

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA  
SEMENTE DE *Moringa oleifera* LAM. VISANDO A  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Fernanda Naiara Campos de Almeida  
Química Bacharelada, UEM, 2012  
Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá,  
como parte integrante dos requisitos  
necessários à obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Química, Área  
de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

A447e Almeida, Fernanda Naiara Campos de  
Estudo do processo de extração do óleo da semente de *Moringa oleifera* LAM, visando a produção de biodiesel / Fernanda Naiara Campos de Almeida. -- Maringá, 2015.  
117 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos, 2015.

1. Óleo de moringa. 2. Extração por Soxhlet. 3. Extração por ultrassom. 4. Extração por prensagem. 5. Caracterização do óleo. I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos. III. Título.

CDD 21.ed. 660.28424

AHS-002811

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por  
Fernanda Naiara Campos de Almeida perante a Comissão Julgadora do Curso  
de Mestrado em Engenharia Química em 26 de junho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientador / Presidente



Profª Drª Maraisa Lopes de Menezes  
Membro



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria  
Membro

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus, que me acompanha em todos os momentos. Aos meus pais Haroldo Jorge de Almeida e Carla Juliana Campos por terem me ensinado o significado do respeito, da educação, da compreensão e principalmente, do amor incondicional. E ao meu namorado Rodrigo Fernandes Romano por me apoiar em todos os momentos e ser a um porto seguro para mim.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida que me concedeu e por ter iluminado meu caminho e me dado força durante toda minha trajetória.

Aos meus pais Haroldo e Carla pelo compromisso com minha formação, pelo apoio e amor incondicional, pela paciência, carinho e dedicação que tiveram por mim não só durante esta jornada, mas pela vida toda. Amo muito vocês!

Ao meu namorado Rodrigo por ser meu companheiro em todos os momentos, sempre me dando forças, me apoiando e contribuindo com a minha felicidade, sendo um verdadeiro porto seguro. Inclusive, me ajudou a colher muitas moringas.

A minha irmã Rafaela, que de forma especial e carinhosa sempre me deu força e apoio durante todos esses anos.

Ao meu orientador Professor Nehemias por ter me dado uma oportunidade de demonstrar meu trabalho e por ter acreditado no meu potencial. Com seu carinho e paciência sempre contribuiu, seja com incentivos ou puxões de orelhas, para que eu me desenvolvesse a cada dia mais.

A aluna de iniciação científica Nathália que foi fundamental para o desenvolvimento da minha pesquisa. E além de colega de trabalho se tornou uma grande amiga e companheira.

Aos meus adoráveis amigos do LPS: Thiago, Janaína, Jéssica, Matheus, Juan, Lucas, Thales, Natália e Djeine. Com eles as manhãs e tardes do laboratório se tornavam alegres e contagiantes. Além disso, por todo conhecimento compartilhado contribuindo com aprimoramento do meu trabalho. As minhas amigas e companheiras de casa, Jéssica, Franciele e Géssica, que com sua amizade e carinho me deram suporte para chegar até aqui.

Ao Professor Gilberto, pertencente ao departamento de agronomia, que me guiou a plantação de moringa da UEM, me auxiliando e ajudando na colheita.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) pela oportunidade de realização do mestrado. A CAPES, por ter proporcionado uma bolsa de estudos que apoiou a realização desta pesquisa.

# **ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE *Moringa oleifera* LAM. VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**AUTOR: FERNANDA NAIARA CAMPOS DE ALMEIDA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 26 de junho de 2015. 117 p.

## **RESUMO**

A *Moringa oleifera* Lamarck é uma planta arbórea que se desenvolve rapidamente e adapta-se bem às condições precárias do solo, não requerendo cuidados especiais. Por ser uma matéria-prima não comestível, com alto teor de óleo, vem sendo considerada uma promissora matéria-prima para a produção de biodiesel. O presente trabalho teve como finalidade estudar os processos de extração convencionais (Soxhlet e prensa) e não convencionais (ultrassom), a fim de aprimorar os métodos para se obter a maior quantidade de óleo, com características físico-químicas ideais para a produção de biodiesel. Primeiramente realizou-se a caracterização física e química da semente de moringa, da Fazenda Experimental da UEM. A caracterização física foi realizada por meio da determinação da esfericidade, massa específica aparente e ângulo de repouso. A caracterização química seguiu a metodologia proposta pela Official Methods of Analysis (AOAC, 2000), na qual determinou-se o teor de umidade, cinzas, lipídeos, proteína bruta, fibra bruta e carboidratos totais. A semente apresentou um alto teor de óleo (36,28%) e de proteína (33,03%) e baixa umidade (7,11%). Em seguida, foi estudado o processo de secagem da semente de moringa nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C com velocidade do ar constante de 1,5 m/s. O aumento da temperatura

aumentou a taxa de secagem e a difusividade efetiva, que variou de  $0,79 \times 10^{-10}$  a  $2,14 \times 10^{-10}$  m/s<sup>2</sup> e a energia de ativação foi de 24,33 kJ/mol. O modelo que melhor se ajustou para a temperatura de secagem de 40°C foi o Logarítmico e para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C foi o de Aproximação da Difusão. Foi analisado se o processo de secagem influenciava na extração do óleo da semente de moringa, quando comparado com a semente *in natura*. Para a extração por Soxhlet as sementes *in natura* apresentaram um maior teor de óleo quando comparada com às sementes secas. Em contrapartida, para a extração por ultrassom e prensa, tanto as sementes secas quanto as sementes *in natura* apresentaram teores de óleo, estatisticamente, iguais. Para a extração por Soxhlet foi avaliado a influência do solvente (acetona, etanol, éter de petróleo, isopropanol e hexano) e tempo de extração (2, 4, 6 e 8 h) no teor de óleo obtido, sendo que o solvente hexano apresentou maior seletividade e obteve o maior teor de óleo (47,05%). Para a extração por prensa foi avaliada a influência da pressão (8, 11 e 14 ton/cm<sup>2</sup>) e do tempo, tal que o maior teor de óleo (25,60%) foi obtido para 14 ton/cm<sup>2</sup> e 4 horas de extração. Para a extração por ultrassom foi realizado um planejamento experimental 2<sup>3</sup> DCCR, para os solventes hexano, éter de petróleo e acetona, sendo avaliados os parâmetros temperatura de extração (25, 35 e 45°C), tempo de residência (30, 45 e 60 min) e razão de mistura semente:solvente (1:6, 1:8 e 1:10). O solvente hexano foi o que apresentou maior seletividade, tal que a extração obteve 39,02 % de óleo, utilizando uma temperatura de 25°C, tempo de 60 min e razão de mistura 1:10. Por fim, a caracterização do óleo foi determinada pelos índices de acidez e saponificação, teor de umidade, densidade e viscosidade, bem como a composição de ácidos graxos livres presentes no mesmo. Os resultados obtidos revelaram que a oleaginosa apresentou elevada concentração de ácido oleico (~76%) e índice de acidez baixo (0,89-1,57 Kg KOH/mg) mostrando-se um óleo favorável para produção de biocombustíveis.

Palavras-chave: Óleo de moringa, extração por Soxhlet; extração por ultrassom; extração por prensagem; caracterização do óleo.

STUDY OF EXTRACTION PROCESS OF OIL FROM *Moringa oleifera* LAM.  
SEED AIMED TO BIODIESEL PRODUCTION

**AUTHOR: FERNANDA NAIARA CAMPOS DE ALMEIDA**

**SUPERVISORS: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on June 26, 2015. 117 p.

**ABSTRACT**

The *Moringa oleifera* Lamarck is a woody plant that grows quickly and adapts well to poor soil conditions, requiring no special care. Being an inedible raw material, with high oil content, has been considered a promising raw material to production biodiesel. This work aimed to study the conventional extraction processes (Soxhlet and press) and unconventional (ultrasound) in order to improve the methods to obtain the largest amount of oil, with physicochemical characteristics ideal to biodiesel production. The moringa seed from the Experimental Farm of UEM was first physical and chemical characterized. The physical characterization was performed by determining the roundness, bulk density and angle of repose. The chemical characterization followed the methodology proposed by the Official Methods of Analysis (AOAC, 2000), in which it was determined the moisture content, ash, lipids, protein, fiber gravel and total carbohydrates. The seed had a high oil content (36.28 %) and protein (33.03 %) and low humidity (7.11 %). Next, were studied the drying process of Moringa seeds at temperatures of 40, 50, 60, 70 and 80°C with constant air speed of 1.5 m/s. The rise in temperature increased the rate of drying and the effective diffusivity, which ranged from  $0.79 \times 10^{-10}$  to  $2.14 \times 10^{-10}$  m/s<sup>2</sup> and the activation energy was 24.33 kJ/mol. The best fit to drying temperature of 40°C was the Logarithmic model and temperatures of 50, 60, 70 and 80°C was the diffusion approach. It was examined whether the drying process influenced the seed moringa oil extraction, when compared to the seed in nature. To the Soxhlet extraction the seeds in nature had a higher oil content compared to seeds to dry. In contrast, for extraction by ultrasound and press, both dry seeds as seeds *in natura* showed oil



levels statistically equal. To the Soxhlet extraction was assessed the influence of the solvent (acetone, ethanol, petroleum ether, isopropanol and hexane) and extraction time (2, 4, 6 and 8 h) obtained in oil content, and the hexane solvent presented greater selectivity and showed the highest oil content (47.05 %). The pressing extraction was evaluated by the influence of pressure (8, 11 and 14 ton/cm<sup>2</sup>) and time such that the higher oil content (25.60 %) was obtained for 14 ton/cm<sup>2</sup> and 4 hours of extraction. To the extraction was carried out with ultrasound 2<sup>3</sup> DCCR experimental design for the solvents hexane, petroleum ether and acetone, were evaluated for the extraction temperature parameters (25, 35 and 45°C), residence time (30, 45 and 60 min) and seed mixture ratio: solvent (1:6, 1:8 and 1:10). The hexane solvent showed the most selectivity, such that obtained extracted oil 39.02 %, using a temperature of 25°C, time 60 min and mixture ratio of 1:10. Finally, the characterization of the oil was determined by saponification and acid values, moisture content, density and viscosity, and the composition of free fatty acids present therein. The results revealed that the crop showed high concentration of oleic acid (~ 76 %) and low acid value (0.89 to 1.57 kg KOH/mg) showing a favorable oil for biofuel production.

Keywords: moringa oil, Soxhlet extraction; extraction by ultrasound; extraction by pressing; characterization of oil.

## ÍNDICE

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 <i>Moringa oleifera</i> Lam. ....	4
2.1.2 Utilidades da <i>Moringa oleifera</i> Lam .....	6
2.2 PROCESSO DE SECAGEM .....	8
2.2.1 Mecanismos de secagem .....	10
2.2.2 Ajuste de modelos matemáticos ao processo de secagem .....	12
2.2.3 Revisão dos processos de secagem de sementes ou grãos oleaginosos .....	13
2.3 ÓLEOS VEGETAIS .....	14
2.4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS .....	16
2.4.1 Extração por solvente - Soxhlet .....	17
2.4.2 Prensagem .....	19
2.4.3 Extração por solvente com banho ultrassônico .....	20
2.4.4 Revisão de métodos de extração do óleo da semente moringa e outras oleaginosas encontrados na literatura .....	21
2.5 BIOCOMBUSTÍVEIS .....	24
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
3.1 MATÉRIA-PRIMA .....	28
3.2 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	29
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA SEMENTE .....	30
3.3.1 Esfericidade .....	30
3.3.2 Massa específica aparente .....	31
3.3.3 Ângulo de repouso .....	31
3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SEMENTE .....	32
3.5 PROCESSO DE SECAGEM .....	32
3.5.1 Umidade inicial da semente .....	32
3.5.2 Secagem das sementes .....	33

3.5.3 Determinação das curvas e taxas de secagem .....	33
3.5.4 Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem .....	35
3.5.5. Determinação do coeficiente de difusividade efetiva e da energia de ativação .....	37
3.6 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO .....	39
3.6.1 Método de extração por solvente - Soxhlet .....	39
3.6.2 Método de extração por prensagem .....	41
3.6.3 Método de extração com solvente em banho ultrassom .....	42
3.6.4 Influência do processo de secagem na extração do óleo da semente moringa .....	44
3.7 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO .....	44
3.7.1 Índice de acidez.....	45
3.7.2 Índice de saponificação .....	45
3.7.3 Massa específica .....	46
3.7.4 Viscosidade .....	46
3.7.5 Teor de umidade .....	47
3.7.6 Composição em ácidos graxos.....	47
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>48</b>
4.1 CARACTERÍSTICAS DA SEMENTE DE MORINGA .....	48
4.1.1 Caracterização física da semente de moringa.....	49
4.2.2 Caracterização química da semente de moringa .....	50
4.2 PROCESSO DE SECAGEM DA SEMENTE DE MORINGA.....	51
4.2.1 Curvas de secagem.....	51
4.2.2 Curvas de taxa de secagem .....	53
4.2.3 Ajuste dos modelos matemáticos aos dados de secagem .....	54
4.2.4 Determinação do coeficiente de difusividade e energia de ativação .....	56
4.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA .....	58
4.3.1 Influência dos tratamentos de secagem na extração do óleo de moringa .....	58
4.3.2 Extração por solvente - Soxhlet.....	61
4.3.3 Extração por prensagem .....	66

4.3.4 Extração por banho ultrassônico .....	68
4.3.5. Comparação entre os teores de óleo obtido para os diferentes métodos de extração.....	83
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA.....	85
4.4.1 Composição em ácidos graxos.....	86
4.4.2 Índice de Acidez .....	89
4.4.3 Índice de Saponificação.....	91
4.4.4 Teor de umidade .....	92
4.4.5 Massa específica.....	93
4.4.6 Viscosidade cinemática .....	94
4.4.7. Comparação entre a caracterização química dos óleos de moringa extraído por meio dos diferentes métodos .....	95
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>100</b>
<b>Apêndices .....</b>	<b>110</b>
7.1 Fluxograma da preparação da matéria-prima.....	110
7.2 Laudo da caracterização química da semente de moringa .....	111
7.3 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa, com temperatura do ar de 40°C. ....	112
7.4 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 50°C. ....	112
7.5 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 60°C. ....	113
7.6 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 70°C. ....	113
7.7 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 80°C. ....	114
7.8 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 40°C.....	114
7.9 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 50°C.....	115

7.10 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 60°C. ....	115
7.11 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 70°C. ....	116
7.12 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 80°C. ....	116
7.13 Parâmetros para o modelo de Aproximação da difusão para cada temperatura do ar de secagem. ....	117
7.14 Parâmetros para o modelo de Verna para cada temperatura do ar de secagem.....	117
7.15 Parâmetros para o modelo de Logarítmico para a temperatura do ar de secagem, a 40°C. ....	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Países onde a Moringa é cultivada atualmente.....	4
Figura 2 – Árvore, folhas e flores, vagens e as sementes da <i>Moringa oleifera</i> Lam....	5
Figura 3 – (a) Curva de secagem típica em condições constantes de secagem, teor de umidade em função do tempo. (b) Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade.....	10
Figura 4 – Estrutura química das moléculas de triacilglicerol, glicerol e ácido graxo (Em que R representa radicais alquílicos de cadeia longa). .....	15
Figura 5 – Reação de transesterificação. ....	24
Figura 6 – Organograma geral utilizado para desenvolvimento do trabalho experimental.....	27
Figura 7– Localização da plantação de Moringa na Fazenda Experimental da Universidade Estadual de Maringá.....	28
Figura 8 – Vagens verdes e maduras da árvore de moringa.....	28
Figura 9 – Sementes de moringa antes e após serem descascadas.....	30
Figura 10 – Determinação do ângulo de repouso para semente de moringa. ....	32
Figura 11 - Módulo experimental de secagem, sistema convectivo (LUZ, 2006). .....	33
Figura 12– Semente de moringa triturada e passada através da peneira Mesh 28. ...	39
Figura 13 – Aparelho de Soxhlet utilizado na extração de óleo da semente de moringa.....	40
Figura 14 – Célula extratora (a) e prensa hidráulica (b) utilizada no processo de extração mecânica do óleo da semente de moringa.....	41
Figura 15 – Banho termostático e banho ultrassônico utilizados na extração do óleo da semente de moringa. ....	42

Figura 16 – Curvas de secagem para a semente de moringa, nas temperaturas do ar de 40, 50, 60, 70 e 80°C.....	52
Figura 17 – Curva de taxa de secagem para a semente de moringa, em função da temperatura do ar de secagem.....	53
Figura 18 – Dados experimentais nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C ajustados ao modelo da Aproximação da Difusão.....	55
Figura 19 – Dados experimentais nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C ajustados ao modelo da Verna.....	55
Figura 20 – Dados experimentais da temperatura a 40°C ajustados para os modelos Logarítmico e Aproximação da Difusão.....	56
Figura 21 – Valores do coeficiente de difusão (m <sup>2</sup> /s) obtidos para a secagem da semente de moringa nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C.....	57
Figura 22 – Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão, em função da temperatura do ar de secagem da semente de moringa.....	57
Figura 23 – Teor médio de óleo extraído por Soxhlet, utilizando o solvente hexano, para as sementes secas a 40, 50, 60, 70 e 80°C e <i>in natura</i> .....	60
Figura 24 - (a) Óleo extraído com solvente etanol (esquerda) e hexano (direita); (b) Seta vermelha indicando a presença de incrustações na extração por isopropanol (esquerda) quando comparado com a extração com hexano (direita).....	62
Figura 25 - Teor de óleo da semente de moringa obtido na extração por Soxhlet em função do tempo, para os solventes acetona, éter de petróleo e hexano.....	63
Figura 26 – Fórmula estrutural do triacilglicerídeo, hexano, acetona e pentano.....	64
Figura 27 – Teor de óleo obtido para a cinética de extração por prensagem para a semente de moringa <i>in natura</i> , para as pressões aplicadas de 8, 11 e 14 ton por um período de 6 horas.....	66

- Figura 28 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e razão de mistura, para extração por ultrassom com hexano na temperatura de 35°C.....71
- Figura 29 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e temperatura, para extração por ultrassom com hexano com razão de mistura de 1:8. ....72
- Figura 30 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando razão de mistura e temperatura, para extração por ultrassom com hexano para o tempo de 45 minutos.....73
- Figura 31 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e razão de mistura, para extração por ultrassom com éter de petróleo com temperatura de 35°C.....76
- Figura 32 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e temperatura, para extração por ultrassom com éter de petróleo com razão de mistura de 1:8. ....77
- Figura 33 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando razão de mistura e temperatura, para extração por ultrassom com éter de petróleo por um tempo de 45 min.....78
- Figura 34 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e razão de mistura, para extração por ultrassom com acetona na temperatura de 35°C.....81
- Figura 35 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e temperatura, para extração por ultrassom com acetona com razão de mistura de 1:8. ....82
- Figura 36 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando razão de mistura e temperatura, para extração por ultrassom com éter de petróleo para o tempo de 45 min. ....82



Figura 37 – Teor de óleo (%) obtido para extração do óleo da semente de moringa por meio do método de ultrassom, de acordo com os ensaios do planejamento experimental. ....	84
Figura 38 – Óleos de moringa extraídos por meio dos métodos de prensa, ultrassom e Soxhlet. ....	86
Figura 39 – Índice de acidez para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom. ....	90
Figura 40 – Índice de saponificação para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom. ....	91
Figura 41 – Teor de umidade para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom. ....	92
Figura 42 – Densidade a 20°C para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom. ....	93
Figura 43 – Viscosidade cinemática 40°C para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom. ....	94

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Nome e estrutura molecular dos ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos e gorduras.....	15
Tabela 2 – Modelos matemáticos utilizados para descrever o processo de secagem da .....	35
Tabela 3 – Matriz experimental composto central rotacional utilizada para cada solvente. ....	43
Tabela 4 – Quantidade de semente de moringa com casca e o teor de umidade médio colhido em cada período.....	48
Tabela 5 - Propriedades físicas das sementes de moringa.....	49
Tabela 6 – Composição química das sementes de moringa. ....	50
Tabela 7 – Umidade de equilíbrio alcançada para cada temperatura de secagem. ....	52
Tabela 8 – Difusividade efetiva e energia de ativação da semente de moringa. ....	58
Tabela 9 – Resultados do teor de óleo obtido para a extração por diferentes métodos, das sementes secas a 40, 50, 60, 70 e 80°C e <i>in natura</i> . ....	59
Tabela 10 – Características dos solventes utilizados no processo de extração por solvente do óleo da semente de moringa. ....	62
Tabela 11 – Teor de óleo de moringa obtido para extração por Soxhlet, com os solventes acetona, éter de petróleo e hexano. ....	64
Tabela 12 – Teor médio de óleo de moringa e eficiência da extração obtida por prensagem, por período de 4 horas e pressões de 8, 11 e 14 ton/cm <sup>2</sup> . ....	67
Tabela 13 – Teor de óleo obtido para extração do óleo da semente de moringa, por meio do método de ultrassom utilizando solvente hexano. ....	69

Tabela 14 – Análise de variância para a extração por ultrassom, com hexano, utilizando sementes de moringa para a resposta teor de óleo (%). .....	70
Tabela 15 – Planejamento experimental para o teor de óleo obtido da semente de moringa, para o método de ultrassom, utilizando solvente éter de petróleo. ....	74
Tabela 16 – Análise de variância para a extração por ultrassom, com éter de petróleo, utilizando sementes de moringa para a resposta teor de óleo (%). ....	76
Tabela 17 – Planejamento experimental para o teor de óleo obtido da semente de moringa, para o método de ultrassom, utilizando solvente acetona. ....	79
Tabela 18 – Análise de variância para a extração por ultrassom, com acetona, utilizando sementes de moringa para a resposta teor de óleo (%). ....	80
Tabela 19 – Comparação entre os teores de óleo (%) e eficiência (%) obtido para a extração do óleo de moringa, por meio dos métodos de Soxhlet, prensa e ultrassom. ....	85
Tabela 20 - Composição em ácidos graxos do óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom. ....	87
Tabela 21 - Composição em ácidos graxos do óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom, para óleo da semente comprada.....	88
Tabela 22 – Comparação do óleo de moringa do presente trabalho com relatados na literatura, para produção de biodiesel. ....	95

## NOMENCLATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
NaOH	Hidróxido de sódio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
KOH	Hidróxido de potássio
MSR	Metodologia de superfície de resposta
FEI	Fazenda Experimental de Iguatemi
UEM	Universidade Estadual de Maringá
$\phi$	Esfericidade
AOAC	Association of official analytical chemists
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação
X <sup>2</sup>	Qui-quadrado
RQMR	Raiz do quadrado médio residual
PE	Erro médio relativo, em porcentagem
X	Umidade em determinado tempo, base seca;
N	Taxa de secagem, em 1/min
a, k, B,	Parâmetros dos modelos de secagem
D <sub>ef</sub>	Difusividade efetiva, m/s <sup>2</sup>
T	Temperatura, °C
E <sub>a</sub>	Energia de ativação, kJ/mol
X <sub>1</sub>	Variável codificada tempo, min
X <sub>2</sub>	Variável codificada temperatura de extração, °C
X <sub>3</sub>	Variável codificada razão de mistura
DP	Desvio padrão
F	F calculado
Y	Variável resposta codificada teor de óleo, %
ANOVA	Análise de variância
AGS	Ácido graxo saturado
AGMI	Ácido graxo monoinsaturado
AGPI	Ácido graxo poli-insaturado

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

É conhecido que o consumo de energia está aumentando rapidamente, devido ao crescimento populacional, alto padrão de vida e aumento da produção. Quantidades significativas de recursos energéticos estão sendo consumidas por todos os setores, levando ao uso desenfreado de combustíveis fósseis e a poluição ambiental. Pelo fato da sociedade estar se tornando cada vez mais consciente, das preocupações ambientais, tornou-se evidente que o biodiesel está destinado a dar uma contribuição substancial, para as futuras demandas de energia das economias domésticas e industriais (VAN GERPEN, 2005).

O biodiesel destaca-se por oferecer muitas vantagens, uma vez que é considerado um combustível renovável, biodegradável e não tóxico. Possui maior ponto de fulgor que o diesel mineral, alto número de cetano e excelente capacidade lubrificante. É utilizável na maioria dos motores a diesel, sem ou com pequenas modificações. Permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, já que o CO<sub>2</sub> liberado na combustão é absorvido durante a fase de crescimento das plantas oleaginosas. Emite menores quantidades de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais e materiais particulados, quando comparado ao diesel (VAN GERPEN, 2005; ATABANI *et al.*, 2013).

Os óleos vegetais, que se enquadram na categoria de óleos fixos ou triacilglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel. Existem diferentes matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel. Para o Brasil é uma oportunidade tecnológica e estratégica, tendo em vista que o país possui uma imensa faixa territorial e clima propício para o desenvolvimento de diversas matérias-primas oleaginosas (RATHMMAN *et al.*, 2005).

