

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

SAMIA TÁSSIA ANDRADE MACIEL

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO PROVENIENTE DA TORTA DA
MORINGA OLEIFERA LAM.

São Cristóvão (SE)

2015

SAMIA TÁSSIA ANDRADE MACIEL

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO PROVENIENTE DA TORTA DA
MORINGA OLEIFERA LAM.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, como requisito à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Gabriel Francisco da Silva

Co-orientadora: Lisiane dos Santos Freitas

São Cristóvão (SE)

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

M152p

Maciel, Samia Tássia Andrade

Produção e caracterização de bio-óleo proveniente da torta da *Moringa oleifera* Lam. / Samia Tássia Andrade Maciel ; orientador Gabriel Francisco da Silva. – São Cristóvão, 2015.

107 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Engenharia química. 2. *Moringa oleifera* Lam. 3. Pirólise. 4. Bio-óleo. I. Silva, Gabriel Francisco da, orient. II. Título

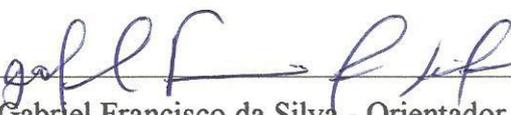
CDU: 66.092-977

SAMIA TÁSSIA ANDRADE MACIEL

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO PROVENIENTE DA TORTA
DA *MORINGA OLEIFERA* LAM.

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Sergipe em 24 de julho de 2015.

BANCA EXAMINADORA



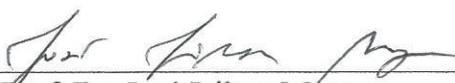
Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva - Orientador
(Membro interno – PEQ/UFS)



Prof.^a. Dr.^a. Lisiane dos Santos Freitas – Co-orientadora
(Membro externo – DQI/UFS)



Prof. Dr. Daniel Pereira da Silva
(Membro externo – DEPRO/UFS)



Prof. Dr. José Jailton Marques
(Membro interno – PEQ/UFS)

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado a oportunidade de concluir mais uma etapa da longa trajetória acadêmica, por conceber força e sabedoria em momentos difíceis.

Aos meus pais, avó e irmão por acreditarem no meu potencial e pelas palavras de incentivo e apoio.

À Michel Rubens, meu anjo amigo, por sempre estar ao meu lado, me ajudando e incentivando a nunca desistir ou me abalar nessa caminhada acadêmica.

Aos meus amigos, Bárbara, Beatriz, Cindy, Danilo, Jéssica, João, Mau, Murilo, Patrícia, Rafael, Suyllan e Walber pela grande amizade e amor, por serem cúmplices dessa árdua conquista e sempre me motivar. Em especial, quero agradecer a Neto, pela enorme paciência, positividade e por ter abdicado de seus finais de semana e feriados para me auxiliar na finalização dos experimentos.

Aos colegas e companheiros do LCP, LTA e PEQ da UFS pela compreensão e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao grande Prof. Dr. Adair Pacífico, *in memoriam*, por depositar total credibilidade em mim, ser meu eterno pai acadêmico e pelos ensinamentos da vida.

Aos meus orientadores, Dr. Gabriel Silva e Dr^a. Lisiane Freitas, pelo comprometimento, paciência, colaboração e orientação no decorrer do mestrado.

À minha banca examinadora, professores Dr. Daniel Pereira e Dr. Jailton Marques, por aceitarem o convite e fazer parte da concretização de mais uma conquista.

À UFS e UFPB, pelo suporte para o desenvolvimento do trabalho experimental.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Expresso a minha profunda gratidão aos professores, colegas e técnicos que se fizeram fundamentais para a realização deste trabalho.

A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas
pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo
que todo mundo vê. (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Embora tenham sido encontrados novos campos de petróleo, os combustíveis fósseis são recursos finitos e não renováveis. Novas fontes de energias renováveis estão sendo pesquisadas como uma fonte alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis. As vantagens dos recursos renováveis e de baixo custo, em prol da sustentabilidade, acelerou o desenvolvimento e a utilização de biomassa para a produção diversificada de produtos químicos, permitindo uma menor dependência de combustíveis fósseis com os consequentes benefícios do ponto de vista ecológico e econômico. A degradação térmica de materiais lignocelulósicos é uma das vias mais promissoras para a obtenção de fontes de energia e produtos químicos a partir de biomassa. A pirólise é o principal método de conversão termoquímica onde a matéria orgânica é convertida por aquecimento sob uma atmosfera inerte em gases, bio-óleo e biocarvão. Neste trabalho, as sementes e as tortas da *Moringa oleifera* Lam. obtidos através da extração do óleo com solvente orgânico e por prensagem, nomeados tortas químicas e mecânica, foram investigadas como uma fonte potencial para produção de bio-óleo. As caracterizações das biomassas foram realizadas através das análises de teor de óleo, umidade, cinzas, voláteis, análise estrutural e termogravimetria. Os valores de poder calorífico das biomassas variaram entre 17 e 21 MJ / kg. Os resultados iniciais mostraram que a biomassa da *M. oleifera* pode produzir energia através de processos de conversão termoquímica. A partir da otimização das condições de pirólise num reator de leito fixo, para a biomassa em pó, a temperatura de 600 °C e fluxo de N₂ de 1 mL/min foram escolhidos, onde foram obtidos os rendimentos de 20,29, 24,61 e 55,09 % para a fase líquida (aquosa + bio-óleo), biocarvão e gás de pirólise, respectivamente. Da análise CG/EM, foi possível identificar e quantificar as classes químicas presentes no bio-óleo da semente em pó, onde foi observado um alto teor de ácidos carboxílicos com, aproximadamente, 70 % de área percentual, sendo o restante, atribuído a funções nitrogenadas, fenóis, entre outros. Para os bio-óleos das biomassas em pastilhas, os ácidos carboxílicos também foram encontrados em maiores concentrações para os bio-óleos de semente, tortas mecânica e ultrassom com teores de 21 a 27 % para os ácidos oleico e linoleico. Já para a torta *Soxhlet*, foi obtida uma maior concentração de fenóis e funções nitrogenadas com um percentual de 43% em ambas. Assim, o bio-óleo da moringa apresentou bons resultados para a sua industrialização, podendo ser aplicado na indústria como flavorizantes, resinas, agroquímicos e fertilizantes.

PALAVRAS-CHAVE: *Moringa oleifera* Lam.; pirólise; bio-óleo.

ABSTRACT

Although they have been found new oil fields, the fossil fuels are finite and non-renewable resources. New sources of renewable energy are being researched as an alternative source to replacement of fossil fuels. The advantages of renewable resources and low cost, in favor of sustainability, accelerated the development and use of biomass for the diversified production of chemical products, allowing a lower fossil fuel dependence with the benefits resulting of ecological and economic point of view. The thermal degradation of lignocellulosic materials is one of the most promising avenues for obtaining energy sources and chemical products from biomass. The pyrolysis is the main thermochemical conversion method where the organic material is converted by heating under an inert atmosphere in gases, condensable gases (recovered as product liquid) and a solid (char). In this study, the seeds and seed waste *Moringa oleifera* Lam. obtained through the oil extraction with solvent and pressing, they were named as chemical and mechanical cakes, they were investigated as a potential source for bio-oil production. The chemical and thermochemical characterization of biomass were conducted through the oil content analysis, moisture, ash, volatile, structural analysis and thermogravimetry. The calorific value of the biomass ranged between 17 and 21 MJ / kg. The initial results showed that the biomass of *M. oleifera* can potentially produce energy by thermochemical conversion processes. Based on the optimization of the pyrolysis conditions in a fixed bed reactor, for biomass powder, the temperature of 600 °C and N₂ flow of 1 ml / min were chosen, where the yields obtained were 20,29, 24,61 and 55,09 % for the liquid phase (aqueous phase + bio-oil), biochar and biogas, respectively. The chromatographic analysis of bio-oil seed powder was possible to identify and to quantify the chemical classes present in bio-oil, where a high content of carboxylic acids was observed with approximately 70% of area percent, the remainder being assigned to nitrogen function, phenols, hydrocarbons, among others. For the GC/MS analysis bio-oils from the biomass pellets, the carboxylic acids were also found in higher concentrations for bio-oils of seed, mechanical and ultrasound cakes with contents from 21 to 27 % for oleic and linoleic acids. However for the *Soxhlet* cakes, the higher concentration of phenolics and nitrogen function with a percentage of 43% was obtained in both. Therefore, the bio-oil *Moringa* exhibited good results for the industrialization and it can be applied in industry as flavorings, resins, pesticides and fertilizers.

KEYWORDS: *Moringa oleifera* Lam.; pyrolysis; bio-oil.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições experimentais de pirólise para a produção de bio-óleo com a semente da <i>Moringa oleifera</i>	38
Tabela 2 - Teores percentuais de umidade, cinzas, voláteis e óleo das biomassas da moringa.	43
Tabela 3 - Análise elementar (%) das biomassas da moringa.	45
Tabela 4 - PCS (MJ/kg) das amostras em estudo e de algumas biomassas de tortas existentes na literatura.	47
Tabela 5 - Percentual de perda mássica total para as amostras na faixa de temperatura de 30 a 500 °C e 30 a 600 °C e temperatura de perda mássica máxima.....	50
Tabela 6 - Percentual de perda mássica para cada evento térmico.....	53
Tabela 7 - Rendimento das fases líquida, sólida e gasosa da semente em pó para as condições experimentais de pirólise.....	57
Tabela 8 - Rendimento das fases líquida, sólida e gasosa das biomassas em pastilhas para a condição de pirólise à 600 °C e 1 mL.min ⁻¹	59
Tabela 9 - Percentual de perda mássica total para as condições experimentais na faixa de temperatura de 30 a 600 °C.....	61
Tabela 10 - Percentual de perda mássica do bio-óleo da semente em pó para cada evento térmico.....	62
Tabela 11- Percentual de degradação mássica do bio-óleo das biomassas em pastilhas para cada evento térmico.....	63
Tabela 12 - Área Percentual dos compostos dos bio-óleos das biomassas em pastilhas por classes químicas.....	70
Tabela 13 - Identificação do padrão de ácidos com seus respectivos tempos de retenção (min), íons (m/z) e fórmula química.....	89
Tabela 14 - Identificação do padrão de fenóis com seus respectivos tempos de retenção (min), íons (m/z) e fórmula química.....	90
Tabela 15 - Identificação do padrão de n-alcenos com seus respectivos tempos de retenção (min).	91
Tabela 16 - Identificação do bio-óleo da semente à 500 °C e 1mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.....	92

Tabela 17 - Identificação do bio-óleo da semente à 500 °C e 3 mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.	94
Tabela 18 - Identificação do bio-óleo da semente à 600 °C e 1 mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.	96
Tabela 19 - Identificação do bio-óleo da semente à 600 °C e 3 mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.	98
Tabela 20 - Identificação do bio-óleo da semente em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.	100
Tabela 21 - Identificação do bio-óleo da torta mecânica em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.	102
Tabela 22 - Identificação do bio-óleo da torta ultrassom em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.	104
Tabela 23 - Identificação do bio-óleo da torta <i>Soxhlet</i> em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Árvore da espécie <i>Moringa oleifera</i>	16
Figura 2 - Subprodutos da <i>Moringa oleifera</i> Lam (a) flores, (b) folha, (c) semente, (d) vagem madura (e) vagem com sementes expostas.....	17
Figura 3 - Processos de conversão térmica da biomassa, produtos e aplicações.....	23
Figura 4 - Sistema de separação granulométrica com peneiras de agitação mecânica.....	31
Figura 5 - Extração da torta em prensa extratora.....	31
Figura 6 - Sistema de extração <i>soxhlet</i> . Fonte: Pereira, 2011.	32
Figura 7- Ilustração do reator de leito fixo para a investigação da pirólise da biomassa em escala de bancada.....	37
Figura 8 - Pastilhas da torta via <i>soxhlet</i> da moringa para alimentação no reator.	40
Figura 9 - Reação geral para a derivatização com BSTFA.	41
Figura 10 - Curvas TG e DTG para semente da moringa a um aquecimento de 30 a 1000 °C.	49
Figura 11 - Curvas TG para as amostras a um aquecimento de 30 a 600 °C.....	50
Figura 12 - Curvas DTG para as amostras a um aquecimento de 30 a 600 °C.....	52
Figura 13 - Espectro do infravermelho para as biomassas da <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	54
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura para a semente (14a - x250 / 14b- x1000), torta mecânica (14c - x250 / 14d - x1000), torta <i>soxhlet</i> (14e - x250 / 14f - x1000) e torta_ultrassom (14g - x250 / 14h- x1000).....	56
Figura 15 - Curvas TG do bio-óleo da semente em pó para diferentes condições experimentais.....	61
Figura 16 - Curvas DTG do bio-óleo da semente em pó para diferentes condições experimentais.....	62
Figura 17 - Curvas DTG dos bio-óleos das biomassas em pastilhas à 600 °C e 1mL.min ⁻¹	63
Figura 18 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo da semente da <i>Moringa oleifera</i> Lam. para as diferentes condições experimentais.....	65
Figura 19 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo da semente da <i>Moringa oleifera</i> Lam à 600 °C e 1 mL.min ⁻¹	65

Figura 20 - Distribuição dos compostos do bio-óleo da semente em pó por classes químicas nas quatro condições de pirólise.....	67
Figura 21 - Cromatograma de íons totais dos bio-óleo das biomassas da <i>Moringa oleifera</i> Lam à 600 °C e 1 mL.min ⁻¹	69
Figura 22 - Distribuição dos compostos do bio-óleo das biomassas em pastilhas por classes químicas à 600 °C e 1 mL/min.	70
Figura 23 - Curvas TG para semente da moringa em triplicata.....	85
Figura 24 - Curvas TG para torta via ultrassom em triplicata.	85
Figura 25 - Curvas TG para torta mecânica em triplicata.	86
Figura 26 - Curvas TG para torta via <i>soxhlet</i> em triplicata.	86
Figura 27 - Curvas DTG para semente da moringa em triplicata.....	87
Figura 28 - Curvas DTG para torta via ultrassom em triplicata.	87
Figura 29 - Curvas DTG para torta mecânica em triplicata.	88
Figura 30 - Curvas DTG para torta via <i>soxhlet</i> em triplicata.	88

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE FIGURAS	9
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	15
3.1.1 Componentes da moringa.....	16
3.1.2 Potencialidades da moringa.....	18
3.1.3 Torta da <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	20
3.2 Biomassa.....	21
3.3 Pirólise da biomassa.....	24
3.4 Bio-óleo	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Material de estudo.....	30
4.2 Métodos de obtenção da torta	31
4.2.1 Processo de extração mecânica via prensa extratora.....	31
4.2.2 Processo de extração com solvente via <i>soxhlet</i>	32
4.2.3 Processo de extração com solvente via ultrassom.....	32
4.3 Caracterização da torta.....	33
4.3.1 Teor de umidade, cinzas, voláteis e óleo.....	33
4.3.2 Análise elementar CHN	35
4.3.3 Poder calorífico superior (PCS)	35
4.3.4 Análise termogravimétrica (TG)	35
4.3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.4 Produção de bio-óleo	37
4.4.1 Separação da fase aquosa do bio-óleo.....	38

4.4.2	Balço de massa (BM)	39
4.4.3	Alimentaço das biomassas no reator	40
4.5	Caracterizaço ffsico-qufmica do bio-6leo	40
4.6	Caracterizaço dos compostos org6nicos do bio-6leo	40
4.6.1	Derivatizaço do bio-6leo com BSTFA	40
4.6.2	An6lise em CG/EM	41
5	RESULTADOS E DISCUSS6ES	43
5.1	Caracterizaço das biomassas	43
5.1.1	Teor de umidade, cinzas, vol6teis e 6leo	43
5.1.2	An6lise elementar CHN e poder calorffico superior	45
5.1.3	An6lises termogravim6tricas	48
5.1.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	53
5.1.5	Microscopia eletr6nica de varredura (MEV)	55
5.2	Produço do bio-6leo	57
5.2.1	Otimizaço das vari6veis de pir6lise para o bio-6leo da semente em p6	57
5.2.2	Rendimento dos produtos de pir6lise para as biomassas em pastilhas	59
5.3	Caracterizaço do bio-6leo	60
5.3.1	An6lise termogravim6trica dos bio-6leos	60
5.3.2	An6lise dos compostos org6nicos por CG/EM	64
6	CONCLUS6ES	72
7	REFER6NCIAS BIBLIOGR6FICAS	74
	AP6NDICE A	85
	AP6NDICE B	89
	AP6NDICE C	92
	AP6NDICE D	100

1 INTRODUÇÃO

O bio-óleo, conhecido como vapores condensáveis ou óleo resultante da pirólise de biomassa, é uma mistura complexa de compostos oxigenados e instável termo e quimicamente. É um combustível líquido renovável, sendo esta a principal vantagem sobre os derivados do petróleo e podendo ser usado para a produção de diversas substâncias químicas (VESES *et al.*, 2015).

Pesquisas em bio-óleo estão crescendo para suprir deficiências energéticas da indústria petrolífera e diminuir a geração de resíduos na indústria alimentícia. Resíduos de origem vegetal e animal, resíduos agrícolas, resíduos florestais, excrementos animais, carvão vegetal, álcool, óleos animais e vegetais, tortas residuais de biodiesel, gás de pirólise e etc., são formas de biomassa potencialmente utilizáveis para produção de energia, podendo ser transformados, por exemplo, por processos termoquímicos contínuos ou semicontínuos.

O uso da biomassa para processos de produção de bio-óleo é dado, mais comumente, por pirólise. A pirólise consiste na decomposição dos compostos orgânicos em meio inerte, sob alta temperatura (acima de 400°C). Nesse processo, a matéria-prima é convertida em produtos sólidos, líquidos ou gasosos, cuja composição varia de acordo com as condições reacionais do processo e da composição da biomassa empregada. Como vantagens, têm-se a substituição aos combustíveis fósseis, podendo citar a menor poluição atmosférica global e localizada, estabilidade do ciclo de carbono e maior emprego de mão de obra. Portanto, o bio-óleo busca utilizar a pirólise da biomassa como fonte de energia de conversão da matéria orgânica em compostos menores e similares aos combustíveis fósseis.

O resíduo (torta) gerado na remoção do óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam., seja por extração mecânica ou por extração com solvente, são usados frequentemente como adsorvente, agente coagulante e óleo vegetal. No entanto, a torta da moringa é pouco estudada na literatura como fonte produtora de biocombustíveis. Tendo em vista a escassez de aplicabilidade da torta da moringa, torna-se pertinente o desenvolvimento de estratégias para o uso racional deste resíduo. Nesse contexto, considera-se a relevância de aumentar a funcionalidade dos resíduos obtidos da extração de óleo da *Moringa oleifera* Lam., aliado ao potencial de empregar em um processo de craqueamento pirolítico desta biomassa para a obtenção de bio-óleo. Sendo este, uma forma lógica de substituir fontes não renováveis de forma mais limpa e biosustentáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar o bio-óleo proveniente da torta da *Moringa oleifera* Lam. por processo contínuo em reator de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Obter tortas da *Moringa oleifera* Lam. por extração do óleo das sementes;
- ✓ Caracterizar as tortas da *Moringa oleifera* Lam.;
- ✓ Avaliar o potencial energético da biomassa estudada;
- ✓ Otimizar as variáveis (temperatura de pirólise e fluxo de nitrogênio) de produção de bio-óleo;
- ✓ Caracterizar físico-quimicamente o bio-óleo através da análise termogravimétrica;
- ✓ Otimizar a caracterização de compostos orgânicos do bio-óleo por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 *Moringa oleifera* Lam.

O gênero *Moringa*, único representante da família *Moringaceae*, é constituído por quatorze espécies arbóreas e arbustivas, sete delas raras e as outras sete, *Moringa oleifera*, *Moringa concanensis*, *Moringa peregrina*, *Moringa stenopetala*, *Moringa longituba*, *Moringa ovalifolia*, *Moringa drouhardii*, encontradas distribuídas nas regiões tropicais do mundo, principalmente, nos continentes Asiático e Africano. Dentre as espécies descritas para o gênero, destaca-se a *Moringa oleifera* Lamarck, nativa do norte Indiano (JAHN, 2006; ANWAR *et al.*, 2007; BARRETO *et al.*, 2009) e encontrada em abundância. Se adapta em regiões que compreendem desde o clima subtropical seco e úmido a tropicais secos e florestas úmidas; e, é tolerante a uma ampla faixa de solos, no entanto, se desenvolve melhor em solos neutros a levemente ácidos (GALLÃO *et al.*, 2006; CARDOSO *et al.*, 2008; PEREIRA, 2011).

Desde a década de 1970, esta planta tem feito progressos nas sociedades menos desenvolvidas quanto à sua inserção na dieta alimentar (RICHTER *et al.*, 2003; SÁNCHEZ, *et al.*, 2006; MAHMOOD *et al.*, 2010) pois seus frutos, sementes, folhas e flores têm excelente valor nutricional e são consumidas tanto na alimentação humana quanto animal (RASHID *et al.*, 2008). Ao longo desses anos, o interesse pelo seu cultivo tem se estendido em países onde ela não é nativa, devido à sua versatilidade que, além de possuir um alto valor nutricional na alimentação, sendo extremamente efetivo no combate à desnutrição, ainda apresenta importância econômica na manipulação de medicamentos e para fins industriais (KHALAFALLA *et al.*, 2010; PASSOS *et al.*, 2012; SERAFINI *et al.*, 2013).

No Brasil, esta espécie foi implantada em 1950, inicialmente na região Nordeste, nos estados do Maranhão, Piauí e Ceará, onde é popularmente conhecida como quiabo de quina, lírio-branco ou moringa (CYSNE, 2006). Contudo, é encontrada com facilidade em diversas localidades do país.

O uso da moringa no Brasil se deu, preliminarmente, como coagulante em 1996, com a vinda da Dra. Samia Jahn ao nordeste brasileiro para um *workshop*, onde ministrou inúmeras palestras pelo país. A Dra. Jahn, pesquisadora da potencialidade da *Moringa* como coagulante há mais de duas décadas, a utilizou como solução alternativa de abastecimento de

água de casas isoladas na zona rural em países, como o Sudão e o Egito na África (GERDES, 1996 *apud* BORBA, 2001).

A visita da Dra. Jahn foi de suma importância para o incentivo à pesquisa do uso da *Moringa oleifera* no país, principalmente no Nordeste, e, conseqüentemente, grupos de pesquisadores de organizações não governamentais, foram motivados a investir no seu estudo com o objetivo do seu desenvolvimento econômico-social e na melhoria da saúde pública. Esses grupos obtiveram bons resultados na clarificação de águas turvas da região (BORBA, 2001; PEREIRA, 2011).

3.1.1 Componentes da moringa

A moringa é uma leguminosa perene e caducifólia que apresenta um tronco único de porte médio e possui uma copa aberta em forma de sombrinha (Figura 1). Seu crescimento é rápido, produzindo flores e frutos dentro de um ano de plantio, atingindo até 10 metros de altura. A sua proliferação é dada por meio de sementes, mudas ou estacas. A espécie é forte, não requerendo cuidados especiais (CYSNE, 2006; ALMEIDA, 2010).



Figura 1- Árvore da espécie *Moringa oleifera*.

A árvore é constituída por diversos subprodutos, tais como: vagens longas, folhas, flores brancas, sementes e raiz (Figura 2), podendo ser empregados em nutrição, agricultura, indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia, e até mesmo como lubrificante e

biocombustível (SANTANA *et al.*, 2010). A moringa é um importante gênero alimentício em que todas as partes da planta podem ser utilizadas como um vegetal altamente nutritivo, contendo um teor significativo de proteínas, vitaminas e minerais (MANZOOR *et al.*, 2007; TEXEIRA *et al.*, 2014).



Figura 2 - Subprodutos da *Moringa oleifera* Lam (a) flores, (b) folha, (c) semente, (d) vagem madura (e) vagem com sementes expostas.

Na casca da *Moringa oleifera* é verificada a presença de látex (CYSNE, 2006). As vagens (frutos) são inicialmente verdes e finos, à medida que vai amadurecendo, sua coloração se torna marrom e sua largura aumenta (ALMEIDA, 2010). O comprimento das vagens, por ser variável, é classificado em três grupos: vagens curtas, cujo comprimento varia entre 15 a 25 cm; vagens médias, variando entre 25 a 40 cm e vagens longas, variando entre 40 a 90 cm (PEREIRA, 2011). Contêm em seu interior de 10 a 20 sementes armazenadas em uma polpa branca (CYSNE, 2006).

As folhas são ricas em vitaminas A e C, fósforo, cálcio, ferro e importante fonte de proteínas, podendo ser utilizada na suplementação alimentar e não contêm taninos, lectinas ou inibidores de tripsina (ALMEIDA, 2010; SANTANA *et al.*, 2010; HENRIQUES *et al.*, 2014). No Oeste da África, vários países a utilizam comercialmente na alimentação humana, por apresentar betacaroteno, vitamina C, proteína, ferro, fósforo (ALVES *et al.*, 2005; PASSOS *et al.*, 2012). A farinha de folha tem sido utilizada como uma fonte de alimento alternativa de combate à desnutrição, especialmente, entre crianças e bebês (ANWAR *et al.*, 2007).

As flores são diclamídeas, ou seja, o perianto se divide em cálice e corola. São ainda bastante perfumadas, de cores creme ou branca (CYSNE, 2006). Apresentam propriedades melíferas sendo, portanto, aproveitadas na apicultura (ALVES *et al.*, 2005). São ricas em cálcio, potássio e antioxidantes, sendo também utilizada na dieta humana, principalmente nas Filipinas (SÁNCHEZ *et al.*, 2006).

As sementes, ricas em proteínas (33,9%) e lipídeos (37,2%), são escuras por fora e contêm no seu interior uma massa branca e oleosa (PEREIRA, 2011; PASSOS, 2012). Apresentam uma proteína de massa molecular de 6.500 Daltons na qual é atribuída a capacidade de coagular e flocular coloides em águas que apresentam cor e turbidez.

3.1.2 Potencialidades da moringa

As sementes da Moringa podem ser uma alternativa para a substituição de algumas sementes de leguminosas, como uma fonte de proteína de alta qualidade, uma maneira de tratar a água em áreas rurais onde recursos hídricos adequados não estão disponíveis (FERREIRA, 2008). A biomassa resultante da extração do óleo das sementes é utilizada como condicionador do solo, fertilizante e na alimentação animal (SANTANA *et al.*, 2010). Além disso, a extração melhora a eficiência de coagulação em relação ao pó das sementes integrais já que a natureza gordurosa destas pode causar entupimento dos filtros (ALMEIDA, 2010).

As vagens da *Moringa oleifera* Lam. foram empregadas como um adsorvente de baixo custo e eficaz para a remoção de compostos orgânicos, como: benzeno, tolueno e etilbenzeno em soluções aquosas, apresentando-se como uma alternativa mais rentável para o tratamento de águas residuais (AKHTAR *et al.*, 2007). Vieira *et al.* (2010) também utilizaram o fruto da moringa como adsorvente, porém foram avaliados os efeitos do tempo de agitação, pH e dosagem de biomassa *Moringa oleifera*. A eficiência de remoção, utilizando uma massa de 0,2 g, foi de até 98%, tanto para cor e turbidez.

Vacas leiteiras foram alimentadas com folhagens de moringa objetivando analisar o efeito sobre o consumo, digestão, produção e composição do leite. Os resultados mostraram que a inclusão da moringa como suplemento proteico alimentar, melhorou o consumo e a digestão da dieta, aumentou na produção sem alteração na composição de leite (SÁNCHEZ *et al.*, 2006).

Assim como as várias partes da planta, as folhas foram citadas na literatura por ser valiosa contra uma ampla variedade de doenças (RAJANANDH *et al.*, 2012). Awodele *et al.* (2012), avaliaram o efeito toxicológico do uso popular indiscriminado do extrato da folha da

Moringa oleifera para o tratamento de diversas doenças. Os resultados sugeriram que a moringa é relativamente segura ao ser humano em curto prazo, porém, as consequências de sua administração em longo prazo ainda estão sendo estudadas. Diferentes extratos das folhas da *Moringa oleifera* foram testados onde os ingredientes ativos foram dissolvidos em água quente (80 °C) e etanol para avaliar sua atividade contra a leucemia e células de hepatocarcinoma *in vitro*. Os extratos podem matar a maioria (70 - 86 %) das células anormais entre células primárias colhidas a partir de 10 pacientes com leucemia linfoblástica aguda e 15 com leucemia mielóide aguda, bem como pode matar 75% de uma cultura de células de hepatocarcinoma celular. Portanto, foi verificado que os extratos podem ser uma fonte de tratamento natural para doenças como o câncer (KHALAFALLA *et al.*, 2010).

