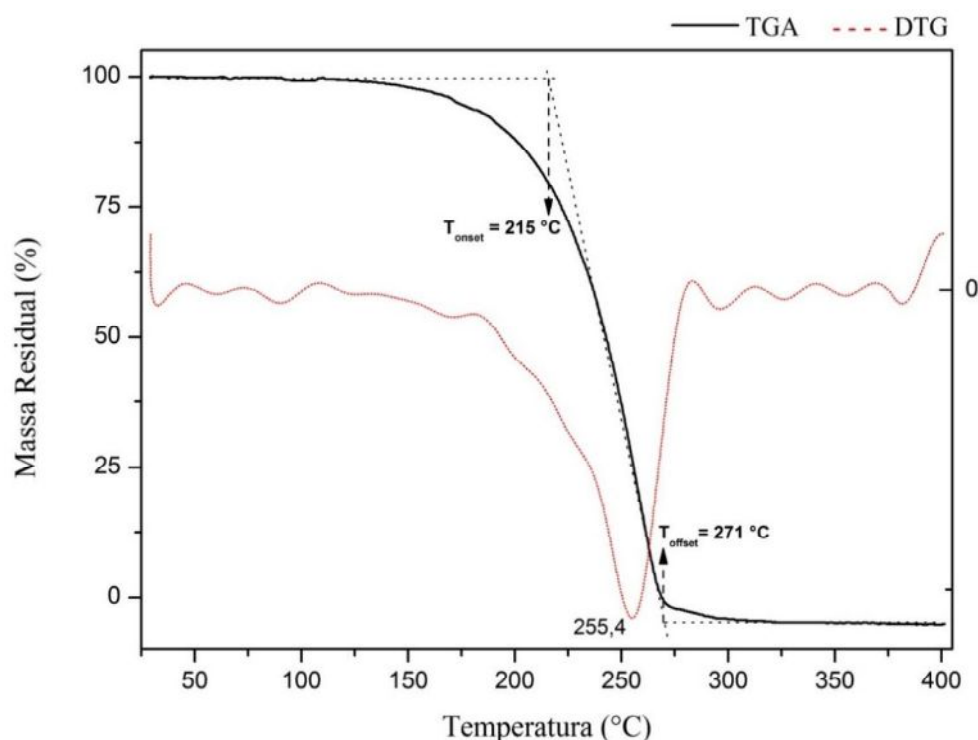


Tabela 10 – Temperaturas de ebulição (TE) dos principais ésteres constituintes dos EE, em °C.

Éster produzido	AG precursor	% em EE	TE (°C)*
Palmitato de etila	C16:0	6,7	194
Estearato de etila	C18:0	8,8	213 – 215
Oleato de etila	C18:1	82,2	216 – 218

* Fonte: Manual de Produtos Químicos Finos, Sigma-Aldrich, 2008

5.2 Caracterização dos Materiais Lignocelulósicos

5.2.1 Composição dos Materiais *in natura*

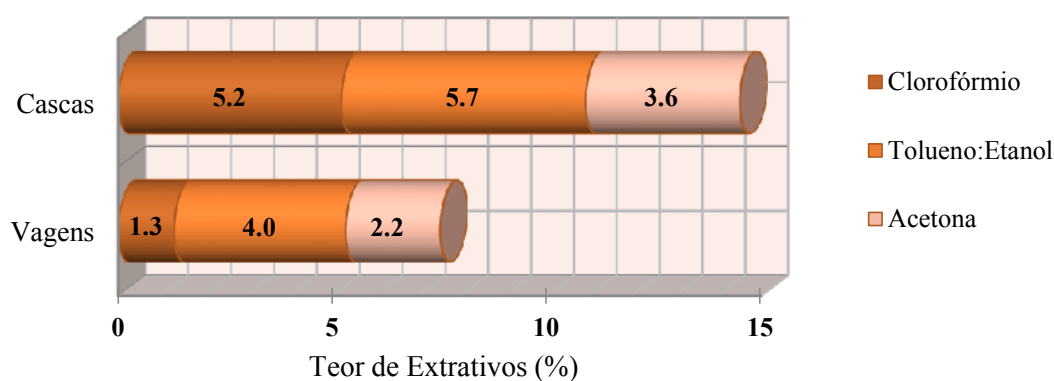
A Tabela 11 apresenta os valores percentuais de extrativos obtidos nas extrações com os diferentes solventes (clorofórmio, acetona e tolueno-etanol (2:1)) como a média e desvio padrão obtidos a partir das replicatas.

Tabela 11 – Composição percentual de extrativos para os diferentes solventes utilizados nas extrações.

Solvente	Vagem	Casca
Clorofórmio	$1,3 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$
Tolueno:Etanol	4 ± 1	$5,7 \pm 0,9$
Acetona	$2,18 \pm 0,06$	$3,6 \pm 0,4$

Nota-se que as cascas apresentam um conteúdo total de extrativos consideravelmente maior que as vagens, como fica claro pelo gráfico da Figura 40, especialmente a fração extraível em clorofórmio.

Figura 40 – Porcentagem parcial por solvente utilizado e total do teor de extrativos para as cascas e vagens.



O conteúdo extraível em clorofórmio é uma medida de substâncias como ceras, gorduras, resinas, esteróis e hidrocarbonetos não voláteis, geralmente se apresentando como a menor entre as frações de extrativos. Enquanto isso, o conteúdo extraível em etanol-tolueno consiste em compostos insolúveis em clorofórmio, como carboidratos de baixo peso molecular, sais, polifenóis e outros compostos solúveis em água, adicionalmente a algumas substâncias extraíveis com clorofórmio.

Observa-se que a menor fração de extrativos da vagem foi a obtida com clorofórmio, enquanto nas cascas a menor fração foi a extraída com acetona. A fração extraída com a mistura tolueno-etanol foi a segunda maior nos dois materiais, sendo um teor relativamente igual se considerados os desvios padrão de ambos.

Segunda a norma TAPPI utilizada, embora o clorofórmio, dentre os solventes empregados, geralmente apresente os menores percentuais de extrativos, essa generalização não se aplica a todos os materiais lignocelulósicos, principalmente os oriundos de espécies de árvores tropicais com alto teor de resinas, o que parece ser o caso das cascas das sementes da moringa, que apresentaram um teor de extrativos quatro vezes maior do que as vagens para a fração extraída com esse solvente.

A Tabela 12 apresenta a composição estrutural dos materiais quanto aos teores de umidade, cinzas, lignina, hemicelulose e celulose.

Tabela 12 – Porcentagens de composição da vagem e da casca de *M. oleifera*, *in natura*, para umidade, cinzas, lignina insolúvel, hemicelulose e celulose.

Constituinte (%)	Vagem	Casca
Umidade	8,4 ± 0,6	8 ± 2
Cinzas	5,9 ± 0,5	3,15 ± 0,02
Lignina insolúvel	44,2 ± 0,8	57 ± 3
Hemicelulose	21 ± 2	13,9 ± 0,4
Celulose	34 ± 2	26,1 ± 0,4

Analisando a composição das duas fontes lignocelulósicas, pode-se dizer que as vagens apresentam um maior potencial como fonte celulósica, pois tem um conteúdo de celulose superior que as cascas, próximo do observado em outros resíduos agroindustriais que também apresentam esse potencial, como mostrado por Souza e colaboradores (2015) em trabalho com a palha de milho e casca de soja, que apresentaram, respectivamente, teores de celulose iguais a 32% e 42%.

Observa-se que as cascas apresentam um elevado teor de lignina, podendo alcançar 60% de sua composição estrutural, com os aproximados 40% restantes de sua estrutura sendo compostos pelos sacarídeos da holocelulose (celulose e hemicelulose). Tais características já eram esperadas devido às características visuais das cascas, que apresentam uma coloração marrom bem escura além de alta dureza (características geralmente associadas a um alto teor de lignina) e nenhuma maleabilidade (característica associada ao baixo teor de hemiceluloses).