Atualmente, o uso de óleos vegetais comestíveis tem sido motivo de grande preocupação, uma vez que estes competem com a alimentação e, também, provocam a derrubada de florestas para fins de plantio, causando desmatamento e danos à fauna. Uma alternativa atraente para a produção de biodiesel é o uso de

óleos vegetais não comestíveis, pois além de evitar a competição combustível *versus* alimentação, estas culturas, geralmente, são adaptáveis a terras semiáridas e pouco produtivas (PATIL e DENG, 2009).

Neste contexto, a árvore de *Moringa oleifera* Lam. destaca-se como matéria-prima para obtenção de óleo não comestível. No Brasil, desenvolve-se predominantemente no nordeste semiárido. Caracteriza-se por ser uma cultura tolerante à seca e adaptável a terra dura e infértil, produzindo frutos após um ano de plantio. A sua semente contém, em média, 39% do seu peso em óleo. A torta resultante da extração é, geralmente, utilizada em tratamentos de água e como fertilizantes (SILVA *et al.*,2010; ANWAR e BHANGHER, 2003).

Entretanto, para a implantação do óleo de moringa no mercado, como fonte alternativa competitiva para produção de biocombustível, se faz necessário o estudo do processo de extração do óleo da semente, a fim de se obter a otimização das condições experimentais, tornando o processo mais eficiente e viável.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo geral estudar o processo de extração do óleo da semente de *Moringa oleifera* Lam visando a produção de biodiesel. Para que o objetivo geral fosse alcançado, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- Caracterização física e química da semente de moringa;
- Secagem convectiva das sementes de moringa em leito fixo;
- Estudo da influência da secagem na extração do óleo da semente de moringa;
- Extração do óleo de moringa por processos convencionais: extração mecânica e extração com Soxhlet;
- Extração do óleo de moringa por processos não-convencionais: extração assistida por banho ultrassônico;
- Caracterização físico-química do óleo da semente de moringa.

A apresentação da dissertação está dividida em sete capítulos. No Capítulo 1, referente à introdução, estão apresentados: o problema de forma sucinta, a necessidade de estudar matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel e os principais objetivos do trabalho. O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica do tema estudado. São apresentados alguns conceitos e relatos de trabalhos nacionais

---

e internacionais envolvendo a matéria-prima *Moringa oleifera* Lam., secagem de grãos oleaginosos, métodos de extração de óleo de sementes e biocombustíveis. Os materiais e métodos utilizados nos ensaios experimentais efetuados são descritos em detalhes no Capítulo 3. Em seguida, no Capítulo 4, são avaliados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais. As conclusões do trabalho são destacadas no Capítulo 5. No Capítulo 6, são listadas as referências utilizadas. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentados os anexos do trabalho.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 *Moringa oleifera* LAM.

A *Moringa oleifera* Lamarck é uma das 14 espécies pertencentes ao único gênero da família Moringaceae. A árvore é nativa do noroeste da Índia, sendo amplamente distribuída no Egito, Filipinas, Tailândia, Malásia, Paquistão, Singapura, Cuba, Jamaica e Nigéria (RAMACHANDRAN *et al.*, 1980). Atualmente, é cultivada nos trópicos de todo o mundo, conforme segue na Figura 1.



Figura 1 - Países onde a Moringa é cultivada atualmente.

Fonte: Site Treesforlife (2015).

A introdução no Brasil deu-se por volta de 1950, no estado do Maranhão e atualmente é encontrada, principalmente, na região Nordeste (GALLÃO *et al.*, 2006). Seu estudo tem sido ampliado em nosso país, por meio do Encontro Nacional de Moringa, evento que acontece desde 2009, na qual trabalhos apresentados neste evento relatam a ocorrência de moringa nos estados do Rio Grande do Norte, Piauí,



Ceará, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe, Bahia, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Paraná.

A *Moringa oleifera* é uma planta arbórea, que pode alcançar de 5 a 10 m de altura, gerando flores e frutos em um ano. Suas folhas são bipenadas com sete folíolos pequenos em cada pina. As flores são amarelo-pálidas, relativamente grandes e perfumadas. Os frutos (vagens), inicialmente, são verdes claros e finos e se tornam mais largos à medida que vão evoluindo de verde escuro até marrom. As sementes são globulares, com cerca de 1 cm de diâmetro e envoltas por uma parede de epiderme grossa (JOLY, 2005; RAMACHANDRAN *et al.*, 1980). A Figura 2 ilustra as partes constituintes da árvore de moringa.



Figura 2 – Árvore, folhas e flores, vagens e as sementes da *Moringa oleifera* Lam.

Fonte: Google Imagens (2015).

A propagação da espécie é feita por meio de sementes, mudas ou estacas. A planta apresenta bom desenvolvimento nos trópicos úmidos ou terras quentes e secas, adaptam-se bem as condições precárias do solo e são pouco afetadas pelas secas. A moringa é forte, desenvolve-se rapidamente e não requer cuidados especiais (MORTON, 1991).

Segundo Ayerza (2011), a árvore de moringa pode apresentar uma produtividade de óleo de 580 kg/ha, variando de acordo com a disponibilidade de água e das condições climáticas da região. Esta produtividade é semelhante a culturas como a soja, canola e girassol, que variam de 500 a 600 kg/ha, e superior a culturas como a mamona e milho, que variam de 200 a 300 kg/ha, sendo estas as

principais culturas para obtenção de óleos vegetais combustíveis no Brasil (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2013).

Segundo Anwar e Bhangar (2003), a semente é composta em 40 % do seu peso por óleo. Entretanto, esta composição química das sementes e do óleo, pode ser influenciada pelo grau de maturação, características do solo e condições climáticas a qual ficam expostas (Ayerza, 2011).

Aviara *et al.* (2013) verificaram as propriedades físicas das sementes de moringa da Nigéria, em que as sementes com umidade inicial de 6,75% obtiveram um valor médio de largura, comprimento, espessura e diâmetro de 6,4, 7,4, 6,1 e 6,6 mm, respectivamente. A massa específica aparente e ângulo de repouso foram de 0,64 kg/m<sup>3</sup> e 13,1°.

Silva (2013) analisou a diferença entre as características físicas e químicas das sementes de moringa provenientes de regiões diferentes do Brasil, dos estados de Sergipe e Bahia (região Nordeste), Paraná (região Sul) e Mato Grosso do Sul (região Centro-oeste). Com relação a caracterização química da semente, a diferença de regiões climáticas não interferiu, estatisticamente, no teor de lipídios obtidos. Para as sementes do Paraná, os teores obtidos foram de 7,13% de umidade, 4,98% de cinzas, 33,15% de proteína e 36,54% lipídios.

Anwar *et al.* (2005) verificaram uma variação no teor de óleo (33,23-40,90%) ao estudarem a composição química das sementes cultivadas em três regiões agroclimáticas diferentes do Paquistão, sendo elas Faisalabad, Multan e Jamshoro. A região de Jamshoro, caracterizada por apresentar um clima seco, apresentou o maior teor de óleo. A composição de proteínas, cinzas, fibras e umidades variaram de 28,52-34,00%, 5,90-7,00%, 6,52-7,50% e 5,90-7,00%, respectivamente.

Anwar e Bhangar (2003) estudaram a composição química do óleo da semente de moringa. Relataram que a semente é constituída em 29,36% do seu peso por proteína e 40,39% de óleo. O óleo apresentou níveis elevados de ácido oleico (até 78,59%) seguido por palmítico (7,00%), esteárico (7,50%), behênico (5,99%) e araquídico (4,21%). O óleo apresentou densidade (24°C) de 0,9057 g/mL; índice de saponificação 186,67 mg KOH/g e índice de acidez de 0,79 mg KOH/g.

### 2.1.2 Utilidades da *Moringa oleifera* Lam

A árvore de moringa possui importância para a indústria, medicina, agricultura e como alimento, isso se deve ao fato de praticamente todas as suas partes serem utilizadas para diversos fins.

A madeira é usada na produção de papel e fibras têxteis. A casca é espessa, mole e reticulada, de cor pardo-clara com presença de látex. No cerne há uma grande quantidade de mucilagem, rica em arabinose, galactose e ácido glucurônico. A raiz assemelha-se na aparência e no sabor do rabanete e é considerada abortiva (GOPALAN, 1971).

Por ser uma excelente fonte alternativa de proteína é utilizada como suplemento alimentar humano e animal. Países como a Índia, Paquistão, Filipinas, Havaí e muitas partes da África utilizam partes da planta em programas de nutrição à população carente. Na região de Corumbá-MS (Brasil), caules e folhas são misturados com a cana-de-açúcar para auxiliar na nutrição do gado. Para se ter uma ideia do seu alto valor nutricional, um grama da folha seca de moringa contém 25 vezes mais ferro que o espinafre, 17 vezes mais cálcio que o leite, 15 vezes mais potássio que a banana, 10 vezes mais vitamina A que a cenoura e 9 vezes mais proteína que o iogurte (ANWAR *et al.*, 2007; EMPRAPA PANTANAL, 2010; JESUS *et al.*, 2013;).

Devido ao seu alto valor nutricional, a planta também apresenta surpreendentes atributos medicinais e pode ser aplicada no tratamento de inflamações, distúrbios hepatorenais, doenças infecciosas, cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicas, entre outras doenças (ANWAR, 2007). Segundo Gopalan (1971), a ciência moderna vem confirmando a ideia básica dos ancestrais, de que a moringa pode evitar até 300 tipos de doenças.

Sua semente é utilizada nos processos de tratamento de água e efluentes, devido à presença de uma proteína floculante, que age como coagulante natural, sendo sua eficácia comparada ao do sulfato de alumínio (FRIGHETTO *et al.*, 2007). De acordo com Bhatia *et al.* (2007), a semente de moringa, após a extração do óleo, é um coagulante eficaz que pode remover 95% de sólidos em suspensão e reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) em 52,2%. Também, apresenta efeito higiênico removendo até 90% de cercaria (*Schistosoma mansoni*, Cercariae) presente na água (OLSEN, 1987). Além disso, segundo Agra Neto (2014), a semente pode ser utilizada no combate às larvas do mosquito *Aedes aegypti*, devido

à presença da proteína lectina que impede o processo de digestão da larva, provocando a sua morte por desnutrição.

O óleo extraído da semente, conhecido comercialmente como óleo “Ben” ou “Behen”, apresenta valor alimentício e industrial, sendo utilizado no preparo de alimentos, na fabricação de cosméticos, lubrificantes e combustíveis (ANWAR e BHANGHER, 2003; RANGEL, 1999). Segundo Lalas e Tsankins (2002), o óleo de moringa apresenta uma grande resistência ao ranço oxidativo. De acordo com Rashid *et al.* (2008), o biodiesel derivado do óleo de moringa é um possível substituto para o petrodiesel, apresentando características relevantes como, um elevado número de cetano e uma boa estabilidade a oxidação.

## 2.2 PROCESSO DE SECAGEM

O processo de secagem é uma das técnicas mais antigas e usuais de operações unitárias, aplicadas nos mais diversos processos utilizados nas indústrias agrícolas, cerâmicas, químicas, alimentícias, farmacêuticas, de papel e celulose, mineral e de polímeros (MENON e MUJUNDAR, 1987).

É definida como uma operação adotada para eliminar água ou outro líquido que cobre a superfície ou está inserido no interior de um material. A secagem por ar quente é o método mais utilizado, e envolve a transferência simultânea de calor e massa. Para o processo ocorrer é necessário fornecer calor para evaporar a umidade do produto e um sorvedor, para remover o vapor d'água formado na superfície do produto a ser seco (KEEY, 1978; GARCIA *et al.*, 2004; STRUMILO e KUDRA, 1986).

Os fatores que influenciam a secagem são vários, podendo estar relacionados com as condições do processo ou à natureza do produto. Em relação às condições do processo têm-se, por exemplo, a temperatura, a velocidade, a umidade relativa do ar de secagem e a pressão do sistema. No que diz respeito à natureza do produto, um dos fatores que pode afetar a secagem é a área superficial e espessura (HELDMAN e HARTEL, 2000).

No caso de sementes, a secagem é aplicada para reduzir o teor de umidade de produtos agrícolas. A redução da umidade é a forma mais comum de preservar a

qualidade das sementes, pois ao reduzir a atividade da água no produto, minimizam-se as atividades enzimáticas que causam a degradação da semente. Em grãos oleaginosos a presença de água, também, é responsável por provocar a oxidação dos lipídios presentes (DOYMAZ e PALA, 2003; ARAÚJO, 2015). De acordo com Silva (1998), para as condições brasileiras, o teor de umidade ideal para armazenagem de grãos e sementes é de 10 a 13%, sendo este valor estipulado por estabilizar a atividade aquosa no produto. A secagem é responsável por provocar uma redução do peso e do volume substancial do material, minimizando gastos com transporte e armazenagem (TANGO *et al.*, 2004; DOYMAZ, 2005).

Além disso, a secagem de sementes é usualmente operada antes do processo de extração do óleo, pois aumenta o contato entre o solvente e o soluto (óleo), resultando em maiores teores e menor custo de produção. Segundo Rocha *et al.* (2011), a composição química e o rendimento de óleos são influenciados por uma variedade de fatores internos e externos, como por exemplo, o processo de secagem. De acordo com Marques (2006), o aumento da temperatura de secagem induz ao rompimento das membranas celulares, facilitando o escoamento do óleo e, conseqüentemente, o contato com o solvente.

Silva (2013) estudou o teor de óleo obtido, por meio dos métodos de Soxhlet e prensa, da semente de moringa secas a 40, 50 e 60°C em estufa e sementes *in natura*. Para a prensagem, a secagem das sementes não influenciou na extração de óleo, quando comparada a semente *in natura*. Já na extração por Soxhlet, o maior teor (41,26%) foi obtido para as sementes secas a 60°C, seguida da semente *in natura* (37,01%) e o menor teor foi obtido para as sementes secas a 40°C (35,33%).

Gutiérrez *et al.* (2008) analisaram o efeito da secagem com ar quente a 50°C e da liofilização, na eficiência da extração do óleo da semente e da polpa, do espinheiro do mar de Quebec. A polpa e a semente estudada apresentavam teor de umidade de 87,6% e 5,5%, respectivamente. O teor de óleo extraído para a polpa seca, com ar, foi de 35,9%, e de 17,1% para semente seca por liofilização. Com relação ao teor de óleo da semente, não houve diferença significativas entre os métodos de secagem, devido ao baixo teor de umidade.

Menezes (2014) estudou o teor de óleo obtido, por meio dos métodos de Soxhlet, prensa e ultrassom, das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas a 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C. Para ambas as sementes, na prensagem o maior

teor de óleo foi obtido para as sementes secas a 40°C. Na extração por Soxhlet e ultrassom, o maior teor de óleo foi obtido utilizando sementes secas a 80°C.

Deste modo, para melhorar a extração do óleo das sementes de moringa, é importante a compreensão dos mecanismos de secagem, taxa de secagem e as variáveis que influenciam esta operação.

### 2.2.1 Mecanismos de secagem

Não existe um único comportamento de secagem aplicado a todos os tipos de materiais. Sólidos porosos e não porosos, por exemplo, diferem no mecanismo de migração de umidade, tanto no interior do sólido quanto para o ar em contato com a superfície (MCCABE *et al.*, 1993).

A maioria dos sólidos orgânicos, geralmente, se enquadram como sólidos não porosos. A distribuição de umidade neste tipo de material é característica da transferência de massa por difusão. Neste caso, a umidade movimenta-se, provavelmente, para superfície em função da difusão. O movimento do líquido por difusão é relativamente lento, desta forma a curva de secagem pode quase não apresentar o período de taxa constante (FOUST *et al.*, 1982; MCCABE *et al.*, 1993).

A cinética de secagem determina o comportamento do material sólido durante a secagem, sendo representada pelas curvas de secagem e de taxa de secagem, conforme a Figura 3.

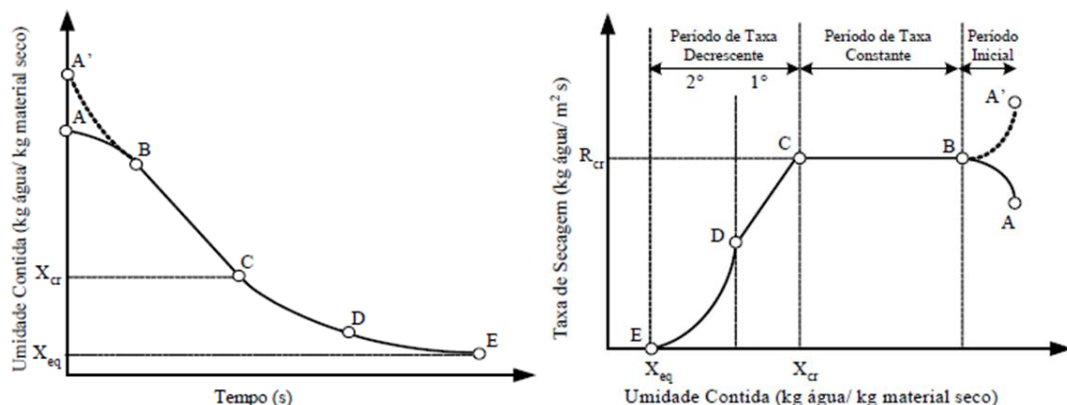


Figura 3 – (a) Curva de secagem típica em condições constantes de secagem, teor de umidade em função do tempo. (b) Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade.

A representação gráfica é uma das formas mais simples de se descrever o comportamento da secagem de um material, em diferentes condições de operação do secador e umidade inicial do material. A curva de taxa de secagem é obtida derivando-se os dados de umidade em função do tempo de secagem (FOUST *et al.*, 1982).

As curvas de secagem e taxa de secagem (Figura 3) indicam que o processo não se comporta de modo uniforme e contínuo, com um único mecanismo controlando todas as suas fases.

No início do processo, os segmentos AB e A'B da Figura 3, ocorre um período de transição, que pode ocorrer à uma taxa crescente ou decrescente. Neste período, o sólido em contato com o ar de aquecimento, tende a se ajustar atingindo o equilíbrio térmico, no qual pode ocorrer o resfriamento ou aquecimento do material (FOUST *et al.*, 1982).

No tempo correspondente ao ponto B, a temperatura do sólido se estabiliza e a operação passa ao denominado período de secagem a taxa constante, representado pelo segmento de curva BC. Nessa etapa, a superfície do sólido está saturada de água e a secagem ocorre como se fosse à evaporação de uma massa de líquido. A água proveniente do interior do sólido substitui a água retirada da superfície, mantendo a taxa de secagem constante. Produtos biológicos, em geral, não exibem período de secagem a taxa constante. (FOUST *et al.*, 1982; PONCIANO *et al.*, 1996).

O ponto C representa a umidade crítica, cujo teor de umidade é insuficiente para suprir a superfície e mantê-la úmida. Dessa forma, a umidade crítica corresponde ao teor de umidade, a partir da qual a taxa de migração de água do interior do produto até sua superfície, é menor do que a velocidade de retirada de água da superfície do produto pelo ar de secagem (FOUST *et al.*, 1982).

A partir do ponto C, tem-se o primeiro período de secagem a taxa decrescente, na qual a temperatura do sólido aumenta à proporção que a taxa de secagem decresce gradativamente, conforme a curva entre os pontos CD. A taxa com que a água migra do interior do sólido para a superfície é menor do que a taxa de água que é retirada da superfície (FOUST *et al.*, 1982).

No ponto D, inicia-se o segundo período de secagem a taxa decrescente. A evaporação ocorre a partir do interior do sólido até o ponto em que cessa a secagem. No final dessa etapa, a taxa de secagem tende a zero quando a umidade

se aproxima da umidade de equilíbrio. A umidade de equilíbrio de um produto é definida como sendo o menor teor de umidade atingível nas condições de operação de secagem. O equilíbrio é atingido quando a pressão de vapor sobre o sólido é igual à pressão parcial do vapor no gás secante na alimentação. Em algumas situações, a descontinuidade apresentada entre as duas etapas de taxas de secagem descendentes não é perceptível (FOUST *et al.*, 1982).

### 2.2.2 Ajuste de modelos matemáticos ao processo de secagem

A modelagem matemática, obtida partir dos dados de cinética de secagem, é de fundamental importância para o desenvolvimento de projetos e otimização de processos de secagem, dimensionamento de equipamentos e a determinação da viabilidade de sua aplicação comercial (FARIA *et al.*, 2012). A simulação busca um modelo matemático satisfatório, para representar a perda de umidade do produto durante o período de secagem, utilizando uma variável que seja capaz de indicar a variação de umidade do produto, independentemente da umidade inicial do mesmo, definida como umidade adimensional ( $W$ ) ou razão de umidade ( $RU$ ) (AFONSO JÚNIOR e CORRÊA, 1999).

Na literatura se encontram vários métodos propostos para se analisar a secagem em camada fina de produtos higroscópicos: os teóricos, os semi-teóricos e os empíricos. Os modelos de secagem baseados na teoria de difusão de líquido têm sido preferidos por muitos pesquisadores na área de secagem de alimentos e grãos, embora existam algumas suposições a serem consideradas para aplicação desses modelos (AFONSO JÚNIOR e CORRÊA, 1999).

Na teoria da difusão líquida, a Segunda Lei de Fick tem sido utilizada para estabelecer a difusão da água em função do gradiente de concentração. O coeficiente de difusão, engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem interferir na migração da água e o seu valor é sempre obtido experimentalmente. Convencionado como difusividade efetiva, é a facilidade com que a água é removida do material e não é uma característica intrínseca, variando de acordo com as condições de secagem do material (BROKKER *et al.*; 1992).



Segundo Madamba *et al.* (1996), produtos alimentícios apresentam a difusividade efetiva na faixa de  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s e de acordo com Zogzas *et al.* (1996), a energia de ativação de materiais agrícolas varia entre 12,7 a 110 kJ/mol.

### 2.2.3 Revisão dos processos de secagem de sementes ou grãos oleaginosos

Diversos trabalhos sobre secagem convectiva em camada fina são encontrados na literatura. Estes, geralmente, estudam a influência da variação de parâmetros e realizam a modelagem matemática do processo. Alguns destes trabalhos que foram tomados como bases para este trabalho são apresentados a seguir.

Roberts *et al.* (2008) estudaram a secagem convectiva com ar quente, da semente de uva de duas variedades. As sementes com umidade inicial de 32,4 a 38,7% (b.s.) foram submetidas às temperaturas de 40, 50 e 60°C. A velocidade de ar foi mantida constante em 1,5 m/s, com o pressuposto de que o número de Biot estaria acima de 10, assegurando que as resistências externas são desprezíveis para a transferência de massa. A dependência da temperatura dos coeficientes de difusividade efetiva foi descrita satisfatoriamente pela relação de Arrhenius. A difusividade efetiva variou de 1,57 a  $8,03 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s e as energias de ativação foram de 31,47 a 40,14 kJ/mol. Os modelos utilizados para prever as curvas de secagem foram o de Page, Handerson-Pabis e Lewis, sendo que todos produziram previsões precisas.

Kashaninejad *et al.* (2007) estudaram a secagem da semente de pistache em camada fina. As sementes inicialmente apresentaram um teor médio 4-5% (b.s.), mas para o experimento a umidade foi ajustada para 36-37% (b.s.). Os testes foram realizados em quatro temperaturas do ar (25, 40, 55 e 70°C), três velocidades do ar (0,5, 1,0 e 1,5 m/s) e dois níveis de umidade relativa do ar (5% e 20%). A análise de variância revelou que a temperatura foi a variável que mais influenciou na secagem, ao passo que a influência da velocidade do ar foi baixa e da umidade relativa foi insignificante. A difusividade efetiva foi descrita pela relação de Arrhenius, variando de  $5,42 \times 10^{-11}$  a  $9,29 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, com uma energia de ativação de 30,79 kJ/mol. Seis modelos matemáticos (Page, Page Modificado, Exponencial, Difusão, Exponencial

Dois Termos e Thompson) foram utilizados para descrever a cinética de secagem, sendo que o de Page apresentou o melhor ajuste.

Faria *et al.* (2012) estudaram a cinética de secagem das sementes de crambe. O estudo foi realizado nas temperaturas do ar de 30, 40, 50, 60 e 70°C e teor de umidade inicial de 11, 13, 17, 25 e 28 % (b.s.), e relataram que o aumento da temperatura provocou uma redução do tempo de secagem. Dentre os modelos matemáticos utilizados (Wang e Singh, Verna, Thompson, Page, Newton, Midili, Logarítmico, Henderson e Pabis, Henderson e Pabis Modificado, Exponencial de Dois Termos, Dois Termos e Aproximação da Difusão) o Aproximação da Difusão foi o que melhor se ajustou. A difusividade efetiva aumentou com a elevação da temperatura, variando de  $0,18 \times 10^{-10}$  a  $3,92 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, e apresentou energia de ativação de 4,97 kJ/mol.