Pontual *et al.* (2012) relataram a detecção e caracterização da atividade caseinolítica e coagulativa do leite com as flores da moringa utilizando como substrato a azocaseína e o leite desnatado. Os resultados mostram que a proteína precipitada contém uma mistura de cisteína, serina, ácido aspártico e proteases dependentes do cálcio, como também, foi evidenciado diferentes sensibilidades no tratamento do pH, tanto na atividade caseinolítica, quanto na coagulação do leite. Do ponto de vista do tratamento de alimentos e engenharia, a proteína precipitada é uma nova fonte de proteases com potencial uso para produção de queijo. Além de serem úteis na indústria alimentícia, as flores também são consideradas purificadores naturais. Gupta *et al.* (2010) otimizaram o uso das flores da moringa na descoloração eletroquímica e desintoxicação de efluentes têxteis contendo corantes reativos. Os resultados evidenciaram uma diminuição no pH, DBO, DQO e na concentração de metais pesados, estabelecendo claramente o papel das flores no tratamento de efluentes de águas residuais.

Cardoso *et al.* (2008) otimizaram os tempos de misturas (lenta e rápida) e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta, utilizando como coagulante a solução extraída da polpa da semente. Os melhores resultados obtidos foram, no tempo de mistura rápida e lenta, de 3 e 15 min., respectivamente, pois foram encontrados bons valores de remoção dos parâmetros avaliados. Já o tempo de decantação ideal foi de 90 min. A *Moringa oleifera* Lam. apresentou-se eficiente na remoção de cor e turbidez, sendo avaliada, então, como um processo promissor na etapa de coagulação/floculação de águas potáveis. A utilização dessa semente pode ser considerada como um tratamento alternativo ao tratamento convencional (SILVA, 2012).

Nwaiwu *et al.* (2012) evidenciaram que as sementes de *M. oleifera* apresentam o melhor potencial de coagulação/floculação quando comparadas às folhas, vagens e cascas. No

entanto, pode ser feita uma combinação de sementes e extratos de folhas sem perder a eficiência e mantendo o baixo custo para a sua aplicação no tratamento de água. Valverde *et al.* (2014) verificou que o uso da semente da moringa em pó como coagulante é interessante até o período de uma semana, pois as propriedades coagulantes tendem a diminuir com o tempo de armazenamento.

O óleo extraído das sementes possui excelente qualidade podendo ser usado pelas indústrias alimentícias, farmacêutica e de cosméticos, bem como para cozinhar e confeccionar sabão (RASHID *et al.*, 2008; PEREIRA, 2011). Além disso, ainda é possível mencioná-las como uma fonte potencial para a produção do biodiesel a partir da sua extração (RASHID *et al.*, 2008; SILVA, 2012; SILVA *et al.*, 2013).

3.1.3 Torta da *Moringa oleifera* Lam.

A moringa, como descrito previamente, vem sendo difundida pelo país, especialmente, em todo o semiárido nordestino, pois é muito resistente ao clima seco e devido à sua versatilidade de uso, abrangendo os segmentos alimentícios, farmacêuticos e industriais. No entanto, mediante a uma extensa pesquisa bibliográfica, foi observado que os estudos envolvendo a aplicabilidade da torta da moringa têm sido exaustivamente e, quase que, exclusivamente, resumidos ao seu uso no tratamento de água para uso doméstico e na coagulação de materiais sólidos em suspensão, bactérias e outros microrganismos, como pode ser visto nos trabalhos de Almeida (2010), que avaliou a aplicabilidade da torta das sementes de *Moringa oleifera* para adsorver os compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno e *o*-xileno (BTEX) em soluções aquosas; Gonçalves *et al.*, (2013), como adsorvente para remoção de metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo; e, Santos *et al.* (2011), para o tratamento e clarificação da água com tortas provenientes da extração química e mecânica

Além disso, a torta da moringa também foi caracterizada química e físico-quimicamente em trabalhos como Santana *et al.* (2010), onde foi exibido o potencial da torta como coagulante e, mais recentemente, por Titiloye *et al.* (2013) e Salaheldeen *et al.* (2014) como biocombustível. Titiloye *et al.* (2013) caracterizou inúmeras biomassas do oeste da África, dentre elas, a torta mecânica da moringa em que obteve um poder calorífico de 20,47 MJ/kg. Salaheldeen *et al.* (2014), avaliaram o poder calorífico das cascas, do óleo das sementes da *Moringa peregrina* e do bio-óleo da torta, obtendo 18,21, 39,99 e 20,65 MJ/kg, respectivamente. Os valores de aquecimento superior (poder calorífico) variando entre 12 e 21 MJ/kg, implica que eles podem ser fontes de energia potenciais na produção de bio-óleo.

Portanto, diante da vasta aplicabilidade dos subprodutos da moringa e do uso, ainda, escasso da biomassa quanto ao seu potencial promissor como biocombustível, surgiu a necessidade de utilizá-la de modo relevante para o desenvolvimento de estratégias para o uso racional deste resíduo.

3.2 Biomassa

A biomassa é considerada uma fonte de energia renovável com maior potencial para contribuir com as necessidades de energia da sociedade moderna para os países industrializados e em desenvolvimento em todo o mundo (DEMIRBAS *et al.*, 2009). As fontes de biomassa incluem madeira e resíduos de madeira, colheitas agrícolas e seus resíduos, resíduo sólido municipal, resíduos animais, resíduo de processamento de alimento, plantas aquáticas, algas, entre outros (DEMIRBAS, 2001). Em suma, consiste de toda a matéria orgânica que pode ser potencialmente utilizáveis para produção de energia (SANTOS, 2013), permitindo uma menor dependência dos combustíveis fósseis e, conseqüentemente, acarretando em benefícios do ponto de vista ecológico e econômico (VESES *et al.*, 2015).

A biomassa, durante a maior parte da história da humanidade, foi a principal fonte de energia primária. Somente a partir das revoluções industriais que ela foi substituída, pelo carvão mineral e, em seguida, pelo petróleo. Entretanto, apesar dos combustíveis fósseis também serem derivados da matéria orgânica (vegetal ou animal), a sua combustão provoca a emissão de gases poluentes que causam graves impactos ao meio ambiente (MA *et al.*, 2006; BASU, 2010).

Hoje, o mundo se encontra diante de uma grave situação para seu suprimento energético sustentável, uma vez que a produção mundial de combustíveis fósseis tem contribuído significativamente para o aumento dos problemas ambientais, principalmente, em relação à poluição do ar; além de ser uma fonte limitada, causando variação no custo (MA *et al.*, 2006; JIMÉNEZ-MORALES *et al.*, 2010).

Todos esses fatores supracitados demandam, de imediato, uma concentração de esforços para dispor de maior flexibilidade possível de opções no campo energético (GHETTI *et al.*, 1996; JIMENEZ-MORALES *et al.*, 2010). Para tal, é fundamental inverter o quadro de consumo atual, dependente de poucas fontes energéticas, para uma estrutura de consumo na qual seja utilizado um maior número de possibilidades e, dentre essas, principalmente os países em desenvolvimento como o Brasil, é que ressurge a biomassa, que por ser renovável

constitui a mais promissora fonte alternativa para uma situação de suprimento energético que só tende a se agravar (SANTOS, 2013).

A queima do combustível obtido da biomassa não contribui significativamente para o aumento do dióxido de carbono na atmosfera, uma vez que replantando a biomassa colhida, garante-se que o dióxido de carbono emitido pela sua combustão seja absorvido e retornado para o novo ciclo de crescimento da planta. Logo, os biocombustíveis, cuja produção têm aumentado com bastante rapidez mundialmente, oferecem muitos benefícios pois geram significativamente menos emissões de gases de efeito estufa do que os combustíveis de origem fóssil, promovendo a sustentabilidade, o desenvolvimento regional, a estrutura social e agricultura e segurança do provisãoamento (DEMIRBAS, A. H. & DEMIRBAS, I., 2007). Com relação aos demais poluentes, a biomassa apresenta um teor desprezível de enxofre e nitrogênio, que gera emissões de SO₂ e NO_x muito baixas comparadas a qualquer outro combustível fóssil convencional (QI *et al.*, 2007).

A bioenergia rural ainda é a forma predominante de energia utilizada por pessoas nos países menos desenvolvidos. A bioenergia a partir de biomassa corresponde por cerca de 15% do consumo de energia primária do mundo e cerca de 38% do consumo de energia primária nos países em desenvolvimento. Além disso, muitas vezes, a bioenergia é responsável por mais de 90% do total das fontes de energia em zonas rurais de alguns países em desenvolvimento (DEMIRBAS, A. H. & DEMIRBAS, I., 2007).

Os principais polímeros naturais de carboidratos da biomassa derivada de plantas são conhecidos como celulose, hemicelulose e lignina, compostos orgânicos leves e minerais inorgânicos. A composição percentual destes constituintes varia de acordo com a biomassa considerada. A degradação térmica de biomassas lignocelulósicas é uma das vias mais promissoras para a obtenção de fontes de energia e produtos químicos a partir de biomassa (VESES *et al.*, 2015). Sendo esta, não participante da cadeia alimentar humana e, portanto, seu uso para gás de pirólise ou bio-óleo faz não ameaçar a oferta de alimentos do mundo (BASU, 2010).

Li *et al.* (2011) reportaram, para a madeira de eucalipto australiano, uma composição de 24,7 % de lignina, 42,4 % de celulose, 23,8 % de hemicelulose e 9,1 % de outros compostos, principalmente, os carboidratos. Titiloye *et al.* (2013) mencionaram o teor de lignina para torta da moringa com $24,96 \pm 1,26$ %. Já para o bagaço da cana, palha de arroz, casca de frutas parinari, torta da semente de pinhão manso e vagens de cacau, os autores obtiveram teores de lignina abaixo de 30%. Em geral, teores de lignina inferiores a 30 %, sugerem um produto de pirólise mais leve, o que pode ser considerado um melhor bio-óleo

para uso como combustível. Por esta razão, os resíduos agrícolas têm um elevado potencial para a sua conversão em biocombustível por processos termoquímicos como a pirólise rápida (GHETTI *et al.*, 1996).

A conversão da biomassa em energia, geralmente em eletricidade ou como combustível para um motor de combustão interna, pode ser realizada utilizando uma série de vias diferentes, cada um deles com vantagens e desvantagens específicas (BRIDGWATER, 2012). Dentre as diversas tecnologias para a transformação do material vegetal em combustível, as principais podem ser classificadas em processos termoquímicos, bioquímicos e físicos ou mecânicos. Entre os processos de conversão termoquímicos estão a gaseificação, combustão, liquefação direta e pirólise (Figura 3), que se caracterizam pelo fornecimento de calor à biomassa, na ausência ou não de agentes oxidantes, sendo a quantidade de agente oxidante fornecido ao sistema, o diferencial entre os processos.

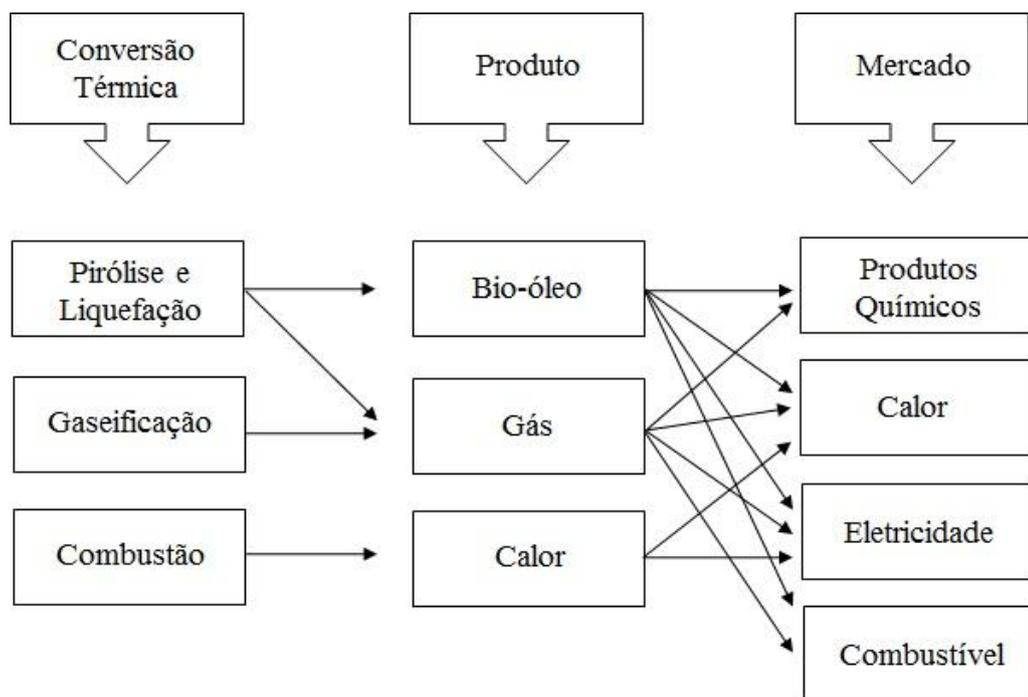


Figura 3 - Processos de conversão térmica da biomassa, produtos e aplicações.

O processo de gaseificação é realizado a elevadas temperaturas, acima dos 800 °C, com um longo tempo de residência (BRIDGWATER, 2006) gerando hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água através da combustão parcial (MOHAN *et al.*, 2006). Tanto os processos de gaseificação quanto os de combustão convertem material carbonoso em gases (RODRIGUES, 2008). A pirólise e a liquefação são processos termoquímicos diferenciados que decompõem termicamente os compostos orgânicos da biomassa em produtos líquidos (BRIDGWATER, 2007).

Tendo em vista os principais métodos de conversão de biomassa, a pirólise é um dos métodos mais eficientes na produção de biocombustível, que tem como princípio aquecer materiais orgânicos acima de 400 °C, na ausência de oxigênio ou quando há menos oxigênio do que o exigido estequiometricamente para a combustão completa, produzindo produtos gasosos, vapores condensáveis e um resíduo sólido. Os vapores condensáveis do processo de pirólise são genericamente chamados de bio-óleo. Em geral, o processo ocorre na ausência de catalisador (pirólise térmica), embora a pirólise catalítica seja estudada por alguns autores (GUSMÃO *et al.*, 1989; ENCINAR *et al.*, 2009).

3.3 Pirólise da biomassa

A pirólise remonta a tempos do Egito Antigo, onde o alcatrão obtido a partir de pirólise era utilizado para a calafetagem dos barcos e como agente de embalsamamento. Desde então, o processo de pirólise foi melhorado sendo amplamente utilizado na produção de carvão e coque (MULLANEY, 2002; MOHAN *et al.*, 2006). Há vários anos, vem sendo relatada como uma técnica analítica. É um método simples e rápido de decomposição termoquímica de biomassa em uma gama de produtos úteis na ausência total ou oferta limitada de agentes oxidantes, aplicada para desvendar estruturas complexas de matriz polimérica (IGLESIAS *et al.*, 2000; BASU, 2010).

A técnica de pirólise analítica envolve a observação comportamental das moléculas geradas durante o processo e/ou os fragmentos moleculares resultantes. A fragmentação é característica da molécula original, baseando-se nas forças das ligações entre seus átomos, onde a quebra das ligações químicas ocorrem utilizando apenas a energia térmica. A análise desses dados contém informações sobre a natureza e a identidade da molécula original. A produção de uma variedade de moléculas menores a partir de algumas moléculas originalmente maiores tem promovido o uso da pirólise como uma técnica de preparação de amostra, estendendo assim, a aplicabilidade da instrumentação (WAMPLER, 2007).

A pirólise consiste no aquecimento da biomassa, a uma taxa específica até uma dada temperatura, conhecida como a temperatura de pirólise, a qual é mantida por tempo determinado. Durante a pirólise, moléculas complexas de hidrocarbonetos se decompõem em moléculas relativamente menores e mais simples. A natureza de seu produto depende de vários fatores, incluindo a temperatura da pirólise e taxa de aquecimento (BASU, 2010). Neste processo, a matéria orgânica é convertida por aquecimento sob uma atmosfera inerte

em gases não-condensáveis, gases condensáveis (que são recuperados como o produto líquido) e um produto sólido (carvão) (VESES *et al.*, 2015).

Em 1980, os cientistas descobriram que o rendimento líquido de pirólise, poderia ser aumentado na pirólise rápida (*flash pyrolysis*), onde a biomassa é submetida a altas temperaturas e velocidades, sendo condensado rapidamente (MULLANEY, 2002). Na *flash pyrolysis*, a biomassa é aquecida velozmente até cerca de 500 ° C na ausência de oxigênio. Finalizada a pirólise, os vapores são arrefecidos para gerar um fluido líquido, marrom escuro, chamado bio-óleo (HUFFMANN *et al.*, 1995). O bio-óleo tem um valor de aquecimento de cerca da metade do que um óleo combustível convencional (BRIDGWATER & PEACOCKE, 2000).

Guedes *et al.* (2010) avaliaram o uso da biomassa do bagaço e da palha da cana-de-açúcar como biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida. Dos ensaios físico-químicos, o biocombustível apresentou características semelhantes ao álcool combustível e, em alguns casos, com melhor desempenho devido às suas características químicas, onde foi observado um aumento significativo no número de octanagem e do índice antidetonante da gasolina comercial contendo o biocombustível.

Santos (2013) caracterizou as tortas de tucumã, murumuru e mamona, provenientes do processo produtivo de biodiesel e avaliou o comportamento térmico através da pirólise rápida. A partir da caracterização foi possível definir alguns parâmetros da pirólise e prever a possível composição esperada para os produtos obtidos, além de confirmar o potencial energético. Da pirólise, os produtos foram considerados importantes fontes renováveis de energia e produtos químicos, sendo estes, uma alternativa de aproveitamento de resíduos sólidos provenientes do processo produtivo de biodiesel. Leng *et al.* (2014) melhoraram a seletividade de produtos químicos em baixas temperaturas (300 °C) através de um método que envolve a injeção de aditivos na pirólise de biomassa. Na pirólise de cogumelo, ao adicionar metanol, foi obtida uma alta seletividade para o ácido acético (98,33 %). Sendo este método, uma grande vantagem sobre a pirólise convencional.

Rivilli *et al.* (2011) aplicou etapas de pirólise rápida isotérmica (*Step wise isothermal fast pyrolysis* - SIFP) a serragem de pinho. Segundo este autor, a SIFP consiste em reações isotérmicas sucessivas de pirólise rápida, em que os produtos sólidos obtidos na isotérmica de pirólise rápida anterior, tornaram-se o substrato da reação posterior a uma temperatura mais elevada. As reações de SIFP variaram de 200 a 600 °C usando intervalos de 100 °C e ocorreram em atmosfera inerte. Neste sistema foram identificados os mesmo compostos obtidos através da pirólise convencional, entretanto, produz um menor número de compostos

químicos em cada reação isotérmica, o que torna mais fácil a obtenção de determinados produtos químicos com valor industrial ou de investigação. O rendimento máximo ocorreu em 300 °C, dando cerca de 30% de bio-óleo, o qual continha principalmente fenóis e derivados de furano.

Zhao *et al.* (2014) desenvolveram um sistema pirolisador de leito móvel acoplado a um leito fluidizado para produzir gás combustível de elevada qualidade, com o objetivo de minimizar a liberação de dióxido de carbono e alcatrão produzido pela conversão térmica de biomassa. Foi avaliada a produção de biogás de alta qualidade a partir da pirólise de serragem com óxido de cálcio (CaO). Os resultados da pirólise acoplada a cromatografia gasosa/espectrometria de massa (Py-GC/MS) indicaram que a relação massa de CaO à serragem afetou consideravelmente o comportamento de serragem de pirólise. O valor mais baixo de aquecimento do gás combustível estava acima de 16 MJ / N.m³ e o teor de alcatrão foi inferior a 50 mg / N.m³, sendo adequado para a aplicação de turbinas a gás para produzir eletricidade e calor. Desse estudo, foi concluído que essa tecnologia pode ser uma via promissora para o gás combustível de alta qualidade na utilização de biomassa.

Visando novas maneiras para aumentar o rendimento do produto e a seletividade de reações químicas, o uso de catalisadores nos processos de melhoramento (“*upgrading*”) de bio-óleo é bastante explorado, contudo, poucos estudos foram feitos considerando a pirólise da biomassa em presença de catalisadores. Este tipo de processo é chamado comumente de pirólise catalítica. Na verdade, quando é utilizado um catalisador sólido, o que ocorre efetivamente é a pirólise da biomassa seguida da conversão dos vapores pelo catalisador (ALMEIDA, 2008).

Zhao *et al.* (2012) avaliaram o uso de quatro zeólitas (MCM-41, β -zeólito, ZSM-5 e HZSM-5) para a conversão de γ -valerolactona obtida a partir da biomassa em hidrocarbonetos aromáticos por meio de pirólise catalítica à 500 °C. Os catalisadores e as condições de reação foram otimizados para maximizar a seletividade do hidrocarboneto. Verificou-se que o catalisador, HZSM-5 (Si / Al = 25), foi mais eficaz tanto na reatividade e seletividade, obtendo um rendimento mais elevado de carbono de 56,71 % de aromáticos.

Veses *et al.* (2015) estudaram a pirólise catalítica da biomassa de madeira para a processo de “*upgrading*” do bio-óleo. Nesse estudo foram avaliados a influência de uma mistura de areia com materiais de baixo custo, utilizados como catalisadores, em diferentes proporções com a biomassa e a influência da temperatura. A temperatura de 450 °C e a menor proporção de catalisador (1:6) foram selecionadas como as melhores condições para a

produção de bio-óleo com características mais apropriadas a de um biocombustível (viscosidade, acidez, teor de oxigênio e poder calorífico).

Além disso, na literatura, vem sendo estudado o craqueamento de material lignocelulósico na presença de solvente e em atmosfera pressurizada para produzir um bio-óleo com características físico-químicas e grau de pureza superior àquele produzido em atmosfera inerte, pois o solvente estabiliza os fragmentos aumentando sua estabilidade, diminui a viscosidade do óleo, aumenta seu poder calorífico superior, além de solvatar gases o que incrementa o rendimento em bio-óleo (AKHTAR e AMIN, 2011; MAZAHERI *et al.*, 2010; HILTEN *et al.*, 2009). Água, acetona, etanol e metanol, ou misturas entre eles, são exemplos de solventes usados na termoliquefação de biomassa. Adicionalmente, quando álcoois são empregados como solventes, é possível de ocorrer paralelamente à reação de termocraqueamento a esterificação de ácidos que são formados no processo. O uso de diferentes solventes pode também definir o perfil químico do bio-óleo produzido (LIU & ZHANG, 2008; MAZAHERI *et al.*, 2010).

Diante da revisão apresentada, foi considerada a relevância de direcionar os resíduos da *Moringa oleifera* Lam. para um fim mais nobre, envolvendo um processo de craqueamento pirolítico da biomassa para produção de bio-óleo em um processo contínuo em reator de leito fixo, sendo um processo bastante promissor e, se possível, torná-lo aplicável em grandes escalas para a produção de energia renovável/sustentável.

3.4 Bio-óleo

O bio-óleo é uma microemulsão, conhecido também como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça, destilado da madeira, é um líquido de coloração marrom escura, quase negra, e odor característico de fumaça (ALMEIDA, 2008; BRIDGWATER, 2012). É qualquer combustível líquido derivado de um organismo vivo, tais como plantas e os seus resíduos ou extratos de origem animal (BASU, 2010).

O bio-óleo, óleo resultante da pirólise de biomassa, além de ser um combustível líquido renovável, sendo esta a principal vantagem sobre os derivados do petróleo, pode ser usado para a produção de diversas substâncias químicas. Além disso, é um produto promissor como combustível porque apresenta uma densidade energética maior que a biomassa sólida e pode ser facilmente armazenado e transportado. Embora as propriedades de bio-óleo sejam muito diferentes dos combustíveis derivados do petróleo, a combustão bio-óleo nos motores

comerciais é possível com algumas modificações para as instalações atuais (VESES *et al.*, 2015).

Como exposto, o bio-óleo apresenta características bem diferentes do óleo combustível. Normalmente, possui um teor elevado de oxigênio (35-40 % p/p) e de água (15-30 %), acidez alta (pH ~ 2,5), maior densidade (1,2 Kg/L), menor poder calorífico superior (17 MJ/kg), que representa cerca de 40% do poder calorífico do óleo combustível (43 MJ/kg). Além de ser solúvel em solventes polares, mas completamente imiscível em hidrocarbonetos, é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade e separação de fases (BRIDGWATER, 2003).

A composição de bio-óleo depende do tipo da biomassa, bem como o processo de conversão utilizado tais como temperatura, tempo de permanência e perfis de aquecimento (BASU, 2010). O bio-óleo é descrito como uma mistura de multicomponentes, contém um número elevado de compostos oxigenados, resultante da decomposição e da despolimerização dos compostos principais da matéria orgânica: celulose, hemicelulose e lignina.

Os furanos, açúcares e composto oxigenados mistos são produtos primários da pirólise da holocelulose, enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, alcoóis, cetonas, aldeídos e ésteres são provavelmente originados da degradação dos produtos primários da celulose e hemicelulose (FONTES, 2011). Além disso, o bio-óleo apresenta uma proporção apreciável de água devido à umidade presente na biomassa e por ser produzido durante a reação de pirólise (BRIDGWATER, 2012).

A despolimerização dos polímeros naturais, com a quebra das moléculas a altas temperaturas, forma o produto final da pirólise (QIANG *et al.*, 2009). A degradação da hemicelulose ocorre entre 200-260°C, e é precursora de açúcares como a glicose, manose, xilose, arabinose, galactose e ácido glucurônico. Já a celulose de 240-350°C, forma inicialmente anidrocélulose e levoglucosano. A lignina, devido à sua estrutura bem mais complexa e com muito mais átomos, é mais difícil de ser quebrada que os demais polímeros naturais. A sua decomposição varia entre 280 e 500°C e é responsável pelo grande número de fenóis formados (MOHAN *et al.*, 2006).

Shi *et al.* (2013), investigaram a viabilidade de conversão termoquímica de casca de arroz através do pré-tratamento de ultrassom para aumentar o rendimento de bio-óleo. Os resultados mostraram que o pré-tratamento das sementes com ultrassom corroem a estrutura da lignina, resultando em maior exposição da celulose e hemicelulose. Nas condições ótimas de liquefação com uma temperatura de 300 °C, 0 min de tempo de residência e para a casca de

arroz pré-tratada no ultrassom durante 1 h, o rendimento do bio-óleo foi de 42,8% e para a casca do arroz sem tratamento foi de 37,1 %. Portanto, o pré-tratamento por ultrassom, além de modificar as composições químicas, aumenta significativamente o rendimento de bio-óleo.

Como visto, a conversão da biomassa é responsável pela produção do bio-óleo, onde a pirólise é o principal processo de conversão térmica. A biomassa é uma alternativa importante como fonte de carbono renovável no Brasil. A imensa superfície do país aliada ao clima favorável, oferece excelentes condições para a produção e o uso energético da biomassa em larga escala. O bio-óleo é renovável e mais limpo do que o óleo mineral não-renovável extraído do petróleo. Assim, ele oferece uma alternativa "verde" em muitas aplicações onde combustíveis fósseis são usados. Sendo, principalmente, uma fonte de energia, mas pode também ser usado como matéria-prima para a produção de "química verde". Além disso, por ser uma matriz complexa, necessita de novas metodologias/normas técnicas para caracterização de matrizes complexas na caracterização de amostras de bio-óleo, para a identificação e discriminação de constituintes em pequenas concentrações e de diferentes classes orgânicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, foram apresentados a metodologia e os equipamentos utilizados na realização deste trabalho, o qual foi desenvolvido no Laboratório de Energia Solar (LES) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no Laboratório de Geotecnia e Pavimentação do Departamento de Engenharia Civil (DEC/UFS), Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) do Núcleo de Engenharia de Petróleo (NUPETRO/UFS), no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP/DQI/UFS) e no Laboratório de Instrumentação Multiusuário NPGQ do Departamento de Química (DQI/UFS).