5.2.2 Obtenção e Caracterização dos Materiais Purificados

As Figuras 41, 42, 43 e 44 mostram a vagem da *M. oleifera* ao longo das etapas de deslignificação e branqueamento dos materiais *in natura* até a obtenção da holocelulose branqueada.

Figura 41 – Vagens da *M. oleifera* durante a etapa de deslignificação por rota ácida: (a) vagens trituradas imersas em solução etanólica de HNO_3 em balão de fundo redondo, (b) sistema em refluxo, (c) após refluxo e (d) em filtração.



Figura 42 – (a) Material durante a etapa de deslignificação alcalina, sob agitação e aquecimento, (b) durante a filtração, (c) durante o enxágue e (d) após o enxágue.

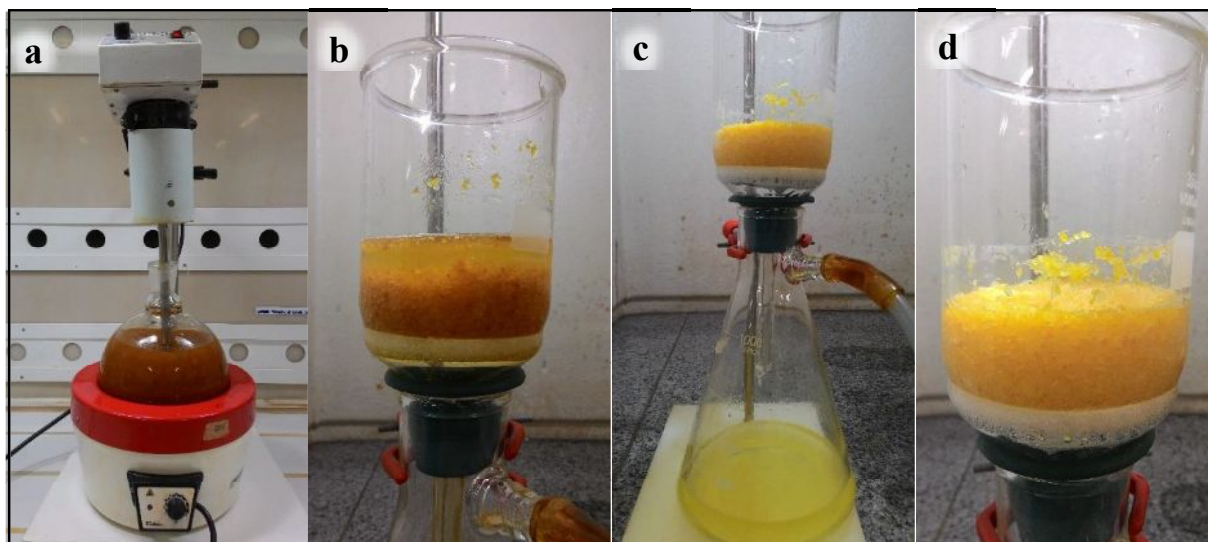
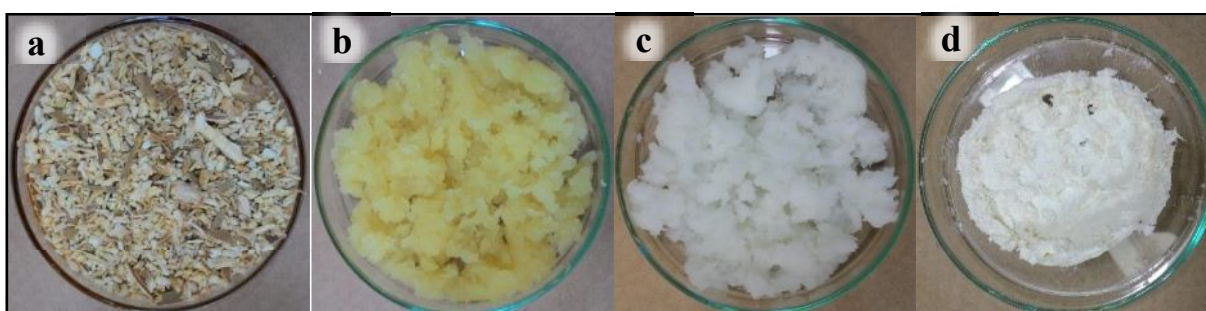


Figura 43 – Material deslignificado durante a etapa de branqueamento, (a) em solução, sob agitação e aquecimento; (b) mistura em filtração; (c) após filtração e enxágue e (d) holocelulose branqueada.



Figura 44 – (a) Vagem *in natura* triturada; (b) vagem após a extração da lignina; (c) após o branqueamento e (d) holocelulose branqueada e seca.

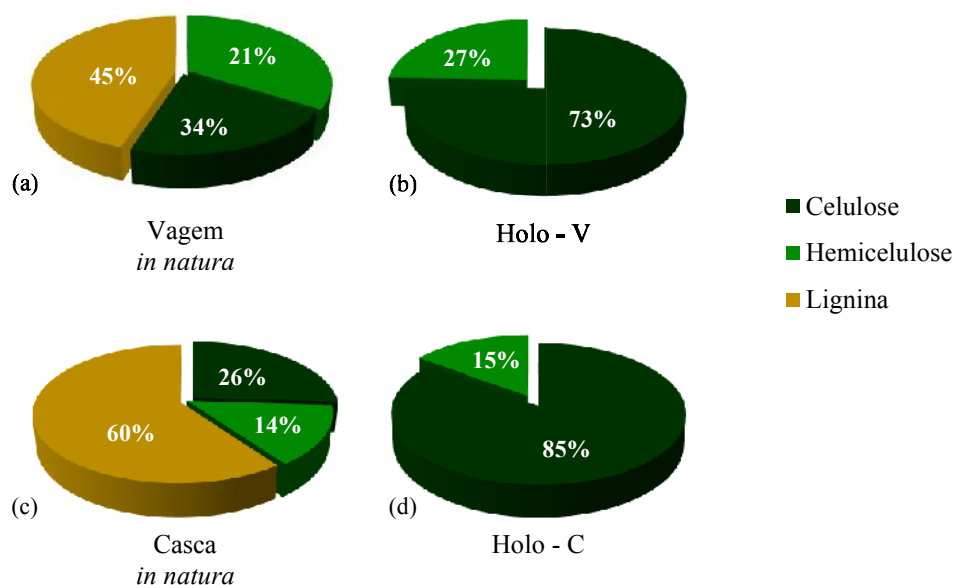


A holocelulose, material resultante da remoção da lignina e composto de celulose e hemiceluloses, também teve sua composição analisada quanto aos teores desses sacarídeos. A Tabela 13 apresenta a composição para a holocelulose das vagens (Holo-V) e cascas (Holo-C) da moringa e a Figura 45 mostra a mudança na composição dos materiais antes e depois da purificação.

Tabela 13 – Teor de Celulose e Hemicelulose presente na Holocelulose da vagem e da casca de *M. oleifera*.

Constituinte (%)	Vagem	Casca
Hemicelulose	27 ± 1	15 ± 5
Celulose	73 ± 1	85 ± 5

Figura 45 – Composição estrutural da vagem e casca *in natura* (a e c) e após a deslignificação e branqueamento (b e d).



Observa-se que a holocelulose da vagem apresenta um teor de hemiceluloses maior que o das cascas, seguindo a mesma tendência observada nos materiais *in natura*. Portanto, a fim de se obter um material com menor teor de hemiceluloses para posterior produção de membranas de celulose regenerada, a Holo-V foi submetida, preferencialmente à Holo-C, ao processo de remoção alcalina desses sacarídeos descrita no item 4.4.3. O material resultante foi denominado de Cel-V.