Silva (2013) estudou a secagem convectiva, em estufa com circulação forçada de ar, da semente de moringa. Foi analisada a influência da variação da temperatura (40, 50 e 60°C) no comportamento das curvas de secagem. A umidade inicial foi de 10% (b.s.) e após uma hora de secagem obteve-se um teor de 1,2, 1,4 e 1,7% para as sementes secas a 40, 50 e 60°C, respectivamente, sendo que após duas horas a umidade final reduziu a 0,8% para todas as temperaturas. Os modelos matemáticos analisados foram: Verna, Newton, Page, Page Modificado, Dois Termos, Wang e Smith, Henderson e Pabis e Henderson e Pabis Modificado, sendo o último citado, o que melhor se ajustou aos dados.

## 2.3 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Classificados como lipídios, são constituídos por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo o triacilglicerídeo o composto majoritário, representando 95% em massa (SOLOMONS, 1996).

Os triglicerídeos são resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos (ácidos carboxílicos) e uma molécula de glicerol, como é apresentado na Figura 4. Outros componentes são encontrados em menor proporção, como

mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, tocoferóis, proteínas, esteróis e vitaminas (MORETTO e FETT, 1998).

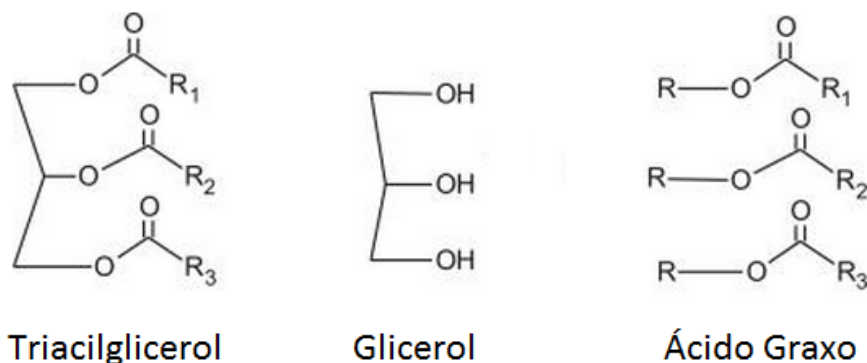


Figura 4 – Estrutura química das moléculas de triacilglicerol, glicerol e ácido graxo (Em que R representa radicais alquílicos de cadeia longa).

Fonte: Moretto e Fett (1998).

A maior parte dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contém de 2 a 36 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas. O número de insaturações pode variar de 1 a 6, existindo um predomínio na conformação cis (VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013).

Os óleos vegetais possuem de 1 a 4 insaturações na cadeia carbônica e são líquidos à temperatura ambiente, enquanto as gorduras são sólidas devido a sua constituição em ácidos graxos saturados (SOLOMONS, 1996).

A Tabela 1 apresenta os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos vegetais e gorduras animais.

Tabela 1 – Nome e estrutura molecular dos ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos e gorduras.

<b>Ácidos Graxos Comuns</b>	
Ácidos Carboxílicos Saturados	Ácidos Carboxílicos Insaturados
Mirístico (14:0)	Oleico (18:1n-9)
Palmítico (16:0)	Linoleico (18:2n-6)
Esteárico (18:0)	Linolênico (18:3n-3)

Fonte: VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013.

Com relação ao percentual de cada ácido graxo, existe uma composição típica para cada tipo de óleo, e esta composição influencia nas características dos óleos (MORETTO e FETT, 1998). Segundo Souza (2014), a composição de ácido graxo varia de acordo com o tempo de maturação da oleaginosa.

Óleos com ácidos graxos saturados apresentam maior estabilidade térmica e oxidativa que os insaturados. Outra característica é a presença de ácidos graxos livres que interferem no grau de acidez do óleo, fator que pode ser limitante dependendo da rota processual de produção de biodiesel selecionada (KNOTHE, 2005).

## 2.4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A extração de óleos vegetais é um ramo importante da tecnologia das matérias graxas. Realiza-se a extração com a finalidade de isolar o óleo da matriz que, no caso da maioria dos óleos vegetais, é a semente, com os objetivos principais de obter o óleo sem alterações e impurezas, com o maior rendimento possível e a obtenção de uma torta (ou farelo) de máxima qualidade (SCHNEIDER, 2003).

Antes da extração, é necessário o preparo da amostra, que inclui descascamento, limpeza, secagem, desintegração, floculação e condicionamento ou aquecimento. Estas operações dependem do tipo e da qualidade da matéria-prima (TANDY, 1991). A composição química e o teor de óleo de uma mesma variedade podem ser influenciados pelo processo de extração e pelos processos de preparo e armazenamento da matéria-prima, uma vez que suas características químicas podem ser alteradas (RAMOS *et al.*, 2011).

Tradicionalmente, os métodos convencionais para extração de óleo a partir de sementes oleaginosas são a prensagem e a extração com solvente (Soxhlet), ou a combinação de ambos e os não convencionais são o ultrassom, extração com fluido supercrítico e extração com líquido pressurizado (FREITAS, 2007).

### 2.4.1 Extração por solvente - Soxhlet

A extração por solvente é uma operação unitária simples, é amplamente utilizada no processamento industrial, no qual muitos produtos são separados de sua estrutura natural original por extração sólido-líquido. Na extração por solvente, duas fases estão em contato íntimo e o soluto pode se difundir do sólido para a fase líquida, resultando na separação dos componentes contidos originalmente no sólido (GEANKOPLIS, 1993).

A extração do produto desejado se dá pela adição de um solvente capaz de solubilizar a substância e ao mesmo tempo não ser solúvel em água. Desta forma, os componentes presentes na matriz são extraídos dissolvendo-os em um solvente líquido, formando uma miscela, processo este conhecido como extração sólido-líquido. A miscela é então destilada, separando-se o solvente do óleo (SIMÕES *et al.*, 2001).

Dentre os diversos métodos para extração de óleo vegetal por solvente, normalmente é utilizado a metodologia de Soxhlet, com emprego de hexano como solvente, em escala laboratorial e industrial (AQUINO, 2007).

A eficiência do processo depende de fatores como: o tamanho das partículas (quanto menor, mais fácil será a penetração do solvente), a umidade da amostra (pois a água presente dificulta a penetração do solvente) e tipo de solvente (afinidade e solubilidade entre o solvente e o material a ser extraído) (SIMÕES, *et al.*, 2001; MARTINS *et al.*, 2013).

A escolha do solvente é um fator importante no processo de extração sólido-líquido e algumas características devem ser atentamente analisadas para que o processo seja viável (TREYBAL, 1981).

De acordo com Aquino (2007), os fatores mais importantes são:

- Seletividade: habilidade do solvente para extrair o soluto do material em estudo;
- Viscosidade: alta viscosidade do solvente reduz a taxa de transferência de massa, influenciando o grau e a velocidade de extração;
- Densidade: as densidades de duas fases devem ser diferentes para facilitar a separação das mesmas;

- Volatilidade: solventes mais voláteis são mais fáceis de recuperar, diminuindo os custos do processo. Entretanto, deve-se ter cuidado com perdas do solvente durante a extração do óleo;
- Ponto de ebulição: é um fator limitante para a temperatura do processo de extração. Deve-se trabalhar a temperaturas inferiores, ao seu ponto de ebulição, para evitar perdas do solvente;
- Inflamabilidade: propriedade importante no que diz respeito à segurança;
- Toxidez: aspecto extremamente importante na escolha do solvente e pode ser considerada sob três níveis: risco para o operador, risco quando liberado ao meio ambiente e risco para o consumidor;
- Custo: deve ser analisado com detalhes, para se estimar os custos de operação em cada caso e selecionar o mais viável. Esta análise não deve ser feita independente dos outros fatores, pois um solvente mais barato pode não ser muito efetivo

O hexano é o solvente orgânico favorito no processo de extração, por ser o mais seletivo aos compostos polares, possuir estreita faixa de ebulição e ser imiscível com a água. Porém, sua inflamabilidade, potencial poluidor e custo justificam o estudo de alternativas ao seu uso (MORETTO e FETT, 1998).

O éter de petróleo poderia ser utilizado para a extração de óleo, uma vez que ele é quimicamente inerte, apresenta alta dissolução e seletividade (MANI *et al.*, 2007). Outros solventes tais como etanol, acetona e iso-propanol também são frequentemente utilizados na extração de petróleo (DUNFORD e ZHANG, 2003).

De acordo com Castro e García-Ayuso (1998), as principais vantagens que o método de Soxhlet apresenta são: amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; temperatura do sistema mantém-se relativamente alta; metodologia muito simples que não requer treinamento especializado; a extração obtém uma quantidade maior de óleo em relação à outros métodos, sem a necessidade de filtração da miscela após o término da extração.

Os principais inconvenientes são: longo tempo requerido para a extração; grande volume de solvente utilizado, o qual não é somente de alto custo, mas também pode ser nocivo à saúde e ao meio ambiente (CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998).

### 2.4.2 Prensagem

A extração mecânica é a operação de separação sólido-líquido pela aplicação de forças de compressão, e geralmente é utilizada nas indústrias de alimentos e bebidas (BRENNAN *et al.*, 1990).

Segundo Pighinelli (2008), a prensagem contínua de grãos oleaginosos é um método rápido, fácil e de baixo custo para a obtenção de óleos, sendo uma alternativa viável para pequenas comunidades de agricultores. A eficiência deste método é bem inferior àquela conseguida pelo tradicional método de extração por solvente, sendo afetada diretamente pelas condições iniciais dos grãos, como o teor de umidade e temperatura, e por aspectos construtivos da prensa.

De acordo com Li (2002), a extração mecânica é baseada em princípios físicos. A aplicação da alta pressão faz com que o volume da matéria-prima seja significativamente reduzido, provocando a ruptura das paredes celulares e, então, o óleo é forçado a sair. Traços de água são evaporados, a viscosidade do óleo decresce continuamente e os sólidos, pigmentos e compostos coloidais são inseridos gradualmente ao óleo.

Por meio da extração por prensagem, é possível obter um produto com suas propriedades naturais preservadas, já que não utiliza solvente. Entretanto, embora esta operação extraia um óleo de boa qualidade, essa deixa resíduos no material sólido, uma vez que o esmagamento das sementes remove parcialmente o óleo. Tais resíduos implicam na perda de óleo, afetando a qualidade da torta, que é também um dos produtos efluentes do extrator. Por este motivo, normalmente é realizada em um processo combinado com a extração por solventes, devido à sua menor eficiência na retirada de óleo. Caso seja aplicada alta pressão, o teor de óleo na torta pode ser reduzido a até 5%, dispensando o subsequente uso de solventes (BOSS, 2000; GUEDES, 2006).

As vantagens da utilização da prensa para a extração do óleo de oleaginosas são (SINGH e BARGALE, 2000):

- Baixo custo inicial de operação;
- Não utiliza solventes, o que reduz o custo do processamento do óleo obtido;
- Adaptável a diversos tipos de oleaginosas;

- Apresenta sistema simples, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio, podendo ser instalada em pequenas propriedades rurais;
- Permite o uso do subproduto da extração mecânica, a torta rica em proteína, como adubo e ração animal, uma vez que este processo é realizado sem o uso de produtos químicos.

#### 2.4.3 Extração por solvente com banho ultrassônico

A extração por ultrassom é uma técnica que transforma energia elétrica em energia mecânica, por meio de dispositivos chamados de transdutores ultrassônicos que provocam uma vibração mecânica em alta frequência (maior que 20 KHz) que se propaga principalmente por meio de materiais que sejam bons condutores de som, como aço inoxidável, vidro e outros. Esta energia mecânica é chamada de cavitação ultrassônica (KORN, 2005).

Os mecanismos de extração envolvem dois tipos de fenômenos físicos: difusão por meio da parede celular e lavagem do conteúdo intracelular, uma vez que as paredes são rompidas. O provável mecanismo de extração por ultrassom envolve o rompimento da parede celular, que envolve a célula vegetal, por efeitos da cavitação. O colapso da cavitação de bolhas próximo às paredes das células, provoca o rompimento celular, juntamente com uma boa penetração do solvente para o interior das células, por meio do jato ultrassônico, liberando os componentes que estão dentro da célula. Desta forma, a transferência de massa é intensificada, devido à facilidade de acesso do solvente no interior da célula, resultando no aumento da eficiência da extração e podendo levar também a redução do tempo de extração (JIANYONG, 2001; MELECCHI, 2006).

Um dos aspectos importantes para se obter bons rendimentos com a utilização do ultrassom é o estabelecimento de valores apropriados, para parâmetros de extração, relacionados às propriedades biológicas do material a ser extraído (tempo de extração, volume de solvente, polaridade do solvente e outros). Muitos trabalhos de pesquisas vêm sendo conduzidos com o propósito de otimizar as condições de extração (MELECCHI, 2006).



Entre as vantagens do uso do ultrassom para a obtenção de extratos naturais destacam-se (MELECCHI, 2006):

- Redução do tempo de extração;
- Melhora na eficiência com aumento do rendimento;
- Utilização de temperaturas baixas, evitando danos térmicos ao extrato e perda de componentes voláteis;
- Economia no volume de solvente;
- Permite o uso de amostras de quantidades e tamanhos variados;
- Técnica simples, rápida, que apresenta elevada reprodutibilidade e baixo custo.

#### 2.4.4 Revisão de métodos de extração do óleo da semente moringa e outras oleaginosas encontrados na literatura

Mani *et al.* (2007) estudaram a extração do óleo da semente de moringa, do Canadá, por meio do método de Soxhlet, com os solventes hexano, éter de petróleo e acetona. Verificaram a influência do tamanho da partícula (0,18-2,20 mm), temperatura de extração (43,2-76,8 °C) e tempo de residência (0,6-7,4 h) no teor de óleo, com auxílio da metodologia de superfície de resposta (MSR). O teor de óleo máximo obtido para o hexano foi de 33,1%, éter de petróleo de 31,8% e 31,1% para a acetona. Entre os três solventes, hexano produziu o maior teor de óleo das sementes de moringa. Entre os três parâmetros do processo estudados, o tamanho de partícula teve o efeito mais significativo sobre o teor de óleo, seguido pela temperatura de extração e tempo de residência, para todos os solventes. Por meio da técnica de MSR otimizou-se os resultados e o teor de óleo ótimo, utilizando o hexano, foi de 33,5% para as condições de tamanho de partícula 0,62 mm, temperatura de extração 56,58°C e tempo de residência 7 h.

Zhao e Zhang (2013) estudaram a extração supercrítica com CO<sub>2</sub>, do óleo da semente de moringa da Austrália e compararam com a extração por Soxhlet. O teor de óleo da extração por fluido supercrítico foi de 37,12% para as condições de pressão de 50 MPa, temperatura de 100°C, vazão mássica de 7,36 g/min, sendo

ligeiramente menor do que a do Soxhlet, que apresentou um teor de óleo de 40,12%, para extração de 8 horas, utilizando 10g de semente e 150 mL de hexano.

Adbulkarim *et al.* (2005) estudaram a extração enzimática do óleo da semente de moringa da Austrália e compararam com a extração por Soxhlet. O teor de óleo foi de 22,6%, utilizando 2% da enzima Neutrase, que foi incubada a 45°C durante 24h em um banho com agitação a 120 rpm. A extração por Soxhlet foi relativamente melhor, apresentando um teor de óleo de 40,12%, para extração de 8 horas, utilizando 150g de semente e o solvente éter de petróleo.

Silva *et al.* (2009) estudaram a eficiência da extração do óleo da semente moringa do Sergipe, por Soxhlet, para diferentes solventes. O hexano foi o solvente mais indicado para extração do óleo de moringa extraindo 44%, seguido do éter de petróleo (38,75%), etanol (36,00%), metanol (32,00%) e acetona (23,75%).

Tsankins *et al.* (1998) estudaram a caracterização do óleo da semente de moringa de Malawi, extraído por prensa e por Soxhlet, utilizando o solvente hexano e clorofórmio:metanol, obtendo 26,5% de óleo para a prensa, 35,3% para o hexano e 39,5% para a mistura clorofórmio:metanol.

Andrade *et al.* (2009) estudaram os processos de extração por prensagem e Soxhlet da semente de moringa de Alagoas. Para a extração química variaram a quantidade de solvente (150 e 200 mL) e os solventes hexano e etanol. E na extração mecânica, utilizou as sementes com casca e sem casca, variando a pressão (8 e 10 ton/cm<sup>2</sup>) e a temperatura de prensagem (25 e 60°C). A extração com 200 mL de hexano apresentou um maior teor de óleo de 44,6%. A melhor extração mecânica foi obtida com a semente sem casca, a 25°C, utilizando uma pressão de 10 ton/cm<sup>2</sup> a 25°C, extraindo 21,11% de óleo.

Silva (2013) estudou a extração do óleo da semente de moringa do Sergipe, pelo método de prensagem e Soxhlet, utilizando o solvente hexano e clorofórmio:metanol. Relatou um teor de óleo, para prensagem, de 26,02%, aplicando uma pressão de 12 ton/cm<sup>2</sup> por um período de 4 horas, tempo em que se deu o esgotamento das sementes. Para a extração por Soxhlet, o solvente hexano apresentou um maior teor de óleo (37,01%), para um período de 2 horas, 300 mL de solvente e 10 g de semente.

A extração do óleo da semente de moringa por banho ultrassônico apresenta poucos relatos na literatura, por este motivo a revisão da literatura foi baseada em outras oleaginosas.

Zhang *et al.* (2008) estudou a extração do óleo de linhaça assistido por ultrassom com solvente hexano. Foram analisados os efeitos dos parâmetros potência do ultrassom (20 a 50 W), tempo de residência (15 a 180 min), temperatura de extração (30 a 50°C) e razão sólido:solvente (1:4 a 1:40) em função do teor de óleo. O teor de óleo de linhaça foi favorecido com o aumento da potência e diminuiu com o aumento temperatura. A extração foi eficaz nos primeiros 30 minutos e em até razão molar 1:12, e depois estabilizou, ou seja, não apresentando mais variação do teor de óleo.

Wei *et al.* (2008) estudaram a extração do óleo da semente de colza, por meio do método de ultrassom com solvente éter de petróleo. Foram analisados os efeitos dos parâmetros potência do ultrassom (200 a 500 W), tempo de residência (10 a 90 min) e razão sólido:solvente (1:2 a 1:8) em função do teor de óleo. A variável mais significativa foi o tempo de extração, que após 60 min estabilizou. A razão molar não apresentou efeitos significativos, e estabilizou a partir de 1:4.

Lou *et al.* (2010) compararam a eficiência da extração do óleo do grão-de-bico com e sem ultrassom, para os solventes hexano, isopropanol, uma mistura de hexano-isopropanol. Os efeitos da energia ultrassônica, temperatura de extração (30 a 70°C), tempo (10 a 90 min) e razão de mistura (1:5 a 1:12) foram investigados. Os resultados mostraram que tipo de solvente influenciou significativamente a eficiência de extração, e a combinação de hexano e isopropanol obteve o maior teor de óleo. O aumento da temperatura favoreceu até 50°C, e depois estabilizou. Os primeiros 30 minutos foram suficientes para extração e com relação a razão de mistura, estabilizou a partir de valores de 1:9.

Goula (2013) estudou a extração assistida por ultrassom, com solvente hexano, para extrair óleos das sementes de romã. Os fatores tamanho da partícula (0,2 a 3,4 mm), tempo (0 a 40 min), temperatura de extração (20 a 80°C) e razão de mistura (1:4 a 1:20) foram investigadas em relação ao teor de óleo. A extração foi favorecida com aumento da razão de mistura e com a redução do tamanho da partícula e temperatura de extração. Com relação ao tempo, a partir de 30 min estabilizou.

Tian *et al.* (2013) estudaram a influência do solvente na eficácia da extração ultrassônica de óleo de semente de romã. O solvente éter de petróleo foi o mais eficaz para a extração de óleo, seguido de n-hexano, acetato de etilo, éter dietílico, acetona e isopropanol.

## 2.5 BIOCOMBUSTÍVEIS

O biodiesel é um combustível renovável e limpo para motores a diesel. É não tóxico, biodegradável, e praticamente isento de compostos aromáticos e teores de enxofre. Isto se deve ao fato de seus componentes primários são recursos renováveis, tais como: gorduras domésticas, óleos vegetais e animais (NNAN *et al.*, 2011; DEMIRBAS, 2009).

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) define o biodiesel como um combustível renovável e biodegradável, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo. É um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

Dentre os processos de produção do biodiesel, destaca-se a transesterificação. A transesterificação é a reação do óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, para formar os seus ésteres de metila ou etila (biodiesel) e o glicerol. Os catalisadores mais utilizados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (KHAN *et al.*, 2014). A Figura 5 apresenta um esquema da reação de transesterificação.

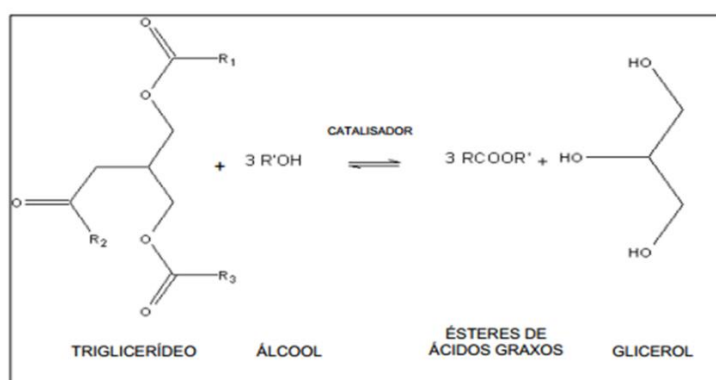


Figura 5 – Reação de transesterificação.

Fonte: Visentainer *et al.* (2013).

Existem dois tipos de processos de transesterificação, a catalítica e não catalítica. Os catalisadores podem ser homogêneos (bases e ácidos), heterogêneos

ou enzimáticos, e estes são escolhidos de acordo com as características físico-química do óleo a ser transformado. A reação com catálise ácida é usada para matérias-primas com índice de acidez elevado (KHAN *et al.*, 2014).

De acordo com Zagonel (2000), o óleo ideal para a produção de biodiesel, por transesterificação alcalina deve apresentar uma acidez abaixo de 2 mg KOH/g. Segundo Ramadhas *et al.* (2005), é difícil realizar a transesterificação de óleos vegetais com alta acidez, utilizando o processo de catalisador alcalino comercialmente disponível. A razão é que catalisadores alcalinos reagem com os ácidos graxos livres para formar sabão, impedindo a separação da glicerina e do éster.

As propriedades dos biocombustíveis são determinadas pelas características estruturais dos ácidos graxos. As principais características estruturais das moléculas que influenciam as propriedades físicas do combustível são: comprimento de cadeia, grau de insaturação e ramificação da cadeia. E as propriedades, dos biocombustíveis, que são influenciados pela composição de ácidos graxos são: índice de cetano, emissões de escape, calor de combustão, fluxo à frio, estabilidade oxidativa, viscosidade e lubrificidade (KNOTHE, 2005). A ANP estabelece as especificações de biodiesel e as obrigações quanto ao controle de qualidade por meio da resolução N°45, de 25.08.2014.

Alguns trabalhos descrevem estudos com o óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam para produção de biodiesel e relatam que o material pode ser usado como combustível para motores diesel, principalmente como uma mistura de diesel de petróleo (SILVA *et al.*, 2010; RASHID *et al.*, 2011; FERNANDES *et al.*, 2015).

Silva *et al.* (2010) estudaram o óleo da semente de moringa do Nordeste brasileiro, como potencial matéria-prima para a produção de biodiesel. Avaliaram a produção com catalisador básico (NaOH) e ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A utilização do NaOH produziu as maiores percentagens de ésteres metílicos, do que o catalisador ácido. Algumas propriedades do combustível (índice de iodo, densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez) foram avaliadas para o biodiesel que exibiu mais do que 98% em peso de ésteres metílicos, e os valores estavam de dentro dos padrões estabelecidos pelas normas de especificações.

Rashid *et al.* (2011) utilizaram a metodologia de superfície de resposta (MSR) para explorar as condições ótimas da transesterificação do óleo de moringa. Foram avaliados os efeitos de quatro variáveis, temperatura de reação (25-65 °C),

tempo de reação (20-90 min), razão molar metanol:óleo (3:1-12:1) e concentração de catalisador (.0,25-1,25% em peso de KOH). A melhor conversão em ésteres etílicos (93,50%) obtida experimentalmente foram nas condições 7,5:1 razão molar metanol:óleo, concentração d catalisador de 0,75%, a temperatura de 45°C e tempo de reação de 90 min. As propriedades do combustível densidade, viscosidade cinemática, a lubricidade, estabilidade oxidativa, ponto de fulgor, índice de cetano e ponto de nuvem apresentaram-se dentro dos padrões esperado para o biodiesel.

Fernandes *et al.* (2015) relataram a utilização do óleo de moringa como fonte potencial para a produção de biodiesel. O éster de metílico do óleo de moringa foi produzido em duas etapas, a primeira utilizando um catalisador ácido, devido à elevada acidez do óleo. A segunda etapa, a reação de transesterificação, foi realizada com a razão de 6: 1 molar (metanol/óleo) durante 1 h na presença de 1% (m/m) de KOH, como catalisador, à temperatura ambiente (25 °C). As propriedades físico-químicas do biodiesel metílico apresentaram dentro dos limites máximos estabelecidos pelas normas de padronização e os resultados mostraram que o teor de éster metílico foi de 96,8 %, em massa.

## CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais e metodologias experimentais que foram utilizadas neste trabalho. A Figura 6 apresenta o organograma geral, para facilitar a compreensão da sequência dos processos estudados.

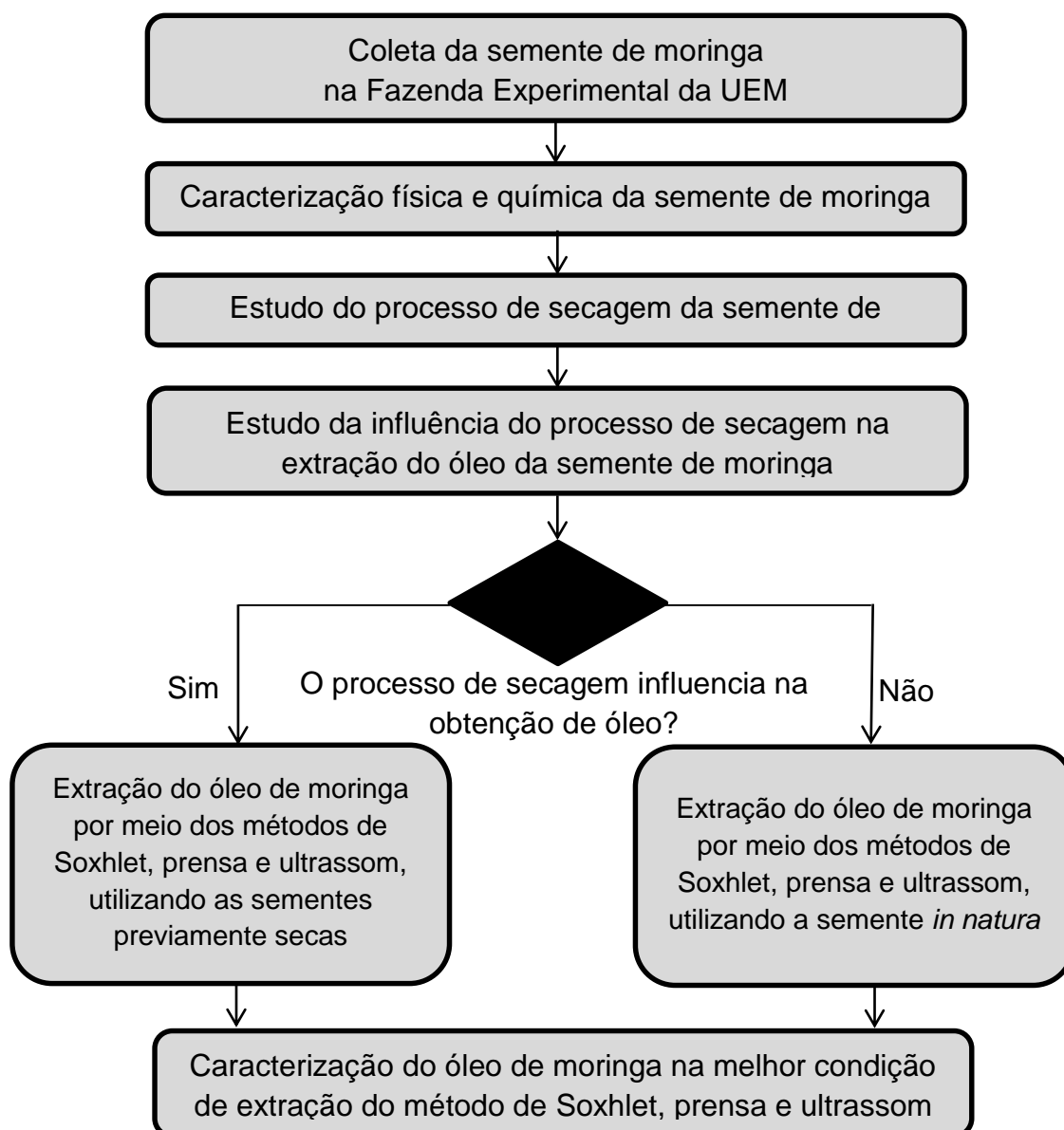


Figura 6 – Organograma geral utilizado para desenvolvimento do trabalho experimental.

### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

As sementes de *Moringa oleifera* foram coletadas manualmente, entre maio e dezembro de 2014, na Fazenda Experimental de Iguatemi (FEI), campus da Universidade Estadual de Maringá (UEM), que está localizada em uma latitude de 23° 25' S; 51° 57' O, como segue apresentada na Figura 7.

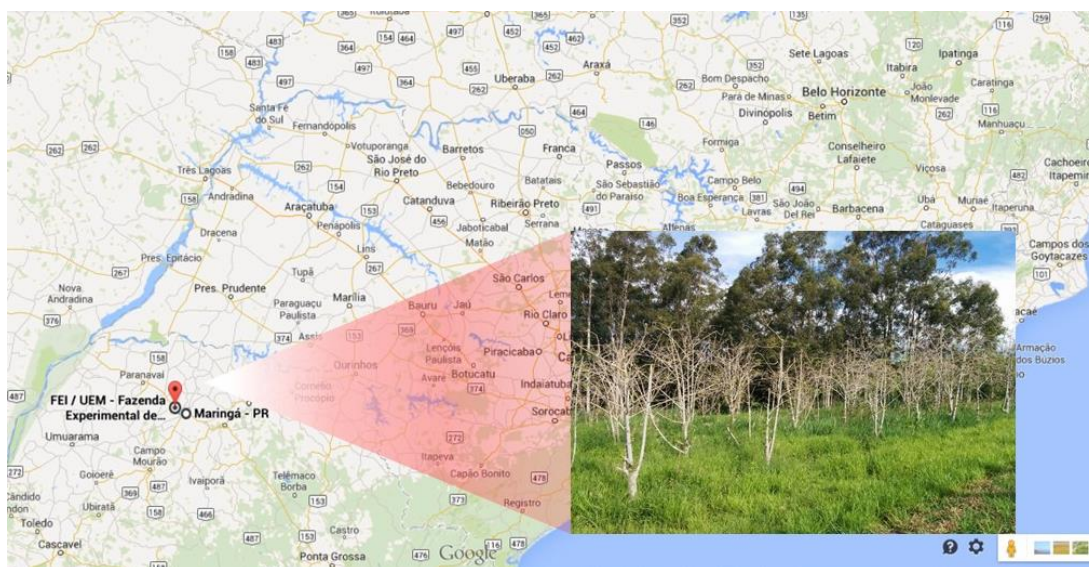


Figura 7– Localização da plantação de Moringa na Fazenda Experimental da Universidade Estadual de Maringá.

A colheita foi realizada de acordo com a produção de vagens maduras da plantação, na qual considerou-se como vagens maduras aquelas que apresentaram coloração marrom escuro e eram quebradiças. A Figura 8 exemplifica os tipos de vagens maduras e verdes.



Figura 8 – Vagens verdes e maduras da árvore de moringa.



### 3.2 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Após a colheita, as sementes com casca foram separadas das vagens no Laboratório de Processos de Separação I, localizado no Departamento de Engenharia Química – UEM. Em seguida, foi retirada uma amostra de semente para determinar o teor de umidade médio, em base úmida, de cada colheita.

O teor umidade das sementes foi determinado pelo método de secagem direta em estufa a 105°C por 24h, em base seca (b.s.) ou base úmida (b.u.), conforme as Equações 1 e 2. As análises foram realizadas em triplicata, com auxílio de uma balança analítica digital (Bell Engineering Linha Mark 210 A – precisão: 0,0001g).

$$X \text{ (b.u.)} = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{úmida}}} \quad \text{Equação 1}$$

$$X \text{ (b.s.)} = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

X (b.u.): razão entre a massa de água e a massa de sólido úmido em um determinado tempo, g água/g sólido úmido;

X (b.s.): razão entre a massa de água e a massa de sólido seco em um determinado tempo, g água/g sólido seco;

$M_{\text{úmida}}$ : massa de semente e água presente na amostra, g;

$M_{\text{seca}}$ : massa da semente seca obtida em estufa, g.

Por fim, as sementes com cascas foram armazenadas em sacos plásticos, em refrigeradores a -15°C. Antes de cada experimento, foram retiradas do freezer e mantidas em temperatura ambiente por pelo menos 1 hora, para então serem descascadas manualmente. A Figura 9 ilustra as sementes de moringa antes e depois de serem descascadas. O Apêndice 1 ilustra um fluxograma para a preparação da semente de moringa para os experimentos.



Figura 9 – Sementes de moringa antes e após serem descascadas.

O teor de umidade, em base seca e/ou base úmida, foi determinado antes de iniciar cada experimento, uma vez que as amostras estavam acondicionadas em refrigeradores e poderiam ter sofrido alterações químicas.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA SEMENTE

A caracterização física das sementes de moringa foi realizada utilizando as sementes *in natura*. Todas as análises laboratoriais foram realizadas em triplicatas.

#### 3.3.1 Esfericidade

Para determinar a esfericidade foi utilizado o método proposto por Mohsenin (1978), assumindo que o volume das sementes é igual ao volume de um elipsoide triaxial com largura ( $w$ ), comprimento ( $l$ ) e espessura ( $\delta$ ).

As medidas de 60 sementes, escolhidas aleatoriamente, foram determinadas com um paquímetro digital (Digimatic LCD Read out) com precisão de  $0,2 \text{ mm} \pm 0,005$ , tirando-se a média de comprimento, largura e espessura. A esfericidade foi calculada conforme a Equação 3.

$$\phi = \frac{(w.l.\delta)^{1/3}}{l}$$

Equação 3

Em que:

l: comprimento, mm;

w: largura, mm;

δ: espessura, mm.

### 3.3.2 Massa específica aparente

A massa específica das sementes foi obtida a partir da pesagem de um volume conhecido de semente, com auxílio de uma balança analítica digital (Bell Engineering Linha Mark 210 A – precisão: 0,0001g), conforme a Equação 4.

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m_s}{V_a} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

$\rho_{\text{aparente}}$ : massa específica aparente, g/cm<sup>3</sup>;

$m_s$ : massa de semente, g;

$V_a$ : volume da proveta ocupado pelas sementes, cm<sup>3</sup>;

### 3.3.3 Ângulo de repouso

O ângulo de repouso existe devido ao coeficiente de fricção, entre as partículas do material granular e pode ser medido pelo amontoado de produto granular, formado pela superfície da pilha de material com a horizontal (PARK *et al.*, 2007).

Este ensaio foi determinado por meio do escoamento da semente a partir de um funil para a célula de Hele-Shaw, como mostra a Figura 10, onde determinou-se o ângulo por meio dos valores dos catetos. A célula de Hele-Shaw utilizada neste trabalho é composta por duas placas paralelas de acrílico com dimensões 30,0 x 40,0 cm, sendo que a separação entre elas é de 2,0 cm, tal que a base e as laterais também são do mesmo material.

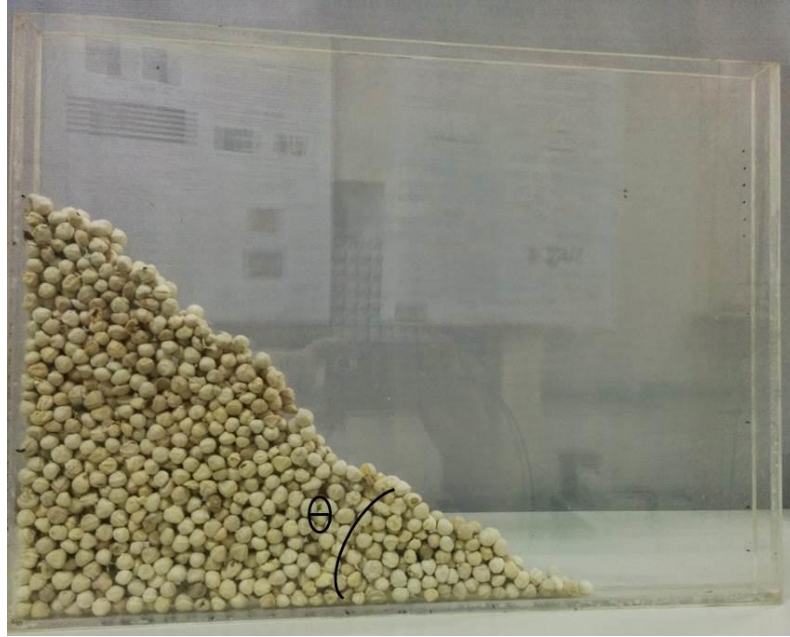


Figura 10 – Determinação do ângulo de repouso para semente de moringa.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SEMENTE

As análises físico-químicas de umidade e substâncias voláteis, cinzas, lipídios, proteína bruta, fibra bruta e carboidratos totais (por diferença) presentes na semente, foram realizadas no Laboratório de Águas e Alimentos do Departamento de Química da UEM, que seguiu as recomendações de metodologia da Official Methods of Chemistry Analysis (AOAC, 2000).

### 3.5 PROCESSO DE SECAGEM

#### 3.5.1 Umidade inicial da semente

A umidade inicial das sementes foi determinada pelo método de secagem direta em estufa a 105°C por 24h, em base seca (b.s.), conforme a Equação 2.

### 3.5.2 Secagem das sementes

A secagem das sementes de moringa foi realizada em um secador convectivo de bancada com fluxo transversal, de acordo com a Figura 11, localizado no Laboratório de Engenharia Química II do DEQ/UEM.

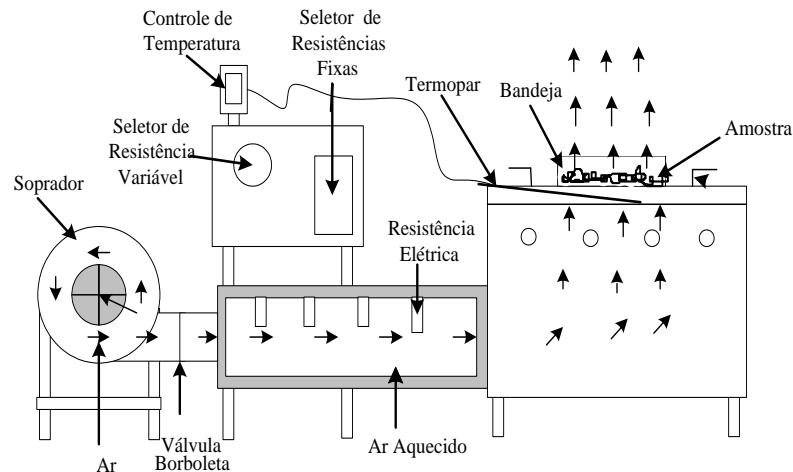


Figura 11 - Módulo experimental de secagem, sistema convectivo.

Fonte: LUZ (2006).

O módulo possui um soprador de ar com ajuste de velocidade, ligado a um duto metálico equipado com quatro resistências elétricas, responsáveis por aquecerem o ar. O ar aquecido segue até uma bandeja perfurada, que serve de suporte para a amostra. A indicação da temperatura do ar é feita por um controlador de temperatura (Robertshaw - Modelo LDT-800) inserido logo abaixo da bandeja perfurada do secador. A velocidade do ar é monitorada por anemômetro digital portátil (Instrutherm - Modelo TAVR-650).

As condições ambientais de temperatura e umidade relativa do ar foram determinadas com psicrômetro, do tipo temperatura de bulbo seco/bulbo úmido.

### 3.5.3 Determinação das curvas e taxas de secagem

A curva de secagem representa a diminuição do teor de água do produto durante um período de tempo. A determinação das curvas de secagem (umidade *versus* tempo) da semente de moringa foi realizada, em duplicata, nas temperaturas

de 40, 50, 60, 70 e 80 °C. A variação da velocidade do ar foi mantida constante em 1,5 m/s, de acordo com metodologia proposta por Roberts *et al.* (2008).

O experimento de secagem foi monitorado por gravimetria, pesando-se o conjunto bandeja-amostra em intervalos regulares. Em cada temperatura, a massa da peneira com a amostra foi pesada, inicialmente, a cada 2 minutos em balança digital (GEHAKA - Modelo Bg 4000 – precisão: 0,01g) e a partir de 80 minutos, o intervalo de tempo de pesagem passou a ser a cada 4 minutos. Este processo foi realizado até que três pesagens consecutivas fornecessem valores de massa constante. Considerou-se, para efeito de cálculos, que a umidade de equilíbrio foi atingida quando não ocorreu mais variação do peso. A umidade em cada instante foi determinada conforme a Equação 5.

$$X(b.s) = \frac{M_{\text{tempo}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

$X(b.s)$ : umidade em cada tempo determinado, (b.s);

$M_{\text{tempo}}$ : massa da amostra em cada tempo, (g);

$M_{\text{seca}}$ : massa seca das sementes obtida em estufa, (g).

Ao final da secagem, uma parte da amostra foi retirada para determinação da massa de matéria seca. A matéria seca e a umidade inicial, em base seca, foram determinadas por meio do método em estufa, a 105°C.

As curvas de taxa de secagem foram obtidas a partir da derivação das respectivas curvas de secagem pelo método numérico  $(\Delta X / \Delta t)$ , obtendo-se o valor da umidade nos pontos originalmente utilizados na construção das curvas de secagem, conforme Motta Lima (1999).

O procedimento para o cálculo da taxa de secagem no ponto  $i$  está detalhado na Equação 6.

$$(\Delta X / \Delta t)_{i-} \text{ (entre } i-1 \text{ e } i) \text{ e } (\Delta X / \Delta t)_{i+} \text{ (entre } i \text{ e } i+1)$$

$$(\Delta X / \Delta t)_i = [(\Delta X / \Delta t)_{i-} + (\Delta X / \Delta t)_{i+}] / 2$$

$$\text{em } X_0 = (\Delta X / \Delta t)_{0+} \text{ ou } (\Delta X / \Delta t)_{i+}$$

$$\text{em } X_C = (\Delta X / \Delta t)_{X_e-}$$

Equação 6

## 3.5.4 Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem

Aos dados experimentais de secagem foram ajustados oito modelos matemáticos semiempíricos, que estão apresentados na Tabela 2, que são frequentemente utilizados para secagem de produtos agrícolas (KASHANINEJAD *et al.* (2007), ROBERTS *et al.* (2008), FARIA *et al.* (2012) e SILVA (2013)).

Tabela 2 – Modelos matemáticos utilizados para descrever o processo de secagem da semente de moringa.

Nome	Modelo	Referência
Aproximação da Difusão	$RU = a.exp(-k.t)+(1-a).exp(-k.b.t)$	Yaldiz, Ertekin e Uzum (2001)
Dois Termos	$RU = a.exp(-k_0.t)+b.exp(-k_1.t)$	Henderson (1974)
Henderson e Pabis	$RU = a.exp(-k.t)$	Henderson & Pabis (1961)
Henderson e Pabis Modificado	$RU=a.exp(-k.t)+b.exp(-k_1.t)+c.exp(-k_2.t)$	Henderson & Pabis (1961)
Logarítmico	$RU = a.exp(-k.t) +c$	Togrul & Pehlivan (2004)
Page	$RU = exp(-k.t^n)$	Page (1949)
Thompson	$RU = exp\{-a-(a^2+4.t^2)^{0,5}\}/2.b\}$	Thompson (1968)
Verna	$RU = a.exp(-k.t)+(1-a).exp(-k_1.t)$	Verna <i>et al.</i> (1985)

Em que:

RU: razão de umidade;

k, k<sub>0</sub>, k<sub>1</sub>: constantes de secagem, min<sup>-1</sup>;

a, b, c, n: coeficientes dos modelos;

t: tempo de secagem, min.

As razões de umidade (RU) do produto foram determinadas pela Equação 7.

$$RU = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

X<sub>t</sub>: umidade em determinado tempo, b.s.;

X<sub>e</sub>: umidade de equilíbrio, b.s.;

$X_0$ : umidade inicial, b.s.;

Os ajustes dos modelos foram realizados com auxílio do *software Statistica 8.0®*, por meio de análises de regressão não linear, pelo método Quasi-Newton, critério de convergência 0,000099. A avaliação dos modelos foi feita com base nos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), qui-quadrado ( $\chi^2$ ), raiz do quadrado médio residual (RQMR) e erro médio relativo (PE). As Equações de 8 a 10 apresentam como foram calculados os valores do  $\chi^2$ , RQMR e PE, respectivamente.

$$\chi^2 = \frac{\left[ \sum_{i=1}^N (RU_{\text{exp},i} - RU_{\text{pre},i})^2 \right]}{N-n} \quad \text{Equação 8}$$

$$\text{RQMR} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (RU_{\text{pre},i} - RU_{\text{exp},i})^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 9}$$

$$\text{PE}(\%) = \frac{100}{N} \left( \sum_{i=1}^N \frac{|U_{\text{exp},i} - U_{\text{pre},i}|}{U_{\text{exp},i}} \right) \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

$RU_{\text{exp},i}$ : i-ésima razão de umidade experimental;

$RU_{\text{pre},i}$ : i-ésima razão de umidade predita pelo modelo ajustado;

$U_{\text{exp},i}$ : i-ésimo teor de água experimental, b.s.;

$U_{\text{pre},i}$ : i-ésimo teor de água predito pelo modelo ajustado, b.s.;

N: número de observações;

n: número de parâmetros do modelo.

A escolha dos melhores ajustes, baseou-se nos maiores valores do  $R^2$  e os menores valores do  $\chi^2$  e RQMR (ROBERTS *et al.*, 2008). Segundo McLaughlin e Magge (1998), um erro médio relativo abaixo de 10% indica um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.



### 3.5.5. Determinação do coeficiente de difusividade efetiva e da energia de ativação

Segundo Brooker *et al.* (1992), a teoria da difusão líquida e a segunda lei de Fick têm sido utilizadas para estabelecer a difusão da água em função do gradiente de concentração, desconsiderando-se a contração volumétrica dos grãos e a condição de contorno de teor de água na superfície do grão. O coeficiente de difusão engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água e o seu valor é sempre obtido pelo ajuste das curvas experimentais (MARTINAZZO *et al.*, 2007).

Desta forma, a segunda Lei de Fick foi utilizada para descrever os dados de secagem e determinar o coeficiente de difusividade das sementes. Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo, fez-se o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais da secagem da semente de moringa de acordo com a Equação 11.

$$RU = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{4 \cdot L^2} \right] \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

$D_{ef}$  : coeficiente de difusão efetivo, m<sup>2</sup>/s;

L: metade da espessura da amostra, m;

n: número de termos;

t: tempo, s;

Para tempos longos de secagem, com  $RU > 0,6$ , considera-se  $n=1$  e a Equação 11 pode ser reduzida a apenas ao primeiro termo da série, obtendo-se a Equação 12 (MADAMBA *et al.*, 1996).

$$RU = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{4 \cdot L^2} \right] \quad \text{Equação 12}$$

Linearizando a Equação 12, e plotando-se o gráfico de  $\ln(X)$  em função do tempo, obtém-se a inclinação ( $K_0$ ) de acordo com a Equação 13, a partir da qual foi possível se determinar a  $D_{ef}$  para cada condição de secagem.

$$K_0 = \frac{\pi^2 \cdot D_{ef}}{4 \cdot L^2} \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

L: metade da espessura da amostra, m.

Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), ela não é intrínseca ao material. A relação do aumento do coeficiente de difusão com a elevação da temperatura do ar de secagem foi descrita por meio da Equação de Arrhenius (Equação 14).

$$D_{ef} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

$D_0$ : fator pré-exponencial;

$E_a$ : energia de ativação, kJ/mol;

R: constante universal dos gases, 8,134 kJ/kmol K

T: temperatura, K.

Os coeficientes da expressão de Arrhenius foram obtidos linearizando-se a Equação 14 com a aplicação do logaritmo, da seguinte forma de acordo com a Equação 15:

$$\ln D_{ef} = \ln D_0 - \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equação 15}$$

### 3.6 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

Inicialmente, antes de cada ensaio de extração as sementes foram trituradas em um triturador (Modelo TE-345) e passadas através de uma peneira com Mesh 28 (0,59 mm). Optou-se por utilizar a peneira de Mesh 28, pois Mani *et al.* (2007) ao estudar o efeito do tamanho da partícula na extração de óleo de moringa, relatou bons resultados para extrações com partículas de tamanho inferiores a 0,63 mm. A Figura 12 apresenta a semente de moringa preparada para o processo de extração do óleo.



Figura 12– Semente de moringa triturada e passada através da peneira Mesh 28.

Os métodos empregados para a extração do óleo da semente de moringa foram a extração com solvente (Soxhlet), a prensagem e a extração com solvente em banho ultrassônico. Todos os ensaios de extração foram realizados em duplicata.

#### 3.6.1 Método de extração por solvente - Soxhlet

A extração por solvente foi realizada com auxílio do aparelho Soxhlet, conforme apresentado na Figura 13. A metodologia proposta foi de acordo com

Menezes (2014), onde utilizou-se cerca de 10 g de sementes trituradas e peneiradas e 300 mL de solvente. A temperatura de extração foi mantida de acordo com o ponto de ebulição do solvente.