4.1 Material de estudo

As sementes da *Moringa oleifera* utilizadas nesse projeto foram de árvores cultivadas na cidade de Arara - Paraíba. A torta da *Moringa* foi obtida após a extração do óleo das sementes com casca por três processos distintos de extração do óleo, sendo dois via extração com solvente orgânico (*Soxhlet* e Ultrassom) e um via extração mecânica (prensa extratora).

Visando a homogeneização do tamanho das partículas, as biomassas da *Moringa oleifera* foram submetidas a um processo de separação granulométrica utilizando a peneira com abertura padrão de 0,425 mm ou 40 Mesh. O procedimento consistiu na adição de determinada massa as peneiras, as quais foram agitadas mecanicamente por 10 minutos (Figura 4 (a)). Após a agitação mecânica, as biomassas se encontravam homogeneizadas para a granulometria escolhida como demonstra a Figura 4 (b).

No intuito de comparar as caracterizações e produção dos bio-óleos das tortas com uma amostra padrão, foi preciso realizar a granulometria da semente com casca, como segue na Figura 4 (c). A homogeneização foi realizada no Laboratório de Geotecnia e Pavimentação do DEC/UFS.

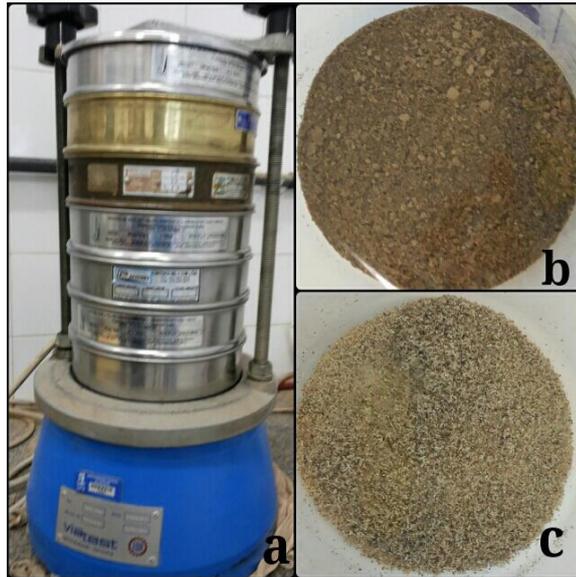


Figura 4 - Sistema de separação granulométrica com peneiras de agitação mecânica.

4.2 Métodos de obtenção da torta

4.2.1 Processo de extração mecânica via prensa extratora

As sementes com casca da *Moringa oleifera* foram levadas a prensa extratora (Figura 5), modelo: 6 YL - 160 da Kingstar, para extração do óleo e, conseqüentemente, obtenção da torta. A prensa está localizada no LES da UFPB. O resíduo é obtido na forma de lascas consistentes e de espessura considerável, sendo necessária a passagem deste resíduo em um triturador para sua devida fragmentação.



Figura 5 - Extração da torta em prensa extratora.

4.2.2 Processo de extração com solvente via *soxhlet*

As sementes da *Moringa oleifera*, previamente homogeneizadas no processo de granulometria via agitação mecânica, foram submetidas ao processo de extração com o solvente orgânico, n-hexano.

Inicialmente, foram feitos envelopes com papel filtro onde, em seguida, foram depositados 5 g da semente. Os envelopes foram inseridos no tubo extrator com auxílio de uma pinça. Em sequência, o tubo extrator foi conectado ao condensador de bolas e ao balão de 250 mL, contendo 150 mL de n-hexano. A extração, sob uma placa aquecedora, ocorreu em 8 horas realizando refluxos periódicos a cada 30 minutos. A Figura 6 apresenta de forma esquemática a extração via *Soxhlet* da semente da Moringa.

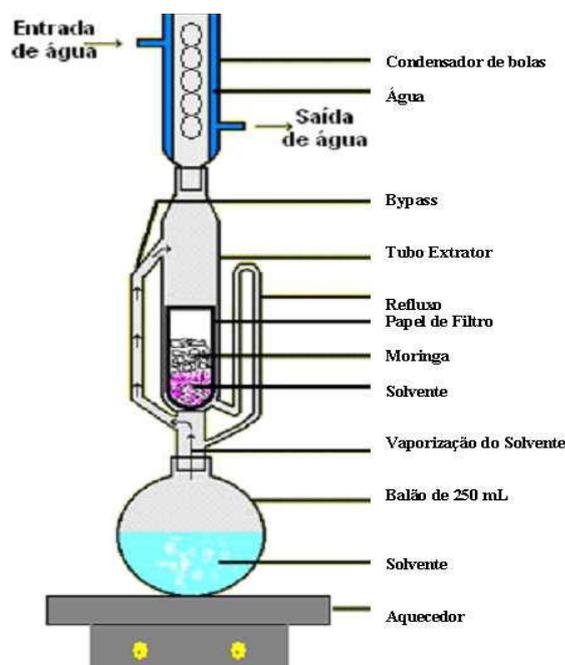


Figura 6 - Sistema de extração *soxhlet*. Fonte: Pereira, 2011.

Após a extração, a torta das sementes contidas nos envelopes foram levadas para secagem em capela e posteriormente armazenadas. Os experimentos foram realizados no LCP – DQI. Esta amostra é designada como Torta *Soxhlet*.

4.2.3 Processo de extração com solvente via ultrassom

O pré-tratamento e a extração do óleo foram realizados com 15 g da amostra e 100 mL de n-hexano, em um erlenmeyer de 250 mL dentro de um banho de ultrassônico,

UltraSonic Cleaner, da marca UNIQUE, à temperatura constante de 30 ± 5 °C com frequência de 40 Hz por uma 1 h. Após o tratamento, a amostra foi filtrada com o auxílio de um funil de vidro e papel filtro marca Unifil, com gramatura de 80g/m^2 e, em seguida, foi levada à capela para a remoção do solvente. Esta amostra é aqui nomeada como Torta Ultrassom.

4.3 Caracterização da torta

Para a caracterização da biomassa como um potencial gerador de bio-óleo é necessária a investigação de suas características fundamentais, para que se possa determinar suas propriedades físicas e químicas, definindo assim, os seus potenciais de aplicação e avaliando sua utilização dentro de sua capacidade produtiva.

4.3.1 Teor de umidade, cinzas, voláteis e óleo

O teor de umidade foi determinado através do método gravimétrico com a utilização de estufa a 105 °C (BRASIL, 2009) que se baseia no peso da água removida das sementes durante a sua permanência na estufa por 24 h. Para a realização desta análise, foram necessários à utilização de cadinhos de porcelana, aquecendo-os, inicialmente, na estufa sem a amostra na temperatura de 105 °C por meia hora. Em seguida, os cadinhos foram resfriados em dessecador para posterior pesagem em balança analítica, registrando assim, o peso do cadinho vazio. Logo após, cerca de 2 g das biomassas, foram aferidas e os cadinhos com a amostra retornaram para a estufa pré aquecida a 105 °C durante 24 horas. Por fim, os cadinhos foram levados ao dessecador e, após o resfriamento, a massa final, sem umidade, foi aferida em balança analítica. A realização dos cálculos do teor de umidade foi dada de acordo com a equação (1).

$$\% \text{ umidade} = \frac{((\text{massa}_{\text{inicial}}) - (\text{massa}_{\text{final}})) * 100}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \quad (1)$$

O teor de cinzas foi determinado através da metodologia descrita pelas normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz (IAL, 1985). A análise deste teor foi determinada por incineração em uma mufla a 550°C em cadinhos de porcelana. Inicialmente, os cadinhos foram aquecidos na mufla sem a amostra à 550 °C por trinta minutos. Em sequência, os cadinhos foram resfriados em dessecador e pesados em balança analítica, registrando o peso

do cadinho vazio. Logo após, cerca de 1g das amostras foram aferidas e levadas para mufla pré-aquecida a 550°C durante 24 horas, até o material tornar-se branco. Após o resfriamento, a massa de cinzas foi aferida. O cálculo do teor de cinzas foi dado através da equação (2).

$$\% \text{ cinzas} = \frac{(\text{massa de cinzas} * 100)}{\text{massa da amostra}} \quad (2)$$

O teor de voláteis foi determinado pela *Official Methods of Analysis of AOAC Internacional* (A.O.A.C., 1995). Os teores foram medidos com a perda de peso após a exposição a 900 °C durante 7 min. A realização desta análise ocorreu de maneira semelhante ao procedimento de teor de cinzas, onde os cadinhos de porcelana sem amostra foram aquecidos em mufla por meia hora, no entanto, à uma temperatura de 900 °C, sendo, posteriormente, resfriados em dessecador para pesagem em balança analítica. Logo após, cerca de 1g da torta da moringa e da semente de moringa com casca foi aferida e os cadinhos com a amostra retornaram para mufla pré aquecida a 900 °C durante 7 minutos. Na sequência, os cadinhos foram levados ao dessecador e, após o resfriamento, foi aferida a massa em balança analítica. O teor de voláteis foi dado através da equação (3).

$$\% \text{ voláteis} = \left(\frac{\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \right) * 100 \quad (3)$$

O teor de óleo é determinado através da extração com solvente do óleo remanescente das amostras estudadas, utilizando-se um solvente orgânico (n-hexano). A extração do óleo foi feita através de um extrator tipo *Soxhlet*, conforme o descrito no tópico 4.2.2. Após a extração, o solvente remanescente contido no óleo foi evaporado. Em seguida, o óleo foi retirado do balão com o auxílio de pipetas *pasteur* e transferido para *vials* onde foram submetidos a um fluxo de nitrogênio até peso constante. Nesta etapa, foi quantificado o teor de óleo contido nas sementes e nas tortas (equação 4). Os experimentos foram realizados no LCP – DQI.

$$\% \text{ óleo} = \left(\frac{\text{massa de óleo}}{\text{massa da amostra}} \right) * 100 \quad (4)$$

4.3.2 Análise elementar CHN

A análise elementar foi realizada para determinar a composição elementar de base das amostras de biomassa. As amostras foram analisadas no analisador elementar *ThermoFinnigan* (modelo Flash 1112 Series EA) para a medição dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio. O teor de oxigênio foi obtido através da correlação descrita na equação (5) (SHENG & AZEVEDO, 2005):

$$O = 100 - C - H - \text{Cinzas} \quad (5)$$

Onde: O - % massa de oxigênio; C - % massa de Carbono; H - % massa de Hidrogênio.

4.3.3 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico é uma propriedade importante para avaliar o potencial da biomassa estudada em produzir biocombustíveis. A sua determinação foi feita por meio de um analisador elementar.

A estimação do poder calorífico das amostras foi realizada a partir da composição elementar dos principais elementos (% massa) C, H e O, usando a fórmula proposta por Sheng & Azevedo (2005), como segue na equação (6):

$$PCS (MJ kg^{-1}) = -1,3675 + (0,3137 * C) + (0,7009 * H) + (0,0318 * O) \quad (6)$$

Onde: PCS - poder calorífico superior; C - % massa de Carbono; H - % massa de Hidrogênio; O - % massa de Oxigênio (obtido na equação 5).

4.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é definida como uma técnica em que as medições da perda ou ganho de massa de uma substância, são monitoradas em função da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma variação programada e controlada. Este processo é realizado utilizando uma termobalança ou

analisador termogravimétrico (SILVA *et al.*, 2011). O resultado deste tipo de análise permite estabelecer a faixa de temperaturas na qual o material adquire composição química definida, como também, a temperatura indicativa do início do processo de decomposição (ARAÚJO *et al.*, 2010).

As análises termogravimétricas para a caracterização das tortas da moringa e das sementes trituradas foram realizadas no LTA (NUPETRO), utilizando a termobalança *Simultaneous DTA – TG Apparatus*, modelo DTG – 60H da *Shimadzu*.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas sob atmosfera inerte (N₂), fluxo de 100 mL.min⁻¹, para evitar a condensação de compostos voláteis no sistema, com uma massa de amostra de aproximadamente 2,5 mg, sendo acondicionada em cadinhos de alumínio, em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura 30 até 600 °C. Além disso, foi feita uma análise termogravimétrica da semente numa rampa de temperatura de 30 até 1000 °C, para confirmar que, após a temperatura de 600 °C, não existe nenhum evento significativo de perda mássica, existindo apenas, uma degradação devido à exposição a altas temperaturas. Para esta análise, a amostra foi acondicionada em um cadinho de platina.

4.3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica de análise orgânica qualitativa, abrangendo as áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. Esta técnica contribui para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas, conforme o grupo funcional dos compostos existentes na matriz (LOPES e FASCIO, 2004).

Neste trabalho, as análises foram conduzidas no laboratório Multiusuário (NPGQ/DQI), no espectrofotômetro de Infravermelho da *ThermoScientific Nicolet iS10*. O espectro de infravermelho foi obtido na região de 4000 a 500 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, 32 scans.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento disponível para a observação e análise de características microestruturais de amostras (DEDAVID *et al.*, 2007). Portanto, a MEV foi aplicada para a visualização das características morfológicas das tortas química e mecânica da moringa, como também, da sua semente com casca.

As amostras foram fixadas em fita de carbono e as micrografias foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3000, operando com voltagem de aceleração de 15 kV, corrente de filamento de 1850 mA, sob alto vácuo.

4.4 Produção de bio-óleo

Os experimentos foram conduzidos numa unidade experimental em escala de bancada em processo contínuo, num reator de leito fixo (Figura 7), desenvolvida e adaptada no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes do Departamento de Química da UFS, para produção de bio-óleo. As variáveis, temperatura de pirólise e fluxo de gás, foram definidas.

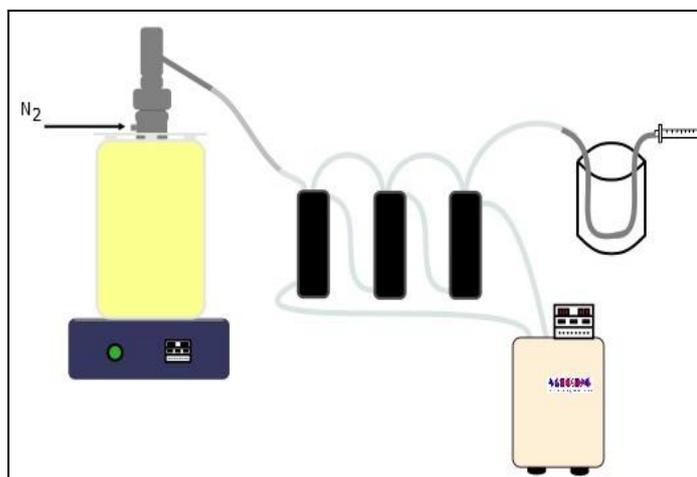


Figura 7- Ilustração do reator de leito fixo para a investigação da pirólise da biomassa em escala de bancada.

O reator é constituído de aço inoxidável, material este, resistente ao calor. A biomassa é inserida através da abertura da válvula localizada na parte superior do reato. O perfil de temperatura é medido por um termopar disposto verticalmente no centro da câmara do reator. Durante a reação de pirólise, o gás nitrogênio é utilizado como gás inerte, evitando assim que ocorra uma combustão. Os vapores condensáveis (produtos voláteis) da pirólise foram coletados através da válvula conectada aos frascos coletores, onde são arrefecidos por um sistema de refrigeração de água/etilenoglicol a -10°C .

As condições experimentais para a produção de bio-óleo com a semente foram realizadas em duplicata, conforme a Tabela 1. As amostras das tortas mecânica e química, Soxhlet e Ultrassom, foram submetidas a pirólise na condição que apresentar melhor rendimento de bio-óleo da semente. As condições experimentais (Tabela 1) foram realizadas

com a variação da temperatura de pirólise e do Fluxo de N₂. Vale ressaltar que a temperatura de pirólise foi escolhida após a elucidação dos resultados provenientes das análises termogravimétricas das biomassas em estudo.

Tabela 1- Condições experimentais de pirólise para a produção de bio-óleo com a semente da *Moringa oleifera*.

Condição Experimental	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (mL/min)
1	500	1
2	500	3
3	600	1
4	600	3

* *As condições de pirólises foram realizadas em duplicata.*

4.4.1 Separação da fase aquosa do bio-óleo

Após as reações de pirólise, onde foram obtidos produtos nas fases sólida, líquida e gasosa, é necessário calcular o rendimento de cada um desses produtos. Para tanto, é preciso primeiramente realizar uma série de extrações líquido-líquido (ELL) para a obtenção do rendimento da fase líquida. Esta fase, condensada durante o processo de pirólise, é uma emulsão constituída por água e bio-óleo. Logo, fez-se necessária a separação da fase aquosa do bio-óleo.

A emulsão água/bio-óleo foi removida dos três frascos coletores para um béquer de 100 mL com o auxílio de pipetas *Pasteur*. Para garantir que todo o bio-óleo fosse removido, foi feita uma lavagem nos frascos e nas suas conexões com uma pequena quantidade do solvente orgânico, diclorometano (DCM). Em seguida, a fase aquosa, que se encontrava na parte superior da emulsão, foi retirada e transferida para um tubo de ensaio, onde foi iniciado o processo de ELL por meio da lavagem com DCM, para a remoção do óleo contido na água. Esse procedimento foi repetido quatro vezes, utilizando cerca de 5 mL do solvente para cada extração. As alíquotas de óleo extraídas com DCM foram retiradas e adicionadas ao béquer que continha o bio-óleo. Por fim, após a separação das frações de bio-óleo e água, ambas foram deixadas na capela para evaporação completa do DCM, até a concentração da amostra. Após a evaporação, as frações foram aferidas em balança analítica, a fim de se obter os rendimentos e, posterior, caracterizações do bio-óleo.

4.4.2 Balanço de massa (BM)

Para o cálculo do rendimento dos produtos obtidos através do processo de pirólise da biomassa, foi necessário realizar um balanço de massa, como mostrado na Equação 7.

$$\frac{dm}{dt} = m_{\text{entrada}} - m_{\text{saída}} \quad (7)$$

Considerando que a reação de pirólise ocorra em regime permanente (estado estacionário), em que a massa não varia com o tempo, a equação (7) resume-se a:

$$m_{\text{entrada}} - m_{\text{saída}} = 0 \quad (8)$$

Portanto:

$$m_{\text{entrada}} = m_{\text{saída}} = m_L + m_S + m_G \quad (9)$$

em que: m_L é a massa da fase líquida; m_S é a massa da fase sólida e m_G é a massa da fase gasosa.

As porcentagens das fases líquida (bio-óleo e fase aquosa), sólida (biocarvão) e gasosa (gás de pirólise) foram calculadas em relação à massa inicial (massa de entrada), denominada como massa da biomassa (m_B), como mostram as equações 10, 11 e 12, respectivamente.

$$\text{Rendimento líquido: } R_L(\%) = \frac{m_L}{m_B} \quad (10)$$

$$\text{Rendimento sólido: } R_S(\%) = \frac{m_S}{m_B} \quad (11)$$

$$\text{Rendimento gasoso: } R_G(\%) = \frac{m_G}{m_B} \quad (12)$$

onde:

$$m_G = m_B - m_L - m_S \quad (13)$$

4.4.3 Alimentação das biomassas no reator

A alimentação das biomassas no reator de leito fixo para a produção do bio-óleo também foi realizada sob a forma de pastilhas, como mostrado na Figura 8.



Figura 8 - Pastilhas da torta via *soxhlet* da moringa para alimentação no reator.

4.5 Caracterização físico-química do bio-óleo

O bio-óleo gerado foi analisado físico-quimicamente por análise termogravimétrica (TG), cuja metodologia foi descrita previamente. Com base nestas informações, é possível conhecer sobre a degradação mássica dos bio-óleos da semente gerados em diferentes condições operacionais e, também, avaliar a influência nos eventos térmicos dos bio-óleos produzidos das quatro biomassas estudadas.

4.6 Caracterização dos compostos orgânicos do bio-óleo

4.6.1 Derivatização do bio-óleo com BSTFA

Alíquotas de 10 mg do bio-óleo foram adicionadas em um *vial* de 1,5 mL e, em seguida, foram acrescentados: 300 μ L de DCM, 40 μ L de piridina e 40 μ L do BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida) para a sililação total dos compostos.

A mistura reacional foi homogeneizada em vortex (IKA VORTEX 1), submetendo-a a um banho de areia (~ 60 °C) por 30 min, numa chapa aquecedora (FREITAS *et al.*, 2008; DUARTE *et al.*, 2010). Em seguida, foram adicionados 700 µL de DCM para diluição da amostra e futura análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

A derivatização com BSTFA é necessária para a substituição do hidrogênio ativo dos compostos orgânicos existente no ácido carboxílico pelo grupo trimetilsilil ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), como segue na Figura 9. Após a reação de sililação, a amostra terá um caráter menos ácido e, conseqüentemente, quando submetidas à análise cromatográfica, o espectro de massas apresentará picos de áreas relativas com uma base mais estreita, evitando assim, possíveis interferências entre picos dos compostos presentes na amostra.

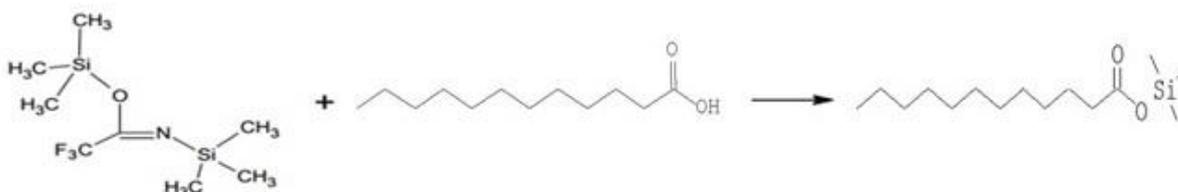


Figura 9 - Reação geral para a derivatização com BSTFA.

4.6.2 Análise em CG/EM

A cromatografia é um método físico-químico de separação, identificação e quantificação que encontra aplicação em todos os ramos da ciência (SKOOG *et al.*, 2002). A separação dos componentes ocorre por meio da distribuição destes entre duas fases imiscíveis: a fase móvel (gás) e a fase estacionária (fixa, colocada em uma coluna) (WIEDEMANN, 2006).

Os bio-óleos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), a fim de obter informações qualitativas e quantitativas sobre as classes químicas presentes e definir uma melhor destinação final do uso desses bio-óleos. O estudo foi conduzido através do modo de varredura linear (Scan), numa faixa de detecção de 40 a 550 Daltons. Os espectros de massas dos compostos foram identificados de acordo com padrões cromatográficos (ácidos, fenóis e série homóloga de n-alcanos), dados existentes na literatura e bibliotecas do equipamento (NIST e WILEY).

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo à gás da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, injetor automático AOC – 20i, coluna capilar ZB – 5MS

(5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) com 30 m, 0,25 mm DI, 0,25 μm , com as seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor de 280 °C e temperatura do interface de 300 °C. O gás de arraste utilizado foi hélio (99,999%) com vazão na coluna de 1,0 mL.min⁻¹. O injetor *split/splitless* foi utilizado no modo *split* 1:50 (com repartição de fluxo), para os padrões e bio-óleos. A programação de temperatura do forno foi: isoterma de 90 °C durante 5 min, seguido de uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 220 °C (15 min) e de 2 °C.min⁻¹ até 300 °C (10 min), totalizando uma análise cromatográfica de 135 min. O volume de injeção das amostras e do padrão foi de 1,0 μL .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização dos resíduos provenientes das extrações com solvente e mecânica da *Moringa oleifera* Lam, como também da semente, foram abordadas nesta seção. Bem como a produção e caracterização dos bio-óleos destas biomassas produzidas em reator de leito fixo.

5.1 Caracterização das biomassas

A etapa de caracterização da biomassas foi realizada para avaliar o potencial da amostras estudadas em produzir bio-óleo a partir de processos de conversão térmica da biomassa. Além disso, também foi possível fazer uma análise qualitativa, morfológica e quantitativa dos componentes da moringa através das técnicas de infravermelho, microscopia de varredura e termogravimetria, respectivamente.

5.1.1 Teor de umidade, cinzas, voláteis e óleo

Os experimentos referentes ao teor de umidade, cinzas, voláteis e óleo para a semente, torta mecânica e tortas químicas da *Moringa oleifera* Lam. foram feitos em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados. Na Tabela 2 são apresentados a média dos teores com os seus respectivos desvios padrões. Estas análises indicam a possibilidade de biomassa para a produção de biocombustível utilizando processos de conversão termoquímica.

Tabela 2 - Teores percentuais de umidade, cinzas, voláteis e óleo das biomassas da moringa.

Amostra	Teor de Umidade (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Voláteis (%)	Teor de Óleo (%)
Semente	7,29 ± 0,20	4,91 ± 0,12	91,05 ± 0,17	37,35 ± 0,43
Torta Mecânica	6,52 ± 0,05	4,70 ± 0,13	83,90 ± 1,32	9,71 ± 0,35
Torta Soxhlet	8,74 ± 0,39	6,70 ± 0,12	89,84 ± 0,26	0,67 ± 0,01
Torta Ultrassom	8,41 ± 0,09	5,23 ± 0,04	88,18 ± 0,54	19,35 ± 0,01

O teor de umidade é essencial na escolha do método de conversão de energia. Para baixos teores de umidade na biomassa, o melhor método para o processo de conversão

térmica é a pirólise. Enquanto que para teores de umidade mais elevados, é mais indicada a conversão por rotas de conversão bioquímica (TITILLOYE *et al.*, 2013).

De acordo com os resultados obtidos da Tabela 2, foi observado que os valores de umidade variaram de 6 a 9 %, para a semente e torta mecânica, respectivamente. Portanto, os teores de umidade das amostras menores que 10%, evidenciam que a pirólise é o método mais adequado para a sua conversão térmica. Além disso, o baixo teor de umidade indica uma maior durabilidade no armazenamento destes resíduos sem deterioração excessiva do seu conteúdo energético, retardando a degradação microbiana (SALAHDELDEEN *et al.*, 2014).

Cinzas é a parte inorgânica da biomassa. Geralmente, o teor em cinzas da biomassa varia entre 1 a 40%. Quando o seu teor é elevado, ou seja, para valores superiores a 10 %, acarreta na deposição de incrustações no fundo da fornalha, causando a diminuição no rendimento do produto final e na taxa de aquecimento, como também, o acúmulo dessas incrustações causam resistência térmica e implicam na manutenção de equipamentos. Alto teor de umidade e cinzas têm um impacto negativo sobre o processo pois ambos reduzem o teor de aquecimento da biomassa (GARCÍA *et al.*, 2012). Para o teor de cinzas, foram obtidos os valores de 4,91, 4,70, 6,70 e 5,23 % para a semente e tortas Mecânica, Soxhlet e Ultrassom, respectivamente, caracterizando teores relativamente baixos, possibilitando a queima da biomassa sem diminuir o rendimento dos produtos gerados durante a pirólise.

A matéria volátil refere-se aos componentes liberados quando o combustível é aquecido em temperaturas elevadas, tais como hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, entre outros. O teor de voláteis obtido para as amostras foram superiores a 83 %, caracterizando-se um alto teor e condizente com a literatura, uma vez que a biomassa tem, frequentemente, um alto teor volátil, com os valores típicos de 75%, mas que pode aumentar até 90%, dependendo da origem da amostra (KHAN *et al.*, 2009). O alto teor tem um impacto positivo sobre o processo de conversão termoquímico, onde altos rendimentos de bio-óleo e gás de síntese podem ser produzidos (GARCÍA *et al.*, 2012; SALAHDELDEEN *et al.*, 2014). Além disso, os biocombustíveis se tornam fáceis de inflamar a temperaturas relativamente baixas, em comparação com alguns combustíveis fósseis, como o carvão. A combustão da biomassa deverá ocorrer a uma taxa rápida. À medida que o teor de matéria volátil de uma amostra aumenta, o mesmo acontece com a difusão de gases combustíveis durante a combustão, enriquecendo o processo. Os rendimentos dependem da temperatura e taxa de aquecimento pirólise (KHAN *et al.*, 2009).

O teor de óleo das amostras foi realizado, como mostrado na Tabela 2, onde os valores variaram de forma considerável. Essa variação percentual entre as tortas e a semente

da moringa era esperada, pois as biomassas passaram por métodos de extração, diminuindo relevantemente a quantidade de óleo quando comparada a semente. O teor de óleo da semente “in natura” foi de 37,35 %, contra 19,35, 9,71 e 0,67 %, das tortas via ultrassom, mecânica e *Soxhlet*, respectivamente. No entanto, era previsto que as duas tortas químicas obtivessem os menores teores percentuais seguidas da torta mecânica.