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos nos cálculos do Grau de Polimerização (GP) e Massa Molecular Viscosimétrica Média ($\bar{M}_v$).

Tabela 14 – Grau de Polimerização e Massa Molecular Viscosimétrica Média ($\bar{M}_v$) para as holoceluloses obtidas das cascas e das vagens de moringa, bem como da celulose da vagem.

Característica	Holo-C	Holo-V	Cel-V
$[\eta_{rel}]$	2,848	5,360	5,712
$[\eta_{sp}]$	1,848	4,360	4,712
η	228,867	758,312	839,882
GP	171,650	568,734	629,912
$\bar{M}_v$	27 807,300	95 050 908	102 040 744

Os resultados mostram que entre os materiais deslignificados, a Holo-C apresenta um $\bar{M}_v$ bem abaixo da Holo-V.

Entre os materiais da vagem, o mais rico em celulose (Cel-V) é o que apresenta maior valor de $\bar{M}_v$, o que é coerente, pois as hemiceluloses são descritas como tendo uma massa

molecular relativamente baixa em relação à celulose. Assim, sua presença no material acaba por diminuir o valor final de $\bar{M}_v$ já que esse é um valor que representa a média da massa molecular dos componentes do material lignocelulósico.

5.2.3 Caracterização da Celulose Regenerada

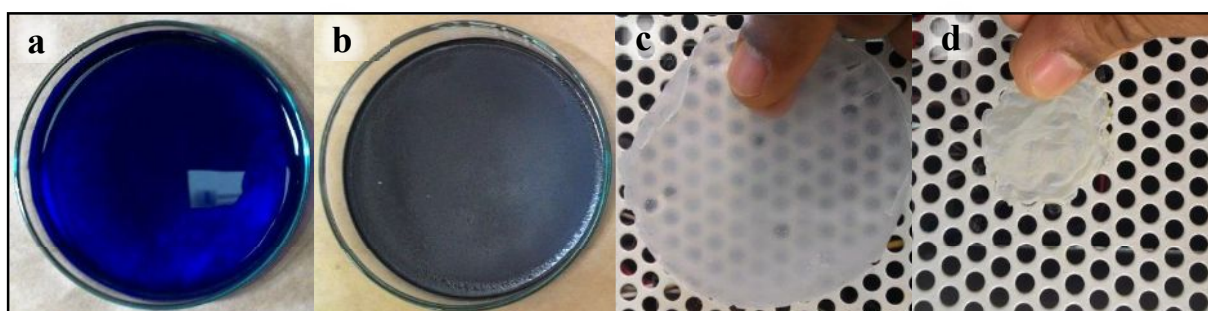
Pelas suas características (maior teor de celulose quando na forma *in natura*, maior $\bar{M}_v$ além de melhor trabalhabilidade ao longo do processo de purificação) priorizou-se a vagem como fonte de material celulósico para produção de membranas. Estas foram produzidas a partir dos materiais Holo-V e Cel-V. No entanto, os filmes produzidos com a Holo-V se mostraram muitos frágeis, fragmentando-se já no processo de lavagem após a regeneração e se tornando quebradiços quando secos.

Como os filmes da Cel-V não apresentaram esses problemas, acredita-se que a baixa qualidade dos filmes da Holo-V se deva ao alto teor de hemiceluloses. Apesar de que, quando em pequenas concentrações, estas atuarem como um plastificante conferindo boas características mecânicas aos filmes, como maleabilidade, altos teores de hemicelulose podem comprometer a integridade dos filmes celulósicos.

As membranas produzidas foram caracterizadas através de algumas propriedades físico-químicas como propriedades de transporte, propriedades térmicas, caracterização morfológica e avaliação da estrutura química com a finalidade de avaliar as possíveis aplicações para este sistema.

Dessa forma, apenas as membranas da Cel-V foram produzidas para fins de caracterização (Figura 46).

Figura 46 – Solução de celulose em $\text{Cu}(\text{En})_2$ recém espelhada para formação da membrana (a), após evaporação da água (b), após a regeneração e (d) membrana seca



5.2.3.1 Permeação de Vapor de Água

A Figura 47 apresenta o gráfico da mudança da massa em função do tempo de $\Delta m \times \Delta t$ confeccionado a partir dos testes com o Copo de Payne, em que a massa de água transportada através da membrana foi monitorada no decorrer de 9 horas. A Tabela 15 apresenta os dados utilizados e obtidos nos cálculos de fluxo e permeação de vapor de água.

Figura 47 – Gráfico de Δm (mH₂O) em função de Δt (min) para os testes de permeação de água pelo método do Copo de Payne, para quatro diferentes membranas avaliadas (A, B, C e D).

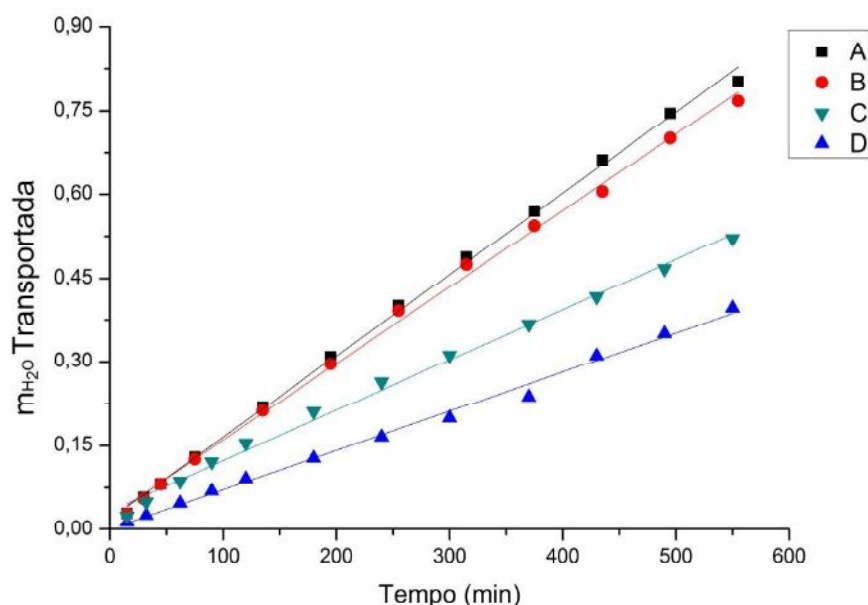


Tabela 15 – Resultados obtidos para os testes de permeação de vapor de água pelo método do Copo de Payne para as amostras de membrana de celulose regenerada produzida a partir de Cel-V.

Filme	Espessura (μm)	Área x10 ⁻⁴ (m ²)	$\Delta m/\Delta t$ (g min ⁻¹)	R ²	J (g h ⁻¹ m ⁻²)	P x 10 ⁻⁴ (g h ⁻¹ m ⁻¹ mmHg ⁻¹)
■ A	24,1	7,07	0,00145	0,998	123,9	1,73
● B	24,8	7,07	0,00136	0,997	115,4	1,66
▼ C	39,0	7,07	0,00090	0,994	76,4	1,73
▲ D	43,3	7,07	0,00070	0,994	59,4	1,49

As curvas avaliadas são lineares na região avaliada, apresentando coeficiente de determinação maior que 0,99 em todos os casos, indicando que o fluxo de água nesta condição é constante uma vez que este é igual a derivada da massa de água com respeito ao tempo dividido pela área útil do filme.

Fica claro também, como apresentado na Tabela 15, que a permeação de água através do filme depende da espessura do material, com os maiores fluxos (J) apresentados pelas membranas de menor espessura e vice-versa.