Foram avaliados os efeitos das variáveis: tempo de extração (2, 4, 6 e 8 h) e tipo de solvente (acetona, etanol, éter de petróleo, isopropanol e hexano).



Figura 13 – Aparelho de Soxhlet utilizado na extração de óleo da semente de moringa.

Após o período de extração com Soxhlet, a micela contendo o óleo e o solvente foi levada a um evaporador rotativo Fisatom 802, por um período de 30 minutos e temperatura do banho de 70°C, a fim de recuperar o solvente. O cálculo do teor de óleo extraído com Soxhlet foi realizado conforme a Equação 16.

$$\text{Teor de óleo (\%)} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{semente}}} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

$m_{\text{óleo}}$ : massa de óleo extraída, g;

$m_{\text{semente}}$ : massa de semente de moringa utilizada em cada extração, g;

### 3.6.2 Método de extração por prensagem

A prensagem foi realizada em uma prensa hidráulica Bovenau com capacidade de 30 ton/cm<sup>2</sup> (1 tonelada = 22,63 kgf/cm<sup>2</sup>), tal que a célula extratora é feita de aço, totalmente desmontável para facilitar a limpeza do aparato. A Figura 14 apresenta a célula extratora e prensa hidráulica utilizada na extração do óleo de moringa.



Figura 14 – Célula extratora (a) e prensa hidráulica (b) utilizada no processo de extração mecânica do óleo da semente de moringa.

Para a extração por prensagem utilizou-se 40 g de sementes de moringa. Variou-se as pressões de operação 8, 11 e 14 ton/cm<sup>2</sup>, sendo que estes valores se basearam em ensaios prévios realizados no laboratório, e também foi analisada a influência do tempo de extração no teor de óleo.

A cinética de extração foi determinada pesando o frasco contendo o óleo extraído, de 5 em 5 minutos até 30 minutos, de 10 em 10 minutos até uma hora, de 20 em 20 minutos até 6 horas. O cálculo do teor de óleo extraído foi obtido conforme a Equação 16.

Por fim, foi determinado a eficiência da extração de óleo por prensagem para cada pressão aplicada, comparando com o teor de óleo obtido pelo método de

extração por Soxhlet utilizando o solvente hexano por um mesmo período, de acordo com a Equação 17.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{Teor}_{\text{método de extração}} \cdot 100}{\text{Teor}_{\text{Soxhlet}}} \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

Teor método de extração: teor de óleo obtido pelo método de extração;

Teor Soxhlet: teor de óleo obtido para Soxhlet;

### 3.6.3 Método de extração com solvente em banho ultrassom

Para a extração com ultrassom foi utilizado um banho ultrassônico UltraCleaner (modelo USC-1400<sup>a</sup>), com frequência de 40 kHz e um banho termostático, para regular a temperatura de extração. Também foram utilizados erlenmeyers de 250 mL com tampa e cerca de 5 g de sementes. A Figura 15 apresenta os equipamentos utilizados na extração do óleo de moringa.

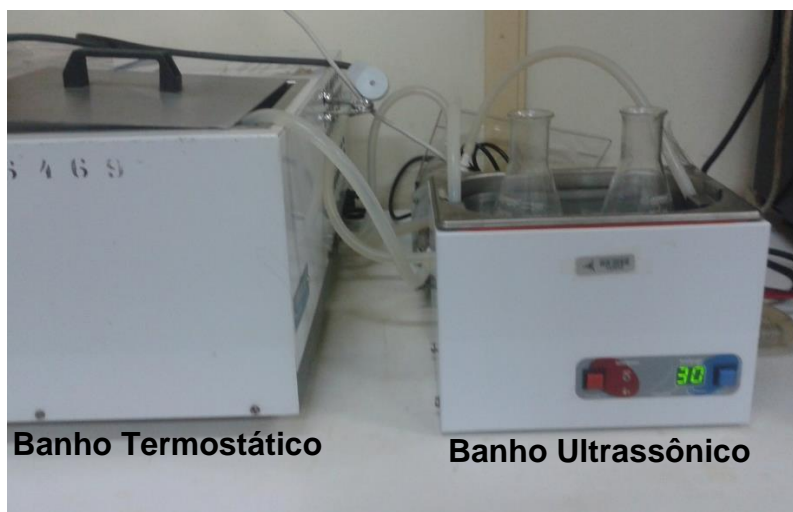


Figura 15 – Banho termostático e banho ultrassônico utilizados na extração do óleo da semente de moringa.

Os solventes utilizados foram os mesmos que para a extração por Soxhlet (acetona, éter de petróleo, etanol, isopropanol e hexano). As variáveis

independentes estudadas para cada solvente foram: tempo de extração (30, 60 e 90 minutos), razão de mistura massa de semente/volume de solvente (1:6, 1:8 e 1:10) e temperatura de extração (25, 35 e 45°C). O teor de óleo obtido foi selecionado como resposta para combinação das variáveis independentes.

As condições experimentais foram otimizadas empregando um planejamento estatístico de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2<sup>3</sup> fatorial aliado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Para realização do delineamento foram utilizados 8 pontos fatoriais (+1 e -1), 6 pontos axiais (+1,68 e -1,68) e 3 pontos centrais (0), totalizando 17 experimentos, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz experimental composto central rotacional utilizada para cada solvente.

Ensaio	Variáveis reais			Variáveis codificadas		
	Tempo (min)	T (°C)	Razão	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	30	25	1/6	-1	-1	-1
2	30	25	1/10	-1	-1	1
3	30	45	1/6	-1	1	-1
4	30	45	1/10	-1	1	1
5	60	25	1/6	1	-1	-1
6	60	25	1/10	1	-1	1
7	60	45	1/6	1	1	-1
8	60	45	1/10	1	1	1
9	19,77	35	1/8	-1,68	0	0
10	70,23	35	1/8	1,68	0	0
11	45	18,18	1/8	0	-1,68	0
12	45	51,82	1/8	0	1,68	0
13	45	35	1/4,6	0	0	-1,68
14	45	35	1/11,4	0	0	1,68
15	45	35	1/8	0	0	0
16	45	35	1/8	0	0	0
17	45	35	1/8	0	0	0

Após cada extração, a mistura foi levada ao evaporador rotativo e o teor de óleo extraído foi calculado conforme a Equação 16. A eficiência do processo de extração foi calculada de acordo com a Equação 17.

### 3.6.4 Influência do processo de secagem na extração do óleo da semente moringa

Antes de estudar o efeito das variáveis (tempo, pressão, solvente, etc.) na extração do óleo da semente de moringa, optou-se por analisar o efeito das temperaturas do ar de secagem sobre o teor de óleo obtido na extração. Esta decisão foi tomada com a finalidade de reduzir o número de experimentos, desta forma adequando esta etapa, ao período de tempo estipulado para realizar a pesquisa do presente trabalho.

Nesta etapa, utilizou-se as sementes de moringa *in natura* e as previamente secas nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C, a uma velocidade do ar de 1,5 m/s, para as extrações com o Soxhlet, por prensagem e com banho ultrassônico.

Inicialmente, as variáveis foram fixadas, sendo que para extração por prensagem utilizou-se uma pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup> por um período de 4 horas. Para a extração por Soxhlet utilizou-se o solvente hexano por um período de 2 horas. Já para extração por ultrassom fixou-se o tempo em 60 minutos, razão de mistura 1:8 (massa semente: volume de solvente) e temperatura do banho em 25°C, utilizando o hexano como solvente. Todos os parâmetros foram determinados de acordo com a literatura e, principalmente, com pré-testes realizados no laboratório.

Os resultados obtidos foram analisados utilizando-se o *software Statistica 8.0®*, no qual se realizou o teste de diferenças entre as médias populacionais (Teste t) afim de comparar se houve diferença significativa entre as sementes secas e as sementes *in natura*, ao nível de 5% de probabilidade, com relação ao teor de óleo obtido. As populações foram consideradas independentes e com distribuição normal.

A partir da análise estatística determinou-se qual semente (secas ou *in natura*) seria a melhor opção para dar sequência à pesquisa, de acordo com o maior teor de óleo obtido.

## 3.7 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

A análise química do óleo de moringa foi realizada para cada método de extração, na condição que apresentou maior teor de óleo extraído da semente.



Caracterizou-se o óleo por meio do índice de acidez, índice de saponificação, teor de umidade, massa específica, viscosidade, massa molar e composição de ácidos graxos. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.7.1 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. A análise foi realizada de acordo com o método AOAC 948-28, na qual pesou-se 2 g de óleo em um erlemeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de uma solução de éter-álcool (2:1) neutra. A solução foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L, utilizando como indicador a fenolftaleína, até o aparecimento da coloração rosa. A Equação 18, expressa o índice de acidez, em mg KOH/g óleo.

$$IA = \frac{v \cdot f \cdot 56,11}{m} \quad \text{Equação 18}$$

Em que:

IA: índice de acidez, mg KOH/g óleo;

v: volume de solução de hidróxido de sódio 0,01M gasto na titulação, mL;

f: fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

m: massa de amostra, g.

### 3.7.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado de acordo com a norma AOAC Cd 3-52, e representa o número de mg KOH necessário para saponificar 1 g de óleo. Em um erlemeyer de 250 mL, pesou-se 2g de óleo e adicionou-se 25 mL de uma solução alcoólica de KOH. O erlemeyer foi conectado a um condensador, e ferveu-se a solução por aproximadamente 30 minutos. Após o resfriamento do frasco, adicionou-se duas gotas de fenolftaleínas e titulou-se com uma solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rosa. Preparou-se um branco,

seguindo o mesmo procedimento. O índice de saponificação, em mg KOH/ g óleo, foi calculado conforme a Equação 19.

$$IS = \frac{28,06 \cdot f \cdot (B-A)}{m} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

IS: índice de saponificação, mg KOH/g óleo;

f: fator de correção da solução de ácido clorídrico 0,5M;

A: volume gasto na titulação da amostra, mL;

B: volume gasto na titulação do branco, mL;

m: massa de amostra, g.

### 3.7.3 Massa específica

A massa específica a 20°C foi determinada com auxílio de um densímetro (Anton Paar – DMA 5000), localizado no Departamento de Física da UEM.

### 3.7.4 Viscosidade

A viscosidade a 40°C foi determinada utilizando um Reômetro digital (Brokfield – DVIII), localizado no Departamento de Engenharia Química – UEM. O spindle utilizado foi o SCS-27 e a velocidade rotacional variou de 5 a 220 rpm.

A viscosidade dinâmica foi obtida por meio do coeficiente angular do gráfico de tensão de cisalhamento (dinas/cm<sup>2</sup>) por taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>). A viscosidade cinemática foi obtida por meio da Equação 20.

$$\text{Viscosidade cinemática} = \frac{\text{Viscosidade dinâmica}}{\text{Massa específica}} \quad \text{Equação 20}$$

Em que:

Viscosidade cinemática em mm<sup>2</sup>/s, em dada temperatura;

Viscosidade dinâmica em cP, em dada temperatura;

Massa específica em g/cm<sup>3</sup>, em dada temperatura;

### 3.7.5 Teor de umidade

Foi utilizado o método Karl Fischer ou método ASTM D-4377, com auxílio do equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

### 3.7.6 Composição em ácidos graxos

Os ésteres de ácidos graxos foram analisados em um cromatógrafo a gás da Thermo, modelo Trace Ultra 3300, com detector em ionização de chama (DIC) e contendo uma coluna capilar específica para separação de ésteres (BP –X70 –SGE) de 30 m x 0,25 mm.

Realizou-se a técnica de derivatização de Hartmann e Lago (1973), para converter os componentes do óleo em componentes de maior volatilidade, como por exemplo, em ésteres etílicos. Desta forma, pesou-se 100mg de óleo em tubo de ensaio e adicionou-se 3,0 mL de n-hexano, agitou-se até a solubilização total da matéria graxa. Em seguida adicionou-se 4 mL de solução 0,5M de NaOH, deixou-se em banho-maria a 70 °C por 5 minutos. Esfriou-se. Adicionou-se 5 mL de solução esterificante, agitou-se, aqueceu-se em banho-maria a 70 °C por 5 minutos. Adicionou-se 4 mL de solução saturada de NaCl. E por fim adicionou-se 3 mL de n-hexano e agitou-se por 30 segundos. Deixou-se em repouso na geladeira por 1h30. Após a completa separação das fases, 1 mL do sobrenadante da reação foi direcionado a um balão graduado de 10 mL e completado com iso-octano. Um mL da amostra dissolvida em iso-octano e 0,4 mL de padrão interno foram adicionados em um vial. Em seguida, 1 µL das amostras foi injetado, em triplicata, no cromatógrafo a gás. As áreas dos picos foram determinadas pelo *software ChromQuest 5.0* e as identificações dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foram efetuadas pela comparação dos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, seguindo a metodologia proposta neste trabalho. Primeiramente, serão apresentados os resultados referentes às características da semente de moringa. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados do processo de secagem para então analisar a influência de secagem no processo de extração. Nas seções seguintes serão relatados os resultados do processo de extração e, por fim, a caracterização do óleo da semente de moringa.

#### 4.1 CARACTERÍSTICAS DA SEMENTE DE MORINGA

As sementes de moringa foram colhidas entre abril e dezembro de 2014 na Fazenda Experimental da UEM, e a quantidade, em massa, e o teor de umidade médio (b.s.) de cada colheita estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Quantidade de semente de moringa com casca e o teor de umidade médio colhido em cada período.

<b>Mês</b>	<b>Massa de semente com casca (g)</b>	<b>Teor de umidade médio (b.s.)</b>
Abril/2014	802	7,4±0,1
Mai/2014	310	7,5±0,0
Junho/2014	393	7,6±0,2
Setembro/2014	127	7,5±0,2
Novembro/2014	240	7,8±0,2
Dezembro/2014	150	7,9±0,1

Por meio de observações experimentais, verificou-se que a semente representa cerca de 60%, em massa, da semente com casca.

#### 4.1.1 Caracterização física da semente de moringa

O conhecimento das propriedades físicas das sementes são parâmetros fundamentais para uma correta conservação e para o projeto, dimensionamento, construção e operação dos diversos equipamentos utilizados nas principais operações de pós-colheita destes produtos (SILVA *et al.*, 2003).

A caracterização física foi realizada com as sementes em *in natura*, recém colhidas, com teor médio de umidade inicial de  $7,4 \pm 0,4\%$  (b.s.). Os valores médios para as dimensões, esfericidade, massa específica aparente e ângulo de repouso para as sementes de moringa estão apresentados na Tabela 5, juntamente resultados relatados pelos autores Silva (2013) e Aviara *et al.* (2013).

Tabela 5 - Propriedades físicas das sementes de moringa.

Propriedade Física	Presente trabalho	Silva (2013)	Aviara <i>et al.</i> (2013)
Largura (mm)	$7,7 \pm 0,7$	7,41	6,4
Comprimento (mm)	$7,9 \pm 0,7$	8,06	7,4
Espessura (mm)	$6,8 \pm 0,7$	5,92	6,1
Esfericidade	$0,93 \pm 0,02$	0,86	-
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	$0,605 \pm 0,09$	0,573	0,510
Ângulo de repouso (°)	$35,97 \pm 0,30$	33,80	13,1

Os resultados apresentados por Silva (2013) são semelhantes ao do presente trabalho. Já de Aviara *et al.* (2013), apresentam algumas diferenças, com destaque para o ângulo de repouso.

Estas pequenas variações nas propriedades físicas das sementes podem ser em virtude das diferentes características do solo, condições climáticas, tempo de maturação e período de colheita nas quais as sementes foram submetidas, uma vez que Silva (2013) trabalhou com sementes da mesma localidade do presente

trabalho, porém, de épocas diferentes, e Aviara *et al.* (2013) estudou sementes da Nigéria.

#### 4.2.2 Caracterização química da semente de moringa

A caracterização química fornece dados importantes quando se trata da produção e conservação de produtos agrícolas. Além disso, por meio dela é possível determinar o valor nutritivo da matéria-prima quantificando os seus principais nutrientes, como proteínas, carboidratos, lipídeos, vitaminas, sais minerais e água (PARK *et al.*, 2007).

Os resultados do presente trabalho e estudos relatados por outros autores são apresentados na Tabela 6. O laudo das análises apresenta-se no Apêndice 2.

Tabela 6 – Composição química das sementes de moringa.

<b>Análises Químicas</b>	<b>Presente trabalho</b>	<b>Anwar <i>et al.</i> (2005)</b>	<b>Silva (2013)</b>
Umidade e substâncias voláteis (% m/m)	7,11 ± 0,02	6,60	7,13
Cinzas (% m/m)	2,89 ± 0,00	5,90	4,98
Lipídios (% m/m)	36,28 ± 0,05	35,30	40,03
Proteína bruta (% m/m)	33,03 ± 0,03	31,86	36,54
Fibra bruta (% m/m)	18,84 ± 0,00	6,80	-
Carboidratos totais (% m/m)	1,85 ± 0,02	-	18,88

A semente de moringa apresenta uma alta porcentagem de óleo, que faz dessa semente uma potencial matéria-prima para produção de biodiesel. Visto que o seu conteúdo médio de óleo é maior do que em outras culturas oleíferas: como algodão (15%), soja (18 %) e babaçu (6%), e semelhante a culturas como amendoim (39%) e girassol (42%) todas estas são potenciais matérias-primas para produção de biocombustíveis no Brasil (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2013).

A análise também revelou um elevado teor de proteínas (33,03 %), favorecendo o emprego da torta resultante da extração como: fertilizantes, rações animais e matéria-prima para tratamento de água. Outra característica relevante, é

que a semente de moringa apresenta um teor de umidade menor que 13%, propiciando a armazenagem do grão sem o pré-tratamento de secagem para preservar a qualidade da semente (SILVA, 1998).

De um modo geral, o teor de lipídios, proteínas e umidade foi semelhante aos encontrados na literatura e em contrapartida, o teor de fibras, cinzas e carboidratos totais apresentaram variações. Estas variações observadas na composição química das sementes, segundo Ayerza (2011), ocorrem devido à variedade da planta, as condições climáticas, tempo de maturação, época de colheita e o método de quantificação utilizado.

## 4.2 PROCESSO DE SECAGEM DA SEMENTE DE MORINGA

Durante os experimentos realizados a temperatura ambiente manteve-se em torno de  $27,2 \pm 1,1$  °C e a umidade relativa do ar em torno de  $52,8 \pm 1,0$  %.

A fim de minimizar o efeito da espessura da semente de moringa durante a o processo de secagem, considerou-se que está variável permaneceu constante, com valor médio de 6,8 mm.

### 4.2.1 Curvas de secagem

A Figura 16 apresenta as curvas de secagem obtidas para as sementes de moringa, mostrando a influência da temperatura no processo de secagem.

Observa-se na Figura 16 que as curvas de secagem apresentam comportamentos semelhantes para cada temperatura, no qual com o aumento da temperatura ocorreu uma diminuição do tempo de secagem, evidenciando a maior velocidade na retirada de água. O mesmo comportamento é observado em outros trabalhos na literatura (KASHANINEJAD *et al.*, 2007; ROBERTS *et al.*, 2008; FARIA *et al.*, 2012; SILVA, 2013), os quais estudaram a cinética de secagem de sementes ou grãos.

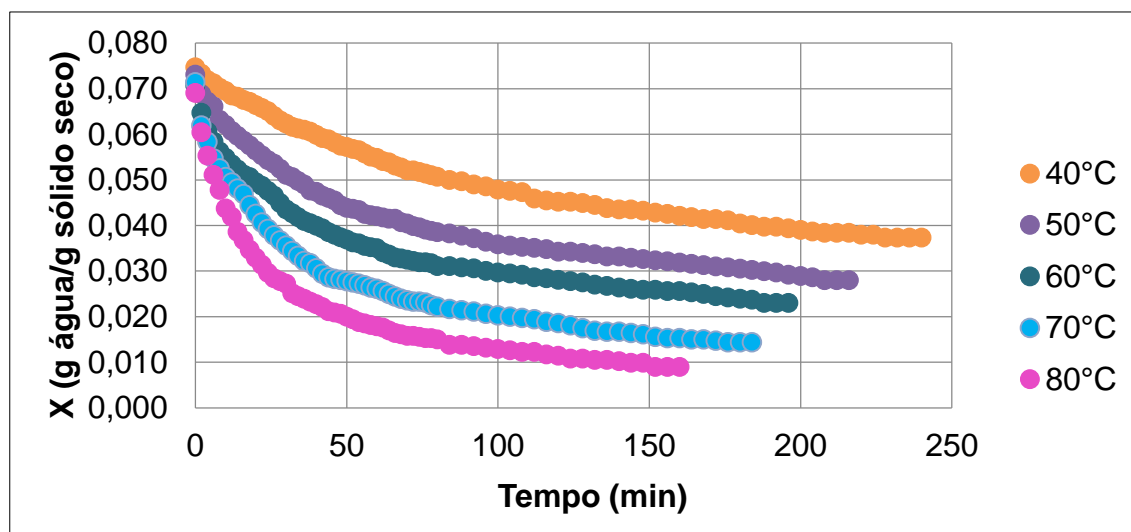


Figura 16 – Curvas de secagem para a semente de moringa, nas temperaturas do ar de 40, 50, 60, 70 e 80°C.

A Tabela 7 apresenta a umidade de equilíbrio da semente de moringa e tempo necessário para atingir esta umidade, de acordo com a temperatura de secagem.

Tabela 7 – Umidade de equilíbrio alcançada para cada temperatura de secagem.

Temperatura do ar de secagem (°C)	40	50	60	70	80
Umidade de equilíbrio	0,037	0,028	0,023	0,014	0,009
Tempo (min)	228	216	196	184	160

Por meio da Figura 16 e Tabela 7 verificou-se que foram obtidas umidades de equilíbrio menores para as maiores temperaturas, isso se deve ao fato de nas maiores temperaturas a umidade relativa do ar ser menor, aumentando a transferência de massa (umidade) da semente para o ar, conseqüentemente reduzindo o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, evidenciando uma maior velocidade de retirada de água.

Silva (2013) estudou a secagem da semente de moringa em estufa com circulação de forçada de ar, e para as sementes secas a 40, 50 e 60°C obteve-se uma umidade final de 1,2, 1,4 e 1,7%, respectivamente, após uma hora de secagem. E em duas horas a umidade final foi de 0,8% para todas as temperaturas.



#### 4.2.2 Curvas de taxa de secagem

A Figura 17 apresenta as curvas de taxa de secagem (N) para a avaliação da influência da temperatura no processo de secagem, obtidas a partir da derivação dos dados de umidade (X) em relação ao tempo.

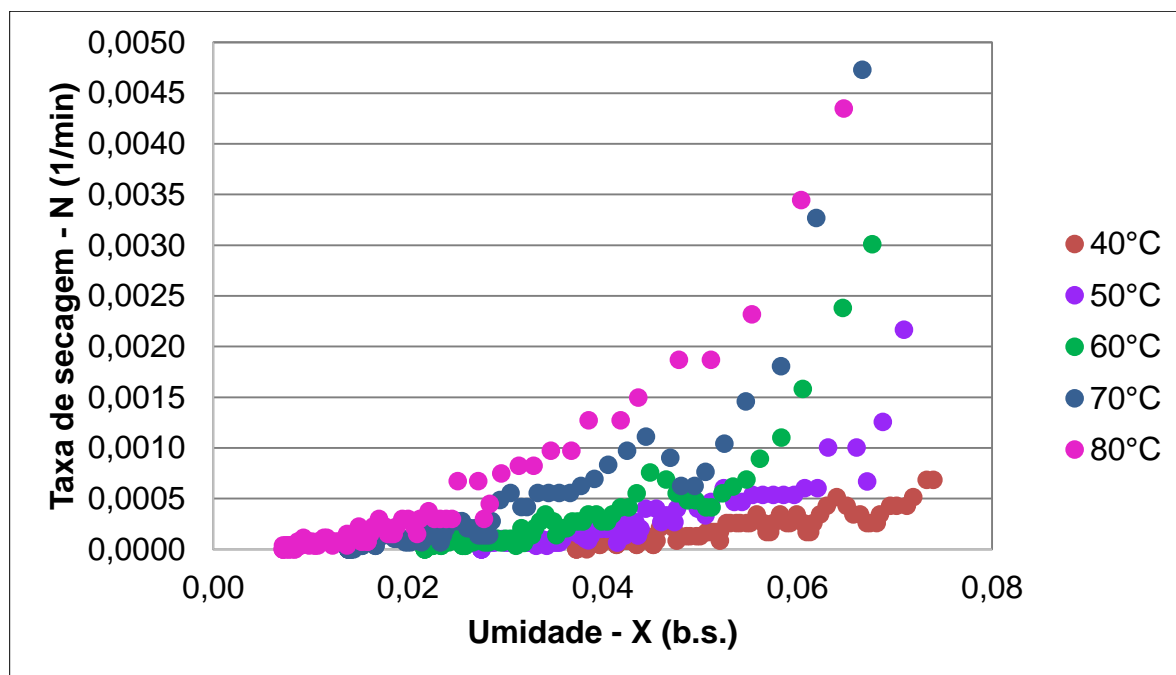


Figura 17 – Curva de taxa de secagem para a semente de moringa, em função da temperatura do ar de secagem.