O teor de óleo da torta obtida por extração no ultrassom, deveria ter sido análogo ao da torta via *Soxhlet*, já que ambos passaram por extrações com solvente. O alto teor percentual é justificado pela quantidade insuficiente de solvente utilizada durante o processo de extração. Como o objetivo da utilização dessa amostra é de verificar o efeito da matriz no rendimento final do bio-óleo, uma vez que o uso do ultrassom provavelmente quebra a estrutura da lignina em estruturas menores, como relatado por Shi *et al.* (2013), não houve a necessidade de repetição do experimento para volumes maiores de n-hexano. Essa caracterização corroborará com a interpretação dos resultados obtidos por análise termogravimétrica, discutidos posteriormente no item (5.1.3).

Como exposto previamente, foram desenvolvidos três experimentos para cada amostra a fim de garantir a sua reprodutibilidade. É possível observar que os desvios padrões variaram entre 0,05 a 1,32 %, valores estes que caracterizam a confiabilidade nos experimentos realizados.

5.1.2 Análise elementar CHN e poder calorífico superior

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos para a análise elementar das amostras. Como se pode perceber, o carbono e oxigênio são os principais componentes da semente e das biomassas da *Moringa oleifera*.

Tabela 3 - Análise elementar (%) das biomassas da moringa.

Amostra	C	H	N	O
Semente	49,54	8,19	4,13	37,36
Torta Mecânica	44,77	7,11	4,41	43,42
Torta <i>Soxhlet</i>	40,33	6,40	7,27	46,57

Segundo García *et al.* (2012), carbono e oxigênio contribuem de forma positiva para o PCS do combustível. As amostras apresentaram valores de C e O entre 40 ~ 50 % e 37 ~ 47 %, respectivamente. Os valores de C e O encontrados por Titiloye *et al.* (2013), para a torta

mecânica da Moringa, foram de 45,59 % e 41,45 %, bem próximos com os valores obtidos. Essa pequena variação dos teores se deve à origem das amostras estudadas e ao teor de óleo, havendo assim, uma variação na sua composição elementar.

O teor de hidrogênio, exceto para a semente, encontra-se entre 6 e 8 %, o que já era esperado de acordo com o encontrado na literatura (GARCÍA *et al.*, 2012; TITILLOYE *et al.*, 2013; SALAHELDEEN *et al.*, 2014). Essa pequena quantidade de H, quando comparado ao teor de C, significa que a contribuição do H ao poder calorífico é muito menor que a contribuição de C.

O nitrogênio, assim como o hidrogênio, apresentou baixas concentrações para as três biomassas, constituindo um percentual entre 4 e 7 %. Titiloye *et al.* (2013) também encontraram um teor relativamente baixo do nitrogênio para as tortas mecânica da *Moringa oleifera* (6,47 %) e da mamona (4,33 %) quando comparado às concentrações de carbono e oxigênio. Baixos níveis de nitrogênio são essenciais para que a biomassa tenha potencial gerador de bio-óleo (GARCÍA *et al.*, 2012).

O teor de enxofre não foi realizado pois seu teor é insignificante quando comparado aos demais constituintes das amostras, como relatado por Titiloye *et al.* (2013). Os baixos níveis de S no combustível (< 0,1%), ou até mesmo ausência, são necessários, pois em biocombustíveis, o enxofre gera SO₂, formando sulfatos que podem condensar nas paredes trocador de calor ou gerar cinzas (GARCÍA *et al.*, 2012).

O poder calorífico superior (PCS) é uma medida da energia que é liberada durante o processo de combustão (EROL *et al.*, 2010). Essa propriedade é importante para avaliar a qualidade de uma biomassa sólida para ser utilizada como uma matéria-prima para biocombustível (GILLESPIE *et al.*, 2013). Como mostra a equação 6, ele depende unicamente da composição química da biomassa, sendo influenciado positivamente pelo teor de C, O e H.

Os biocombustíveis têm valores de aquecimento mais baixos em comparação com combustíveis fósseis (KHAN, 2009), variando entre 12 e 21 MJ/kg. Valores dentro dessa faixa implica que eles podem ser fontes de energia potenciais na produção de bio-óleo (TITILLOYE *et al.*, 2013). Na Tabela 4, foram apresentados o poder calorífico superior das amostras estudadas, como também, de diferentes biomassas provenientes de tortas encontradas na literatura, com o intuito de comparar o poder calorífico e verificar se as amostras da Moringa podem ser utilizadas como biocombustíveis.

Tabela 4 - PCS (MJ/kg) das amostras em estudo e de algumas biomassas de tortas existentes na literatura.

Biomassas	PCS (MJ/kg)
Semente (Este trabalho)	21,10
Mecânica (Este trabalho)	19,04
<i>Soxhlet</i> (Este trabalho)	17,25
Moringa (TITIOYE <i>et al.</i> , 2013)	19,05
Pinhão manso (TITIOYE <i>et al.</i> , 2013)	21,24
Moringa Peregrina (SALAHELDEEN <i>et al.</i> , 2014)	20,65
Sésamo (VOLLI & SINGH, 2012)	19,78
Mostarda (VOLLI & SINGH, 2012)	20,50
Amendoim (AGRAWALLA <i>et al.</i> , 2011)	15,00
Soja (SENSÖZ & KAYNAR, 2006)	18,17
Semente de Nim (TINWALA <i>et al.</i> , 2015)	19,15
Caroço de Dendê (RAZUAN <i>et al.</i> , 2010)	18,67
Mamona (SANTOS, 2013)	22,75

De fato, foram observados valores entre 17 e 21 MJ/kg para os resíduos da *Moringa oleifera* Lam., assegurando, mais uma vez, a potencialidade destas biomassas para a produção de bio-óleo por conversão termoquímica. O poder calorífico obtido para a torta mecânica por Titioye *et al.* (2013) foi de 19,05 MJ/kg, corroborando o estudo realizado.

Os valores de PCS mostram que a quantidade de calor liberado na pirólise da Torta *Soxhlet* é menor quando comparado às demais biomassas (Torta Mecânica e Semente), devido à existência natural de vários fatores que podem influenciar o PCS das biomassas, como a umidade, teor de óleo e a composição química elementar dos materiais (GEORGES, 2011; SANTOS, 2013).

Os resultados mostram valores comparáveis a outras biomassas produtoras de bio-óleo de composição elementar similar (% N, O, H, C). Além disso, a variação do poder calorífico para as diversas biomassas está associada também ao teor de óleo presente, pois quanto maior esse teor, possivelmente, maior será o PCS da biomassa. Comparando o teor de óleo da torta da mostarda de 10,20 %, obtido por Volli & Singh (2012), com a torta mecânica estudada, que apresentou um teor de 9,71% (como demonstrado na Tabela 2), observa-se que a torta da mostarda possui um poder calorífico superior a torta mecânica, com um valor de 20,50 MJ/kg. O mesmo ocorreu com as amostras em estudo, onde as biomassas com maior teor de óleo (Semente > Torta Mecânica > Torta *Soxhlet*), atingiram maiores valores de PCS.

5.1.3 Análises termogravimétricas

A termogravimetria é definida como um processo contínuo que mede variação de massa (perda ou ganho) de uma substância como uma função do tempo e/ou temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009). O comportamento térmico das amostras de biomassa foi investigado através da análise termogravimétrica (TG) e da derivada termogravimétrica (DTG). Ambos TG e DTG são ferramentas úteis para revelar as características térmicas de biomassa, as quais devem ser consideradas na otimização das variáveis de um reator (SALAHDELDEEN *et al.*, 2014).

Para este trabalho, foram feitas análises termogravimétricas do tipo dinâmica, onde a amostra é aquecida sob uma variação de temperatura programada, com o objetivo de caracterizar o perfil de degradação mássica da semente da moringa e de suas respectivas biomassas. Para uma melhor avaliação e visualização dos eventos que ocorrem nas curvas de TG, foram plotadas curvas DTG. Essas curvas são feitas através da equação (16), que corresponde à primeira derivada da TG.

$$\frac{dm}{dT} = f(T) \quad (16)$$

De acordo com o apresentado na literatura (ARAÚJO *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2010; TITILLOYE *et al.*, 2013), foi observado que para o comportamento de degradação térmica, tanto para a semente quanto para a torta da *Moringa oleifera* Lam., uma exposição térmica da amostra até 600 °C é suficiente, uma vez que não apresenta nenhum evento térmico significativo após essa temperatura, apenas apresentando perda mássica em função das altas temperaturas. No entanto, com o objetivo de confirmar a não existência desses eventos, foi feita uma análise térmica da semente, de 30 até 1000 °C, como mostrado na Figura 10.

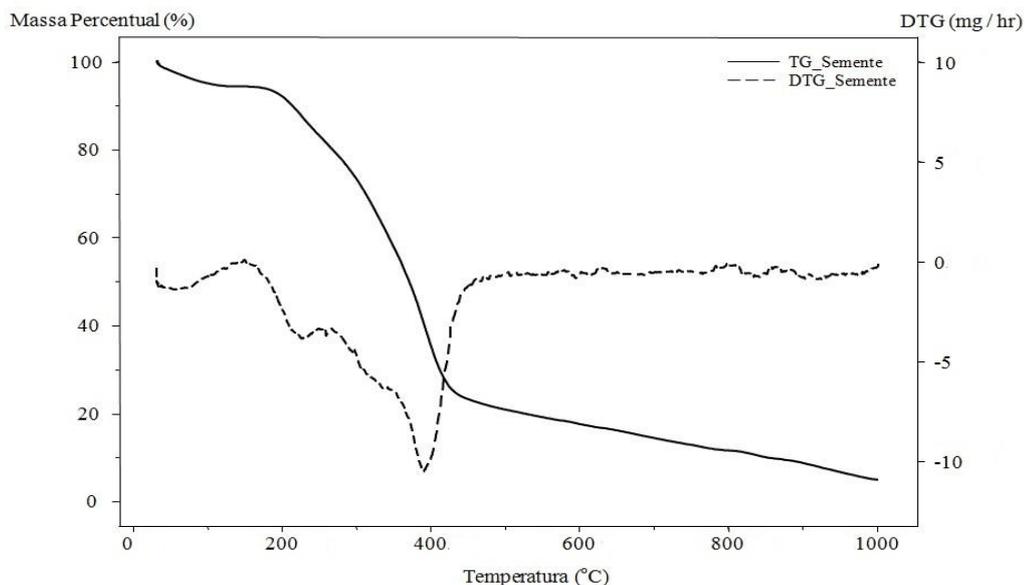


Figura 10 - Curvas TG e DTG para semente da moringa a um aquecimento de 30 a 1000 °C.

Através da curva TG e DTG da semente, Figura 10, é possível reafirmar a análise com a encontrada na literatura (ARAÚJO *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2010; TITILOYE *et al.*, 2013), onde foi observada a ausência de eventos térmicos a partir de 600 °C. Calculando a perda mássica total da semente proveniente da exposição entre 30 a 1000 °C, foi obtido um valor de 95,02 % de perda da massa. Este valor já era esperado, pois somado ao teor de cinzas de 4,91 % encontrado na semente, como mostrado na Tabela 2, totaliza-se, aproximadamente, os 100 % da amostra analisada. Além do percentual de degradação mássica, é visto a presença de três etapas de degradação mássica, associados a composição da amostra como detalhado posteriormente. De acordo com as curvas TG referentes as biomassas da moringa (Figura 11), é apresentado o perfil de degradação da massa em função da temperatura.

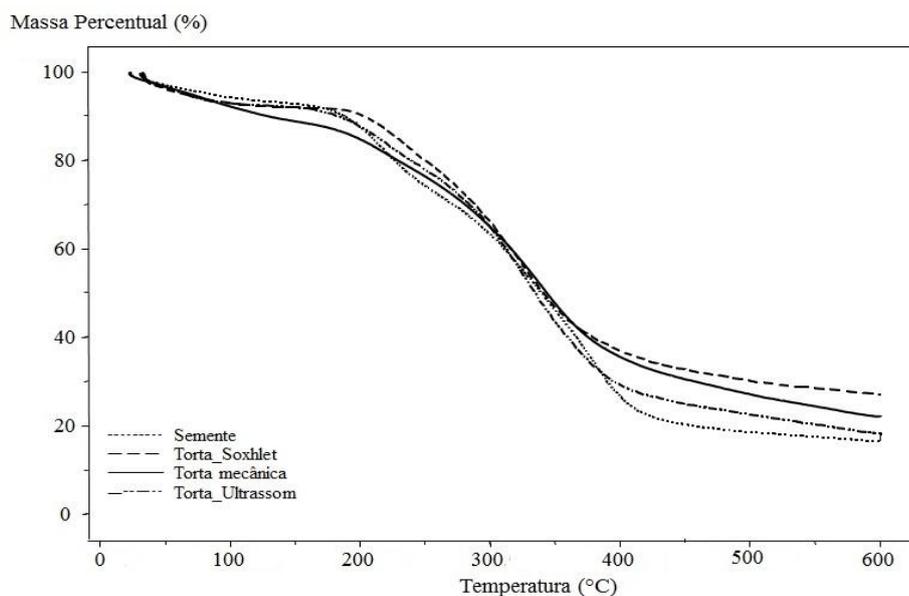


Figura 11 - Curvas TG para as amostras a um aquecimento de 30 a 600 °C.

Ainda das curvas TG das amostras, constata-se que a semente, seguida da torta ultrassom, possuem os maiores valores de degradação total da amostra à 600 °C, atingindo valores superiores a 80%, pois ambas possuem uma maior quantidade de óleo presente com relação as biomassas. Além disso, a degradação mássica das amostras estudadas é caracterizada pela eliminação da água adsorvida sobre as partículas das semente e biomassas trituradas, decomposição da matéria orgânica volátil presente (ARAÚJO, 2010), degradação das proteínas, carboidratos, hemicelulose, celulose e lignina.

As curvas TG também são úteis para determinar a temperatura ótima necessária para a reação de pirólise. É possível observar que entre as temperaturas de 500 e 600 °C, as amostras estudadas já foram praticamente degradadas, não apresentando nenhum evento significativo de perda mássica após estas temperaturas. Na Tabela 5, são apresentados os percentuais de perdas mássica total das amostras nas faixas de temperaturas de 30 a 500 °C e de 30 a 600 °C, respectivamente. Além disso, é disposto a temperatura em que ocorre a perda mássica máxima.

Tabela 5 - Percentual de perda mássica total para as amostras na faixa de temperatura de 30 a 500 °C e 30 a 600 °C e temperatura de perda mássica máxima.

Amostra	Perda Mássica Total de 30 a 500 °C (%)	Perda Mássica Total de 30 a 600 °C (%)	Temperatura da Perda Mássica Máxima (°C)
Semente	81,19	83,27	379,09
Torta Mecânica	71,14	76,24	340,52
Torta Soxhlet	69,57	72,57	319,86
Torta Ultrassom	77,14	81,44	328,34

A temperatura de degradação mássica máxima das amostras ocorreu numa faixa de temperatura entre 320 e 380 °C, sendo atribuída, principalmente, à degradação do óleo. Portanto, é uma boa indicação de que estes resíduos são facilmente decompostos através do processamento térmico e seriam excelentes matérias-primas para as reações de pirólise (TITILLOYE *et al.*, 2013).

Da Tabela 5, é observado que a torta via no ultrassom, apresentou uma melhor conversão mássica quando comparada as tortas mecânica e *Soxhlet* para as duas temperaturas, com percentual de 81,44 %, contra 76,24 e 72,57 %, respectivamente, mostrando-se assim que a biomassa possivelmente alcançará os maiores rendimentos do bio-óleo, seguida da torta mecânica.

Analisando as conversões totais obtidas a 500 e 600 °C, nota-se que a diferença percentual entre as duas temperaturas é inferior a 5,5 %. Logo, as condições experimentais para as reações de pirólise, que ocorreram no reator de leito fixo, foram feitas para essas duas temperaturas.

Na Figura 12, foram representadas as curvas de DTG das amostras onde as três etapas de degradação mássica são melhor visualizadas. As curvas de DTG também indicam o pico de temperatura para a perda de peso máximo das amostras. A temperatura identificada para perda mássica máxima para cada amostra foi mostrada na Tabela 5. A semente da moringa e a torta mecânica apresentaram os maiores picos de temperatura de 379 e 341 °C, respectivamente, contra os 328 °C da torta via ultrassom e 320 °C da torta via *Soxhlet*. Logo, a semente e a torta mecânica exigem de uma quantidade maior de calor para atingir sua conversão máxima.

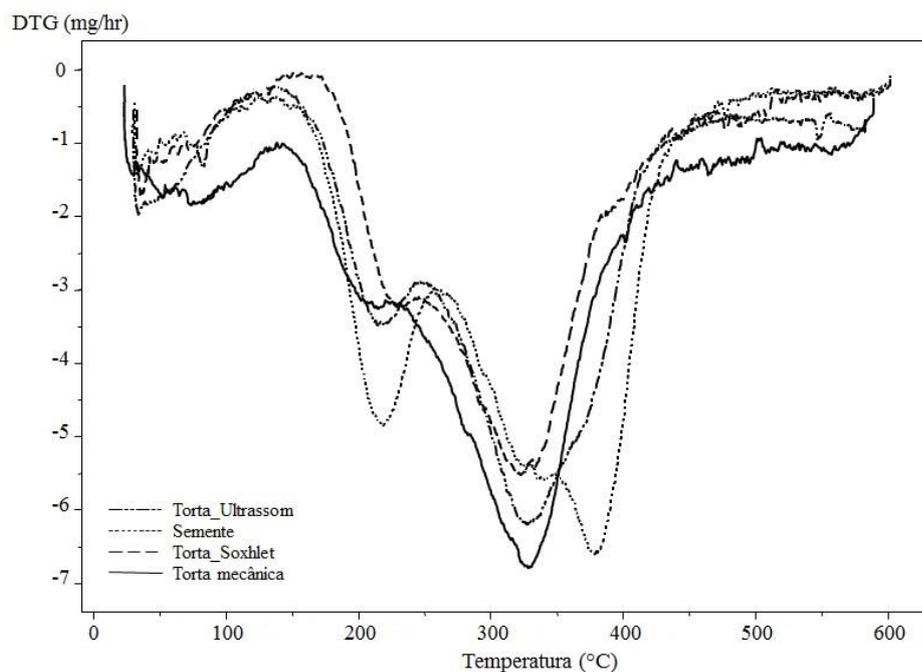


Figura 12 - Curvas DTG para as amostras a um aquecimento de 30 a 600 °C.

Segundo Pollard et al. (1995), o estudo termogravimétrico da pirólise da semente de *Moringa oleifera* mostra que seus componentes orgânicos principais (celulose, hemicelulose e lignina) decompõem-se separadamente durante o tratamento térmico. Dentre os componentes orgânicos, a lignina é conhecida por ser muito estável e mais difícil de se decompor em relação à hemicelulose ou celulose, necessitando assim, de uma maior quantidade de calor para se degradar (BURHENNE *et al.*, 2013). Além disso, o óleo de ácidos graxos contido em sementes oleaginosas, como a da moringa, também é degradado mediante a exposição em altas temperaturas, entre 350 e 490 °C (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Na primeira etapa, compreendida entre 30 e 150 °C, para as amostras, exceto a semente, que tem uma temperatura final de 165 °C, está atribuída a desidratação, ou seja, a perda da umidade. Nesta fase, é observado um pequeno pico na curva de DTG (Figura 12), já que as amostras apresentam baixo teor de água (< 10%). A segunda, de 150 a aproximadamente, 255 °C, ocorre a decomposição da hemicelulose, proteínas e carboidratos (ARAÚJO *et al.*, 2010). Os picos mais evidentes, ou seja, que caracterizam a maior parcela de perda mássica, indicam a decomposição da celulose, da lignina e do óleo de ácidos graxos presente nas amostras, correspondendo a terceira e última etapa do processo de degradação térmica (~ 255 - 480 °C) (ALVES *et al.*, 2010; TITILLOYE *et al.*, 2013). Abaixo seguem os valores percentuais da degradação mássica por evento térmico (Tabela 6).

Tabela 6 - Percentual de perda mássica para cada evento térmico.

Amostra	Eventos de Perda Mássica (%)		
	30 a 150 °C	150 a 255 °C	255 a 480 °C
Semente	5,07	20,09	53,55
Torta Mecânica	9,49	8,60	49,16
Torta Soxhlet	7,81	10,95	49,64
Torta Ultrassom	5,97	10,73	56,24

De modo geral, foi observado que as biomassas possuem um perfil de perda mássica muito semelhante, apresentando apenas pequenas variações percentuais no primeiro e segundo evento de degradação. A semente, quando comparada com as demais amostras, possui uma perda elevada do teor de hemicelulose, carboidratos e proteínas. Provavelmente, como a semente não passou por nenhum tratamento prévio como as demais amostras, sendo analisada “*in natura*”, ela manteve sua composição original, rica em proteínas e carboidratos.

A torta via ultrassom, seguida da semente “*in natura*”, apresentaram os maiores percentuais de degradação mássica no último evento. Como discutido anteriormente, essa diferença está associada a presença de maiores quantidades de óleo nessas amostras. Esta torta possui um teor um pouco maior quando comparada a semente, possivelmente, pela maior degradação da lignina, uma vez que essa amostra passou por um tratamento ultrassônico que quebrou a estrutura da lignina em estruturas menores e, por consequência, tornando-se mais susceptível à degradação em elevadas temperaturas.

No Apêndice A são apresentadas as curvas TG e DTG das amostras em triplicatas onde foi possível obter uma boa repetibilidade dos resultados.

5.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria de infravermelho foi realizada com o intuito de avaliar os principais grupos funcionais presentes nas amostras. Na Figura 13 observa-se o espectro de infravermelho da semente, torta química e torta mecânica da *Moringa oleifera* obtido na região compreendida entre 500 – 4000 cm^{-1} .

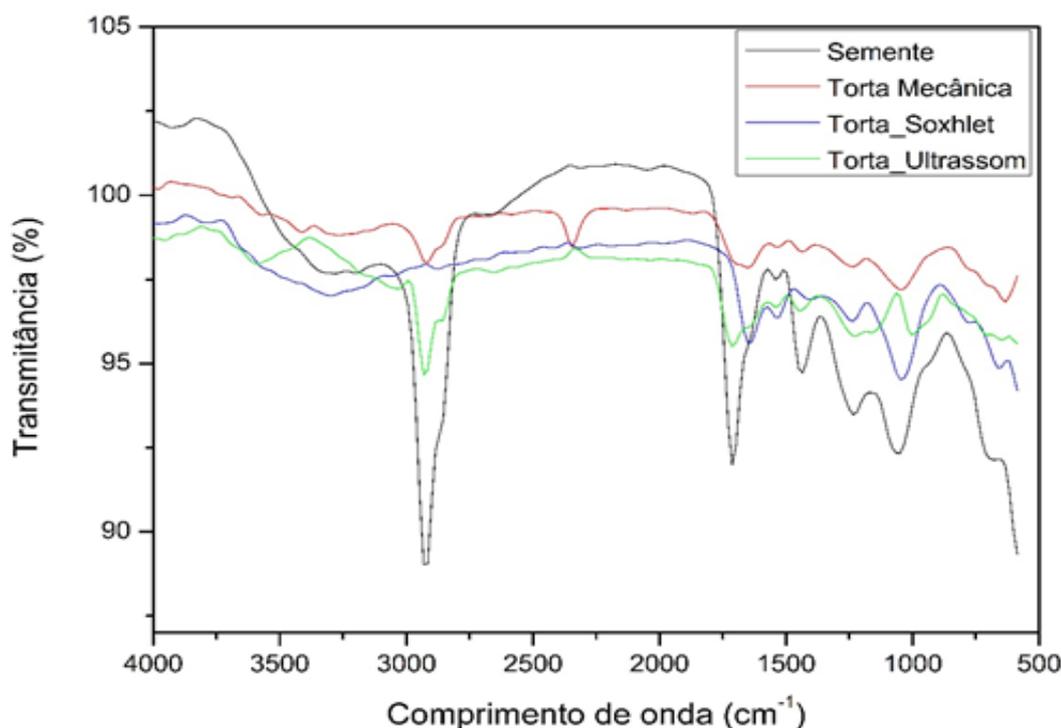


Figura 13 - Espectro do infravermelho para as biomassas da *Moringa oleifera* Lam.

O espectro obtido indica que as bandas entre 500 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} praticamente não variaram para as amostras. Essas bandas indicam a presença de grupos hidroxilas, carboxilas, carbonilas e aminas (ARAÚJO *et al.*, 2010). Ainda é possível notar que os picos são mais intensos para a semente “*in natura*” do que para as biomassas, pois as biomassas passaram por um processo de extração com solvente e extração mecânica onde houve uma alteração da sua composição estrutural.

A banda larga localizada entre 3340 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação axial da ligação O-H presente em proteínas, teor de umidade (SHADANGI & MOHANTY, 2014), álcoois, fenóis, ácidos graxos e, também, de moléculas de elevada massa molecular como a celulose, hemicelulose e lignina (SANTOS, 2014). Nesta região ainda há uma contribuição referente ao estiramento da ligação N-H de amidas devido ao elevado teor de proteínas presentes nas sementes da *Moringa oleifera* (ALVES *et al.*, 2010). O pico em 2926 cm^{-1} , ausente na torta química via *Soxhlet*, corresponde aos estiramentos simétricos da ligação C-H dos grupos CH_2 (MORÁN *et al.*, 2008). Durante o processo de extração com solvente da semente com n-hexano, houve perda quase total do óleo presente nesta biomassa (discutido no subtópico 5.1.1), e, conseqüentemente, perda do grupo CH_2 , alterando o padrão do espectro nessa região. A intensidade dessa banda na semente pode ser atribuída predominantemente ao componente lipídico que está presente em elevada proporção semelhante à proporção da

proteína (PEREIRA, 2011; PASSOS, 2012) e, também, a hemicelulose, celulose e lignina (NAIK *et al.*, 2010).

O pico da banda em 1717 cm^{-1} está atribuído ao estiramento da ligação C=O. Devido à natureza heterogênea da semente, o grupo carbonila pode estar ligado a vizinhanças diferentes fazendo parte dos ácidos carboxílicos da porção lipídica e de ésteres e cetonas presentes na hemicelulose (MOTHÉ & MIRANDA, 2009; NAIK *et al.*, 2010; SHADANGI & MOHANTY, 2014). Em 1540 cm^{-1} , é atribuído ao estiramento do anel aromático (C=C) e de amidas secundárias da lignina e proteína (SASMAL *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2014; SHADANGI & MOHANTY, 2014).

A banda com um pico em 1432 cm^{-1} , pode estar associado às deformações simétricas de $-\text{CH}_2$ da celulose e ao grupo metóxi ($-\text{OCH}_3$) da lignina. No pico em 1233 cm^{-1} observa-se uma banda resultante de éteres ($-\text{COC}-$) da celulose e lignina (MORÁN *et al.*, 2008; MOTHÉ & MIRANDA, 2009; SASMAL *et al.*, 2012). Observa-se um pico em 1052 cm^{-1} que pode estar associado à alongação de ligação C-OH de grupos fenólicos e vibrações da ligação C-C proveniente da celulose (ALVES *et al.*, 2010; ARAÚJO *et al.*, 2010; SASMAL *et al.*, 2012).

Das análises FTIR foi possível confirmar a presença predominante de proteínas, como já reportado por outros autores (PEREIRA, 2011; PASSOS, 2012; TEXEIRA *et al.*, 2014), seguida da celulose, lignina e hemicelulose, tal como indicado nos picos transmitância. Além disso, foi observada a presença minoritária de grupos amidas e aminas.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após analisar os resultados obtidos da microscopia eletrônica de varredura no tocante à *Moringa oleifera*, constata-se pela Figura 14 em diferentes valores de ampliação (14a, 14c, 14e e 14g, para ampliações de x250 e 14b, 14d, 14f e 14h, para ampliações de x1000), que o material apresenta uma matriz com distribuição heterogênea relativamente porosa.