O valor médio de transmissão vapor de água foi $P = (1,6 \pm 0,1) \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ ou, convertido para valores de transmissão diária, $P = 2.881 \text{ g dia}^{-1} \text{ m}^{-2}$, que é um valor relativamente alto levando-se em consideração outras membranas comerciais de celulose regenerada como, por exemplo, o celofane, que apresenta uma taxa de transmissão diária em torno de $350 \text{ g dia}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

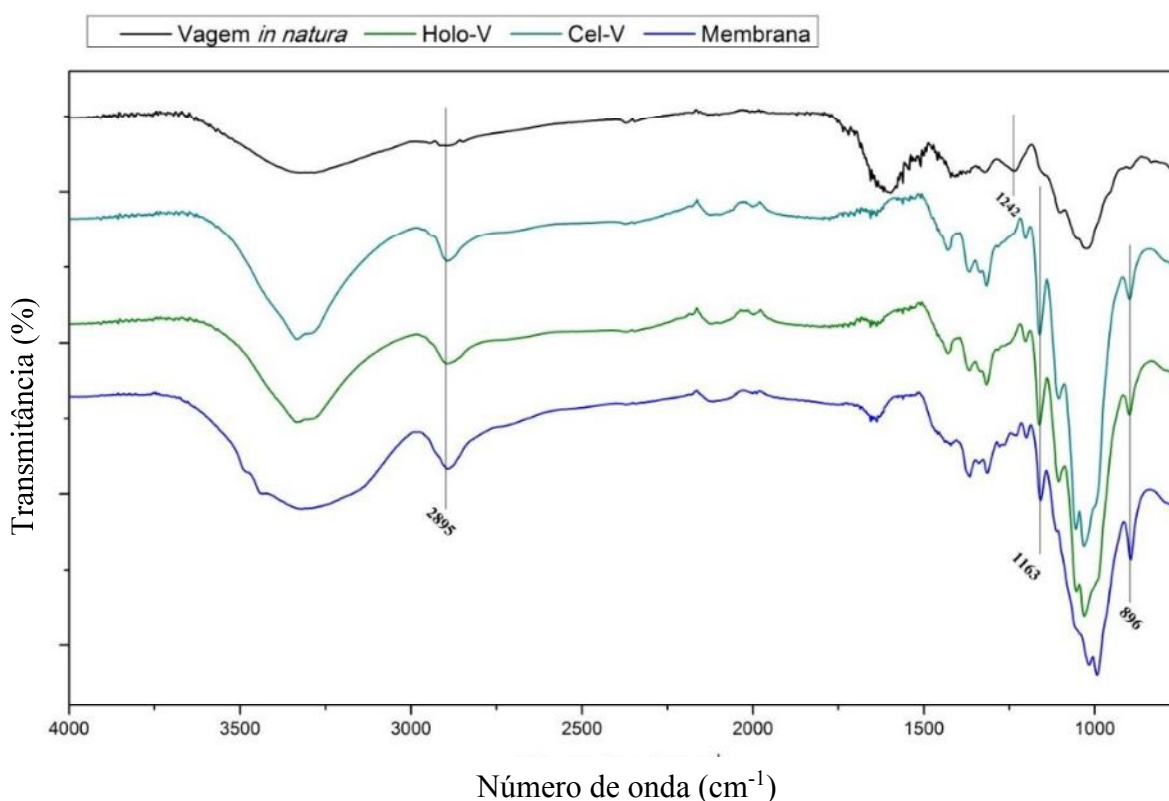
5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na Figura 48 estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos para amostras da vagem *in natura*, suas frações holocelulósica e celulósica purificadas e a membrana de celulose regenerada produzida, previamente secas em estufa a 105°C por 12 horas. No geral, é observado um perfil semelhante para todas as amostras, com diferenças significativas observadas apenas no espectro do material *in natura*.

Em todos os espectros é observada uma banda larga na região de $3010\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$ que é referente aos grupos (O–H) das cadeias glicosídicas, um estiramento em 2895 cm^{-1} referente às ligações C–H de C_{sp^3} , outros em 1162 cm^{-1} e 896 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos das ligações glicosídicas (C1–O–C5) e (C1–O–C4) da celobiose, respectivamente (ADEBAJO & FROST, 2004). Nota-se que todos esses picos, em especial os referentes às ligações glicosídicas, se apresentam mais pronunciados para as amostras Holo-V, Cel-V e membrana de celulose regenerada, evidenciando o sucesso das etapas de deslignificação e consequente aumento do teor de celulose no material.

Entre as principais diferenças observadas, a principal é a região entre $1475\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ que indica a presença dos aromáticos da lignina, no caso do espectro da amostra *in natura*. Nesse espectro também é observado um pequeno estiramento em 1245 cm^{-1} referente à deformação assimétrica axial de ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), que geralmente é observada quando há presença de grupos éter, éster e fenol, que podem estar presentes nos compostos da lignina e extrativos (SIQUEIRA et al., 2010). A diminuição ou extinção desses picos dos demais espectros de infravermelho, também indicam a redução do teor de lignina (MARTINS, 2016).

Figura 48 – Espectros de Infravermelho para a vagem *in natura*, Holo-V, Cel-V e membrana de celulose regenerada.



5.2.5 Difração de Raios-X

A fim de se analisar a cristalinidade dos materiais, foram obtidos difratogramas de amostras da vagem *in natura*, purificada e da celulose regenerada produzida. Os difratogramas, representados na Figura 49, foram analisados quanto aos picos apresentados, referentes aos planos cristalinos da unidade espacial da celulose em suas diferentes formas polimórficas (Tabela 16).

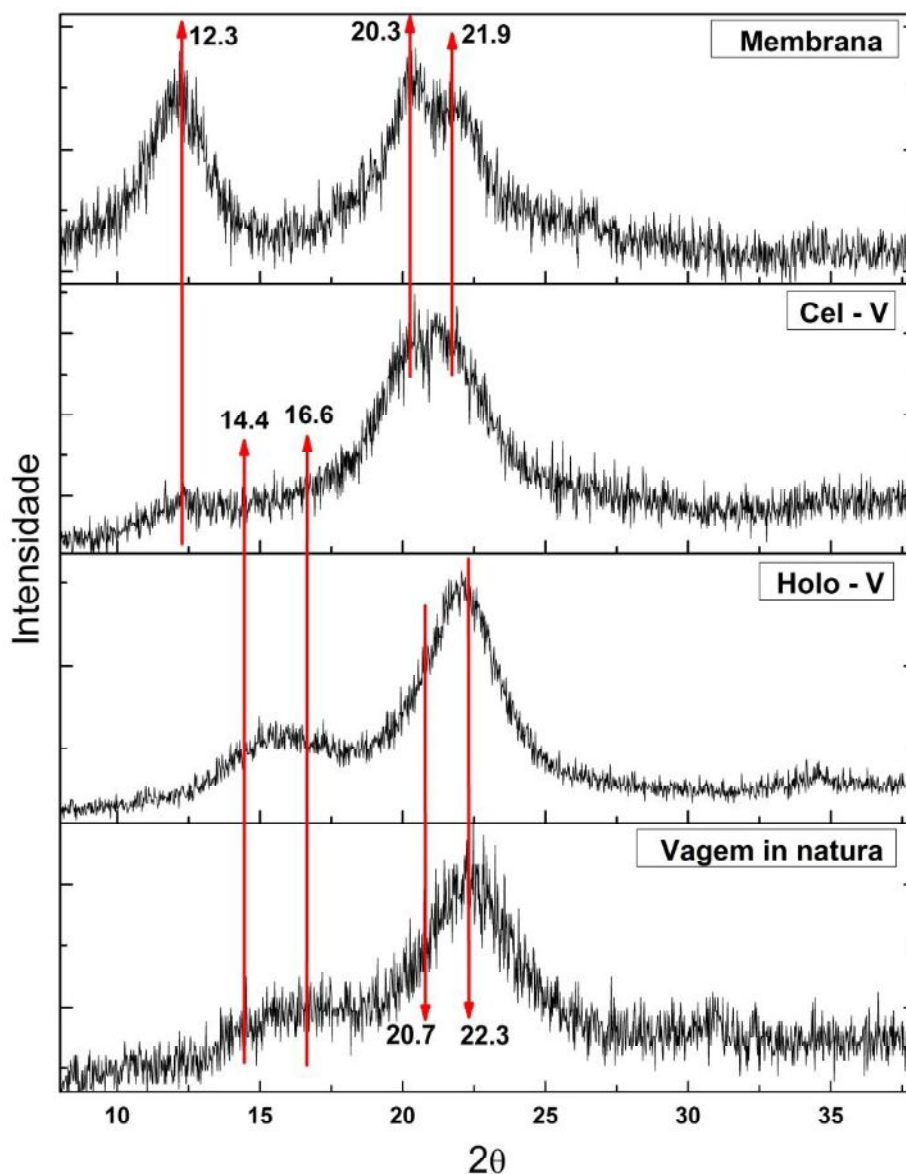
As amostras da vagem *in natura* e da fração Holo-V apresentam um perfil consistente com a celulose tipo I (nativa), o que indica que os processos de deslignificação e branqueamento não provocaram nenhuma alteração significativa na estrutura da holocelulose.