Por meio da Figura 17 verifica-se que ao aumentar a temperatura do ar aumenta-se a velocidade de secagem (taxa de secagem), isso ocorre, pois, ao aumentar a temperatura aumenta-se a transferência de calor para o material, fazendo com que a velocidade de migração da água do interior para a superfície e ambiente seja maior. Também, é evidente que a velocidade de secagem diminui continuamente com o tempo, de acordo com a proximidade da umidade do material com a sua umidade de equilíbrio, representando uma resistência da água na transferência de massa e calor das células internas até a superfície do material.

As curvas não apresentam o período de acondicionamento e nem o de taxa constante, sendo verificado apenas o período de taxa decrescente. Isto significa que a superfície do material não está saturada com água, de acordo com Doymaz e Pala (2003) este fenômeno indica que taxa de secagem é controlada pelo mecanismo de

difusão interna. Segundo Ponciano *et al.* (1996), produtos biológicos apresentam este tipo de curva característica.

Silva (2013) relatou comportamento semelhante para a secagem da semente de moringa, assim como outros autores que trabalharam com outros grãos e sementes (KASHANINEJAD *et al.*, 2007; ROBERTS *et al.*, 2008; FARIA *et al.*, 2012; SILVA, 2013).

#### 4.2.3 Ajuste dos modelos matemáticos aos dados de secagem

Os modelos matemáticos, apresentados na Tabela 2, foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos matemáticos, conforme são apresentados nos Apêndices 3 ao 7. A fim de determinar o melhor modelo para cada temperatura foram obtidos os valores dos parâmetros estatísticos: coeficiente de determinação ( $R^2$ ), qui-quadrado ( $\chi^2$ ), raiz do quadrado médio residual (RQMR) e erro médio relativo (PE), os resultados encontram-se dispostos nos Apêndices 8 ao 12.

Os melhores modelos foram escolhidos com base no maior valor de  $R^2$  e menores valores de  $X^2$ , RQMR e PE, sendo que valores para o erro médio relativo (PE), inferiores a 10%, são recomendados para a seleção de modelos (MCLAUGHLIN e MAGGE, 1998).

Desta forma, os modelos de Aproximação da Difusão e Verna apresentaram os melhores ajustes para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, no qual os valores de  $R^2$  variaram de 99,74 a 99,94% e o PE de 14,51 a 5,09%, em que os valores do erro médio relativo (PE) indicam o desvio dos valores observados em relação à curva estimada pelo modelo. Os ajustes dos modelos Aproximação da Difusão e Verna aos dados experimentais para todas as temperaturas, com exceção da temperatura de 40°C, são apresentados nas Figuras 18 e 19. Os parâmetros para os modelos apresentam-se nos Apêndices 13.e 14.

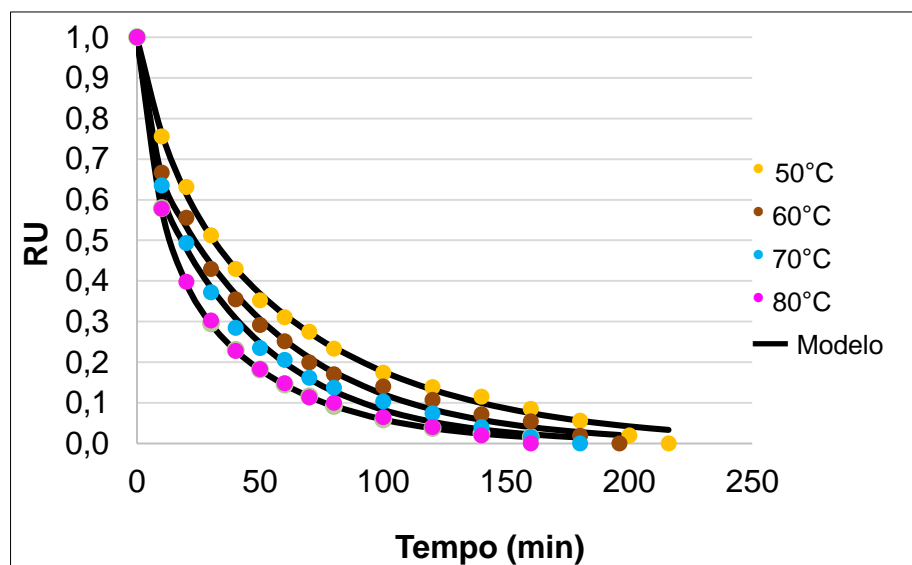


Figura 18 – Dados experimentais nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C ajustados ao modelo da Aproximação da Difusão.

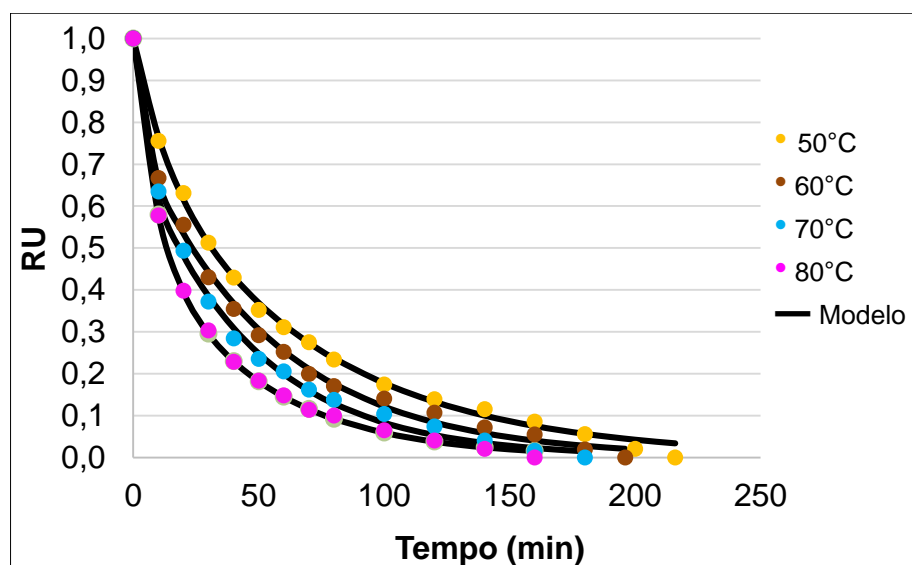


Figura 19 – Dados experimentais nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C ajustados ao modelo da Verna.

Para os dados experimentais da temperatura de secagem de 40°C ocorreu uma exceção, na qual o modelo Logarítmico apresentou melhor ajuste seguido do Aproximação da Difusão, como pode ser observado nas Figura 20. No Anexo 10 estão os parâmetros para o modelo Logarítmico, para a temperatura de 40°C.

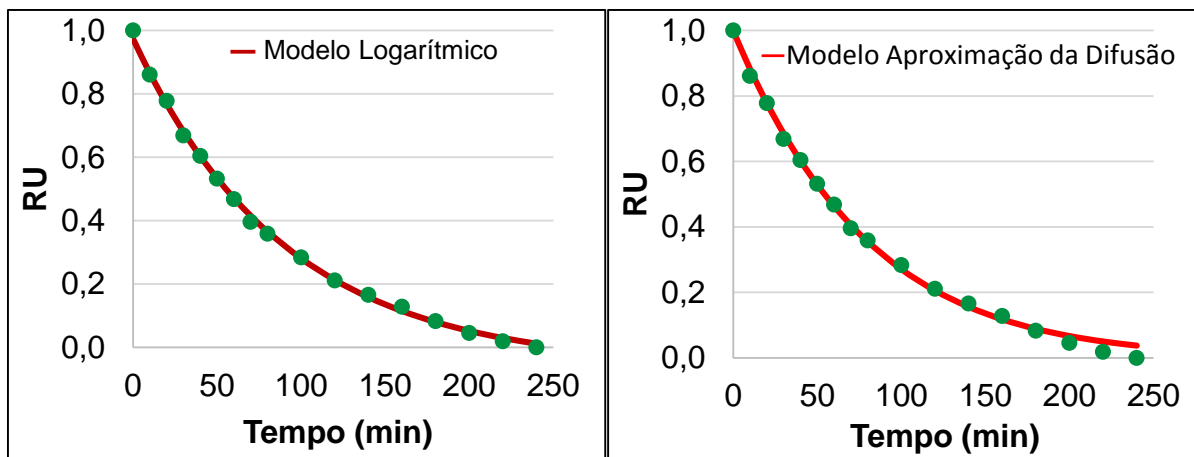


Figura 20 – Dados experimentais da temperatura a 40°C ajustados para os modelos Logarítmico e Aproximação da Difusão.

Ressalta-se que o modelo da Aproximação por Difusão foi recomendado para representação da cinética de secagem de alguns produtos, como grãos de crambe (FARIA *et al.*, 2012). Silva (2013) observou que o modelo de Handerson e Pabis Modificado foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, da secagem de semente de moringa em estufa com circulação de ar forçada.

#### 4.2.4 Determinação do coeficiente de difusividade e energia de ativação

Os resultados obtidos para o coeficiente de difusividade em cada temperatura de secagem estão dispostos na Figura 21.

O coeficiente de difusividade não é uma propriedade intrínseca ao material, pois varia com as condições de secagem e características do material. Este fato é observado na Figura 21, na qual é possível verificar que o coeficiente de difusividade aumenta linearmente ( $R^2=99,64\%$ ) com a elevação da temperatura do ar de secagem, ou seja, o aumento da temperatura do ar de secagem facilita o processo de migração da água do interior para a superfície do material.

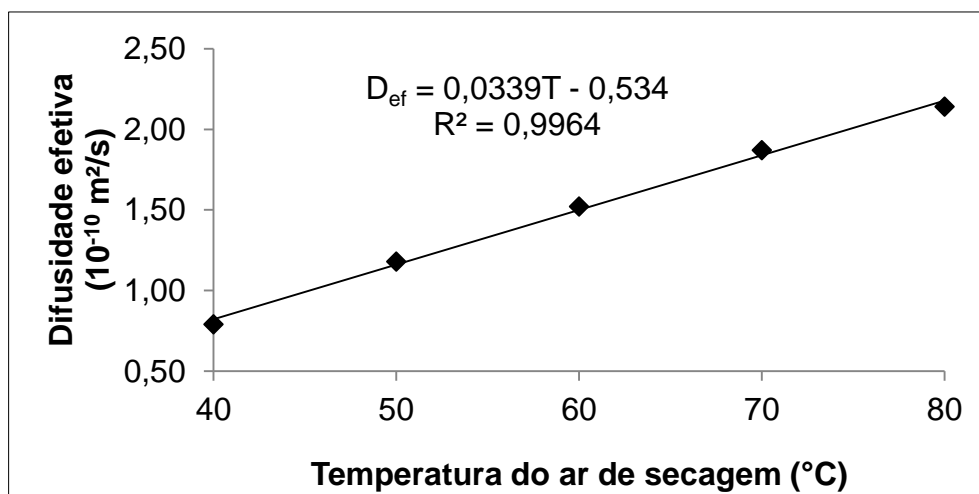


Figura 21 – Valores do coeficiente de difusão ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) obtidos para a secagem da semente de moringa nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e  $80^{\circ}\text{C}$ .

A relação da temperatura do ar de secagem com a difusividade efetiva é representada pela Equação de Arrhenius, conforme mostra a Figura 22.

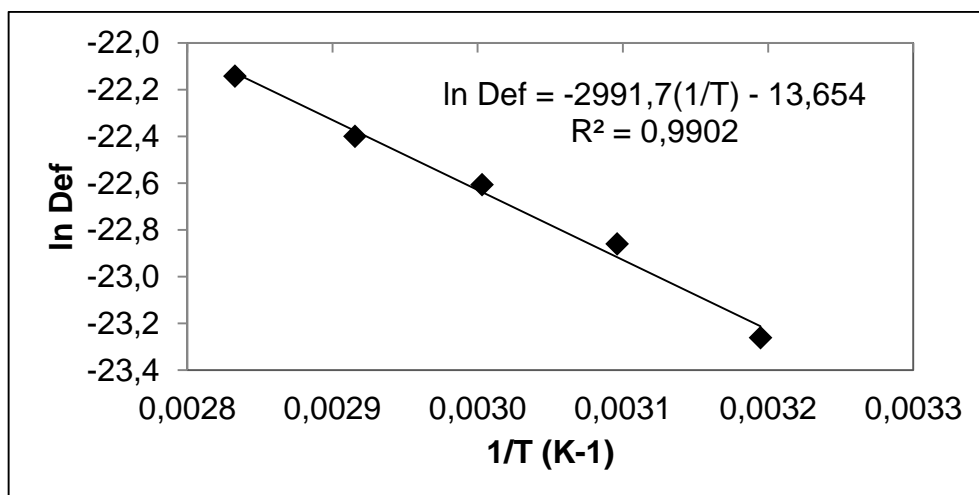


Figura 22 – Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão, em função da temperatura do ar de secagem da semente de moringa.

Por meio do coeficiente angular da reta, apresentado na Figura 22, obtém-se a energia de ativação por meio da Equação 14, no qual o valor encontrado foi de  $24,33 \text{ kJ/mol}$ . A energia de ativação é a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira para que o processo de difusão possa ser desencadeado, tal que quanto menor a energia de ativação maior será a difusividade de água no material.

A Tabela 8 compara os valores da difusividade efetiva e da energia de ativação deste trabalho com outros resultados encontrados na literatura, para diversos produtos agrícolas.

Os resultados obtidos para o coeficiente de difusividade e energia de ativação apresentam-se com a mesma ordem de grandeza que para outros produtos agrícolas. Segundo Madamba *et al.* (1996) produtos alimentícios apresentam a difusividade efetiva na faixa de  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s e Zogzas *et al.* (1996) relatam que a energia de ativação de materiais agrícolas varia entre 12,7 a 110 kJ/mol. Ambos os resultados, do presente trabalho, se encontram dentro das faixas estimadas pela literatura.

Tabela 8 – Difusividade efetiva e energia de ativação da semente de moringa.

Material	T (°C)	$D_e \times 10^{-10}$ (m/s <sup>2</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)	Literatura
Semente de moringa	40 - 80	0,79 – 2,14	24,33	Presente trabalho
Semente de Pistache	25-70	0,54 – 0,29	30,79	Kashaninejad <i>et al.</i> (2007)
Milho	55 - 75	0,94 – 2,71	30,56	Doymaz <i>et al.</i> (2003)

### 4.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA

Antes de realizar o estudo da extração de cada método, verificou-se se as sementes secas apresentavam maior teor de óleo quando comparado com a extração da semente *in natura*, com a finalidade de determinar a matéria-prima ideal para o estudo da extração do óleo de moringa.

4.3.1 Influência dos tratamentos de secagem na extração do óleo de moringa

Os resultados da extração do óleo das sementes secas a 40, 50, 60, 70 e 80°C e para a semente *in natura*, para os métodos de Soxhlet, prensa e ultrassom apresentam-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados do teor de óleo obtido para a extração por diferentes métodos, das sementes secas a 40, 50, 60, 70 e 80°C e *in natura*.

Sementes	Teor de óleo (%)		
	Soxhlet	Prensa	Ultrassom
Seca a 40°C	42,79±0,07 <sup>a</sup>	24,51±0,37 <sup>a</sup>	30,58±1,52 <sup>a</sup>
Seca a 50°C	42,41±0,14 <sup>a</sup>	24,97±0,18 <sup>a</sup>	30,35±0,30 <sup>a</sup>
Seca a 60°C	41,94±0,20 <sup>a</sup>	24,48±0,50 <sup>a</sup>	29,70±1,10 <sup>a</sup>
Seca a 70°C	42,24±0,03 <sup>a</sup>	24,05±0,90 <sup>a</sup>	29,24±1,16 <sup>a</sup>
Seca a 80°C	43,08±0,06 <sup>a</sup>	23,84±0,97 <sup>a</sup>	31,58±0,82 <sup>a</sup>
<i>In natura</i>	44,54±0,33 <sup>b</sup>	24,72±0,34 <sup>a</sup>	31,08±0,69 <sup>a</sup>

\*Teste Tukey compara as médias das sementes com tratamento com a *in natura*.

\*\*Letras diferentes na mesma coluna indicam que diferem significativamente entre si pelo teste Tukey (p≤0,05).

Por meio da Tabela 9 é possível verificar que para o método Soxhlet, a secagem influenciou negativamente na extração do óleo de moringa, uma vez que o teor obtido para a semente *in natura* (44,54%) foi estatisticamente maior que os teores das sementes secas. Já para a extração pelo método de prensagem e ultrassom observou-se, que a secagem das sementes não influenciou no teor de óleo obtido, de modo que o teor médio das sementes secas foi igual, estatisticamente, ao teor da semente *in natura*.

Segundo Menezes (2014), para extração por Soxhlet, as sementes secas em temperaturas baixas apresentam as fibras pouco compactadas, à medida que se aumenta a temperatura às fibras vão apresentando um estado de agregação maior, prejudicando a extração do óleo. Em contrapartida, Marques (2006) relata que à medida que se aumenta a temperatura de secagem, uma quantidade maior de paredes celulares são rompidas extravasando todo conteúdo celular, contribuindo com o escoamento do óleo. Desta forma, uma explicação plausível para a secagem da semente influenciar negativamente na extração do óleo pelo método de Soxhlet, pode ser visualizada com auxílio da Figura 23.

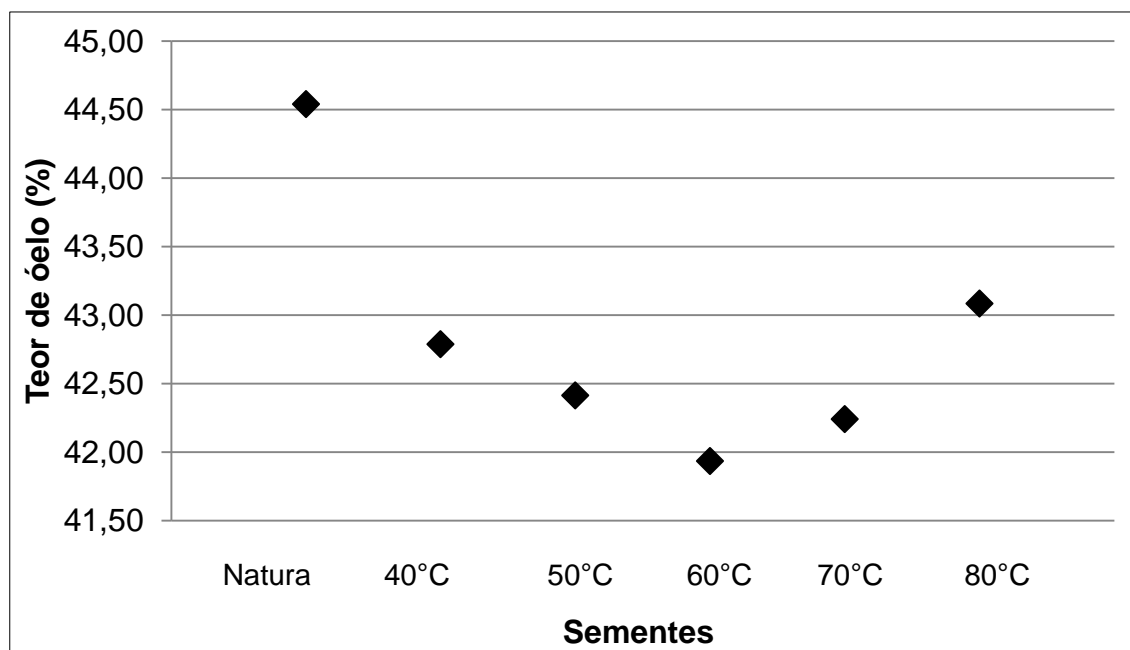


Figura 23 – Teor médio de óleo extraído por Soxhlet, utilizando o solvente hexano, para as sementes secas a 40, 50, 60, 70 e 80°C e *in natura*.

Verifica-se na Figura 23, que com o aumento da temperatura de 40°C para 60°C ocorre uma redução no teor de óleo, uma explicação para este fato é que a compactação das fibras prevalece em relação ao mecanismo de ruptura das paredes celulares, prejudicando o contato do óleo com o solvente, logo, dificultando a dissolução do óleo no solvente. Já para as temperaturas de 70 a 80°C, apesar de haver uma compactação das fibras, possivelmente, ocorre uma maior ruptura de paredes celulares compensando o fenômeno de encrostamento das fibras, favorecendo a dissolução do óleo no solvente, desta forma sendo observado um aumento no teor de óleo.

Entretanto, apesar da ruptura de paredes celulares aumentarem favorecendo a extração de óleo, o teor obtido a 80°C é inferior ao da semente *in natura*, demonstrando que a compactação das fibras influencia na redução da extração de óleo, uma vez que na semente *in natura* as fibras encontram-se na sua conformação de origem, sem estarem compactadas, e apresentam um maior teor de óleo.

Outro fato, que se deve levar em consideração é que a semente de moringa apresenta baixa umidade, portanto o encrostamento das suas fibras é fraco, situação que não é observada na secagem de sementes com altos teores de umidade. Gutiérrez *et al.* (2008) estudaram a influência da temperatura do ar de



secagem (50°C) na extração de óleo da semente e da polpa de espinheiro, e relataram que a secagem influenciou apenas no processo de extração de óleo da polpa, isso deve-se ao fato da polpa apresentar um teor de umidade de 87,5%, enquanto que a semente de 5,5%.

Com relação à extração por ultrassom e prensa as sementes secas apresentaram teor médio igual, estaticamente, ao da semente *in natura*. Isso pode ser atribuído ao fato de que, estes métodos de extração de óleo são regidos por outros mecanismos. No caso da prensagem se dá pela aplicação de pressão, provocando o esmagamento das vesículas que armazenam os lipídios e para o ultrassom se dá pela aplicação de ondas ultrassônicas que provocam a quebra das paredes celulares, aumentando o contato do óleo com o solvente, favorecendo a extração o que não acontece na extração por Soxhlet.

Silva (2013) relatou que o teor de óleo extraído, por meio do método de Soxhlet com hexano, variou de acordo com a temperatura de secagem da semente de moringa, tal que o maior teor (41,26%) foi obtido para as sementes secas a 60°C, Para a extração por prensa, a secagem das sementes não influenciou na extração quando comparada à semente *in natura*.

Com base nos resultados, a secagem das sementes não influenciou significativamente na extração de óleo pelo método de prensagem, Soxhlet e ultrassom. Desta forma, optou-se por utilizar apenas as sementes *in natura* para dar sequência aos estudos, assim reduzindo a quantidade de experimentos.

#### 4.3.2 Extração por solvente - Soxhlet

A extração por Soxhlet foi realizada utilizando a semente *in natura*. A escolha dos solventes baseou-se em trabalhos da literatura que relataram a extração de óleos de sementes por diferentes solventes (MANI *et al.*, 2007; LOU *et al.*, 2010; TIAN *et al.*, 2013).

Entre os principais critérios utilizados para seleção dos solventes foram: teor de óleo obtido relatado na literatura, disponibilidade, facilidade de recuperação e custo, algumas características dos solventes são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características dos solventes utilizados no processo de extração por solvente do óleo da semente de moringa.

Solventes	Ponto de ebulição (°C)	Pureza (%)	Marca	Custo (R\$) *
Acetona	56,0	99,5	Anidrol	42,34
Etanol	78,0	99,5	Anidrol	31,75
Éter de P.	30-70	-	Anidrol	68,00
Isopropanol	82,4	99,5	Anidrol	38,00
Hexano	68,0	98,5	Anidrol	37,00

\*Custo cotado em agosto/2014 na Casa da Química, localizada em Maringá-PR.

As extrações realizadas com os solventes etanol e isopropanol apresentaram problemas na determinação do teor e na coloração do óleo. Como pode ser observado na Figura 24, após a rotaevaporação o óleo apresentou uma coloração mais escura e, também, foi notada a presença de incrustações, quando comparado à extração com o solvente hexano.



Figura 24 - (a) Óleo extraído com solvente etanol (esquerda) e hexano (direita); (b) Seta vermelha indicando a presença de incrustações na extração por isopropanol (esquerda) quando comparado com a extração com hexano (direita).

Pereira (2009) ao estudar a extração do óleo de Pinhão-manso, relatou que o óleo extraído com etanol apresentou características semelhantes ao do presente trabalho, relatando a presença de gomas e coloração mais escura do óleo, quando

comparado com a extração por hexano, o que pode ter sido causado pelo forte caráter polar destes dois solventes. Desta forma, o etanol e o isopropanol foram descartados do estudo, permanecendo os solventes: acetona, éter de petróleo e hexano.

A Figura 25 apresenta o estudo do teor de óleo de moringa obtido para extração por Soxhlet em função do tempo, para os solventes hexano, éter de petróleo e acetona.