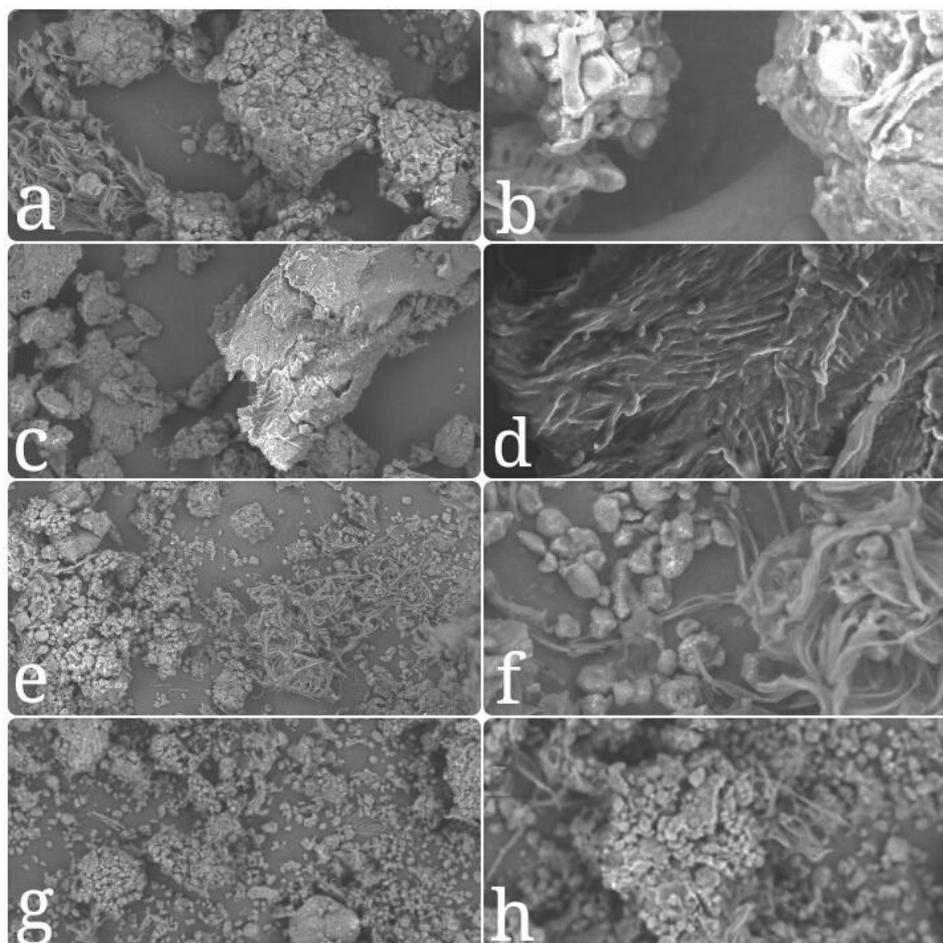


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura para a semente (14a - x250 / 14b- x1000), torta mecânica (14c - x250 / 14d - x1000), torta_*soxhlet* (14e - x250 / 14f - x1000) e torta_*ultrassom* (14g - x250 / 14h- x1000).

Para a semente (Figuras 14a e 14b), é observado que as fibras que a compõem são aglomeradas. Quando a amostra foi submetida à prensagem, originando a torta mecânica, as fibras ficam mais planas, dando uma aparência de várias estrias (Figuras 14c e 14d). Para as tortas químicas (Figuras 14e, 14f, 14g e 14h), onde a semente é exposta a uma extração com solvente orgânico, o solvente faz com que essas fibras formem aglomerações bem menores comparadas as aglomerações presentes na semente “*in natura*”, havendo assim, um rompimento das fibras. Além disso, quando comparado o processo de extração com solvente em relação às fibras, observa-se que a torta via ultrassom, possui fibras com uma granulometria tão pequena quanto a encontrada na torta via *Soxhlet* porém, essas fibras apresentam menos aglomerações e estão mais dispersas, possivelmente devido à quebra de maior quantidade dos componentes estruturais, dentre eles, a lignina.

A análise morfológica das fibras corroboram para o entendimento das temperaturas onde ocorrem a conversão máxima das amostras obtidas através da análise termogravimétrica, demonstrado na Tabela 5 (tópico 5.1.3). Para as tortas que passaram por um processo

químico, *Soxhlet* e ultrassom, a temperatura é de 319,86 e 328,34 °C, respectivamente, valores estes, inferiores quando comparados à torta mecânica, 340,52 °C e semente, 379,09 °C. Isto é justificado pois o processo químico fez com que as fibras se aglomerassem em formações menores, ou seja, as ligações dos seus componentes estruturais foram rompidas, necessitando assim, de menor energia para a conversão da amostra. Consequentemente, para a semente que não passou por nenhum processo de extração, apresentando grandes aglomerações das fibras, necessitará de uma maior quantidade de calor para sua conversão.

5.2 Produção do bio-óleo

Neste tópico foram discutidos os rendimentos dos produtos obtidos a partir das quatro condições de pirólise da semente em pó da *Moringa oleifera* Lam. com a finalidade de otimizar as variáveis de pirólise e, em seguida, com a definição da melhor condição de pirólise, foi avaliado o rendimento, em especial, dos bio-óleos para as tortas e sementes alimentadas no reator sob a forma pastilhas.

5.2.1 Otimização das variáveis de pirólise para o bio-óleo da semente em pó

Após a caracterização da semente e da torta da *Moringa oleifera* em que foi verificado o potencial de produção do bio-óleo por conversão termoquímica via pirólise, os experimentos previstos na Tabela 1, foram realizados no reator de leito fixo, onde foi possível obter os rendimentos da fase líquida (bio-óleo e água), fase sólida (biocarvão) e da fase gasosa (gás de pirólise), como segue na Tabela 7.

Tabela 7 - Rendimento das fases líquida, sólida e gasosa da semente em pó para as condições experimentais de pirólise.

Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (mL/min)	Fase Líquida (%)	Fase Sólida (%)	Fase Gasosa (%)
500	1	9,52 ± 0,67	39,07 ± 2,64	51,41 ± 3,31
500	3	9,87 ± 3,12	40,35 ± 1,74	49,78 ± 4,86
600	1	20,29 ± 4,68	24,61 ± 1,59	55,09 ± 6,27
600	3	21,00 ± 0,40	27,11 ± 0,81	51,90 ± 1,22

O rendimento do bio-óleo não foi exposto separadamente do rendimento da fase aquosa, pois o rendimento da água para a semente da moringa, nessas condições

experimentais, mostrou-se muito baixo, com valores inferiores a 1,7 % e, para alguns casos, valores menores que 0,5 %.

Normalmente, o teor de água dos bio-óleos é elevado (> 20 %) e necessita ser regulado por causa da sua influência sobre outras propriedades do bio-óleo, bem como sobre a estabilidade de fase (LEHTO *et al.*, 2013). O baixo teor de água produzido durante a reação de pirólise nesse estudo pode ser um impacto positivo, pois o elevado teor de água também causa dificuldades na ignição, aumentando o tempo de atraso de ignição e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de vaporização da gota. Este aspecto é uma questão essencial na utilização de bio-óleos em aplicações em motores de ignição por compressão. Além disso, o bio-óleo com alto teor de água pode colocar em risco a estabilidade da chama e o controle da combustão, o que pode levar a emissões totais mais elevadas de partículas não queimadas (LEHTO *et al.*, 2014).

Em geral, os teores das fases líquida e gasosa aumentaram continuamente com o aumento da temperatura de pirólise. Esse comportamento já era esperado conforme relatado por diversos autores (KARAGÖZ, 2009; SUKIRAN *et al.*, 2009; AGRAWALLA *et al.*, 2011; RIVILLI *et al.*, 2011; CHHITI *et al.*, 2012; DEMIRAL *et al.*, 2012; PILON & LAVOIE, 2013; SHI *et al.*, 2013; CROMBIE & MASEK, 2014; SANTOS, 2014). Os rendimentos do bio-óleo e gás de pirólise aumentaram numa média de 9,7 a 20,7 % e de, 50, 6 a 53,5 %, nas temperaturas de 500 e 600 °C, respectivamente. O aumento dos produtos gasosos é devido ao craqueamento secundário dos vapores de pirólise e da decomposição secundária do biocarvão em temperaturas mais altas (HORNE & WILLIAMS, 1996).

Para o biocarvão, em função da maior conversão da biomassa em bio-óleo, a 600 °C, o seu rendimento final é inferior à 500 °C, onde houve o decréscimo de 39,70 para 27,50 %, respectivamente. Segundo Onay & Koçkar (2006) e Sukiran *et al.* (2009), a diminuição do rendimento de biocarvão com o aumento da temperatura pode ser atribuído a uma maior decomposição primária da biomassa ou a decomposição secundária do próprio biocarvão.

Além da temperatura, foi verificada a influência do fluxo de nitrogênio no rendimento dos produtos da pirólise. O aumento do fluxo de nitrogênio dentro do reator aumentou o rendimento de óleo, pois o tempo de residência dos voláteis foi reduzido e, conseqüentemente, reduziu as chances da biomassa ser convertida em biocarvão através de reações secundárias de repolimerização (ZAROR *et al.*, 1985). Conforme relatado na literatura, e, de acordo com os rendimentos obtidos, os fluxos de 3 mL.min⁻¹ conduziram a conversões um pouco maiores na fase líquida e sólida em relação aos fluxos de 1 mL.min⁻¹. Para fluxos menores, o tempo de residência é maior e a formação de reações secundárias são

favorecidas, tais como: o craqueamento térmico, repolimerização e recondensação do líquido, minimizando seu rendimento (ONAY & KOÇKAR, 2006).

Como visto na Tabela 7, a diferença do rendimento obtido na fase líquida, em ambos os fluxos, foi menor que 1 %. Logo, considerando o mais viável economicamente, o fluxo de N₂ a 1 mL.min⁻¹ foi escolhido como o valor ótimo dessa variável e, como discutido previamente, a temperatura de 600 °C, levou a conversões do bio-óleo 100% maiores em relação à 500 °C, ou seja, foi possível definir a melhor condição de pirólise para a condução dos craqueamentos térmicos das tortas químicas e mecânica da *Moringa oleifera* Lam. por meio dos experimentos realizados.

5.2.2 Rendimento dos produtos de pirólise para as biomassas em pastilhas

Inicialmente, a alimentação das biomassas no reator de leito fixo para a produção do bio-óleo, foram realizadas sob a forma de pó, como discutido previamente. Contudo, no decorrer dos experimentos foi observado que as tortas via *Soxhlet* e via ultrassom não estavam sendo completamente pirolisadas, pois devido à sua baixa densidade, boa parte da amostra aderiu às paredes do reator, ocasionando o entupimento do mesmo. Portanto, visando solucionar o problema ocorrido, foi preciso mudar a geometria da biomassa de pó para pastilhas, conforme ilustrado no tópico 4.4.3.

Dando continuidade às análises, após a otimização da condição reacional de pirólise para a semente em pó (600 °C e 1 mL.min⁻¹), foram realizadas as pirólises para as tortas e semente da moringa em pastilhas nesta condição. Os rendimentos dos produtos obtidos para as biomassas seguem na Tabela 8.

Tabela 8 - Rendimento das fases líquida, sólida e gasosa das biomassas em pastilhas para a condição de pirólise à 600 °C e 1 mL.min⁻¹.

Amostras	Fase	Fase	Fase
	Líquida (%)	Sólida (%)	Gasosa (%)
Semente	19,34 ± 2,06	27,90 ± 0,22	52,76 ± 2,28
Torta Mecânica	15,38 ± 2,84	32,65 ± 0,42	51,98 ± 3,26
Torta <i>Soxhlet</i>	11,58 ± 0,33	35,08 ± 0,46	53,35 ± 0,79
Torta Ultrassom	15,84 ± 2,80	31,37 ± 2,19	52,79 ± 4,99

Da Tabela 8, foi observado um maior rendimento da fase líquida para a semente da *moringa oleifera* Lam., com um teor de 19,34 %, seguido das tortas via ultrassom, mecânica e

Soxhlet com 15,84; 15,38 e 11,58 %, respectivamente. Esse comportamento é atribuído ao teor de óleo presente nas biomassas, pois quanto maior esse teor, maior será o rendimento do bio-óleo. Para o biocarvão, assim como relatado anteriormente (5.2.1), quanto maior a conversão da biomassa em bio-óleo, menor será o seu rendimento. A torta *Soxhlet*, biomassa com menor teor óleo, conseqüentemente, menor rendimento na fase líquida, produziu o maior rendimento do biocarvão com 35,08 %.

O rendimento da fase gasosa, calculado através da equação (12), é obtido por meio da diferença entre a massa da biomassa que entra no reator e as massas da fase líquida e sólida que são produzidas ao final da pirólise. Portanto, quanto menor o somatório dessas duas fases, maior será o rendimento do gás de pirólise. A torta *Soxhlet* gerou o maior rendimento dos produtos gasosos (53,35 %) e a torta mecânica, o menor (51,98 %).

5.3 Caracterização do bio-óleo

A caracterização termoquímica e química dos bio-óleos foi dada através da análise termogravimétrica e da identificação dos compostos orgânicos por meio da cromatografia.

5.3.1 Análise termogravimétrica dos bio-óleos

Assim como a biomassa, onde foi investigado o comportamento térmico através das análises de termogravimetria e derivada termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2) com taxa de aquecimento à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, os bio-óleos obtidos nas diferentes condições experimentais também foram submetidos à análises TG e DTG, a fim de revelar características térmicas que serão úteis para a consolidação da otimização das variáveis no reator de leito fixo no processo de conversão termoquímica (pirólise). As curvas TG foram representadas na Figura 15.

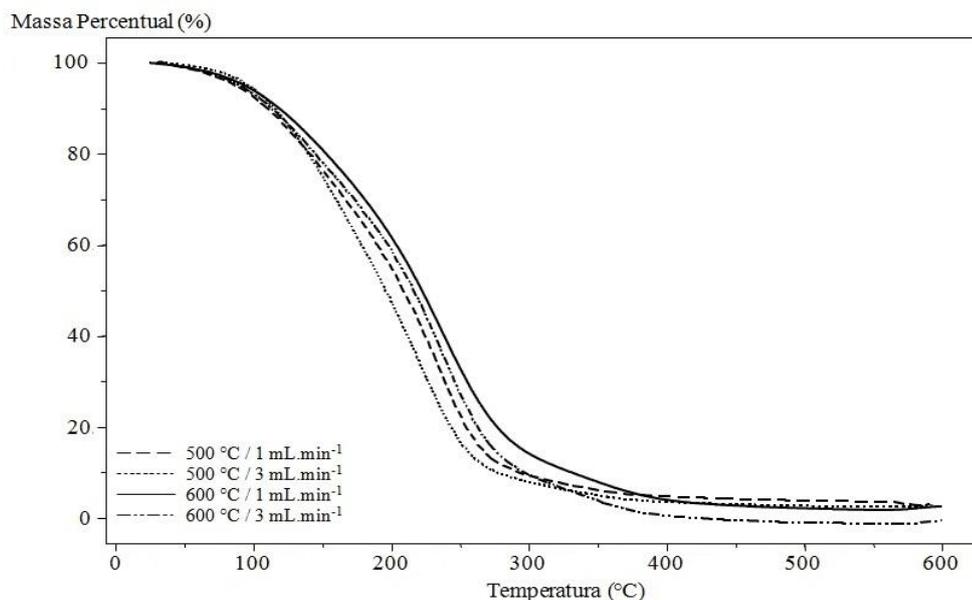


Figura 15 - Curvas TG do bio-óleo da semente em pó para diferentes condições experimentais.

A partir do perfil de decomposição das curvas TG apresentadas acima, foi constatado, de modo geral, que grande parte da degradação dos compostos ocorreu até 300 °C. Além disso, foi confirmado que para pirólises com temperaturas de 600 °C e fluxo de nitrogênio de 3 mL/min é possível alcançar maiores percentuais de conversão mássica ao fim das reações de termocraqueamento, com cerca de 100 % de conversão, como mostrado na Tabela 9. E, conseqüentemente, para condições mais amenas, a conversão final será menor.

Tabela 9 - Percentual de perda mássica total para as condições experimentais na faixa de temperatura de 30 a 600 °C.

Condição Experimental	Perda Mássica Total (%)
500 °C / 1 mL.min ⁻¹	95,96
500 °C / 3 mL.min ⁻¹	96,04
600 °C / 1 mL.min ⁻¹	97,32
600 °C / 3 mL.min ⁻¹	100,00

Avaliando-se as curvas termogravimétricas em função da estabilidade térmica, foi observado que, para a condição de 600 °C, a 1mL.min⁻¹, o bio-óleo mantém uma maior estabilidade quando comparado com os demais bio-óleos, nas diferentes condições, exigindo assim, temperaturas mais elevadas para iniciar os eventos térmicos e, conseqüentemente, a degradação dos seus constituintes originais.

Assim como analisado para a biomassa, para uma melhor análise e discussão dos eventos de perda mássica ocorridos, foram traçadas curvas DTG dos bio-óleos (Figura 16).

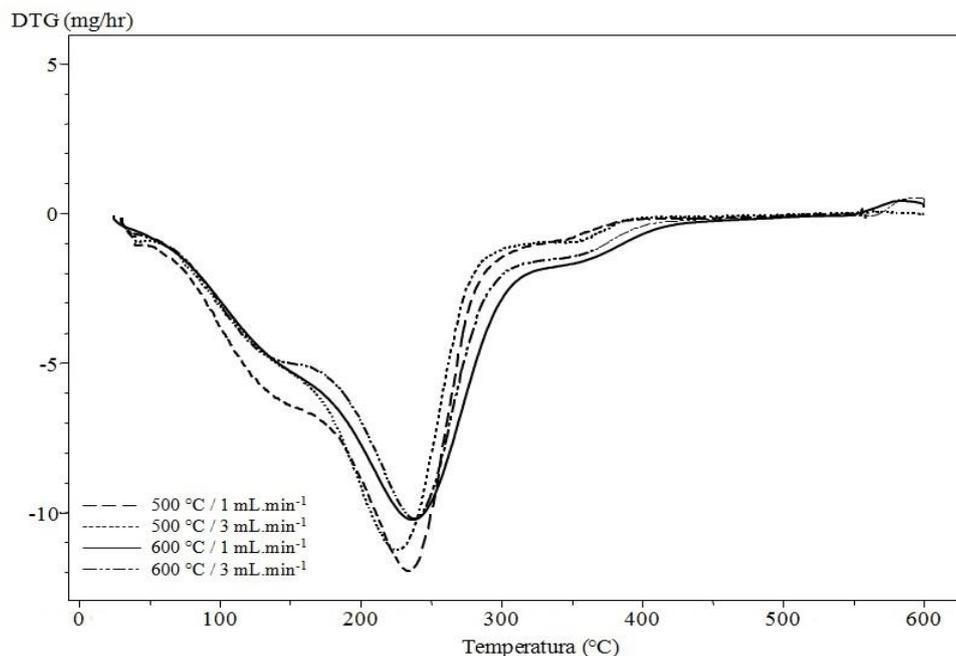


Figura 16 - Curvas DTG do bio-óleo da semente em pó para diferentes condições experimentais.

Na Figura 16, é verificado que, diferentemente do perfil de degradação da semente, o bio-óleo apresenta apenas dois eventos de perda mássica. O primeiro, ocorrendo numa faixa mais branda, de 44 a 150 °C, e o segundo, com uma faixa térmica mais intensa, de 150 a 430 °C.

A primeira etapa, com cerca de 20 % de perda, é atribuída à umidade, provavelmente, resultante da fase aquosa obtida como subproduto durante a reação de pirólise e, também, a umidade adquirida durante a evaporação do solvente (DCM) da fase líquida à temperatura ambiente. Pode-se atribuir essa perda à descarboxilação de ácidos leves, à volatilização de hidrocarbonetos de baixa massa molar e fenóis. Os valores das perdas percentuais para cada evento foram quantificados e apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Percentual de perda mássica do bio-óleo da semente em pó para cada evento térmico.

Condição Experimental	Eventos de Perda Mássica (%)	
	44 a 150 °C	150 a 430 °C
500 °C / 1 mL.min ⁻¹	23,62	71,99
500 °C / 3 mL.min ⁻¹	21,46	73,11
600 °C / 1 mL.min ⁻¹	18,82	77,56
600 °C / 3 mL.min ⁻¹	21,94	78,26

O segundo evento, com percentuais mássicos acima de 70 %, caracteriza a maior degradação mássica ocorrida nos bio-óleos, com um pico mais expressivo. Este estágio está associado à perda dos ácidos, hidrocarbonetos, funções mistas e demais componentes

orgânicos de diferentes classes químicas de elevada massa molar que compõem os bio-óleos, como será discutido no tópico 5.2.4.

Após analisar as curvas TG e DTG do bio-óleo da semente em pó para as diferentes condições de pirólise, foi avaliado o comportamento térmico dos bio-óleos das biomassas em pastilhas gerados na melhor condição de pirólise ($600\text{ }^{\circ}\text{C} / 1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a fim de discutir os percentuais de perda mássica decorrentes dos eventos térmicos. Para tal, seguem as curvas DTG dos bio-óleos na Figura 17.

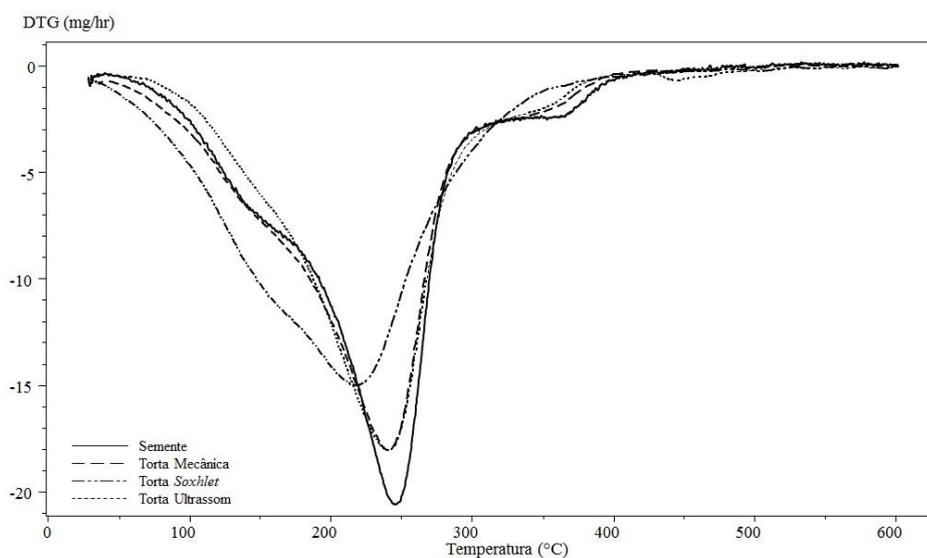


Figura 17 - Curvas DTG dos bio-óleos das biomassas em pastilhas à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Inicialmente, na Figura 17, foi verificado um comportamento térmico semelhante dos bio-óleos das biomassas em pastilhas com as curvas DTG dos bio-óleos da semente em pó (Figura 16), onde são observados dois eventos de degradação mássica que já foram explicados anteriormente. No entanto, percebe-se distinções nos percentuais de perda mássica ocorrido no evento principal ($170 - 430\text{ }^{\circ}\text{C}$), como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11- Percentual de degradação mássica do bio-óleo das biomassas em pastilhas para cada evento térmico.

Amostras	Eventos de Perda Mássica (%)	
	30 a 170 °C	170 a 430 °C
Semente	20,52	79,98
Torta Mecânica	22,69	73,73
Torta Soxhlet	28,37	62,69
Torta Ultrassom	16,56	76,37

No primeiro evento, o percentual foi maior para a torta *Soxhlet* pois apresenta um teor de fenóis maior quando comparado as outras biomassas, como confirmado na análise cromatográfica. No segundo evento, têm-se a predominância de conversão mássica da semente e da torta ultrassom, pois ambas apresentam um maior teor de óleo e, conseqüentemente, uma maior quantidade de ácidos carboxílicos de elevada massa molecular que se degradam à altas temperaturas.

5.3.2 Análise dos compostos orgânicos por CG/EM

A caracterização química completa do bio-óleo é muito difícil, por se tratar de uma mistura complexa de muitos compostos, frequentemente presentes em pequenas quantidades, e de conter compostos de massa molar elevada resultantes da decomposição da celulose, hemicelulose e lignina (ALMEIDA, 2008; SANTOS, 2014). Portanto, além de utilizar a análise termogravimétrica para a caracterização do bio-óleo, a cromatografia gasosa foi requerida para complementar e melhor elucidar sobre a composição do bio-óleo da moringa.

Antes de iniciar a identificação e quantificação dos compostos presentes no bio-óleo foi necessário otimizar as condições cromatográficas. A otimização consistiu em alguns ajustes na rampa de aquecimento do forno para obter uma melhor separação dos picos até alcançar as condições cromatográficas desejadas para fins deste estudo. Após a determinação do método cromatográfico (descrito no tópico 4.6.2), foram injetados padrões de ácidos, fenóis e de n-alcanos no CG/EM, operando-o no modo varredura linear (Scan), onde os tempos de retenção dos compostos foram obtidos. No APÊNDICE B encontram-se as tabelas com a identificação dos picos cromatográficos dos padrões de ácidos e fenóis com seus respectivos tempos de retenção, íons e fórmulas química e, tempo de retenção para o padrão da série homóloga de n-alcanos.

Identificados os picos cromatográficos dos padrões, foram realizadas as análises cromatográficas para os bio-óleos da semente em pó gerados nas quatro condições experimentais de pirólise. No entanto, como pode-se observar na Figura 18, independentemente das condições reacionais, os compostos identificados foram praticamente os mesmos, diferenciando apenas na intensidade (área percentual) dos picos.

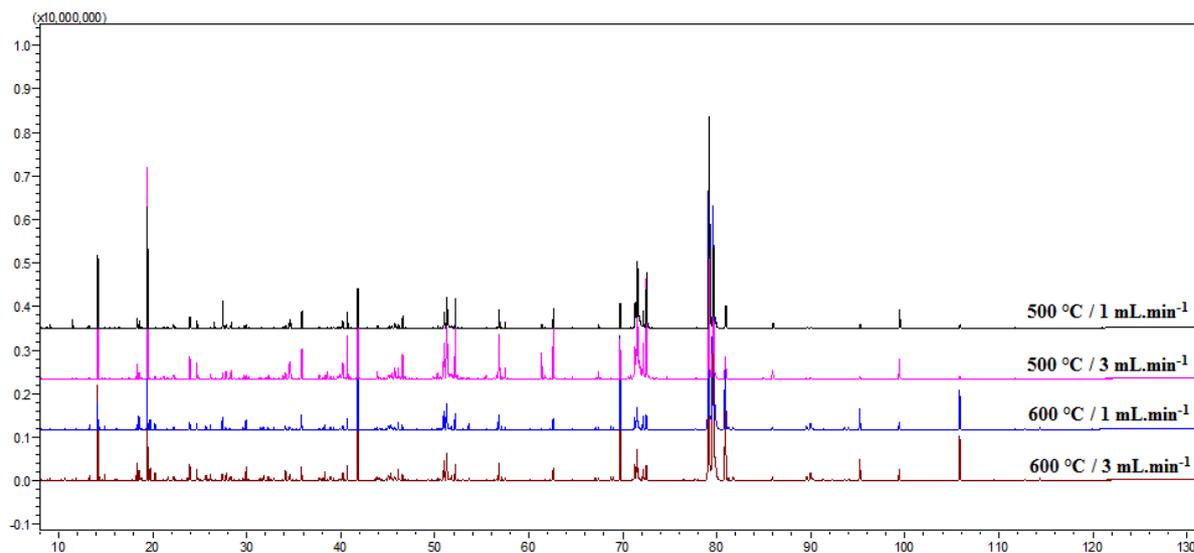


Figura 18 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam. para as diferentes condições experimentais.

Portanto, devido à similaridade dos cromatogramas foi escolhida apenas a condição de 600 °C e 1 mL.min⁻¹ para exemplificar a identificação e quantificação dos compostos presentes no bio-óleo da semente da Moringa, como mostra na Figura 19. A identificação foi realizada comparando os espectros com a referência apresentada pelas bibliotecas NIST e WILEY, dos padrões e com o publicado na literatura. O APÊNDICE C contém as Tabelas 16, 17, 18 e 19 com os resultados qualitativos e quantitativos do bio-óleos da semente em pó com a identificação, tempo de retenção, área percentual, fórmula química e classificação da função dos compostos.