Tabela 16 – Planos cristalográficos e ângulos dos polimorfos Celulose I e Celulose II.

Polimorfo	Plano Cristalográfico 2θ(°)				
	101	10T	021	002	040
Celulose I	14,7	16,6	20,6	22,5	34,7
Celulose II	12,3	20,1	--	21,9	34,7

Fonte: Ford et al., 2010

Figura 49 – Difratomogramas de Raio-X para as amostras da vagem in natura, Holo-V, Cel-V e membrana de celulose regenerada.



O difratograma obtido para a membrana, por sua vez, apresenta um perfil distintamente característico de celulose tipo II (regenerada ou mercerizada) com picos expressivos em $2\theta = 12,3^\circ$, $20,3^\circ$, e $21,9^\circ$, comprovando a ocorrência da dissolução e recristalização da celulose na formação do filme em uma nova conformação cristalina.

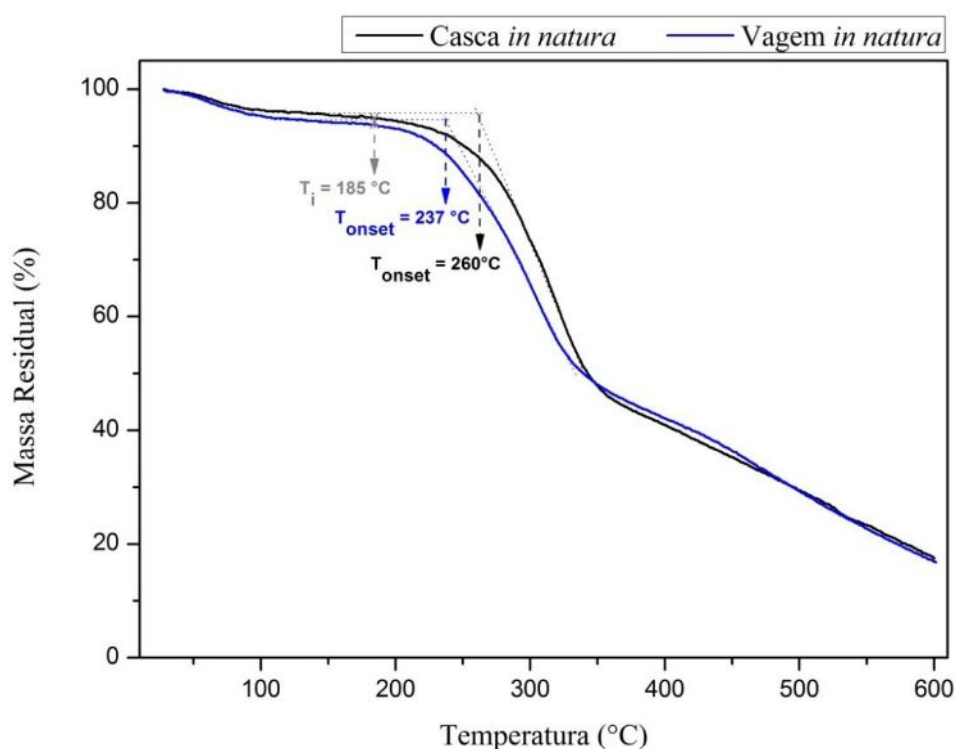
No entanto, o difratograma do material Cel-V indica uma mistura de polimorfos, apresentando picos bem pronunciados em $2\theta = 20,3^\circ$ e $21,9^\circ$ juntamente a um de menor intensidade em $2\theta = 12,3^\circ$, referentes à celulose tipo II, além de uma tímida contribuição dos picos em $2\theta = 14,4^\circ$ e $16,6^\circ$, referentes ao tipo I. A partir desse resultado conclui-se que, na

etapa de remoção das hemiceluloses da Holo-V para obtenção da fração Cel-V, houve conversão de parte da celulose tipo I em tipo II por mercerização (KLEMM et al., 2005).

5.2.6 Análise Termogravimétrica

A Figura 50 apresenta as curvas do TGA para os materiais brutos, em que se pode perceber um comportamento semelhante entre ambos.

Figura 50 – Curvas TGA da casca e da vagem *in natura* da *M. oleifera*.

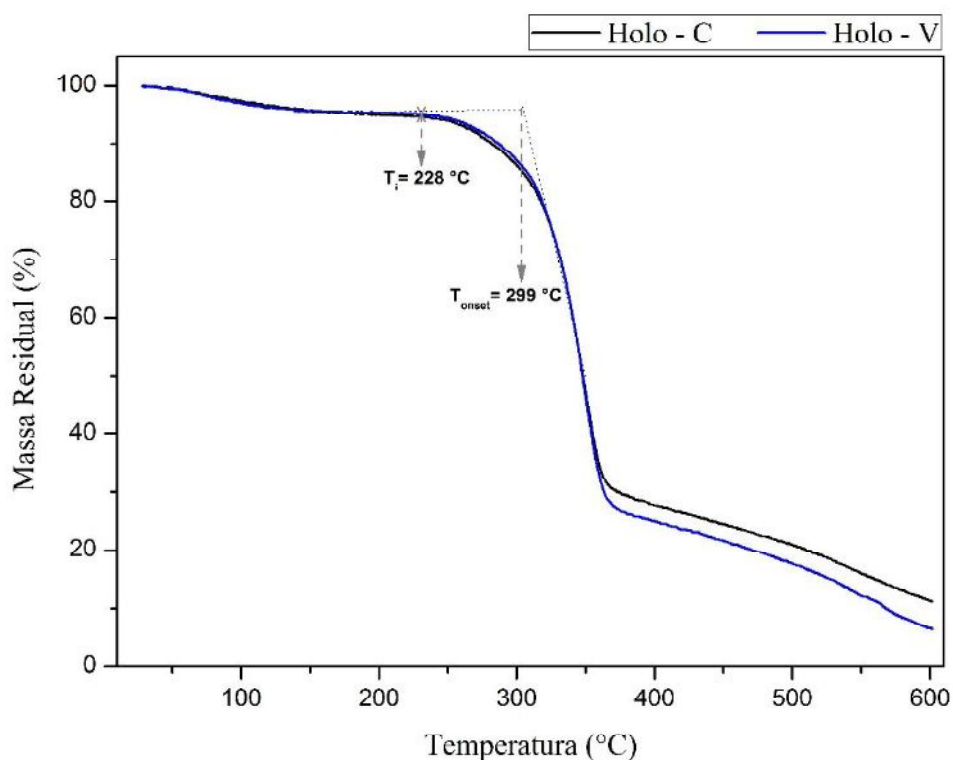


Observa-se que os materiais sofrem uma pequena perda inicial de massa por volta de 100 °C, provavelmente referente à umidade presente nas amostras. Embora os materiais apresentem praticamente a mesma T_i , a T_{onset} para decomposição da vagem foi ligeiramente menor (237 °C contra 260 °C) e sua perda de massa ocorreu a uma taxa um pouco mais acentuada do que a da casca o que pode ser, provavelmente, reflexo de sua estrutura bem menos compacta e de maior porosidade, o que faz com que o aquecimento, decomposição e gaseificação de componentes ocorram de maneira mais fácil e homogênea por todo o material.