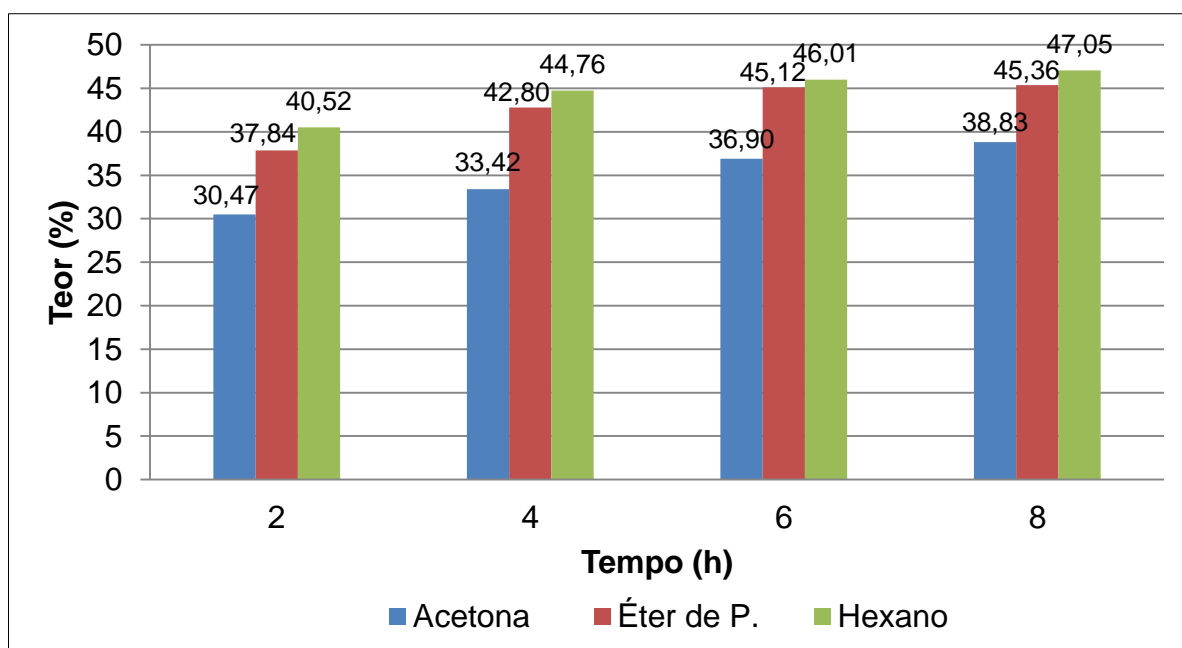


Figura 25 - Teor de óleo da semente de moringa obtido na extração por Soxhlet em função do tempo, para os solventes acetona, éter de petróleo e hexano.

De acordo com a Figura 25, o solvente que obteve maior teor de óleo em todos os tempos foi o hexano. Este, geralmente, é o solvente mais seletivo, principalmente devido à sua solubilidade e facilidade de recuperação (MORETTO e FETT, 1998).

De acordo com Martins *et al.* (2013), a solubilidade de espécies orgânicas com solventes polares ou apolares, está relacionada com a polaridade, força de atração intermoleculares entre o soluto e o solvente e tamanho da cadeia carbônica. Os óleos vegetais são ésteres etílicos de cadeia carbônicas longas, classificados como substâncias apolares, logo são solúveis em solventes apolares. A acetona por conter o radical carbonila (C=O) e cadeia carbônica curta, apresenta, predominantemente, características polares. O éter de petróleo (mistura de hexano e

pentano) e o hexano, por conter apenas ligações C-H, apresentam características apolares. A Figura 26 apresenta a estrutura química dos solventes e do triacilglicerídeo (óleo).

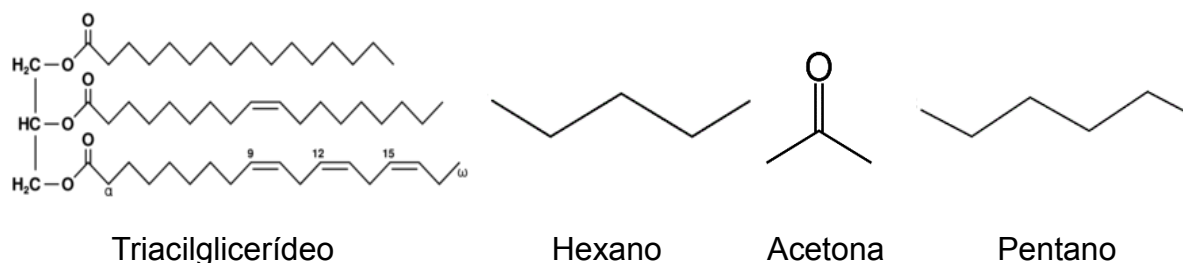


Figura 26 – Fórmula estrutural do triacilglicerídeo, hexano, acetona e pentano.

Fonte: Site Wikipedia (2015).

Assim, o solvente que apresenta menor interação com o óleo é a acetona, devido à diferença de polaridades. Com relação ao éter de petróleo e o hexano, apesar de ambos apresentarem características apolares, a solubilidade do óleo em hexano é melhor por apresentar a cadeia carbônica maior, favorecendo as interações dipolo instantâneo – dipolo induzido com o óleo. Assim, o solvente com maior afinidade com os óleos vegetais é o hexano, seguido do éter de petróleo e acetona, explicando os dados obtidos no presente trabalho.

Os teores médios de óleo para cada tratamento encontram-se detalhados na Tabela 11.

Tabela 11 – Teor de óleo de moringa obtido para extração por Soxhlet, com os solventes acetona, éter de petróleo e hexano.

Tempo (h)	Teor de óleo (%)		
	Acetona	Éter de P.	Hexano
2	30,47±0,30 <sup>a</sup>	37,84±0,64 <sup>a</sup>	40,52±0,11 <sup>a</sup>
4	33,42±0,21 <sup>b</sup>	42,80±0,27 <sup>b</sup>	44,76±0,11 <sup>b</sup>
6	36,90±0,10 <sup>c</sup>	45,12±0,18 <sup>c</sup>	46,01±0,19 <sup>c</sup>
8	38,83±0,03 <sup>d</sup>	45,36±0,49 <sup>c</sup>	47,05±0,14 <sup>d</sup>

\*Médias seguidas de letras diferentes na coluna, diferem estatisticamente e entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ).

Como pode-se observar na Figura 26 e Tabela 11, o teor de óleo aumentou com o tempo de extração para todos os solventes, fato que já era esperado, uma vez que aumenta o tempo de contato entre o solvente e a amostra. Para as extrações com hexano e acetona, o teor de óleo foi diferente estaticamente para cada tempo de extração. Já para o éter de petróleo, não houve diferença significativa entre os teores de óleo obtido para os tempos de 6 e 8 horas, desta forma conclui-se que é inviável a extração por períodos superiores a 6 horas, para este solvente.

Apesar, do maior teor de óleo (47,05%) ser obtido utilizando o solvente hexano por um período de 8 horas, é economicamente mais viável a extração por um tempo de 2 horas, pois esta condição é capaz fornecer um bom teor (40,52%) além de ser mais econômica, com relação ao tempo de extração e gasto de energia.

Mani *et al.* (2007) estudaram a otimização do processo de extração do óleo das sementes de moringa do Canadá, pelo método de Soxhlet, variando a temperatura de extração, tamanho da partícula e tempo de residência, para os solventes hexano, éter de petróleo e acetona. O hexano foi o solvente que apresentou maior teor de óleo (33,1%), para as condições de partículas de 1 mm, temperatura de 60°C e tempo de 4 horas. O éter de petróleo e a acetona, nas melhores condições, extraíram, 30,9 e 31,1%, respectivamente.

Zhao e Zhang (2013) relataram a extração do óleo da semente de moringa da Austrália, por meio do método de Soxhlet. Obtiveram um teor de óleo de 40,12%, para extração de 8 horas, utilizando 10g de semente e 150 mL de hexano.

Adbulkarim *et al.* (2005) ao trabalharem com a semente de moringa da Malásia, relataram um teor de óleo de 30,8% utilizando o solvente éter de petróleo por 8 horas.

Silva *et al.* (2009) estudaram a extração do óleo de moringa da semente de Sergipe-Brasil, por Soxhlet, para diferentes solventes. O hexano foi o solvente mais indicado para extração do óleo de moringa extraindo 44%, seguido do éter de petróleo (38,75%) e acetona (23,75%).

Andrade (2009) e Silva (2013) estudaram a extração do óleo da semente de moringa de Alagoas e de Sergipe, respectivamente. Utilizando o solvente hexano e um tempo de residência de 2 horas, obtiveram o teor de óleo de 44,6 e 37,01%, respectivamente.

Os resultados obtidos neste trabalho, diferem um pouco dos apresentados pelas referências bibliográficas que utilizaram sementes estrangeiras. Em contrapartida, os trabalhos citados com sementes brasileiras, apresentaram uma boa concordância. Os motivos para estas variações no teor de óleo podem ser atribuídos a variedade da planta, as condições climáticas, tempo de maturação, época de colheita e metodologia de extração utilizada.

#### 4.3.3 Extração por prensagem

A Figura 27 apresenta a cinética de extração do óleo da semente de moringa *in natura* por um período de 6 horas para as pressões de 8, 11 e 14 ton.

Como era esperado, com o aumento da pressão aplicada obteve-se um maior teor de óleo extraído, isto ocorre, pois a pressões maiores o número de paredes celulares rompidas aumentam, liberando mais óleo para o escoamento. Moretto e Fett (1998) relatam que a eficiência na retirada de óleo por prensagem pode aumentar, reduzindo o óleo residual na torta para até 5%, se foram aplicadas altas pressões. Da mesma forma, o teor de óleo aumentou com o decorrer do tempo, sendo que a partir de 4 horas (240 min) de extração a variação de óleo foi praticamente constante para todas as pressões.

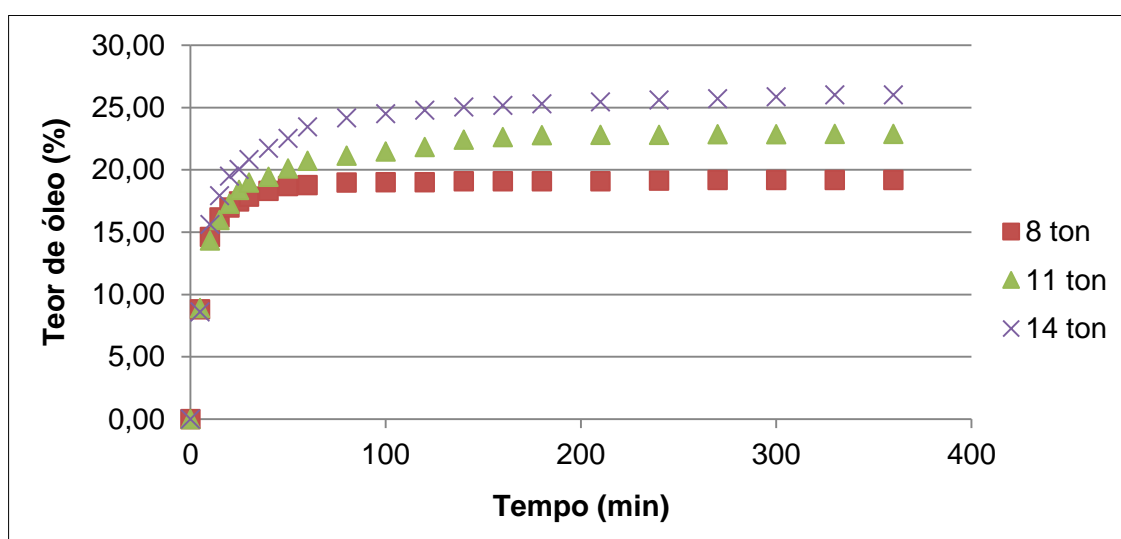


Figura 27 – Teor de óleo obtido para a cinética de extração por prensagem para a semente de moringa *in natura*, para as pressões aplicadas de 8, 11 e 14 ton por um período de 6 horas.

A Tabela 12 apresenta o teor de óleo médio extraído para um período de 4 horas e a eficiência da extração comparada ao método de Soxhlet, utilizando o solvente hexano por um período de 2 horas.

Tabela 12 – Teor médio de óleo de moringa e eficiência da extração obtida por prensagem, por período de 4 horas e pressões de 8, 11 e 14 ton/cm<sup>2</sup>.

Pressão (ton/cm <sup>2</sup> )	Teor de óleo (%)	Eficiência (%)
8	19,13±0,10 <sup>a</sup>	42,74
11	22,81±0,01 <sup>b</sup>	50,96
14	25,60±0,03 <sup>c</sup>	57,19

\*Médias seguidas de letras diferentes na coluna, diferem estatisticamente e entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ).

Verifica-se, por meio do Teste Tukey, que os teores de óleo obtido para as diferentes pressões são diferentes estatisticamente entre si, com 95% de confiança, comprovando que ao aumentar a pressão, aproxima-se a eficiência do método de prensagem ao do Soxhlet.

Andrade *et al.* (2009) estudaram a extração do óleo da semente de moringa de Alagoas com aplicação de uma pressão de 8 e 10 ton/cm<sup>2</sup> e obtiveram, respectivamente, teores de 19,16% e 21,08%.

Silva (2013) relatou que a partir de 4 horas de extração o escoamento do óleo de moringa tornou-se escasso, na qual foi aplicada uma pressão de 12 ton/cm<sup>2</sup> e obteve-se um teor de 26,02 ± 2,54%.

Tsankins *et al.* (1998) realizaram a prensagem a frio com adição de água e obtiveram 26,3% de óleo, para as sementes de Malawi. Não há informações com relação a pressão utilizada.

A prensagem da semente de moringa apresenta poucos relatos na literatura, quando comparada a metodologia do Soxhlet. Entretanto, os resultados obtidos com a prensagem neste trabalho, mostraram uma boa concordância com o teor de óleo de semente de moringa encontrados na literatura.

#### 4.3.4 Extração por banho ultrassônico

A extração do óleo da semente de moringa por banho ultrassônico não foi realizada com as sementes colhidas na Fazenda Experimental da UEM, pelo fato de que nos meses de janeiro e fevereiro de 2015, as árvores não apresentaram sementes suficientes para suprir a demanda necessária para o processo de extração, que seriam de aproximadamente 800g de semente com casca.

Desta forma, as sementes de moringa foram compradas de um pequeno produtor da região de Iguatemi-Paraná, mesma região da Fazenda Experimental da UEM. As sementes foram colhidas em março de 2015, pelo próprio produtor, com teor de umidade médio, em base seca, de  $8,2 \pm 0,1\%$ .

A seguir são apresentados três planejamentos experimentais, um para cada solvente, nos quais os experimentos foram avaliadas as melhores condições experimentais, por meio de um planejamento fatorial DCCR 2<sup>3</sup>, seguido da metodologia de superfície de resposta.

##### *4.3.4.1 Extração do óleo de moringa por banho ultrassônico com solvente hexano*

Os teores de óleo obtidos para as combinações feitas entre temperatura de extração, tempo de residência e razão de mistura amostra/solvente, de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela 3, são apresentados na Tabela 13.

O teor médio de óleo extraído por banho ultrassônico com o solvente hexano variou de 26,35% a 39,02%. O maior valor de teor foi obtido no tempo de 60 minutos, temperatura de 25°C e razão de mistura 1:10.

Os dados foram submetidos a análise no *Software Statistica 8.0* e determinou-se o modelo de regressão, em termos das variáveis escalonadas, conforme a Equação 21.



Tabela 13 – Teor de óleo obtido para extração do óleo da semente de moringa, por meio do método de ultrassom utilizando solvente hexano.

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura de extração (°C)	Razão de mistura	Teor (%)			
				Teor 1	Teor 2	Média	DP
1	30	25	6	32,21	28,57	30,39	1,82
2	30	25	10	33,86	35,33	34,60	0,73
3	60	25	6	28,60	30,74	29,67	1,07
4	60	25	10	39,80	38,25	39,02	0,78
5	19,77	35	8	28,80	28,88	28,84	0,04
6	70,23	35	8	34,66	31,40	33,03	1,63
7	45	35	4,6	26,95	25,75	26,35	0,60
8	45	35	11,4	31,47	33,60	32,54	1,06
9	45	35	8	29,22	33,20	31,21	1,99
10	45	35	8	29,88	32,40	31,14	1,26
11	45	35	8	30,88	29,20	30,04	0,84
12	30	45	6	38,52	38,97	38,74	0,22
13	30	45	10	27,83	30,88	29,35	1,52
14	60	45	6	35,80	35,80	35,80	0,00
16	60	45	10	33,13	30,60	31,87	1,27
16	45	51,82	8	29,14	25,84	27,49	1,65
17	45	18,18	8	35,53	31,74	33,63	1,90

\*DP: desvio-padrão.

$$\begin{aligned}
 Y = & 30,60461 + 0,75553*X_1 + 0,79796*X_1^2 - 0,60323*X_2 + \\
 & 0,66597*X_2^2 + 0,78096*X_3 + 0,25007*X_3^2 - 0,51740*X_1*X_2 + \\
 & 1,32539*X_1*X_3 - 3,36063*X_2*X_3
 \end{aligned}
 \quad \text{Equação 21}$$

Em que:

Y: Teor, %;

X<sub>1</sub>: Tempo, min;X<sub>2</sub>: Temperatura, °C;X<sub>3</sub>: Razão de mistura, semente:solvente.

O modelo de regressão apresentado na Equação 21, indica que o teor de óleo foi influenciado positivamente com o tempo e a razão de mistura e negativamente com a temperatura. Entretanto, o efeito que mais influenciou no teor de óleo é a interação entre as variáveis temperatura e razão de mistura, pois

apresentou o maior coeficiente numérico negativo, indicando que ao aumentar ou diminuir ambos parâmetros não favorece a obtenção de óleo. A interação tempo e razão de mistura favoreceu a extração do óleo, em contrapartida a interação temperatura e razão de mistura, foi a que apresentou maior coeficiente numérico, e prejudicou a extração de óleo.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,59803, indicando que 59,80% da variabilidade das respostas podem ser explicadas por este modelo.

A análise de variância (ANOVA) dos dados foi realizada para determinar a significância e qualidade do ajuste do modelo quadrático, e os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Análise de variância para a extração por ultrassom, com hexano, utilizando sementes de moringa para a resposta teor de óleo (%).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Tempo	15,5930	1	15,5930	5,4612	0,0305
Tempo <sup>2</sup>	14,3213	1	14,3213	5,0158	0,0373
Temperatura	9,9402	1	9,9402	3,4814	0,0776
Temperatura <sup>2</sup>	9,9753	1	9,9753	3,4937	0,0771
Razão	16,8090	1	16,8090	5,8870	0,0254
Razão <sup>2</sup>	1,4582	1	1,4582	0,5107	0,4835
Tempo*Temperatura	4,2832	1	4,2832	1,5001	0,2356
Tempo*Razão	28,1064	1	28,1064	9,8437	0,0054
Temperatura*Razão	180,7016	1	180,7016	63,2872	0,0000
<b>Modelo</b>	<b>281,1883</b>	<b>9</b>	<b>31,2431</b>	<b>4,0964</b>	-
<b>Resíduo</b>	<b>183,0484</b>	<b>24</b>	<b>7,6270</b>	-	-

Por meio da análise da ANOVA, constatou-se que o parâmetro linear de temperatura, os parâmetros quadráticos de temperatura e razão de mistura e o parâmetro da interação tempo e temperatura não são significativos, uma vez que o p-valor de é maior que 0,05. A nível de confiança de 95%, o modelo encontrado foi significativo, uma vez que o  $F_{\text{calculado}}$  (4,09) é maior que o  $F_{\text{tabelado}(0,05;9,24)}$  (2,30) mostrando a confiabilidade do modelo de regressão para prever o teor de óleo.

A partir do modelo de regressão foram construídos os gráficos de contorno e as curvas de superfícies de respostas, apresentados nas Figura 28 a 30, para que

fossem avaliadas as condições em que, possivelmente, serão obtidos os maiores teores de óleo, sendo que, para a obtenção das superfícies se fez necessário a escolha de dois fatores em estudo, ao passo que o terceiro foi mantido constante em seus níveis experimentais.

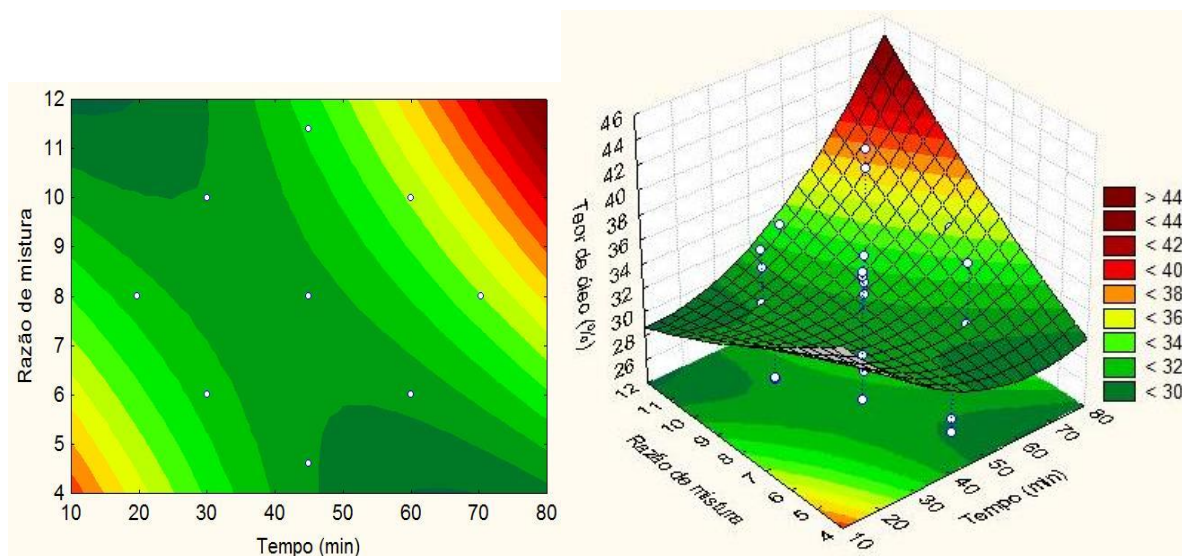


Figura 28 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e razão de mistura, para extração por ultrassom com hexano na temperatura de 35°C.

A Figura 28 mostra o efeito do tempo e razão de mistura no teor de óleo obtido, à temperatura de 35°C. Foi observado que quando se aumentam ambas as variáveis, extrai-se uma maior quantidade de óleo, tal que, o maior teor (>44%) pode ser obtido em 80 minutos, a uma razão de mistura 1:12. Este resultado era esperado, já que ao aumentar o tempo de residência aumenta-se, também, o período de contato entre o solvente e óleo. Com relação a razão de mistura, o seu aumento favorece a transferência de massa, uma vez que a concentração de solvente é superior à de óleo, resultando em um maior gradiente de concentração durante a difusão do óleo para o solvente. Zhang *et al.* (2008) e Goula (2013), que trabalharam com amêndoa e semente de romã, respectivamente, atingiram resultados similares.

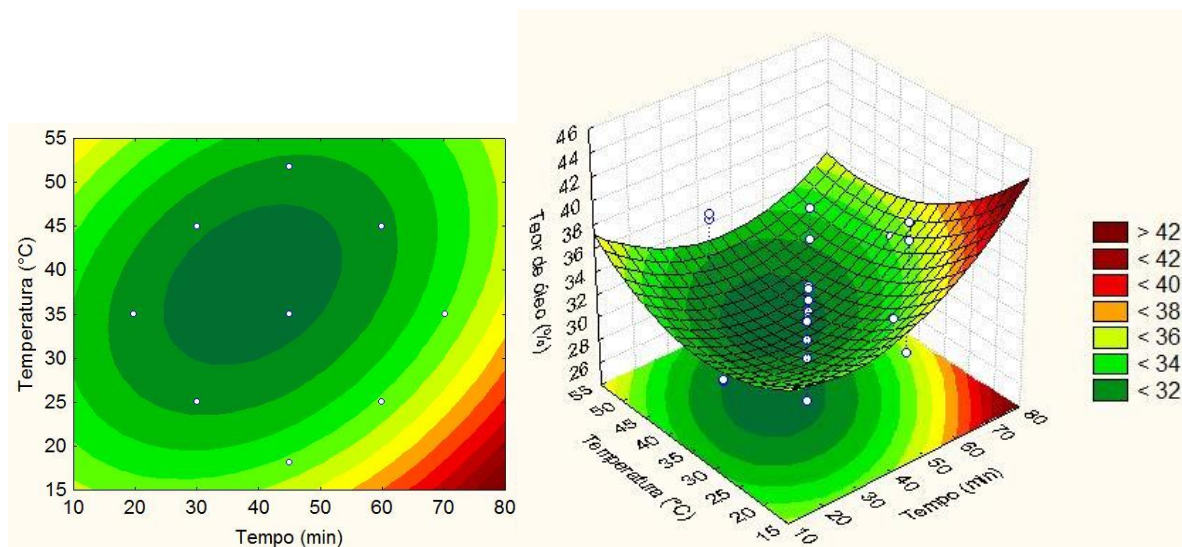


Figura 29 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e temperatura, para extração por ultrassom com hexano com razão de mistura de 1:8.