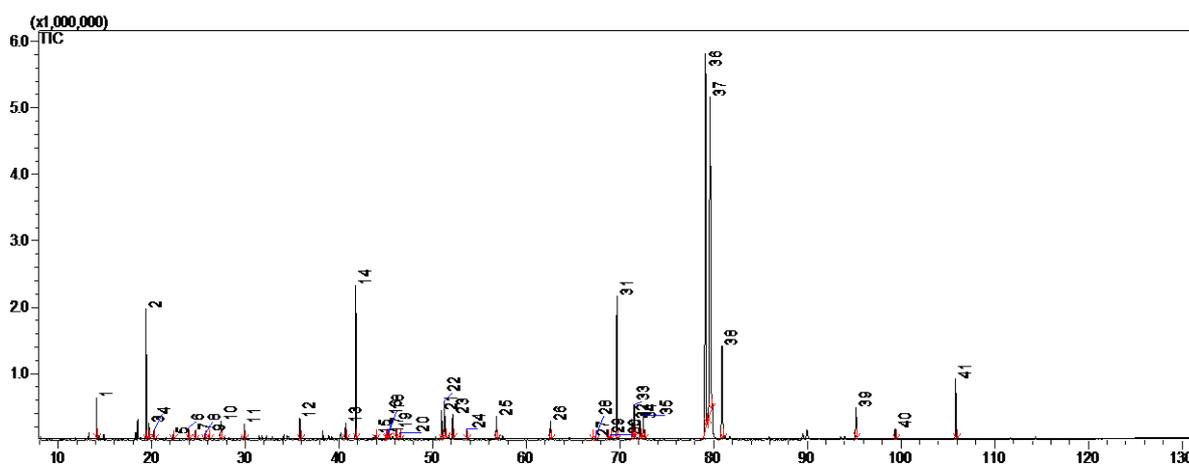


Figura 19 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam à 600 °C e 1 mL.min⁻¹.

Na análise cromatográfica do bio-óleo da semente em pó para a condição de 600 °C e 1 mL/min (Figura 19) foram identificados 41 compostos incluindo principalmente, ácidos, fenóis, nitrogenados (oleonitrilas), hidrocarbonetos (alcanos e alcenos) e, em menor número, funções mistas (aromáticos, cetonas, aldeídos, éter, aminas, amidas, entre outros), álcool (glicerol) e levoglucosano. Como pode-se observar, alguns picos cromatográficos são mais evidentes que outros (1, 2, 14, 31, 36, 37, 38 e 41, identificados como, fenol, P-cresol, 2-fenil-trimetilsilano, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico e ácido docosanóico, respectivamente), caracterizando assim, a predominância de determinados compostos neste bio-óleo.

Analisando-se o fragmentograma de íons totais quanto a identificação da classificação química dos compostos deste bio-óleo foi apresentada na Tabela 18 (APÊNDICE C). Os compostos que aparecem inicialmente, até 30 minutos, são caracterizados por funções de fenol e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. De 30 a 60 minutos, ocorre a presença majoritária de picos de hidrocarbonetos (C16 e C17), resultantes da quebra de ácidos de cadeia longa e, em menor quantidade, álcool (glicerol), funções mistas e nitrogenadas (amida e nitrila). Nessa faixa, ainda foi identificada a presença do levoglucosano com uma área percentual menor que 0,5 %. E, de 60 até 130 minutos, foram identificados os ácidos e hidrocarbonetos (C19 e C20) de elevada massa molar, como também, compostos nitrogenados, mais especificamente, oleonitrilas, que são usadas como intermediário químico para aminas e derivados (KOUL *et al.*, 2014).

O levoglucosano, presente nos bio-óleos estudados, é resultante do craqueamento da celulose presente na biomassa estudada, sua presença é um indicador de que a pirólise não foi totalmente eficiente, necessitando de um tempo de residência um pouco maior para sua degradação completa. No entanto, observa-se que sua concentração foi baixa para as quatro condições experimentais (< 0,5 %), não havendo grandes necessidades de modificação do tempo de residência dos voláteis. Além disso, segundo Czernik & Bridgwater (2004), a presença do levoglucosano no bio-óleo não é interessante quando se quer aplicar como biocombustíveis mas em caso contrário, indica que o bio-óleo pode ser utilizado na fabricação de produtos farmacêuticos, surfactantes e polímeros biodegradáveis.

Os compostos identificados nos bio-óleos da semente em pó nas quatro condições de pirólise, como discutidos acima, pertencem às classes químicas como ácidos, hidrocarbonetos, fenóis, nitrogenados, álcool e compostos de função mista. A Figura 20 mostra a distribuição das classes em função da área percentual dos compostos, onde condição 1, 2, 3 e 4 são,

respectivamente, 500 °C e 1 mL/min, 500 °C e 3 mL/min, 600 °C e 1 mL/min e 600 °C e 3 mL/min.

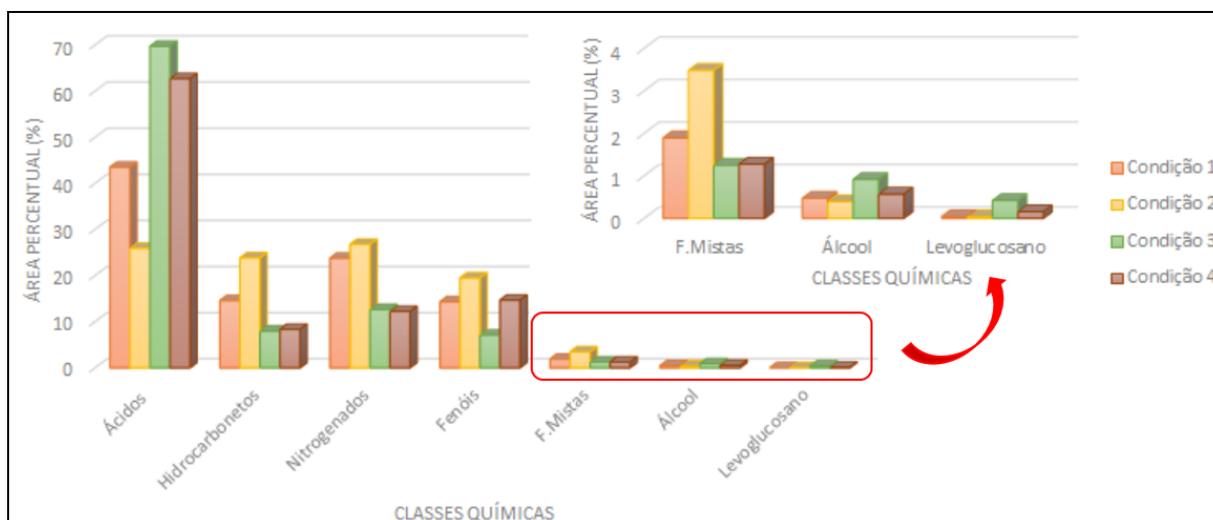


Figura 20 - Distribuição dos compostos do bio-óleo da semente em pó por classes químicas nas quatro condições de pirólise.

De modo geral, como observado na Figura 20, os ácidos carboxílicos protagonizam a maior classe orgânica dos bio-óleos da semente em pó, seguido das funções nitrogenadas, hidrocarbonetos, fenóis, funções mistas e álcool.

Para os ácidos carboxílicos, foi visto que para maiores temperaturas de pirólise, maior a concentração, porém, para o fluxo de nitrogênio, ocorre o comportamento inverso, diminuindo a concentração dos ácidos à medida que o fluxo é elevado. A influência da temperatura é justificada devido à maior conversão dos ácidos de alto peso molecular em maiores temperaturas. Já para o fluxo, a diminuição da concentração é atribuído ao menor tempo de residência dos voláteis no reator, fazendo com que não haja uma quebra eficiente dos ácidos de alto peso molecular em ácidos de menor peso molecular. Portanto, na condição 3, é obtido a maior concentração dos ácidos carboxílicos com, aproximadamente, 70 % da área total e os outros 30 % está distribuído entre as demais classes químicas. Segundo Irman *et al.* (2014), ácidos carboxílicos são compostos dominantes em bio-óleos não-catalíticos. Este elevado teor de ácidos carboxílicos em biomassas foi relatado na literatura (SALAHDELLEN *et al.*, 2014; SANTOS, 2014).

O bio-óleo com alto conteúdo de ácidos carboxílicos pode causar corrosão e redução do poder calorífico (WANG *et al.*, 2012). Além disso, ácidos carboxílicos de cadeia longa aumenta a viscosidade do bio-óleo, prejudicando a sua aplicação como biocombustível (BOOCOOCK *et al.*, 1992). Portanto, são necessárias investigações adicionais, como estudos

de melhoramento do processo de pirólise da biomassa, para minimizar o percentual de ácidos presentes através da transformação desses ácidos em ácidos de cadeia menores ou em hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2012), o uso de catalisadores $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem sido estudado para a remoção dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo provenientes de biomassa lignocelulósica (IMRAN *et al.*, 2014) ou, ainda, modificar a estrutura interna do reator, ao invés de ter seu interior circular, substituir por um helicoidal, onde aumentará o tempo de residência da pirólise, acarretando numa maior quebra dos ácidos.

A segunda maior classe química dos bio-óleos é atribuída a presença de compostos nitrogenados, sendo estes provenientes das proteínas, que apresentam em sua estrutura o nitrogênio (LI *et al.*, 2014). A concentração dos compostos nitrogenados diminuem com o aumento da temperatura, possivelmente, devido à desnaturação das proteínas em elevadas temperaturas. Para a temperatura de pirólise ideal desse estudo (600 °C), esse teor é a cerca de 12 %. Onorevoli *et al.* (2014), realizaram uma análise semiquantitativa no GC × GC/TOFMS (*two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry* – cromatografia gasosa bidimensional acoplada a espectrometria de massa com tempo de voo) do bio-óleo da torta química (*Soxhlet*) e mecânica da semente de crambe e encontraram os compostos nitrogenados (incluindo indóis, piridinas e anilinas) com cerca de 10% da área.

Os hidrocarbonetos apresentaram um aumento na área do pico com o aumento do fluxo e diminuição da temperatura. Esta classe provém, também, da degradação de ácidos graxos (HASSEN-TRABELSI *et al.*, 2014), por este motivo os hidrocarbonetos apresentam um comportamento contrário ao discutido anteriormente para os ácidos, ou seja, quanto maior a área do pico dos ácidos, menor será a área dos hidrocarbonetos e vice-versa. Além disso, de acordo com Li *et al.* (2014), hidrocarbonetos, álcool e ácidos são atribuídos como substâncias derivadas de carboidratos e lipídios.

Em seguida, surgem os fenóis, com um comportamento similar aos hidrocarbonetos diante das duas variáveis de pirólise estudadas. Fenóis são compostos voláteis, sendo o primeiro grupo a ser liberado na reação de pirólise. Logo, o aumento da temperatura de pirólise causa a perda desses compostos, acarretando em menores concentrações. Para o aumento do fluxo e, conseqüentemente, menor tempo de residência, observa-se uma maior área percentual do pico devido ao menor tempo de permanência dos fenóis dentro do reator, minimizando assim, perdas na trajetória de vaporização à condensação desses compostos voláteis. Li *et al.* (2014), atribuem a presença de fenóis e aromáticos, as proteínas. Hassen-Trabelsi *et al.* (2014) e Kanujia *et al.* (2014) também justifica a presença de fenóis como sendo resultante da quebra da lignina.

Após realizar as identificações dos bio-óleos da semente em pó para as quatro condições de pirólise, foi realizada uma análise cromatográfica dos bio-óleos das biomassas estudadas em pastilhas para a melhor condição de pirólise (600 °C e 1 mL/min), como definido no tópico 5.2.1. Na Figura 21 segue a identificação dos compostos presentes nos bio-óleos da semente, torta mecânica, *Soxhlet* e ultrassom, correspondentemente.

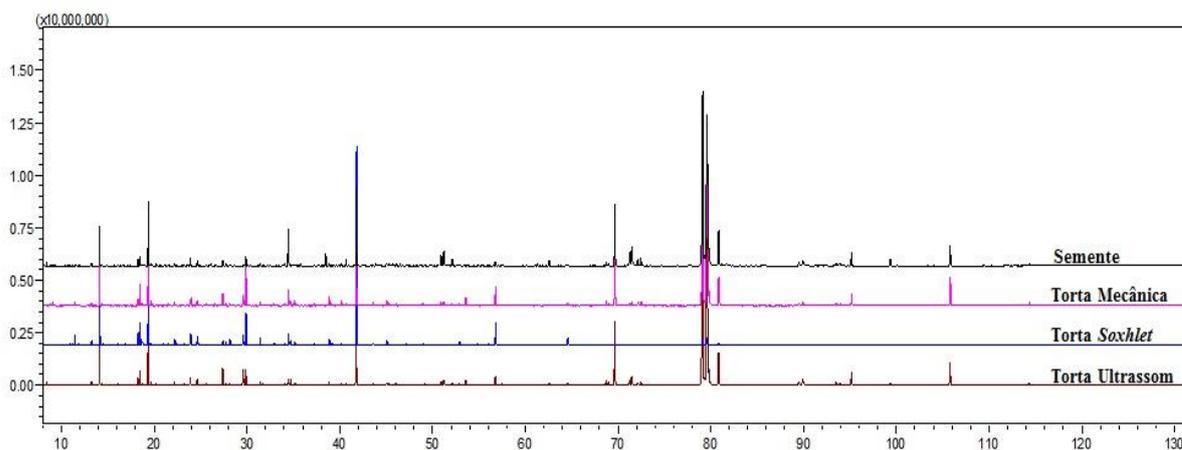


Figura 21 - Cromatograma de íons totais dos bio-óleos das biomassas da *Moringa oleifera* Lam à 600 °C e 1 mL.min⁻¹.

A identificação detalhada dos compostos presentes nos bio-óleos foram apresentadas nas Tabelas 20, 21, 22 e 23 no APÊNDICE D. Do cromatograma de íons totais dos bio-óleos (Figura 21), assim como o cromatograma apresentado para os bio-óleos da semente em diferentes condições de pirólise (Figura 19), é notado uma similaridade dos compostos identificados, havendo diferenças nas áreas percentuais dos picos das amostras, principalmente, no grupos funcionais dos fenóis e ácidos, sendo esta, relacionada ao teor de óleo contido em cada amostra. Na Figura 22, é possível visualizar melhor a concentração *versus* a distribuição das classes químicas para os bio-óleos obtidos sob a forma de alimentação em pastilhas.

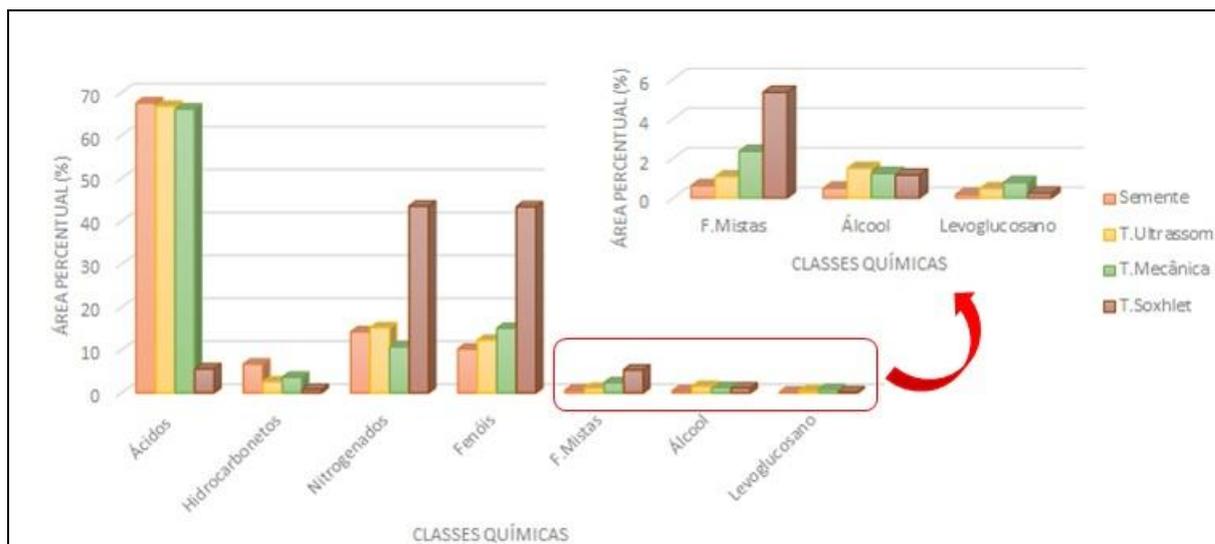


Figura 22 - Distribuição dos compostos do bio-óleo das biomassas em pastilhas por classes químicas à 600 °C e 1 mL/min.

Na Tabela 12, foram apresentadas as áreas percentuais das classes químicas para os bio-óleos em pastilhas, conforme ilustrado na Figura 22, para melhor elucidação dos resultados.

Tabela 12 - Área Percentual dos compostos dos bio-óleos das biomassas em pastilhas por classes químicas.

Funções	Semente	Torta Ultrassom	Torta Mecânica	Torta Soxhlet
Ácidos	67,58	66,82	66,14	5,59
Hidrocarbonetos	6,70	2,60	3,66	0,77
Nitrogenados	14,22	15,21	10,74	43,51
Fenóis	10,21	12,30	15,08	43,38
F.Mistas	0,62	1,08	2,36	5,34
Álcool	0,49	1,51	1,24	1,16
Levoglucosano	0,18	0,47	0,79	0,24

Como esperado, o bio-óleo da semente, torta ultrassom e torta mecânica obtiveram uma maior quantidade de ácidos carboxílicos, entre 60 a 70 %, em relação à torta *Soxhlet* com um teor inferior a 10 %. Este comportamento está intrinsecamente atribuído ao teor de óleo ser bem maior nessas três biomassas do que na torta *Soxhlet*, onde esse teor chega a apenas 0,67 % (discutido no item 5.1.1).

A área percentual dos fenóis é maior na torta *Soxhlet*, seguido da torta mecânica, torta ultrassom e semente, respectivamente. Alguns autores (HASSEN-TRABELSI *et al.* 2014; KANUJIA *et al.* 2014; LI *et al.* 2014) atribuem a origem dos fenóis as proteínas e a quebra da lignina. O resultado da análise elementar, subtópico 5.1.2, mostrou maiores

concentrações de nitrogênio para a torta *Soxhlet* (7,27 %) em relação às demais biomassas (~4%). Á vista disso, pode-se afirmar que essa torta possui maiores teores de proteínas, além de elevado teor de lignina. Para os compostos nitrogenados, provenientes também das proteínas, é observado que as duas tortas químicas, em destaque a torta *Soxhlet*, obtiveram maiores concentrações.

Os hidrocarbonetos, originários na quebra de ácidos carboxílicos de elevado peso molecular, apresentam maiores concentrações no bio-óleo da semente (6,70 %) em consequência do maior teor de ácidos. Deste modo, a torta *Soxhlet* obteve menores áreas dos picos cromatográficos para este grupo com um percentual de 0,77 %.

As funções mistas que incluem os aromáticos e funções oxigenadas, como cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres e éteres apresentaram um valor de destaque para a torta *Soxhlet* em decorrência da sua maior concentração de oxigênio (46,57 %) comparada à semente (37,36 %) e a torta mecânica (43,42 %). O álcool, representado pela identificação do glicerol, é o grupo funcional de menor contribuição em função das demais classes químicas aqui discutidas, apresentando concentrações abaixo de 2%, com uma ressalva à torta ultrassom em que foi obtido o maior pico (1,5 %). E, por fim, foi identificada a presença do levoglucosano com teores inferiores à 1%, onde o bio-óleo da torta mecânica apresentou um maior teor seguido da torta ultrassom, *Soxhlet* e semente, como o levoglucosano é um indicador da degradação da celulose, pode-se afirmar que a torta mecânica possui concentrações maiores de celulose.

As metodologias desenvolvidas para a obtenção e caracterização dos óleos mostraram eficiência, em prol da sustentabilidade, apresentando bons resultados para a industrialização dos bio-óleos. Podendo ser utilizado na indústria como um fluido transportador de energia (“*energy carrier*”), flavorizantes, hidroxiacetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes. Além disso, o bio-óleo tem sido usado com sucesso em caldeiras (CZERNIK & BRIDGWATER, 2004) e tem mostrado potencial para o uso em motores a diesel e turbinas. Devido às altas concentrações de ácidos carboxílicos de alto peso molecular no bio-óleos da semente e tortas mecânica e ultrassom, foi visto que sua utilização como biocombustível é inviabilizada mas esta problemática pode ser solucionada após um processo de *upgrading*, para a redução ou remoção do teor de ácidos carboxílicos, estes bio-óleos pode ser utilizado como biocombustível.

6 CONCLUSÕES

A semente da *Moringa oleifera* Lam. foi estudada e mostrou-se uma matéria-prima adequada para obtenção de bio-óleo proveniente do processo de pirólise, podendo assim, ser utilizada como uma fonte produtora de “bioprodutos”, reduzindo significativamente os efeitos prejudiciais de produtos químicos com base nos combustíveis fósseis, além de minimizar os resíduos sobre o meio ambiente.

Os métodos de obtenção da torta, por extração química via *Soxhlet* e extração mecânica, demonstraram ser eficientes para extrair o óleo da semente da Moringa. O método via ultrassom é capaz de extrair o óleo da semente por um processo simples, barato, de fácil manuseio e rápido quando comparado a extração por *Soxhlet*.

A caracterização das biomassas foi essencial para a confirmação da sua potencialidade em ser utilizada como uma fonte alternativa, renovável e biosustentável para produção de bio-óleo. Além disso, a caracterização termoquímica permitiu a determinação da temperatura de pirólise e a investigação da decomposição dos constituintes lignocelulósicos da biomassa.

O reator de leito fixo utilizado na conversão termoquímica mostrou-se adequado para obtenção de bio-óleo proveniente da semente de moringa. Foram avaliadas a influência da temperatura de pirólise (500 e 600 °C) e do fluxo de nitrogênio (1 e 3 mL.min⁻¹) na obtenção dos produtos da pirólise, gerando quatro condições de pirólise. Para temperaturas mais elevadas, o rendimento da fase líquida (bio-óleo + fase aquosa) aumentou significativamente devido à maior conversão da biomassa. Quanto ao fluxo, foi constatado que para vazões maiores, o tempo de residência é reduzido e, conseqüentemente, maiores rendimentos da fase líquida são obtidos quando comparados com o fluxo de 1 mL/min. No entanto, o aumento com a mudança do fluxo foi pouco expressivo (< 1%), tornando a condição de temperatura de pirólise a 600 °C com fluxo de nitrogênio de 1 mL/min, a mais viável economicamente.

A análise cromatográfica (CG/EM) foi fundamental e eficiente para a caracterização e quantificação das classes químicas do bio-óleo da semente da moringa. O uso do derivatizante (BSTFA) possibilitou a realização das análises capazes de diferenciar, identificar e quantificar componentes inerentes a matriz. Os bio-óleos da semente da moringa em pó produzidos por diferentes condições reacionais apresentaram um perfil cromatográfico semelhante, obtendo constituintes majoritários tais como ácidos carboxílicos, nitrogenados e hidrocarbonetos. Dentre os ácidos graxos analisados, os ácidos oleico e linoleico estão

presentes em maior concentração no bio-óleo, apresentando concentrações em torno de 25 %. Para os bio-óleos obtidos através da pirólise das biomassas em forma de pastilhas, assim como os bio-óleos da semente em pó, foi observada uma maior concentração dos ácidos oleico e linoleico para a semente e tortas mecânica e ultrassom, oscilando entre 21 e 27 %. Já para a torta *Soxhlet*, o teor de ácido carboxílico foi baixo (5,58 %) em decorrência do menor teor de óleo quando comparado às demais biomassas. Para essa biomassa foram obtidos elevados teores de fenóis, como fenol e p-cresol, em torno de 31 % e de funções nitrogenadas, com concentração do 2,2-feniltrimetilsilano de, aproximadamente, 42 %.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWALLA, A.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Pyrolysis of groundnut de-oiled cake and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10711-10716, 2011.

AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1615-1624, 2011.

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 546-556, 2007.

ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *Moringa oleifera* para BTEX em amostras aquosas**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil, 2010.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2008.

ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; BIANCHIN, J. N.; ROUX, K. C. D. P.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, p. 1133-1138, 2010.

ALVES, M. C. S.; FILHO, S. M.; BEZERRA, A. M. E.; OLIVEIRA, V. C. Germinação de semente e desenvolvimento de plântulas de *Moringa oleifera* L. em diferentes locais de germinação e submetidas à pré-embebição. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1083-1087, 2005.

ANWAR, F; HUSSAIN, A. I.; IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with *Moringa oleifera* oil. **Food Chemistry**, n.103, p. 1181-1191, 2007.

AOAC INTERNATIONAL. **Official Methods of Analysis of AOAC**, 16 ed. Arlington (USA), 1995.

ARAÚJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; REZENDE, H. C.; ALMEIDA, I. L. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N., TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI, M. G.; COELHO, N. M. M. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science & Technology**, v. 62, 2198-2203, 2010.

AWODELE, O.; OREAGBA, I. A.; ODOMA, S.; SILVA, J. A. T.; OSUNKALU, V. O. Toxicological evaluation of the aqueous leaf extract of *Moringa oleifera* Lam. (*Moringaceae*). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 139, p. 330-336, 2012.

BARRETO, M. B.; FREITAS, J. V. B.; SILVEIRA, E. R.; BEZERRA, A. M. E.; NUNES, E. P.; GRAMOSA, N. V. Constituintes químicos voláteis e não-voláteis de *Moringa oleifera* Lam., Moringaceae. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v.19, n.4, p.893-897, 2009.

BASU, P. Pyrolysis and Torrefaction. In: Elsevier. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**, chap. 3, USA, 2010.

BOOCOCK, D.G.B., KONAR S.K., LEUNG, A., LY, L.D. Fuels and chemicals from sewage sludge: The solvent extraction and composition of a lipid from raw sewage sludge. **Fuel**, v. 71, n.11, p. 1283–1289, 1992.

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da *Moringa oleifera* Lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades**. 2001. 92 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil, 2001.

BRASIL. **Ministério da Agricultura**. Regras para análises de sementes, 1 ed. Brasília: MAPA/ACS 2009. p. 308-309.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v.91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68 – 94, 2012.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 1-73, 2000.

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. P. The effect of the biomass components lignina, celulose and hemicelulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177 – 184, 2013.

CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E. S.; MORAES, L. C. K. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. **Acta Scientiarum Technology**, v.30, n.2, p.193-198, 2008.

CHHITI, Y.; SALVADOR, S.; COMMANDRÉ, J. M.; BROUST, F. Thermal decomposition of bio-oil: Focus on the products yields under different pyrolysis conditions. **Fuel**, v. 102, p. 274-281, 2012.

CROMBIE, K.; MASEK, O. Investigating the potencial for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions. **Bioresource Technology**, v. 162, p. 148-156, 2014.

CYSNE, J. R. B. **Propagação in vitro de *Moringa oleifera* L.** 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza-CE, Brasil, 2006.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of application of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**, v. 18, p. 590-598, 2004.

DEDAVID, B.A; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras.** 1 ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DEMIRAL, I.; ERYAZICI, A.; SENSÖZ, S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays* L.). **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 43-49, 2012.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion porcessing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. H.; DEMIRBAS, I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 2386-2398, 2007.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potencial contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 1746-1760, 2009.

DUARTE, L. P.; FIGUEIREDO, R. C.; SOARES, D. B. S.; NOGUEIRA, M. M. Constituintes químicos e efeito toxicológico de extratos de folhas de *Eucalyptus urograndis*. **Revista do Departamento de Química e Exatas**, v.1, n. 1, p. 19 – 26, 2010.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; MARTÍNEZ, G.; ROMÁN, S. Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 197-203, 2009.

EROL, M.; HAYKIRI-ACMA, H.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**, v. 35, p. 170 -173, 2010.

FACCINI, C. S.; VECCHIA, I. D.; CARAMÃO, E. B.; LIMA, N.; ZINI, C. A. Caracterização de bio-óleo obtido de resíduo de processo Kraft utilizando cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas. **Revista O Papel**, v. 73, n. 4, p. 65-73, 2012.

FERREIRA, P. M. P.; FARIAS, D. F.; OLIVEIRA, J. T. A.; CARVALHO, A. F. U. *Moringa oleifera*: bioactive compounds and nutrional potencial. **Revista de Nutrição**, v. 21, n. 4, p. 431-437, 2008.

FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade pirolítica com reator de cilindro rotativo: Obtenção de Bio-óleo.** 2011. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil, 2011.

FREITAS, L. S.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMAO, E. B. Extraction of grape seed oil using compressed carbono dioxide and propane extraction yields

and characterization of free glycerol compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 2558 – 2564, 2008.