Esse comportamento geral é típico de materiais que contêm lignina que, por possuir em sua composição compostos aromáticos com várias ramificações e pesos moleculares variáveis, se degradam em uma ampla faixa de temperatura (100 – 900 °C) (YANG et al., 2007).

A Holocelulose de ambas as fontes, cujas curvas TGA estão representadas na Figura 51, mostraram um comportamento ainda mais parecido entre si do que os materiais brutos, muito provavelmente pelo fato de possuírem uma composição mais simples e semelhante, com apenas hemicelulose e celulose, apresentando $T_i = 228$ °C e $T_{onset} = 299$ °C.

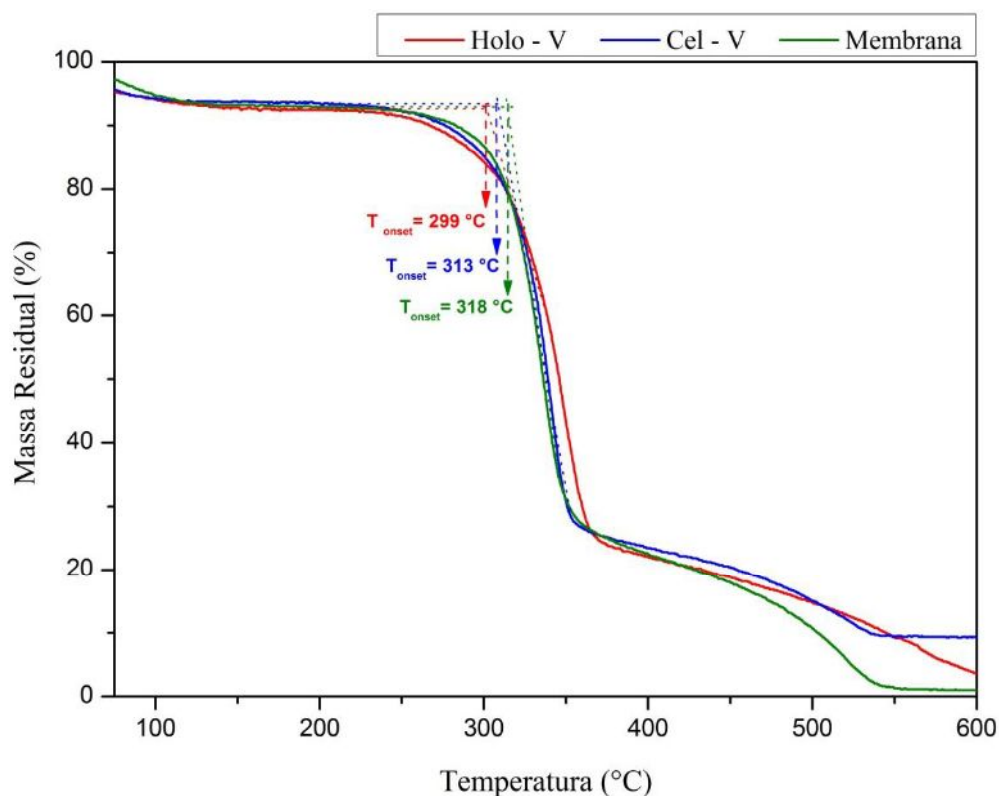
Figura 51 – Curvas TGA para as Holo-C e (Holo-V) extraídas da *M. oleifera*.



O deslocamento da T_{onset} em relação aos materiais *in natura* se deve à maior estabilidade dos polissacarídeos da holocelulose em relação à lignina, com decomposição ocorrendo geralmente acima dos 220 °C. O principal evento de decomposição acontece até aproximadamente 360 °C, com perda de massa ainda ocorrendo constantemente, mas a uma menor taxa, após essa temperatura. A quantidade de resíduo a 600 °C foi consideravelmente menor que a dos materiais *in natura*, sendo de aproximadamente 10 % para a Holo-C e apenas 6 % para a Holo-V, provavelmente pela presença de hemiceluloses, que podem gerar resíduos persistentes até a 900 °C (YANG et al., 2007).

Na Figura 52 pode-se observar a sobreposição dos termogramas das amostras dos materiais obtidos a partir da vagem bruta: Holo-V, Cel-V e Membranas. Observa-se que com a remoção, pelo menos parcial, das hemiceluloses há um pequeno ganho na estabilidade do material, com deslocamento de T_{onset} para valores maiores.

Figura 52 – Curvas TGA para as amostras de Holo-V, Cel-V e da membrana de celulose regenerada.



As características da celulose lhe conferem grande estabilidade térmica, já que se trata de uma longa estrutura polimérica de glicose, com alta organização e sem ramificações. As hemiceluloses, por sua vez, possuem uma estrutura amorfa e ramificada, sendo constituídas por diferentes sacarídeos que podem ser facilmente removidos do seu esqueleto principal e degradados, possibilitando o início da decomposição do material a temperaturas mais baixas do que a celulose (YANG et al., 2007).

Observa-se ainda, um pequeno ganho na estabilidade do material quando na forma de celulose regenerada. Esse pequeno ganho se deve, provavelmente, às diferenças polimórficas da celulose. A estabilidade adicional da celulose tipo II sobre a tipo I é descrita na literatura como um efeito, principalmente, de uma extensa rede de ligações de hidrogênio intermoleculares (interplanos e intraplanos) que contribui de maneira mais significativa para a estabilidade da celulose II frente à celulose I. Isso também pode justificar a maior estabilidade

do Cel-V sobre a Holo-V já que, como visto no item anterior, a primeira se trata de uma mistura de polimorfos I e II, enquanto a última, apenas celulose nativa (STIPANOVIC & SARKO, 1976).

Pelos ganhos consecutivos de estabilidade no material ao longo de todo o processo (da forma *in natura* para a holocelulose purificada, dessa para a celulose e finalmente à celulose regenerada) pode-se afirmar ainda que os procedimentos adotados para a extração, branqueamento, purificação e processamento da celulose foram adequados para a produção de celulose a partir da vagem da moringa, uma vez que a celulose extraída apresenta valor de massa molar viscosimétrica média dentro da faixa adequada a produção de derivados celulósicos e formação de filmes de celulose regenerada. Desta forma os métodos empregados não foram agressivos ao material celulósico, principalmente as etapas de deslignificação e branqueamento, que podem provocar oxidação e degradação da celulose em algumas condições.

5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias obtidas para as membranas produzidas a partir dos materiais Holo-V e Cel-V, indicam um material compacto e homogêneo, de aspecto levemente rugoso sem a presença de poros aparentes.

Nota-se, no entanto, que a superfície da membrana de Cel-V (Figura 53) apresenta uma maior homogeneidade com rugosidade uniformemente distribuída por toda a sua superfície, enquanto a membrana de Holo-V (Figura 54) apresenta pontos de maior aspecto rugoso separados por interstícios de menor rugosidade. Esse aspecto morfológico pode ser resultado do teor de hemiceluloses que, presentes em quantidades consideráveis na Holo-V, podem ter se concentrado em regiões preferenciais após o espalhamento da solução de Cu(En)_2 nas placas de vidro, formando as regiões intersticiais observadas. Esse fato poderia, inclusive, explicar o fato de os filmes produzidos com a Holo-V serem frágeis e muito quebradiços.

Vale notar que a ausência de poros nas membranas parece incoerente frente ao alto valor de Permeação de Vapor obtido no item 5.2.3 Algo que pode explicar essa incoerência é o fato de que, ao secarem, os filmes encolhem para menos de metade do seu diâmetro original apresentado logo após a regeneração, voltando a expandir consideravelmente quando na presença de umidade. Acredita-se que o encolhimento das membranas após a secagem seja o

responsável pela estrutura compacta e sem poros observada nas micrografias, mas uma vez na presença de umidade a expansão observada nas membranas levaria à formação de poros em sua estrutura, possibilitando a difusão de vapor.

Figura 53 – Imagens de MEV da Cel-V de superfície (a) com ampliação de (x1000), (b) com ampliação de (x5000) e corte transversal (c) com ampliação de (x5000).

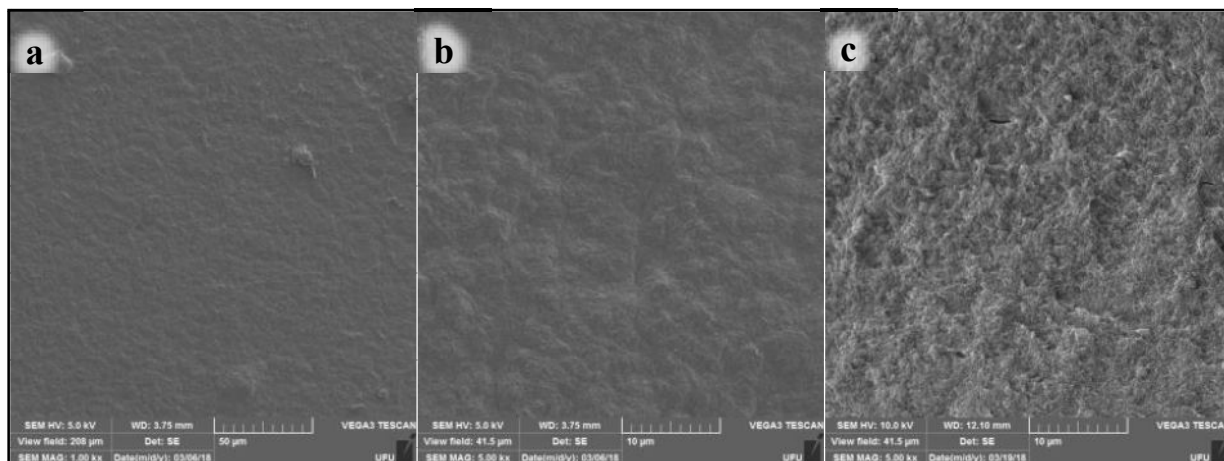
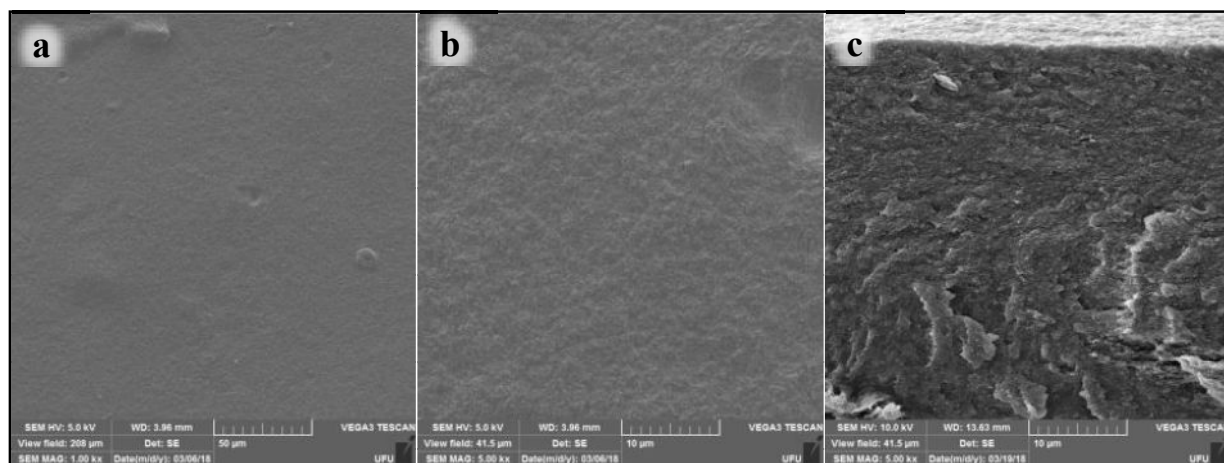


Figura 54 – Imagens de MEV da Holo-V de superfície (a) com ampliação de (x1000), (a) com ampliação de (x5000) e corte transversal (c) com ampliação de (x5000).



6 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados, pode-se concluir que o fruto da *Moringa oleifera* produz um óleo com excelente estabilidade oxidativa, sendo uma matéria-prima promissora para produção de biodiesel. Foi constatado que mesmo seus ésteres etílicos apresentam uma estabilidade oxidativa satisfatória, sendo uma boa alternativa à produção do biodiesel metílico, dando espaço ao uso de um álcool mais verde, menos poluente e de menor toxicidade. Ambos os ésteres, etílicos ou metílicos, são capazes de elevar a estabilidade oxidativa de um biodiesel de soja ao ser adicionado na confecção de blends, sendo uma opção a ser considerada ao invés do uso de antioxidantes sintéticos. Apesar dos atrativos, no entanto, ficou clara a necessidade de melhorias em alguns aspectos, como no rendimento das sínteses, no teor de ésteres e na adequação de algumas características físico-químicas às exigidas para sua comercialização como biodiesel.

Ficou claro que as vagens, antes tratadas como simples resíduo, podem ser utilizadas na obtenção de celulose através de processos de deslignificação e branqueamento relativamente simples. Isso aumenta a atratividade da exploração da moringa que, por apresentar potenciais aplicações para todas as suas partes, se apresenta como uma excelente candidata para integração de rotas de biorrefino, na obtenção de uma gama de materiais e produtos químicos de alto valor agregado, a partir do processamento e aproveitamento máximos de uma mesma fonte de biomassa.

REFERÊNCIAS

ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L. Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**, v. 60, p. 449-453, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00249-X)

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; OLIVEIRA, E. M.; SALES, P. V. G. COSTA, A. C. R.; Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**. v 01, p. 71-86, 2015. <https://doi.org/10.18067/jbfs.v1i3.22>.

AOAC; *Association of Official Analytical Chemists - official Methods of Analysis*, AOAC: Champaing, 2004

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. **Biomassa**. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf)>. Acesso em Junho de 2018.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em Junho de 2018.

BRASIL, **Medida Provisória nº 214**, de 13 de Setembro de 2004. Disponível em: <http://www.camara.gov.br/sileg/integras/241422.pdf>, acessado em Junho de 2018.

BRILHANTE, R. S. N.; SALES, J. A.; PEREIRA, V. S.; CASTELO-BRANCO, D. S. C. M.; CORDEIRO, R. A.; SAMPAIO, C. M. S.; PAIVA, M. A. N.; SANTOS, J. B. F.; SIDRIM, J. J. C.; ROCHA, M. F. G. Research advances on the multiple uses of Moringa oleifera: A sustainable alternative for socially neglected population, **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**. v. 10, p. 621 – 630. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apjtm.2017.07.002>

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York/London/Sydney: Interscience Publishers, 1967. v. II.

DE SOUZA, E. E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofan. 2009. 73p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2009.