GALLÃO, M. I.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 1, p. 106-109, 2006.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 1-4, 2013.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249-258, 2012.

GERDES, Gerrit. **Uso das Sementes da Árvore *Moringa oleifera* para Tratamento de Águas Turvas**. ESPLAR, Fortaleza, 1996.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 5, p. 565-573, 1996.

GILLESPIE, G. D.; EVERARD, C. D.; FAGAN, C. C.; MCDONNELL, K. P. Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis. **Fuel**, v. 111, p. 771 – 777, 2013.

GONÇALVES, A. C. Jr.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F. Applicability of *Moringa oleifera* Lam. Pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 94-99, 2013.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

GUPTA, S.; VERMA, P. S.; BAKRE, P.P. Effect of the flowers of *Moringa oleifera* during electrochemical treatment of dye waste water. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 287-291, 2010.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; MARIADASSOU-DJÉGA, G.; FRETAY, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 5, p. 533-544, 1989.

HAACK, M. S. Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho dentro do Sistema de Gestão de Qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. 2010. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre - RS, Brasil, 2010.

HASSEN-TRABELSI, A. B.; KRAIEM, T.; NAOUI, S.; BELAYOUNI, H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Waste Management**, 34, p. 210-218, 2014.

HENRIQUES, J. A.; OLIVEIRA, R.; MEIRA, C. M. B. S.; NASCIMENTO, R. S.; SANTOS, E. C. Potencial de uso da *Moringa oleifera* Lamarck na clarificação de água para

abastecimento em comunidades difusas de áreas semiáridas. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 31, p. 76-83, 2014.

HILTEN, R. N.; BIBENS, B. P.; KASTNER, J. R.; DAS, K. C. In-Line esterification of pyrolysis vapor with ethanol improves bio-oil quality. **Energy Fuels**, v. 24, p. 673-682, 2010.

HORNE, P. A.; WILLIAMS, P.T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1051-1059, 1996.

IGLESIAS, M. J.; JIMÉNEZ, A.; del RÍO, J. C.; SUÁREZ-RUIZ, I. Molecular characterisation of vitrinite in relation to natural hydrogen enrichment and depositional environment. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 1285-1299, 2000.

IMRAN, A.; BRAMER, E. A.; SESHAN, K.; BREM, G. High quality bio-oil catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 72 – 79, 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 27-28.

JAHN, S. A. A. Monitored water coagulant with *Moringa oleifera* seeds in Village household. **Journal of Analytical Science**, v.1, p. 40-41, 1986.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 379, p. 61–68, 2010.

KANAUJIA, K.P.; SHARMA, Y.K.; GARG, M.O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 105, p. 55-74, 2014.

KARADI, R. V.; GADGE, N. B.; ALAGAWADI, K. R.; SAVADI, R. V. Effect of *Moringa oleifera* Lam. Root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of EthnoPharmacology**, v. 105, p. 306-311, 2006.

KARAGÖZ, S. Energy production from the pyrolysis of waste biomasses. **International Journal of Energy Research**, v. 33, p. 576-581, 2009.

KHALAFALLA, M. M.; ABDELLATEF, E.; DAFALLA, H. M.; NASSRALLAH, A. A.; ABOUL-ENEIN, K. M.; LIGHTFOOT, D. A.; EL-DEEB, F. E.; EL-SHEMY, H. A. Active principle from *Moringa oleifera* Lam leaves effective against two leukemias and a hepatocarcinoma. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 49, p. 8467-8471, 2010.

KHAN, A. A.; JONG, W.; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 21-50, 2009.

- KOUL, M.; SHADANGI, K. P.; MOHANTY, K. Thermo-chemical conversion of Kusum seed: A possible route to produce alternate fuel and chemicals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 291 - 296, 2014.
- LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. **Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils**. Espoo: VTT Technology 87, 2013. p. 21
- LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, v.116, p. 178-190, 2014.
- LENG, S.; WANG, X.; WANG, L.; QIU, H.; ZHUANG, G.; ZHONG, X.; WANG, J.; MA, F.; LIU, J.; WANG, Q. Additives initiate selective production of chemicals from biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 376-379, 2014.
- LI, H.; LI, L.; ZHANG, R.; TONG, D.; HU, C. Fractional pyrolysis of Cyanobacteria from water blooms over HZSM-5 for high quality bio-oil production. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 732 – 741, 2014.
- LI, X.; GUNAWAN, R.; LIEVENS, C.; WANG, Y.; MOURANT, D.; WANG, S.; WU, H.; GARCIA-PEREZ, M.; LI, C-Z. Simultaneous catalytic esterification of carboxylic acids and acetalisation of aldehydes in a fast pyrolysis bio-oil from mallee biomass. **Fuel**, v. 90, p. 2530 – 2537, 2011.
- LIMA, B. N. B.; LIMA, F. F.; TAVARES, M. I. B.; COSTA, A. M. M.; PIERUCCI, A. P. T. R. Determination of the centesimal composition and characterization of flours from fruit seeds. **Food Chemistry**, v. 151, p. 293-299, 2014.
- LIU, Z.; ZHANG, F. S. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuel and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 3498 – 3504, 2008.
- LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de Espectros de substâncias orgânicas na região do Infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- MA, Q.; CHAKRABORTY, D.; FAGLIONI, F.; MULLER, R. P.; GODDARD, W. A.; HARRIS, T.; CAMPBELL, C.; TANG, Y. Alkylation of Phenol: A mechanistic View. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 2246-2252, 2006.
- MAHMOOD, K. T.; MUGAL, T.; HAQ, I. U. *Moringa oleifera*: a natural gift –A review. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 2, n. 11, p. 775-781, 2010.
- MANZOOR, M.; ANWAR, F.; IQBAL, T.; BHANGER, M. I. Physico-chemical characterization of *Moringa concanensis* seeds and seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 413-419, 2007.
- MAZAHERI, H.; LEE, K. T.; BHATIA, S.; MOHAMED, A. R. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effects of solvents. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7641-7647, 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Springer**, v. 15, p. 149-159, 2008.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2009. 25, 127 p.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal Thermal Analysis Calorimetric**, v. 97, p. 661-665, 2009.

MULLANEY, H. *Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country*. In: Report NHIRC, 14B316 UDKEIF or ABAN-URI-BO43, 2002.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, n.3, p.14313-14318, 2009.

NAIK, S.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; JACOBSON, K.; DALAI, A. K. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1624-1631, 2010.

NWAIWU, N. E.; ZALKIFUL, M. A.; RAUFU, I. A. Seeking an alternative antibacterial and coagulation agent for household water treatment. **Journal of Applied Phytotechnology in Environmental Sanitation**, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2012.

ONAY, O.; KOÇKAR, O. M. Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil. **Fuel**, v. 85, p. 1921-1928, 2006.

ONOREVOLI, B.; MACHADO, M. E.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; KRAUSE, L. C.; JACQUESA R. A.; CARAMÃO, E. B. A one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography study of the oil and the bio-oil of the residual cakes from the seeds of *Crambe abyssinica*. **Industrial Crops and Products**, 52, p. 8-16, 2014.

PASSOS, R. F.; SANTOS, D. M. C.; SANTOS, B. S.; SOUZA, D. C. L.; SANTOS, J. A. B.; SILVA, G. F. Qualidade pós-colheita da Moringa (*Moringa oleifera* Lam) utilizada na forma in natura e seca. **Revista Geintec**, v. 3, n. 1, p. 113-120, 2012.

PEREIRA, D. F. **Potencialidades da *Moringa oleifera* Lam na produção de biodiesel e no tratamento de água produzida na extração de petróleo**. 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2011.

PILON, G.; LAVOIE, J. M. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) at low temperatures in N₂ and CO₂ environments; a study on chemical composition of chars extracts and bio-oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 122-131, 2013.

POLLARD, S. J. T.; THOMPSON, F. E.; MCCONNACHIE, G. L. Microporous carbons from *Moringa oleifera* husks for water purification in less developed countries. **Elsevier Science**, v. 29, p. 337-347, 1995.

PONTUAL, E. V.; CARVALHO, B. E. A.; BEZERRA, R. S.; COELHO, L. B. B.; NAPOLEÃO, T. H.; PAIVA, P. M. G. Caseinolytic and Milk-clotting activities from *Moringa oleifera* flowers. **Food Chemistry**, v. 135, p. 1848-1854, 2012.

QI, Z.; JIE C.; TIEJUN W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion & Management**, v. 48, p. 87-92, 2007.

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 1376-1383, 2009.

RAJANANDH, M. G.; SATISHKUMAR, M. N.; ELANGO, K.; SURESH, B. *Moringa oleifera* Lam, A herbal medicine for hyperlipidemia: A pre-clinical report. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, p. 790-795, 2012.

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

RAZUAN, R.; CHEN, Q.; ZHANG, X.; SHARIFI, V.; SWITHEBANK, J. Pyrolysis and combustion of oil palm stone and palm kernel cake in fixed-bed reactors. **Bioresource Technology**, v.101, p. 4622-4629, 2010.

RICHTER, N.; SIDDHURAJU, P.; BECKER, K. Evaluation of nutritional quality of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) leaves as an alternative protein source for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus* L.). **Aquaculture**, v. 217, p. 599-611, 2003.

RIVILLI, P. L.; YRANZO, G. I.; PÉREZ, J. D. Stepwise isothermal fast pyrolysis (SIFP) of biomass. Part I. SIFP of pine sawdust. **BioResources**, v. 6, n.3, p. 2703-2710, 2011.

RODRIGUES, R. **Modelagem e Simulação de um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2008. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 2008.

SALAHHELDEEN, M.; AROUA, M. K.; MARIOD, A. A.; CHENG, S. F.; ABDELRAHMAN, M. A. An evaluation of *Moringa peregrina* seeds as a source for bio-fuel. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 49-61, 2014.

SÁNCHEZ, N. R.; SPÖRNDLY, E.; LEDIN, I. Effect of feeding different levels of foliage of *Moringa oleifera* to creole dairy cows on intake, digestibility, milk production and composition. **Livestock Science**, v. 101, p. 24-31, 2006.

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

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: Efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos.** 2013. 162 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil, 2013.

SANTOS, R. M. **Produção e Caracterização de bio-óleo a partir de resíduo agroindustrial de semente de mangaba.** 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2014.

SANTOS, W. R.; MATOS, D. B.; OLIVEIRA, B. M.; SANTANA, T. M.; SANTANA, M. M.; SILVA, G. F. Estudo do tratamento e clarificação de água com torta de sementes de *Moringa oleifera* Lam. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 13, n. 3, p. 295-299, 2011.

SASMAL, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. Characterization of biomasses available in the region of North-East India for production of biofuels. **Biomass & Bioenergy**, v. 45, p. 212-220, 2012.

SENSÖZ, S.; KAYNAR, I. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 99-105, 2006.

SERAFINI, M. R.; SILVA, G. F. *Moringa oleifera* Lam: Informação tecnológica na área de concentração de ciências da saúde. **Potencialidades da Moringa oleifera Lam**, UFS, v.3, p.73-84, 2013.

SHADANGI, K. P.; MOHANTY, K. Kinetic study and thermal analysis of the pyrolysis of non-edible oilseed powders by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. **Renewable Energy**, v. 63, p. 337-344, 2014.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass Bioenergy**, v. 28, p. 499-507, 2005.

SHI, W.; JIA, J.; GAO, Y.; ZHAO, Y. Influence of ultrasonic pretreatment on the yield of bio-oil prepared by thermochemical conversion of rice husk in hot-compressed water. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 355-362, 2013.

SILVA, B. C. **Usos potenciais de Moringa oleifera Lam., uma matriz para a produção de biodiesel e tratamento de água no semiárido nordestino.** 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil, 2012.

SILVA, E. F. B.; RIBEIRO, M. P.; CORIOLANO, A. C. F.; MELO, A. C. R.; SANTOS, A. G. D.; FERNANDES JR., V. J.; ARAUJO, A. S. Kinetic study of degradation of heavy oil over MCM-41. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 793-797, 2011.

SILVA, T. C. S.; NUNES, T. P.; COSTA, D. G.; LIMA, L. A. L. C.; SILVA, G. F.; OLIVEIRA, A. M. JR. Utilização de sementes de *Moringa oleifera* Lam como alternativa para produção de biodiesel. **Revista Geintec**, v. 3, n. 2, p. 012-025, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN; T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SUKIRAN, M. A.; BAKAR, N. K. A.; CHIN, C. M. Optimization of pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. **Journal of Oil Palm Research**, v.21, p. 653-658, 2009.

TEXEIRA, E. M. B.; CARVALHO, M. R. B.; NEVES, V. A.; SILVA, M. A.; ARANTES-PEREIRA, L. Chemical characteristics and fractionation of proteins from *Moringa oleifera* Lam. leaves. **Food Chemistry**, v.147, p. 51-54, 2014.

TINWALA, F.; MOHANTY, P.; PARMAR, S.; PATEL, A.; PANT, K. K. Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: Product yields and its characterization. **Bioresource Technology**, 2015.

TITILOYE, J. O.; BAKAR, M. S. A.; ODETOYE, T. E. Thermochemical characterization of agricultural wastes from West Africa. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 199-203, 2013.

VALVERDE, K. N.; COLDEBELLA, P. F.; NISHI, L.; MADRONA, G. S.; CAMACHO, F. P.; SANTOS, T. R. T.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação do tempo de degradação do coagulante natural *Moringa oleifera* Lam em pó no tratamento de água superficial. **Revista E-xacta**, UniBH, v. 7, n. 1, p. 75-82, 2014.

VESES, A.; AZNAR, M.; LÓPEZ, J. M.; CALLÉN, M. S.; MURILLO, R.; GARCÍA, T. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. **Fuel**, v. 141, p. 17 – 22, 2015.

VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, A. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. Use of *Moringa oleifera* Seed as a Natural adsorbent for Wastewater Treatment. **Water Air oil Pollut**, v. 206, p. 273-281, 2010.

VOLLI, V.; SINGH, R. K. Production of bio-oil from de-oiled cakes by thermal pyrolysis. **Fuel**, v. 96, p. 579-585, 2012.

WAMPLER, T.M. **Applied Pyrolysis Handbook**, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.

WANG, S.; GUO, Z.; CAI, Q.; GUO, L. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. **Biomass and Bioenergy**, 45, p. 138-143, 2012.

WIEDEMANN, L. S. M. **Caracterização geoquímica de óleos da bacia sedimentar brasileira**. 2006. 330 f. Tese (Doutorado em Ciência em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2006.

ZAROR, C.A.; HUTCHINGS, I.S.; PYLE, D.L.; STILES, H.N.; KANDIYOTI, R. Secondary char formation in the catalytic pyrolysis of biomass. **Fuel**, v. 64, n. 7, p. 990-994, 1985.

ZHAO, B.; ZHANG, X.; CHEN, L.; SUN, L; SI, H.; CHEN, G. High quality fuel gas from biomass pyrolysis with calcium oxide. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 78-83, 2014.

ZHAO, Y.; FU, Y.; GUO, Q. X. Production of aromatic hydrocarbons through catalytic pyrolysis of γ -valerolactone from biomass. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 740-744, 2012.

APÊNDICE A – Curvas TG e DTG em Triplicata das amostras

Abaixo segue as curvas termogravimétricas (TG) em triplicata da semente da moringa, da torta via ultrassom, da torta mecânica e torta via *soxhlet*, nas Figuras 23, 24, 25 e 26, respectivamente. Além disso, é apresentado também as curvas da primeira derivada termogravimétrica (DTG) de todas as amostras, Figuras 27, 28, 29 e 30. As curvas TG e DTG foram discutidas no item 5.1.3.

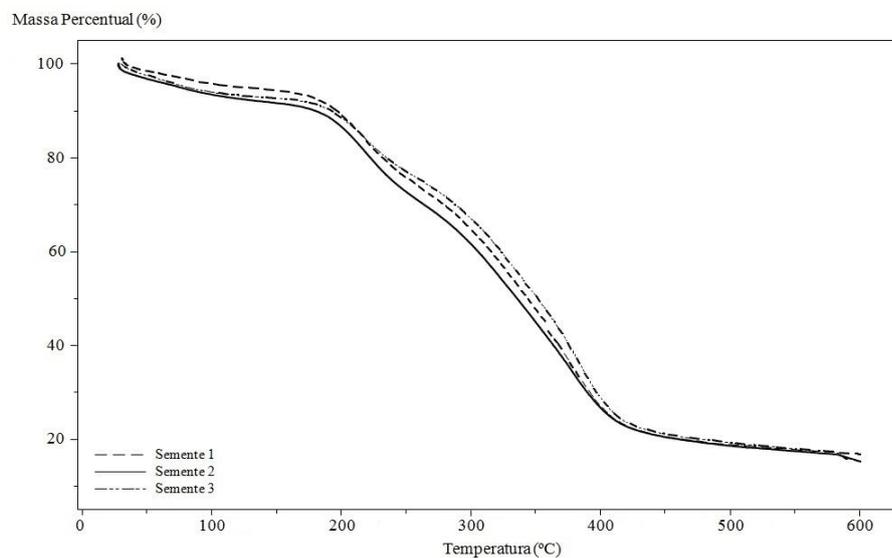


Figura 23 - Curvas TG para semente da moringa em triplicata.

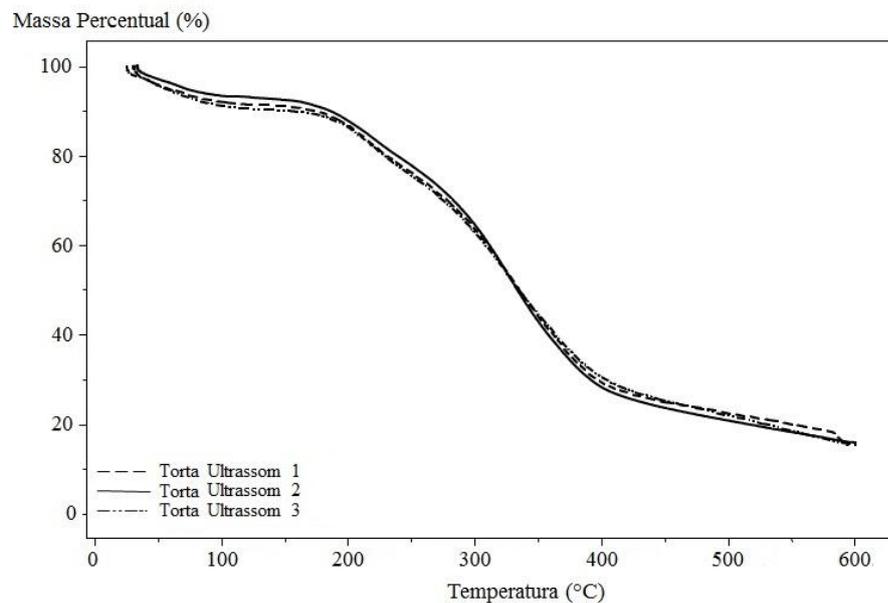


Figura 24 - Curvas TG para torta via ultrassom em triplicata.

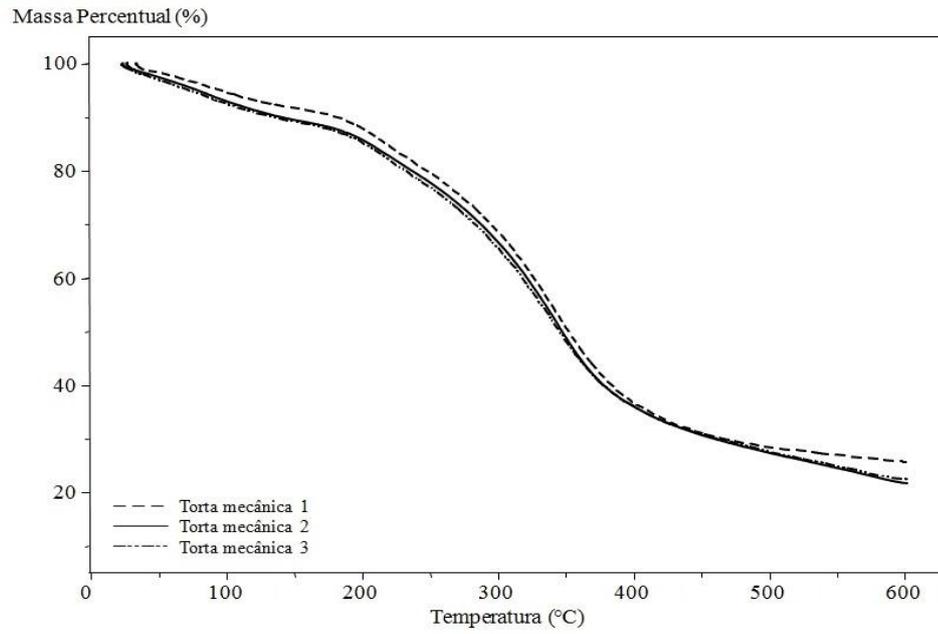


Figura 25 - Curvas TG para torta mecânica em triplicata.

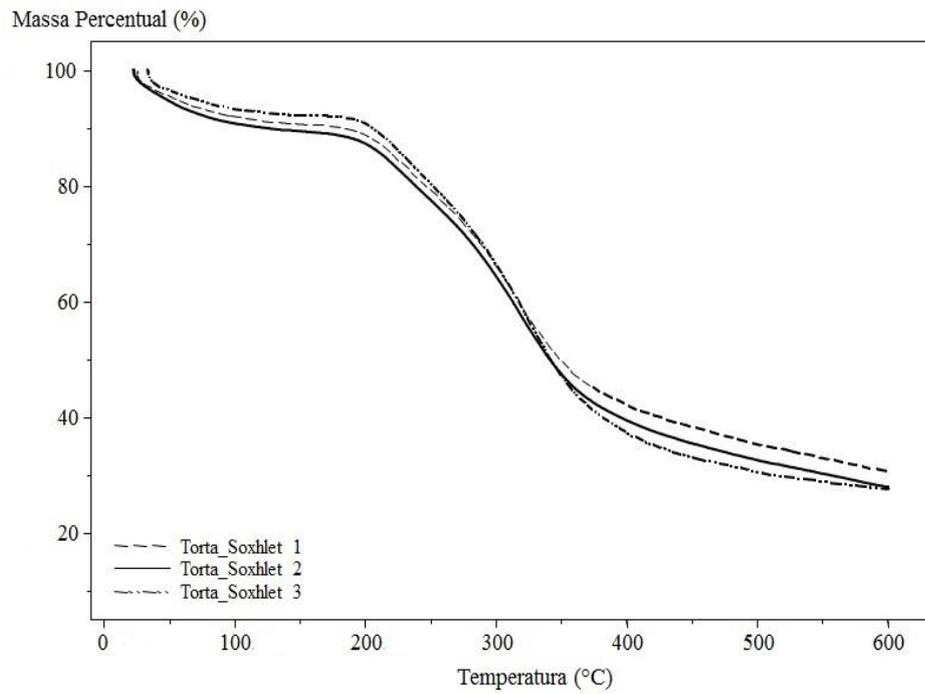


Figura 26 - Curvas TG para torta via *soxhlet* em triplicata.

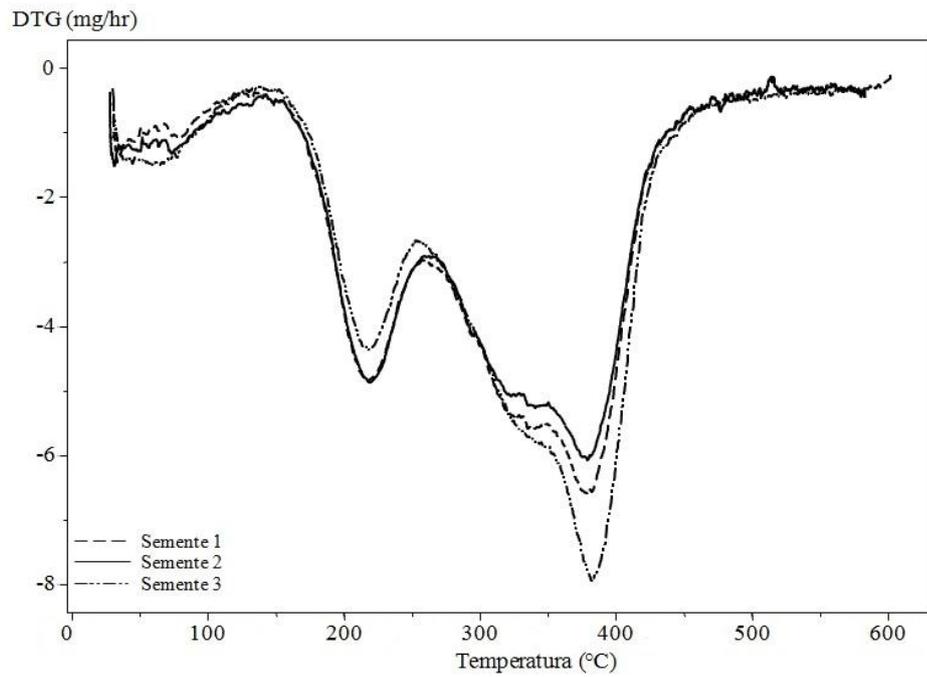


Figura 27 - Curvas DTG para semente da moringa em triplicata.

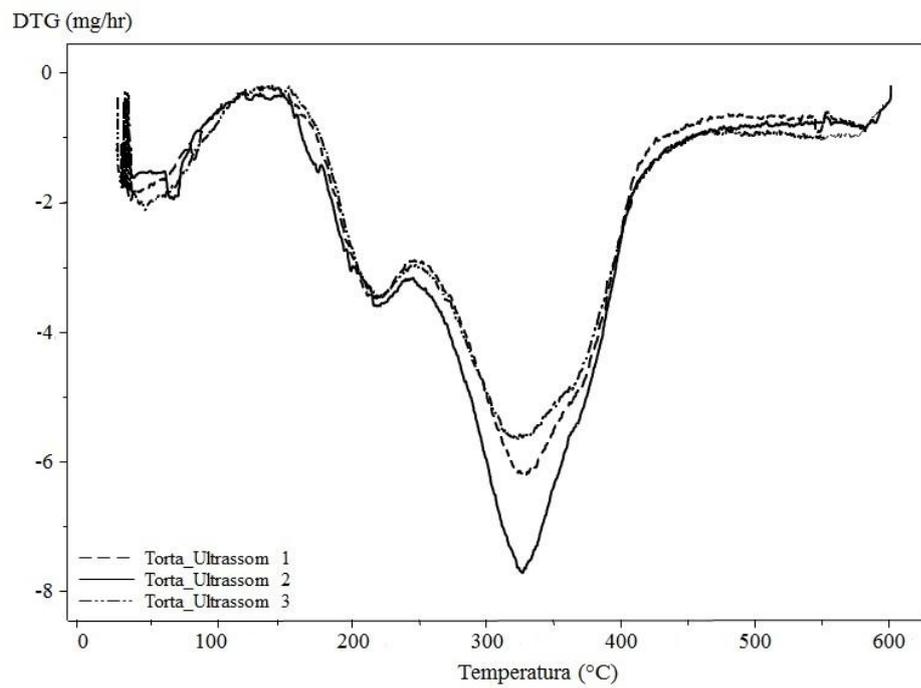


Figura 28 - Curvas DTG para torta via ultrassom em triplicata.

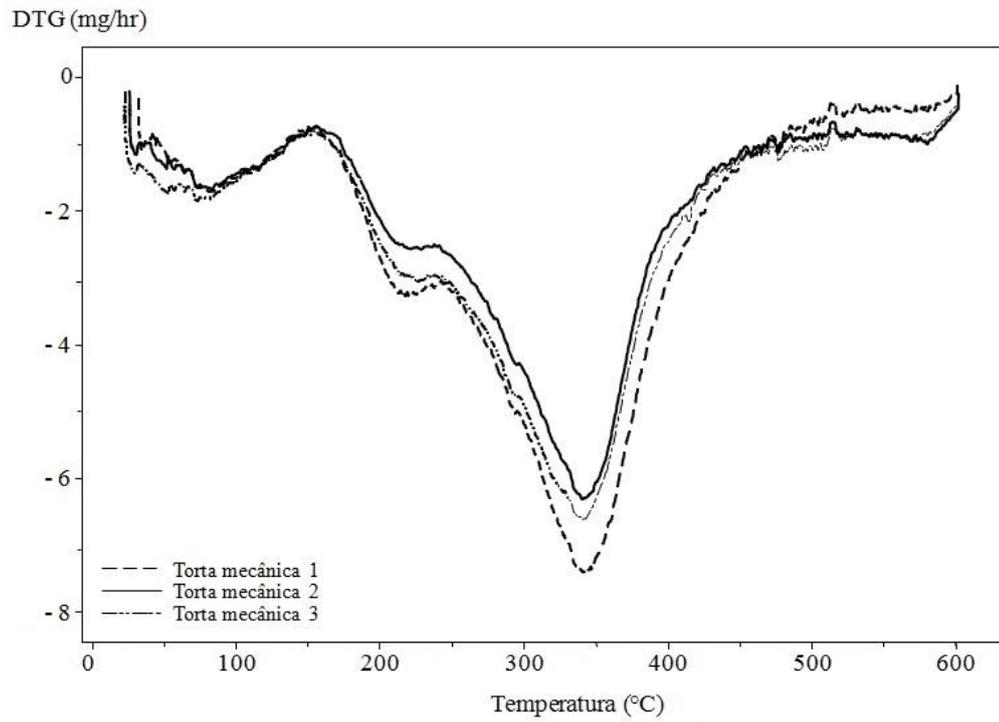


Figura 29 - Curvas DTG para torta mecânica em triplicata.