ECKEY, E.W. Esterification and Interesterification. **Journal of the American Oil Chemical Society**, v. 33, n. 11, p. 575-579, 1956. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02638493>

EIA, U.S. Energy Information Administration. **Monthly Energy Review June 2018, Table 10.3. Fuel Ethanol Overview** 2018. Disponível em <https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/sec10_7.pdf>. Acesso em Julho de 2018.

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

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Biorrefinarias**. Brasília, 2011.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Uso da Biomassa para Geração de Energia**. Aracajú, SE. ISSN 1678-1953. Dezembro, 2016.

FORD, E. N. J.; MENDON, S. K.; THAMES, J. W.; RAWLINS. Ph. D. X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. **Cellulose**. v. 9, ed. 11, p. 18-23. 2010.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. The State of The Art. In: _____. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. Ed., Elsevier Science; 2008, p. 1-16.

GOLDENBERG, José. Biomassa e Energia. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GOLDENBERG, José. Atualidade e Perspectivas no Uso de Biomassa para Geração de Energia. **Revista Virtual de Química**, vol. 9, n. 1, p. 15-28. 2016. <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170004>.

GUO, J.; ERGUN, R.; HUEBNER-KEESE, B. Cellulose. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. **Encyclopedia of Food And Health**. Oxford, 2016. p. 694-702.

JABLONSKY, M.; HODÁSOVÁ, L.; SKULCOVA, A.; HARZ, A. Lignin, potential products and their market value. **Wood research**. v. 60, p. 973-986. 2015.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 667-678. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.011>.

KAFUKU, G. & MBARAWA, M. Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters. **Applied Energy**. 87. 2561-2565.2010. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.02.026>.

KLEMM, D.; Heublein, B.; Fink, H.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International*. ed. 44, 2005. p. 3358-3393.

KLEMM, D.; Philipp B.; Heinze T.; Heinze U.; Wagenknecht W. *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

KUMAR, NIRAJ. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, v. 190, P. 328-350. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>

LIU, CHUAN-FU e SUN, RUN-CANG. Cellulose. In: SUN, RUN-CANG, editor. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, 1ª ed. Reinio Unido. Elsevier Science, 2010. 131-167.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

Manual de Produtos Químicos Finos, Sigma-Aldrich, 2008.

MARTINS, D. F. Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas.

(2016). Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MME, Ministério de Minas e Energia. 2013. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2013**. EPE Empresa de Pesquisa Energética.

MME, Ministério de Minas e Energia. 2014. **Balanço Energético Nacional, 2014** – Ano base 2013. EPE Empresa de Pesquisa Energética.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, n 100**, junho 2016. Disponível em <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gasnatural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes>>. Acesso em junho de 2018.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, n 110**, agosto 2017. Disponível em <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gasnatural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes>>. Acesso em junho de 2018.

MOSER, B.R. Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils. **Renewable Energy**, 36, 2011. 1221–6

FERNANDES, D; SOUZA, R. M. F.; OLIVEIRA, A.; MORAIS, S. RICHTER, E. MUNOZ, R. *Moringa oleifera*: A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives. **Fuel**, v. 146, p. 75-80, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.081>.

PAIVA, E. J. M. Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. 2003. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em Junho de 2018.

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. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.032>.

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. Biocombustíveis: 50 Perguntas e Respostas Sobre esse Novo Mercado. 2007.

PETZOLD, K.; HEINZE, T. Cellulose Chemistry: Novel Products and Synthesis Paths. In: GANDINI, A.; BELGACEM, M. N, editors. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. Ed. Elsevier Science; 2008, 1-16.

RAHMAN, M. M.; HASSAN, M. H.; KALAM M. A.; ATABANI A. E.; MEMON, L. A.; RAHMAN, S.M. A. Performance and emission analysis of *Jatropha curcas* and *Moringa oleifera* methyl ester fuel blends in a multi-cylinder diesel engine. **Journal of Cleaner Production**. v. 65, p. 304-310, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.034>.

RAMAN, J. K.; ALVES, C. M.; GNANSOUNOU, E. A review on moringa tree and vetiver grass – Potential biorefinery feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 1044-1051. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.094>.

RAO, M.; PRAKASH G.; MENON, V. Value added products from hemicellulose: Biotechnological perspective. **Global Journal of Biochemistry**. v. 1, 2010. 36-67.

RASHED, M. M.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; RAHMAN, M.M.; IMDAUL, H.K.; RASHEDUL, H.K. Study of the oxidation stability and exhaust emission analysis of *Moringa olifera* biodiesel in a multi-cylinder diesel engine with aromatic amine antioxidants. **Renewable Energy**. v. 94, p. 294-303. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.043>.

SHAHED, S.; MASJUKI, H. H.; Kalam, M. A.; SHANCITA, I.; RIZWANUL, F. I. M.; RUHUL, A. Study on stability, fuel properties, engine combustion, performance and emission characteristics of biofuel emulsion. **RSC**, v 5, p 36240–36261. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.013>

RIZZI, Marlize. Aplicação do método enxame de partículas na otimização de modelos de regressão multivariada aplicados na quantificação da mistura biodiesel/óleo vegetal/diesel. 2008. 113 f. Dissertação - (Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais - Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul. 2008

REN21. 2017. **Renewables Global Futures Report**: Great debates towards 100% renewable energy. Paris: REN21 Secretariat.

SANJID, A. KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; VARMAN, M.; ZULKIFLI, M.; WAHIDAH, N.; ALBEIN, M. J. Performance and emission of multi-cylinder diesel engine using biodiesel blends obtained from mixed inedible feedstocks, **Journal of Cleaner Production**, v. 112, 2016, 4114-4122. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.154>.

CASTILHO-ALMEIDA, E. W. SANTOS, H. F.; MIRANDAO, A. M.; JORIO, A; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. S. Z.; ANCONI, C. P. A.; ALMEIDA, W. B. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. **Quím. Nova** [online]. 2012, v. 35, n. 9, 1752-1757. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900009>

SILVA, M. V. D. Determinação de Propriedades Termodinâmicas de Reações de Esterificação de Ácidos Graxos a partir da Modelagem Molecular. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Luffa cylindrical as lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. **Bioresources**, v. 5, 727-740.

SOUZA, E. E.; SILVA, VALE, R. S.; VIEIRA, J, G.; RIBEIRO, S. D.; RODRIGUES G.F.; MARQUES, F. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais. **Quím. Nova** [online]. 2015, v. 38, n. 2, p. 202-208. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140299>.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141–3155, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.049>

STIPANOVIC, A. J. & SARKO, A., 1976. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 6. Molecular and crystal structure of regenerated cellulose II. **Macromolecules**, v. 9(5), 851-857.

TAPPI, Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI Standards: Regulations and Style Guidelines**. Disponível em http://www.tappi.org/content/pdf/standards/tm_guidelines_complete.pdf, Acesso em Junho de 2018

THE ROYAL SOCIETY. **Sustainable biofuels: prospects and challenges**. 2008

THE WORLD BANK. **World Development report 2008: Agriculture for Development**

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D.S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, parte 3, 2018. p. 2017-2028. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297–305, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>.

VILLASEÑOR-BASULTO, D.L.; ASTUDILLO-SÁNCHEZ, P. D.; J. REAL-OLVERA; BANDALA, E. R. Wastewater treatment using Moringa oleifera Lam seeds: A review, **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, 2018, p. 151-164, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.03.017>.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C.; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86(12), 2007, 1781-1788. <https://doi.org/doi10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

WAKIL, M. A. KALAM, M. A.; MASJUKI, H.H.; ATABANI, A.E.; ATABANI, A.; FATTAH, I. M. R. Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend. **Energy Conversion and Management**, v. 94, 2015, p. 51-67. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.043>.

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. <https://doi.org/10.1520/JAI102578>.