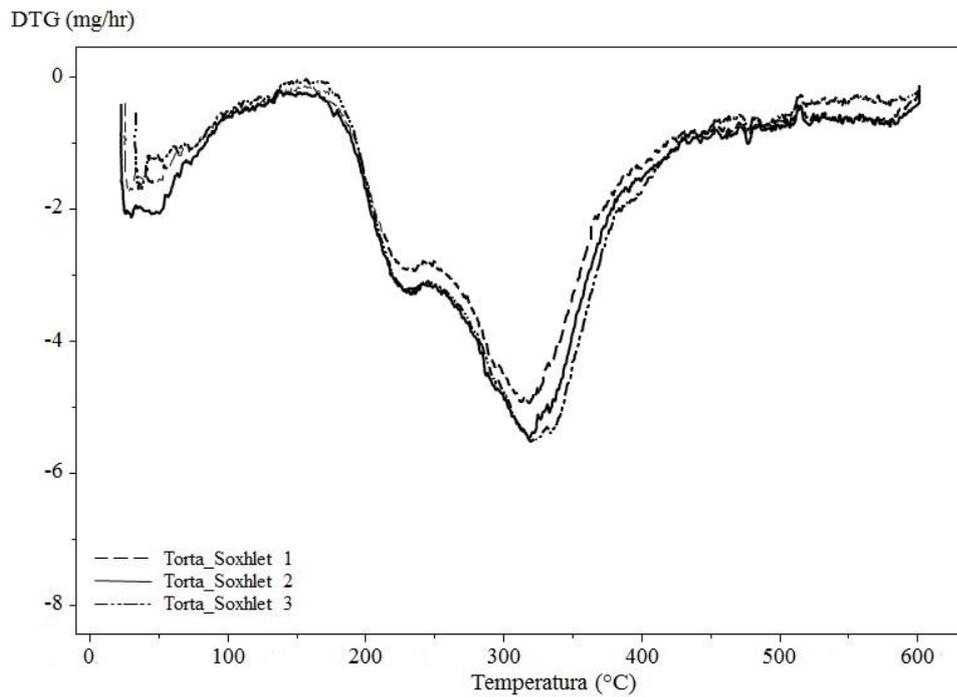


Figura 30 - Curvas DTG para torta via *soxhlet* em triplicata.

APÊNDICE B – Identificação dos compostos dos padrões por CG/EM

Abaixo seguem as Tabelas 13, 14 e 15 com a identificação dos compostos presentes nos padrões de ácidos, fenóis e n-alcanos, respectivamente.

Tabela 13 - Identificação do padrão de ácidos com seus respectivos tempos de retenção (min), íons (m/z) e fórmula química.

Nome	Tempo de Retenção (min)	Íon (m/z)	Fórmula Química
Ácido Láurico	49,726	117 / 257	C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si
Ácido 3,4-Dihidróxibenzóico	59,317	193	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Si
Ácido Mirístico	60,176	117 / 75	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si
Ácido Palmitoleico	68,789	75 / 117 / 313	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si
Ácido Palmítico	69,729	117 / 313	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si
Ácido Oleico	79,176	75 / 117 / 44	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si
Ácido Linoleico	79,671	75 / 117 / 44	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si
Ácido Esteárico	80,975	117 / 341	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si

Tabela 14 - Identificação do padrão de fenóis com seus respectivos tempos de retenção (min), íons (m/z) e fórmula química.

Nome	Tempo de Retenção (min)	Íon (m/z)	Fórmula Química
Fenol	14,139	151 / 166	C ₉ H ₁₄ OSi
2-metilfenol	18,315	91 / 135 / 165	C ₁₀ H ₁₆ OSi
M-Cresol	18,832	91 / 165 / 180	C ₁₀ H ₁₆ OSi
P-Cresol	19,414	91 / 165 / 180	C ₁₀ H ₁₆ OSi
2,5-Dimetilfenol	23,053	105 / 179 / 194	C ₁₁ H ₁₈ OSi
3,5-Dimetilfenol	23,855	105 / 179 / 194	C ₁₁ H ₁₈ OSi
Guaiacol	24,032	151 / 181 / 166	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si
4-Etilfenol	24,707	179 / 194	C ₁₁ H ₁₈ OSi
4-Metóxiifenol	28,076	181 / 196	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si
1,2-Dihidróxibenzeno	29,943	45 / 254	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂
4-Cianofenol	33,988	176 / 191	C ₁₀ H ₁₃ NOSi
4-Metilcatecol	34,561	268	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂
2,6-Dimetóxiifenol	35,031	196 / 211 / 226	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ Si
2-Tert-1-butil-6-metil	38,942	221 / 236	C ₁₄ H ₂₄ OSi
Eugenol	39,412	221 / 206 / 236	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si
3,4-Dihidroxibenzaldeído	48,138	267 / 282	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂

Tabela 15 - Identificação do padrão de n-alcenos com seus respectivos tempos de retenção (min).

Nome	Tempo de Retenção (min)
C ₉	8,189
C ₁₀	11,581
C ₁₁	16,364
C ₁₂	22,136
C ₁₃	28,349
C ₁₄	34,604
C ₁₅	40,709
C ₁₆	46,568
C ₁₇	52,157
Pristano	52,505
C ₁₈	57,486
Fitano	58,018
C ₁₉	62,568
C ₂₀	67,407
C ₂₁	72,148
C ₂₂	77,786
C ₂₃	84,987
C ₂₄	92,330
C ₂₅	98,444
C ₂₆	103,744
C ₂₇	109,910
C ₂₈	116,611
C ₂₉	119,724
C ₃₀	123,708
C ₃₁	126,809
C ₃₂	130,847

APÊNDICE C – Identificação dos compostos do bio-óleo da semente em pó por CG/EM

Nas Tabelas 16, 17, 18 e 19 segue a identificação dos compostos presentes no bio-óleo da semente da moringa em pó para as quatro condições de pirólise, resultante da avaliação quantitativa e qualitativa realizada via CG/EM.

Tabela 16 - Identificação do bio-óleo da semente à 500 °C e 1mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,150	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	3,9119
2	P-cresol*	19,423	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	7,5981
3	Ác. n-heptanóico*	20,281	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,0662
4	6-hidróxi-Metilpiridina*	22,160	C ₉ H ₁₅ NOSi	Função mista	0,4721
5	3,5-dimetilfenol*	23,939	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,8202
6	Guaiacol*	24,036	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	Fenol	0,5306
7	4-etilfenol*	24,712	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,4730
8	Ác. Caprílico*	26,187	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,1795
9	Glicerol*	27,473	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Álcool	1,8106
10	2-Isopropilfenol*	27,812	C ₁₂ H ₂₀ OSi	Fenol	0,3718
11	C13	28,372	C ₁₃ H ₂₈	Hidrocarboneto	0,3654
12	1,2-dihidroxibenzeno*	29,947	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	0,2541
13	4-metilcatecol*	34,504	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	0,3820
14	C14	34,635	C ₁₄ H ₃₀	Hidrocarboneto	0,7920
15	Dietilacetamidina*	35,873	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	1,4609
16	C15	40,734	C ₁₅ H ₃₂	Hidrocarboneto	1,2026
17	2,2-feniltrimetilsilano*	41,828	C ₁₁ H ₁₅ NOSi	Nitrogenado	2,8896
18	C16	43,924	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2259
19	C16	45,085	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1246
20	C16	45,180	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1435
21	C16	45,460	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1636
22	C16	45,758	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,6246
23	C16	46,158	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,3671
24	C16	46,589	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,9306

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
25	C17	50,994	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	1,6772
26	C17	51,304	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	3,4401
27	C17	52,182	C ₁₇ H ₃₆	Hidrocarboneto	2,2142
28	Levogluosano*	53,660	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levogluosano	0,0430
29	N-butil-Benzenosulfonamida	56,851	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função mista	1,4231
30	C18	57,510	C ₁₈ H ₃₈	Hidrocarboneto	0,4975
31	Hexadecanonitrila	62,644	C ₁₆ H ₃₁ N	Nitrogenado	2,0872
32	C20	67,433	C ₂₀ H ₄₂	Hidrocarboneto	0,3149
33	Ác. Palmitoleico*	68,778	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,0617
34	Ác. Palmítico*	69,723	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	1,7914
35	Oleonitrila	71,341	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	3,0789
36	Oleonitrila	71,552	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	6,3439
37	C21	72,177	C ₂₁ H ₄₄	Hidrocarboneto	1,5241
38	Oleonitrila	72,540	C ₁₇ H ₃₃ N	Nitrogenado	5,0582
39	Ác. Oleico*	79,193	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	25,3463
40	Ác. Linoleico*	79,661	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	12,6008
41	Ác. Esteárico*	80,965	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	2,7186
42	Oleonitrila	86,014	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	0,6561
43	Ác. Araquídico *	95,275	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	0,3919
44	Oleonitrila	99,450	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	2,2071
45	Ác. Docosanóico*	105,889	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	0,3632

* Compostos Silalizados

Tabela 17 - Identificação do bio-óleo da semente à 500 °C e 3 mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,136	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	4,9070
2	Cresol*	18,305	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	0,7207
3	P-cresol*	19,408	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	11,2470
4	6-hidróxi-Metilpiridina *	22,219	C ₉ H ₁₅ NOSi	F. mista	0,3830
5	3,5-dimetilfenol*	23,921	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	1,2900
6	Guaiacol*	24,017	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	Fenol	0,3910
7	4-etilfenol*	24,692	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,7014
8	Ác. Caprílico*	26,174	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,2917
9	Glicerol*	27,447	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Ácool	0,3940
10	1,2-dihidroxibenzeno*	29,924	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	0,2351
11	C14	34,611	C ₁₄ H ₃₀	Hidrocarboneto	1,2350
12	C15	40,711	C ₁₅ H ₃₂	Hidrocarboneto	2,6421
13	2,2-feniltrimetilsilano*	41,807	C ₁₁ H ₁₅ NOSi	Nitrogenado	4,7092
14	C16	43,903	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,4433
15	C16	45,055	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2444
16	C16	45,154	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1187
17	C16	45,316	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1946
18	C16	45,736	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	1,2526
19	C16	46,136	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,7278
20	C16	46,566	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	1,5433
21	C17	50,974	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	3,0625
22	C17	51,281	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	6,2319
23	C17	52,162	C ₁₇ H ₃₆	Hidrocarboneto	3,8260
24	Levoglucosano*	53,634	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levoglucosano	0,0407
25	N-butil-Benzenosulfonamida	56,838	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função mista	3,0990
26	Hexadecanonitrila	62,618	C ₁₆ H ₃₁ N	Nitrogenado	4,2139
27	C20	67,408	C ₂₀ H ₄₂	Hidrocarboneto	0,4863
28	Ác. Palmitoleico*	68,757	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,0716
29	Ác. Palmitoleico*	69,001	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,0223
30	Ác. Palmítico*	69,698	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	2,4116
31	Oleonitrila	71,311	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	2,8495
32	Oleonitrila	71,530	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	6,1836

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
33	C21	72,148	C ₂₁ H ₄₄	Hidrocarboneto	1,8430
34	Oleonitrila	72,512	C ₁₇ H ₃₃ N	Nitrogenado	7,2243
35	Ác. Oleico*	79,144	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	12,3529
36	Ác. Linoleico*	79,615	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	8,1409
37	Ác. Esteárico*	80,921	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	2,1801
38	Ác. Araquídico *	95,231	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	0,2335
39	Oleonitrila	99,405	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	1,6142
40	Ác. Docosanóico*	105,859	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	0,2400

* Compostos Silalizados

Tabela 18 - Identificação do bio-óleo da semente à 600 °C e 1 mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,124	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	1,2219
2	P-Cresol*	19,391	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	4,5437
3	Ácido Octanóico*	19,710	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,5084
4	Ácido n-heptanóico*	20,248	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,2724
5	6- hidróxi-metilpiridina*	22,245	C ₉ H ₁₅ NOSi	Função Mista	0,2078
6	3,5-Dimetilfenol*	23,906	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,4155
7	4-Etilfenol*	24,676	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,3332
8	Ácido Ciclohexanoacético*	25,666	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,1785
9	Ácido Caprílico*	26,159	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,2747
10	Glicerol*	27,427	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Álcool	0,9191
11	1,2-Dihidroxibenzeno*	29,910	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	0,5908
12	Dietilacetamidina *	35,815	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	0,9933
13	C15	40,695	C ₁₅ H ₃₂	Hidrocarboneto	0,6839
14	2,2-feniltrimetilsilano*	41,791	C ₁₁ H ₁₅ NOSi	Nitrogenado	6,1770
15	C16	43,887	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2015
16	C16	45,092	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2681
17	C16	45,125	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1583
18	C16	45,289	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2327
19	C16	46,123	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,4443
20	C16	46,547	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2647
21	C17	50,958	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	1,3916
22	C17	51,263	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	2,1175
23	C17	52,144	C ₁₇ H ₃₆	Hidrocarboneto	0,9760
24	Levoglucosano*	53,627	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levoglucosano	0,4203
25	N-butil-benzenosulfonamida	56,810	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função Mista	1,0414
26	Hexadecanonitrila	62,598	C ₁₆ H ₃₁ N	Nitrogenado	1,1112
27	C19	67,096	C ₁₉ H ₃₈	Hidrocarboneto	0,1210
28	C20	67,392	C ₂₀ H ₄₂	Hidrocarboneto	0,1504
29	Ácido Palmitoleico*	68,745	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,2006
30	Ácido Palmitoleico*	68,987	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,1539
31	Ácido Palmítico*	69,688	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	6,2151
32	Oleanitrila	71,296	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,8228

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
33	Oleanitrila	71,511	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	1,6801
34	C21	72,133	C ₂₁ H ₄₄	Hidrocarboneto	0,9598
35	Oleanitrila	72,496	C ₁₇ H ₃₃ N	Nitrogenado	1,2334
36	Ácido Oleico*	79,133	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	25,2425
37	Ácido Linoleico*	79,626	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	25,6637
38	Ácido Esteárico*	80,899	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	6,1753
39	Ácido Araquídico *	95,207	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	1,6965
40	Oleanitrila	99,386	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	0,6117
41	Ácido Docosanóico*	105,834	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	3,1255

* Compostos Silalizados

Tabela 19 - Identificação do bio-óleo da semente à 600 °C e 3 mL/min com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,133	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	4,1358
2	Cresol*	18,302	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	0,8233
3	P-cresol*	19,401	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	7,6621
4	Ác. Octanóico*	19,719	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,5468
5	Ác. n-heptanóico*	20,258	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,3555
6	6-hidróxi-Metilpiridina*	22,239	C ₉ H ₁₅ NOSi	Função mista	0,2623
7	3,5-dimetilfenol*	23,915	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,8079
8	4-etilfenol*	24,689	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,5274
9	Ác. Ciclohexanoacético	25,678	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,2044
10	Ác. Caprílico*	26,167	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,3543
11	Glicerol*	27,415	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Álcool	0,5687
12	1,2-dihidroxibenzeno*	29,921	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	0,7448
13	Dietilacetamidina*	35,819	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	0,8134
14	C15	40,706	C ₁₅ H ₃₂	Hidrocarboneto	0,8405
15	2,2-feniltrimetilsilano*	41,803	C ₁₁ H ₁₅ NOSi	Nitrogenado	5,4437
16	C16	43,904	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2606
17	C16	45,038	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,3006
18	C16	45,126	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2123
19	C16	45,306	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,3254
20	C16	46,136	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,6585
21	C16	46,558	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,3456
22	C17	50,969	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	1,2285
23	C17	51,277	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	2,1526
24	C17	52,153	C ₁₇ H ₃₆	Hidrocarboneto	0,9075
25	Levoglucosano*	53,637	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levoglucosano	0,1567
26	N-butil-Benzenosulfonamida	56,816	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função mista	1,0157
27	Hexadecanonitrila	62,603	C ₁₆ H ₃₁ N	Nitrogenado	1,0079
28	C19	67,100	C ₁₉ H ₃₈	Hidrocarboneto	0,1616
29	C20	67,394	C ₂₀ H ₄₂	Hidrocarboneto	0,1099
30	Ác. Palmitoleico*	68,755	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,1628
31	Ác. Palmitoleico*	68,990	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,1574
32	Ác. Palmítico*	69,694	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	6,0314
33	Oleonitrila	71,306	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,9202

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
34	Oleonitrila	71,519	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	2,0960
35	C21	72,137	C ₂₁ H ₄₄	Hidrocarboneto	0,8587
36	Oleonitrila	72,502	C ₁₇ H ₃₃ N	Nitrogenado	1,1249
37	Ác. Oleico*	79,133	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	19,9733
38	Ác. Linoleico*	79,631	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	23,7098
39	Ác. Esteárico*	80,907	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	6,2765
40	Ác. Araquídico *	95,224	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	1,7820
41	Oleonitrila	99,397	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	0,8316
42	Ác. Docosanóico*	105,843	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	3,1411

* Compostos Silalizados

APÊNDICE D – Identificação dos compostos do bio-óleo das biomassas em pastilhas
por CG/EM

Nas Tabelas 20, 21, 22 e 23 segue a identificação dos compostos presentes no bio-óleo das biomassas (semente, torta mecânica, torta ultrassom e torta *Soxhlet*) em pastilhas para a melhor condição de pirólise (600 °C e 1 mL/min), resultante da avaliação quantitativa e qualitativa realizada via CG/EM.

Tabela 20 - Identificação do bio-óleo da semente em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,099	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	2,7696
2	Cresol*	18,262	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	0,5144
3	P-cresol*	19,361	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	5,1491
4	Ác. Octanóico*	19,678	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,1907
5	Ác. n-heptanóico*	20,218	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,1575
6	6-hidróxi-Metilpiridina*	22,206	C ₉ H ₁₅ NOSi	F. mista	0,1865
7	3,5-dimetilfenol*	23,873	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,5641
8	4-etilfenol*	24,642	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,4115
9	Ác. Ciclohexanoacético*	25,634	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,0449
10	Ác. Caprílico*	26,119	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,1340
11	Glicerol*	27,404	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Álcool	0,4922
12	1,2-dihidroxibenzeno*	29,876	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	0,8027
13	Dietilacetamidina*	35,765	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	0,2157
14	C15	40,659	C ₁₅ H ₃₂	Hidrocarboneto	0,7009
15	Dietilacetamidina*	41,775	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	7,7411
16	C16	43,852	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1904
17	C16	45,067	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2968
18	C16	45,103	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1542
19	C16	45,254	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1492
20	C16	46,086	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2597
21	C16	46,512	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2427
22	C17	50,921	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	1,2628
23	C17	51,227	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	1,8421
24	C17	52,107	C ₁₇ H ₃₆	Hidrocarboneto	0,6968

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
25	Levoglucosano*	53,586	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levoglucosano	0,1754
26	N-butil-Benzenosulfonamida	56,778	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função mista	0,4377
27	Hexadecanonitrila	62,558	C ₁₆ H ₃₁ N	Nitrogenado	0,8130
28	C19	67,058	C ₁₉ H ₃₈	Hidrocarboneto	0,0796
29	C20	67,358	C ₂₀ H ₄₂	Hidrocarboneto	0,0882
30	Ác. Palmitoleico*	68,710	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,3080
31	Ác. Palmitoleico*	68,953	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,2386
32	Ác. Palmítico*	69,660	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	5,9381
33	Oleonitrila	71,264	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	1,4992
34	Oleonitrila	71,478	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	2,1223
35	C21	72,094	C ₂₁ H ₄₄	Hidrocarboneto	0,7383
36	Oleonitrila	72,460	C ₁₇ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,9630
37	Ác. Oleico*	79,121	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	25,3300
38	Ác. Linoleico*	79,608	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	25,6318
39	Ác. Esteárico*	80,864	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	5,3378
40	Ác. Araquídico*	95,170	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	1,8292
41	Oleonitrila	99,353	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	0,8614
42	Ác. Docosanóico*	105,813	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	2,4389

* Compostos Silalizados

Tabela 21 - Identificação do bio-óleo da torta mecânica em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,096	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	2,8945
2	Cresol*	18,464	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	1,7321
3	P-cresol*	19,358	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	4,1160
4	Ác. Octanóico*	19,674	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,3680
5	Ác. n-heptanóico*	20,216	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,0827
6	6-hidróxi-metilpiridina *	22,205	C ₉ H ₁₅ NOSi	F. mista	0,3158
7	3,5-dimetilfenol*	23,871	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,6561
8	4-etilfenol*	24,642	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,4838
9	Ác. Ciclohexanoacético*	25,630	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,1639
10	Ác. Caprílico*	26,112	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,1153
11	Glicerol*	27,404	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Álcool	1,2379
12	1,2-dihidroxibenzeno*	29,874	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	3,6208
13	4-Metilcatecol*	34,488	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si	Fenol	1,5744
14	Dietilacetamidina*	35,828	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	0,0514
15	C15	40,653	C ₁₅ H ₃₂	Hidrocarboneto	0,2052
16	2,2-feniltrimetilsilano*	41,776	C ₁₁ H ₁₅ NOSi	Nitrogenado	9,2201
17	C16	43,598	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,4161
18	C16	45,108	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,7535
19	C16	45,257	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1995
20	C16	46,089	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2734
21	C16	46,503	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,0661
22	C17	50,918	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,4017
23	C17	51,231	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,5074
24	C17	52,107	C ₁₇ H ₃₆	Hidrocarboneto	0,1645
25	Levoglucosano*	53,592	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levoglucosano	0,7856
26	N-butil-Benzenosulfonamida	56,809	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função mista	2,0452
27	Hexadecanonitrila	62,548	C ₁₆ H ₃₁ N	Nitrogenado	0,1743
28	C19	67,066	C ₁₉ H ₃₈	Hidrocarboneto	0,0829
29	C20	67,359	C ₂₀ H ₄₂	Hidrocarboneto	0,0274
30	Ác. Palmitoleico*	68,713	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,3909
31	Ác. Palmitoleico*	68,956	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,2083
32	Ác. Palmítico*	69,659	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	6,0557
33	Oleonitrila	71,270	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,2663

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
34	Oleonitrila	71,480	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,4150
35	C21	72,203	C ₂₁ H ₄₄	Hidrocarboneto	0,5583
36	Oleonitrila	72,520	C ₁₇ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,5172
37	Ác. Oleico*	79,129	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	27,4929
38	Ác. Linoleico*	79,603	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	21,1684
39	Ác. Esteárico*	80,869	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	4,6452
40	Ác. Araquídico *	95,187	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	1,7902
41	Oleonitrila	99,373	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	0,0956
42	Ác. Docosanóico*	105,830	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	3,6604

* Compostos Silalizados

Tabela 22 - Identificação do bio-óleo da torta ultrassom em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,092	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	2,9195
2	Cresol*	18,459	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	0,9467
3	P-cresol*	19,353	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	5,2724
4	Ác. Octanóico*	19,667	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,2620
5	Ác. n-heptanóico*	20,207	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,0864
6	6-hidróxi-Metilpiridina*	22,196	C ₉ H ₁₅ NOSi	Função mista	0,2781
7	3,5-dimetilfenol*	23,864	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,7696
8	4-etilfenol*	24,634	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	0,4566
9	Ác. Ciclohexanoacético*	25,624	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ Si	Ácido	0,1069
10	Ác. Caprílico*	26,109	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	Ácido	0,0602
11	Glicerol*	27,393	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Álcool	1,5058
12	Dietilacetamida	29,612	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	1,7587
12	1,2-dihidroxibenzeno*	29,866	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	1,2770
13	4-Metilcatecol*	34,474	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si	Fenol	0,6594
14	Dietilacetamidina*	35,818	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	0,0546
15	C15	40,645	C ₁₅ H ₃₂	Hidrocarboneto	0,2171
16	2,2-feniltrimetilsilano*	41,776	C ₁₁ H ₁₅ NOSi	Nitrogenado	11,1330
17	C16	43,846	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,0663
18	C16	45,092	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2195
19	C16	45,244	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,1506
21	C16	46,076	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,2493
22	C16	46,498	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,0935
23	C17	50,909	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,4176
24	C17	51,215	C ₁₇ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,6228
25	C17	52,096	C ₁₇ H ₃₆	Hidrocarboneto	0,1950
26	Levoglicosano*	53,582	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levoglicosano	0,4744
27	N-butil-Benzenosulfonamida	56,774	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função mista	0,8045
28	Hexadecanonitrila	62,555	C ₁₆ H ₃₁ N	Nitrogenado	0,2970
29	C19	67,049	C ₁₉ H ₃₈	Hidrocarboneto	0,0775
30	C20	67,350	C ₂₀ H ₄₂	Hidrocarboneto	0,0393
31	Ác. Palmitoleico*	68,703	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,3549
32	Ác. Palmitoleico*	68,947	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Ácido	0,2315
33	Ác. Palmítico*	69,651	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	6,1004

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
34	Oleonitrila	71,255	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,5168
35	Oleonitrila	71,471	C ₁₈ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,8253
36	C21	72,087	C ₂₁ H ₄₄	Hidrocarboneto	0,2545
37	Oleonitrila	72,465	C ₁₇ H ₃₃ N	Nitrogenado	0,3936
38	Ác. Oleico*	79,111	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	26,7467
39	Ác. Linoleico*	79,598	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	23,8067
40	Ác. Esteárico*	80,847	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	4,8904
41	Ác. Araquídico *	95,163	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	1,7182
42	Oleonitrila	99,351	C ₁₉ H ₃₇ N	Nitrogenado	0,2329
43	Ác. Docosanóico*	105,810	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	2,4565

* Compostos Silalizados

Tabela 23 - Identificação do bio-óleo da torta *Soxhlet* em pastilha com seus respectivos tempos de retenção (min), fórmula química, função e área percentual.

Pico	Nome	Tempo de Retenção (min)	Fórmula Química	Função	Área Percentual (%)
1	Fenol*	14,106	C ₉ H ₁₄ OSi	Fenol	13,1421
2	Cresol*	18,474	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	2,9193
3	P-cresol*	19,373	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Fenol	17,4461
4	6-hidróxi-Metilpiridina*	22,212	C ₉ H ₁₅ NOSi	Função mista	1,0778
5	3,5-dimetilfenol*	23,878	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	1,8007
6	4-etilfenol*	24,650	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Fenol	1,4194
7	Glicerol*	27,422	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Álcool	1,1608
8	Dietilacetamida*	29,609	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	Nitrogenado	1,9025
9	1,2-dihidroxibenzeno*	29,886	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	Fenol	5,2175
10	4-Metilcatecol*	34,498	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si	Fenol	1,4375
11	2,2-feniltrimetilsilano*	41,833	C ₁₁ H ₁₅ NOSi	Nitrogenado	41,6073
12	C16	45,123	C ₁₆ H ₃₄	Hidrocarboneto	0,7722
13	Levoglucosano*	53,603	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	Levoglucosano	0,2429
14	N-butil-Benzenosulfonamida	56,830	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	Função mista	4,2666
15	Ác, Palmítico*	69,662	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Ácido	1,2614
16	Ác, Oleico*	79,073	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	1,6020
17	Ác, Linoleico*	79,573	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Ácido	2,0225
18	Ác, Esteárico*	80,873	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Ácido	0,4093
19	Ác, Araquídico *	95,196	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	Ácido	0,0498
20	Ác, Docosanóico*	105,828	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	Ácido	0,2424

* Compostos Silalizados