A Figura 29 relaciona o efeito do tempo e da temperatura no teor de óleo, com a razão fixa de 1:8. Nota-se que quanto maior o tempo e menor a temperatura, maior será o teor de óleo obtido. De modo que, o maior teor (>42%) pode ser obtido em 80 minutos, com temperatura 15° C. Este resultado não é o esperado, já que o aumento da temperatura deve aumentar o coeficiente de difusividade do óleo e a solubilidade do óleo no solvente. Entretanto, Zhang *et al.* (2008) e Goula (2013), que estudaram a extração do óleo de linhaça e semente de romã, respectivamente, alcançaram resultados semelhantes. A justificativa relatada foi que o aumento da temperatura, aumentou a pressão de vapor do solvente, influenciando negativamente na ocorrência e na intensidade da cavitação acústica.

Para melhor compreensão, na temperatura mais baixa a pressão de vapor é menor e o ultrassom produz algumas bolhas cavitacionais, que explodem com maior força, provocando a ruptura das paredes celulares. Entretanto, quando a temperatura está elevada, a pressão de vapor aumenta e uma quantidade maior de bolhas são produzidas, mas que entram em colapso com menor intensidade, devido à diferença de pressão entre o interior e o exterior da bolha, diminuindo as rupturas das paredes celulares.

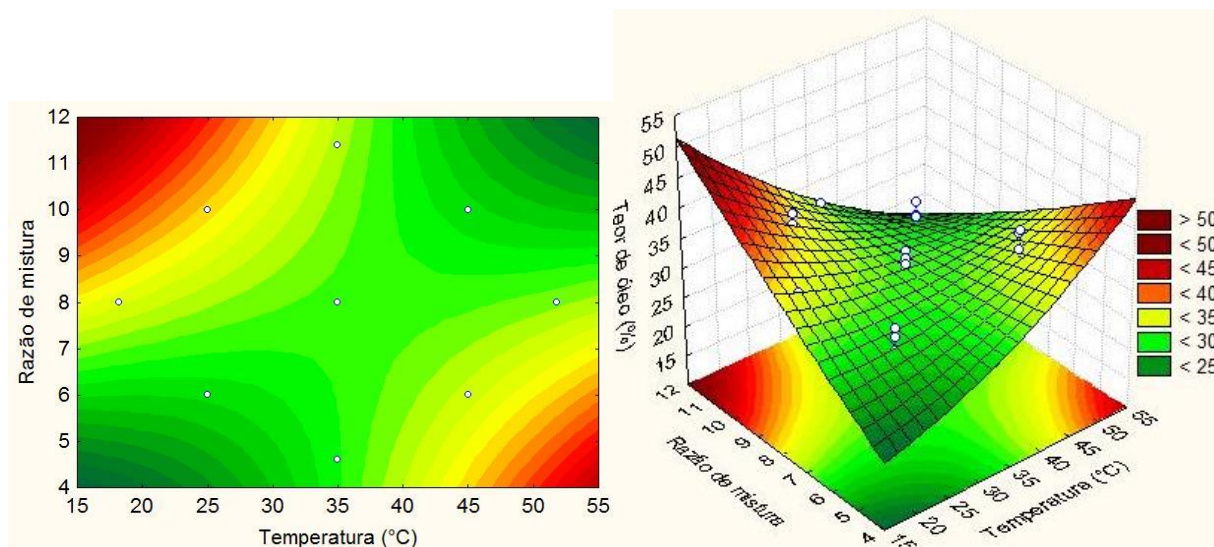


Figura 30 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando razão de mistura e temperatura, para extração por ultrassom com hexano para o tempo de 45 minutos.

A Figura 30 apresenta a interação mais significativa, que relaciona a temperatura e a razão de mistura, fixando o tempo em 45 minutos. Pode-se constatar que, existem duas regiões que favorecem a obtenção de óleo. A condição que fornece maiores teores de óleo (>50%) é quando se aplica baixa temperatura aliada a alta razão de mistura, isto ocorre pois, como já foi relatado, ambos efeitos favorecem o aumento da transferência de massa.

A outra condição que obtém bons teores de óleo (>45%) é a de temperaturas elevadas e razão de mistura baixa. Em condições com razão de mistura menor, o efeito do aumento da temperatura favorece a extração de óleo, pois aumenta a solubilidade do óleo no solvente e da difusividade da mistura, facilitando a transferência de massa.

Por fim, com auxílio do *software Statistica 8.0*, obteve-se a condição ótima para o modelo (Equação 21) de extração do óleo de moringa por banho ultrassônico, utilizando solvente hexano, para o tempo de 70,23 min, temperatura de extração de 18,18°C e razão de mistura 1:11,4.

]

#### 4.3.4.2 Extração do óleo de moringa por banho ultrassônico com solvente - éter de petróleo

A Tabela 15 apresenta os teores de óleo obtido para a extração por meio do banho ultrassônico, utilizando solvente éter de petróleo.

Tabela 15 – Planejamento experimental para o teor de óleo obtido da semente de moringa, para o método de ultrassom, utilizando solvente éter de petróleo.

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura de extração (°C)	Razão de mistura	Teor (%)			
				Teor 1	Teor 2	Média	DP
1	30	25	6	25,90	27,69	26,79	0,90
2	30	25	10	30,14	28,34	29,24	0,90
3	60	25	6	32,41	34,53	33,47	1,06
4	60	25	10	33,53	33,33	33,43	0,10
5	19,77	35	8	26,00	27,74	26,87	0,87
6	70,23	35	8	30,34	33,20	31,77	1,43
7	45	35	4,6	28,60	27,40	28,00	0,60
8	45	35	11,4	34,00	34,93	34,47	0,47
9	45	35	8	31,60	31,94	31,77	0,17
10	45	35	8	30,54	31,80	31,17	0,63
11	45	35	8	32,73	29,37	31,05	1,68
12	30	45	6	21,80	23,96	22,88	1,08
13	30	45	10	30,68	28,29	29,48	1,20
14	60	45	6	38,25	38,45	38,35	0,10
16	60	45	10	34,86	34,19	34,53	0,34
16	45	51,82	8	25,80	26,15	25,97	0,17
17	45	18,18	8	33,86	33,00	33,43	0,43

\*DP: desvio-padrão.

De acordo com a Tabela 20, o teor de óleo variou de 22,88% a 38,35%. Tal que o maior teor foi obtido no tempo de 60 minutos, temperatura de 45°C e razão de mistura 1:6.

Os dados foram submetidos a análise no *Software Statistica 8.0* e determinou-se o modelo de regressão, em termos das variáveis escalonadas, conforme a Equação 22.

$$Y = 31,27174 + 2,90034*X_1 - 0,48648*X_1^2 - 0,75017*X_2 - 0,35142*X_2^2 + 1,17447*X_3 + 0,18102*X_3^2 + 1,20540*X_1*X_2 - 1,61345*X_1*X_3 + 0,04595*X_2*X_3$$

Equação 22

Em que:

Y: Teor (%);

X<sub>1</sub>: Tempo (min);

X<sub>2</sub>: Temperatura (°C);

X<sub>3</sub>: Razão de mistura.

O modelo de regressão apresentado na Equação 22 indica que o teor de óleo foi influenciado positivamente com o tempo e a razão de mistura e negativamente com a temperatura, o mesmo foi observado para o solvente hexano. Entretanto, o efeito que mais influenciou no teor de óleo foi o tempo, apresentando maior coeficiente numérico. Quanto às interações, tempo e razão de mistura prejudicaram a extração do óleo, em contrapartida as demais interações favoreceram a extração de óleo.

O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) obtido para este modelo foi de 0,7190, indicando que 71,90% da variabilidade das respostas podem ser explicadas por este modelo.

A análise de variância (ANOVA) dos dados foi realizada para determinar a significância e qualidade do ajuste do modelo quadrático, e os resultados são apresentados na Tabela 16.

Por meio da análise da ANOVA, constatou-se que todos os parâmetros lineares são significativos para o modelo, uma vez que o p-valor de é menor que 0,05. Os parâmetros quadráticos não são significativos, e quanto às interações, apenas a de razão de mistura e temperatura não é significativa. A nível de confiança de 95%, o modelo encontrado foi significativo, uma vez que o F<sub>calculado</sub> (6,79) é maior que o F<sub>tabelado(0,05;9,24)</sub> (2,30) mostrando a confiabilidade do modelo de regressão para prever o teor de óleo.



Tabela 16 – Análise de variância para a extração por ultrassom, com éter de petróleo, utilizando sementes de moringa para a resposta teor de óleo (%).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Tempo	229,7849	1	229,7849	172,8724	0,0000
Tempo <sup>2</sup>	5,3229	1	5,3229	4,0045	0,0599
Temperatura	15,3726	1	15,3726	11,5651	0,0030
Temperatura <sup>2</sup>	2,7776	1	2,7776	2,0897	0,1646
Razão	38,0154	1	38,0154	28,5999	0,0000
Razão <sup>2</sup>	0,7641	1	0,7641	0,5749	0,4576
Tempo*Temperatura	23,2477	1	23,2477	17,4898	0,0005
Tempo*Razão	41,6516	1	41,6516	31,3354	0,0000
Temperatura*Razão	0,0338	1	0,0338	0,0254	0,8750
<b>Modelo</b>	<b>356,9706</b>	<b>9</b>	<b>39,6634</b>	<b>6,7998</b>	-
<b>Resíduo</b>	<b>139,9932</b>	<b>24</b>	<b>5,8331</b>	-	-

A partir do modelo de regressão foram construídos os gráficos de contorno e superfícies de respostas, apresentados nas Figuras 31 a 33, para que fossem avaliadas as condições em que, possivelmente, serão obtidos os maiores teores de óleo.

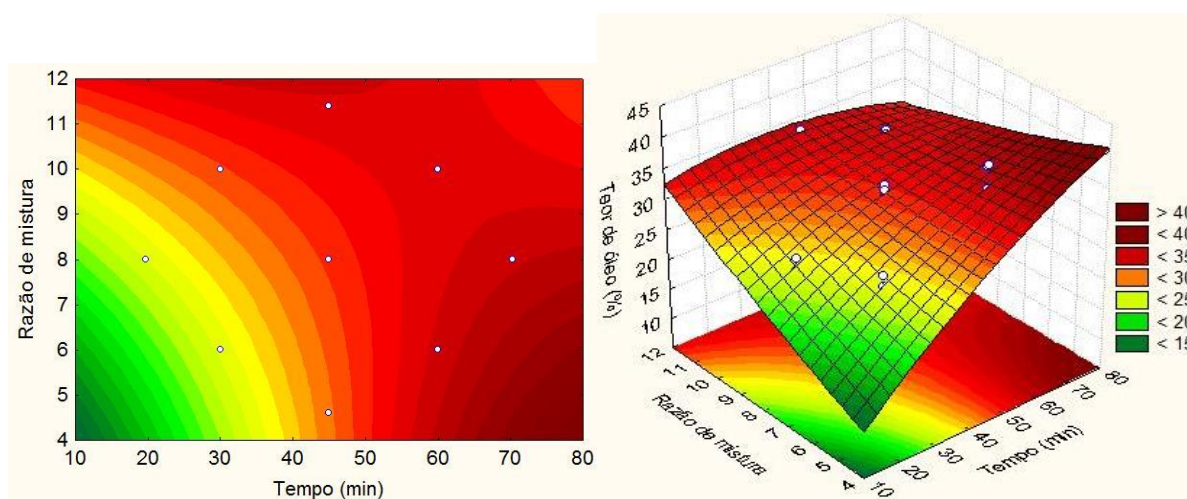


Figura 31 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e razão de mistura, para extração por ultrassom com éter de petróleo com temperatura de 35°C.

A Figura 31 mostra o efeito do tempo e da razão de mistura no teor de óleo obtido à temperatura de 35°C. É possível observar uma ampla região para obtenção



de bons teores de óleo, sendo as condições em que se tem razão de mistura alta e tempo baixo, tempo alto e razão de mistura baixa e quando ambas variáveis estão altas. Entretanto, é necessária uma análise mais aprofundada para escolher a condição mais viável: se é preferível trabalhar com tempo ou temperatura baixa. De acordo com a Figura 28, o maior teor de óleo (>40%) pode ser obtido no tempo máximo (80 min) e para menor razão de mistura (1:4).

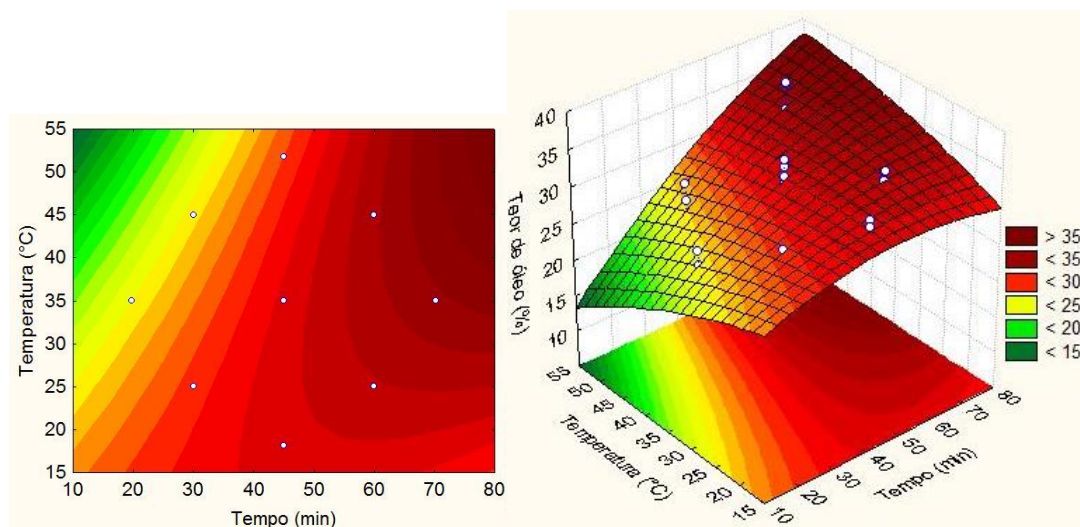


Figura 32 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e temperatura, para extração por ultrassom com éter de petróleo com razão de mistura de 1:8.

A Figura 32 relaciona o efeito do tempo e da temperatura no teor de óleo, com razão fixa 1:8 e também, apresenta uma ampla região com bons teores de óleo. Observa-se que a partir de 40 minutos de extração, para qualquer temperatura da faixa de 15 a 55°C, obtêm-se bons teores de óleo. Wei *et al.* (2008), estudando a extração do óleo da semente de colza, com solvente éter de petróleo, relatou que o teor de óleo permaneceu constante, para tempos maiores que 60 minutos.

De acordo com a Figura 32, o maior teor de óleo (>35%) pode ser obtido para faixa de temperatura 40 a 55°C e tempo de extração acima de 70 min.

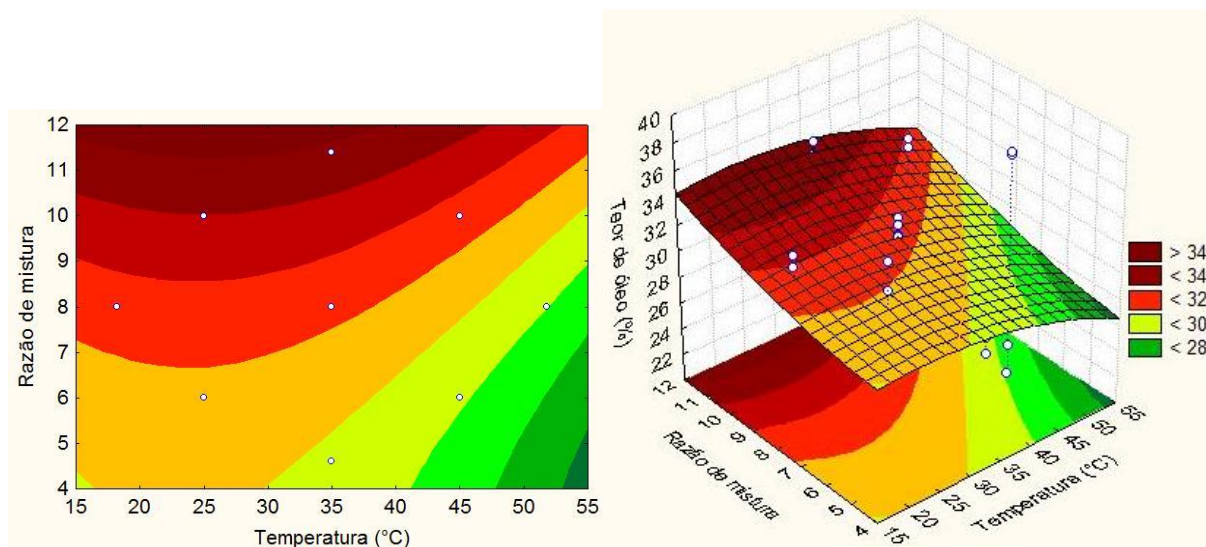


Figura 33 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando razão de mistura e temperatura, para extração por ultrassom com éter de petróleo por um tempo de 45 min.

A Figura 33 mostra o efeito do tempo e da razão de mistura no teor de óleo obtido, para o tempo de 45 min. É possível observar, que à medida que se aumenta a temperatura é necessário aumentar a razão de mistura, para obter bons teores de óleo (região vermelha). De acordo com a Figura 33, o maior teor de óleo (>34%) pode ser obtido em temperatura ambiente (25°C) e razão de mistura máxima (1:12).

Por fim, com auxílio do *software Statistica 8.0*, obteve-se a condição ótima para o modelo (Equação 22) de extração do óleo de moringa por banho ultrassônico, utilizando solvente éter de petróleo, para o tempo de 70,23 min, temperatura de extração de 51,82°C e razão de mistura 1:4,6.

#### 4.3.4.3 Extração do óleo de moringa por banho ultrassônico com solvente acetona

Os valores obtidos para o teor de óleo extraído por banho ultrassônico com solvente acetona, de acordo com o planejamento experimental (Tabela 3), são apresentados na Tabela 17. O teor médio de óleo variou de 16,72% a 34,50%, para as combinações feitas entre temperatura de extração, tempo de residência e razão

de mistura. O maior valor de teor foi obtido no tempo de 60 minutos, temperatura de 45°C e razão de mistura 1:10.

Tabela 17 – Planejamento experimental para o teor de óleo obtido da semente de moringa, para o método de ultrassom, utilizando solvente acetona.

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura de extração (°C)	Razão de mistura	Teor (%)			
				Teor 1	Teor 2	Média	DP
1	30	25	6	27,80	24,15	25,98	1,82
2	30	25	10	30,02	32,67	31,34	1,32
3	60	25	6	26,04	27,15	26,59	0,55
4	60	25	10	31,08	29,54	30,31	0,77
5	19,77	35	8	17,28	18,80	18,04	0,76
6	70,23	35	8	31,80	34,40	33,10	1,30
7	45	35	4,6	15,31	18,13	16,72	1,41
8	45	35	11,4	21,27	21,96	21,61	0,34
9	45	35	8	19,00	20,76	19,88	0,88
10	45	35	8	22,22	25,75	23,99	1,76
11	45	35	8	18,33	20,40	19,37	1,04
12	30	45	6	21,23	22,47	21,85	0,62
13	30	45	10	35,40	33,20	34,30	1,10
14	60	45	6	24,90	26,98	25,94	1,04
16	60	45	10	36,33	32,67	34,50	1,83
16	45	51,82	8	25,65	27,24	26,45	0,79
17	45	18,18	8	31,74	31,20	31,47	0,27

\*DP: desvio-padrão.

Os dados foram submetidos a análise no *Software Statistica 8.0* e determinou-se o modelo de regressão, em termos das variáveis escalonadas, conforme a Equação 23.

$$\begin{aligned}
 Y = & 20,84606 + 2,13826*X_1 + 2,48632*X_1^2 - 0,44562*X_2 - \\
 & 3,68338*X_2^2 + 2,78791*X_3 + 0,20158*X_3^2 + 0,58855*X_1*X_2 - \\
 & 0,69313*X_1*X_3 + 1,49055*X_2*X_3
 \end{aligned}
 \tag{Equação 23}$$

Em que:

Y: Teor (%);

X<sub>1</sub>: Tempo (min);

X<sub>2</sub>: Temperatura (°C);

X<sub>3</sub>: Razão de mistura.

O modelo de regressão apresentado na Equação 23 indica que o teor de óleo foi influenciado positivamente com o tempo e a razão de mistura e negativamente com a temperatura, o mesmo foi observado para o solvente hexano. Entretanto, o efeito da razão de mistura, apresentou maior coeficiente numérico, indicando uma maior influência. Quanto às interações, tempo e razão de mistura prejudicaram a extração do óleo, em contrapartida, as demais interações favoreceram a extração de óleo.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,6977, indicando que 69,77% da variabilidade das respostas podem ser explicadas por este modelo.

A análise de variância (ANOVA) dos dados foi realizada para determinar a significância e qualidade do ajuste do modelo quadrático, e os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Análise de variância para a extração por ultrassom, com acetona, utilizando sementes de moringa para a resposta teor de óleo (%).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Tempo	124,896	1	124,8955	34,04628	0,000013
Tempo <sup>2</sup>	139,037	1	139,0373	37,90130	0,000006
Temperatura	5,424	1	5,4244	1,47869	0,238872
Temperatura <sup>2</sup>	305,147	1	305,1475	83,18262	0,000000
Razão	214,208	1	214,2084	58,39281	0,000000
Razão <sup>2</sup>	0,948	1	0,9476	0,25830	0,617139
Tempo*Temperatura	5,542	1	5,5422	1,51080	0,234023
Tempo*Razão	7,687	1	7,6869	2,09543	0,164040
Temperatura*Razão	35,548	1	35,5477	9,69023	0,005728
<b>Modelo</b>	<b>838,4375</b>	<b>9</b>	<b>93,1597</b>	<b>6,5718</b>	-
<b>Resíduo</b>	<b>340,2162</b>	<b>24</b>	<b>14,1757</b>	-	-

Por meio da análise da ANOVA, constatou-se que o parâmetro linear temperatura não é significativo para o modelo, uma vez que o p-valor de é maior que 0,05. O parâmetro quadrático razão de mistura não é significativo, e quanto às interações, apenas a de razão de mistura e temperatura é significativa. A nível de

confiança de 95%, o modelo encontrado foi significativo, uma vez que o  $F_{\text{calculado}}$  (6,57) é maior que o  $F_{\text{tabelado}(0,05;9,24)}$  (2,30) mostrando a confiabilidade do modelo de regressão para prever o teor de óleo.

A partir do modelo de regressão foram construídos os gráficos de contorno e superfícies de respostas, apresentados nas Figuras 34 a 36, para que fossem avaliadas as condições em que, possivelmente, serão obtidos os maiores teores de óleo.

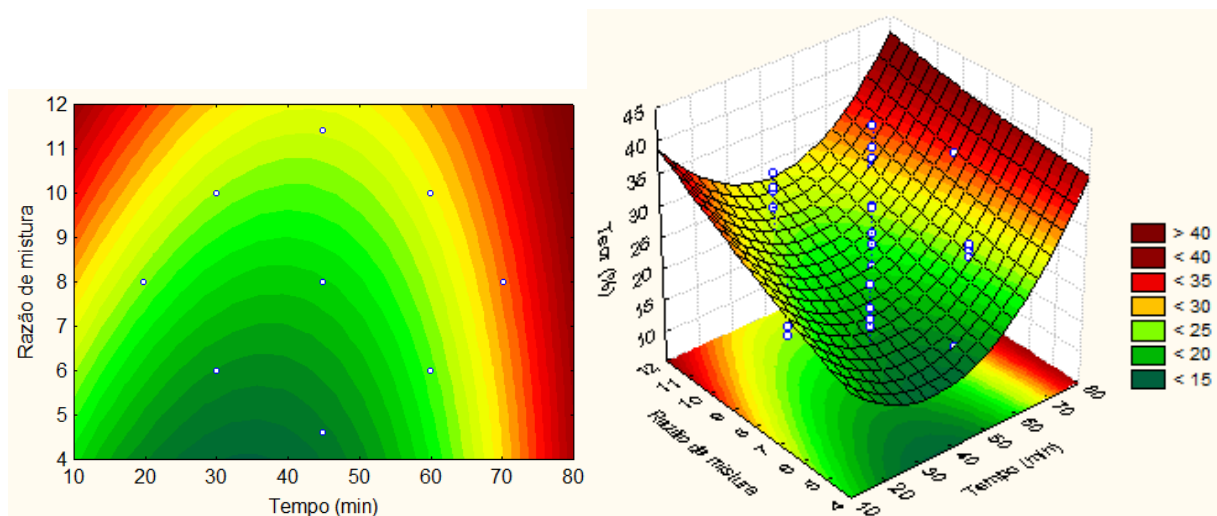


Figura 34 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e razão de mistura, para extração por ultrassom com acetona na temperatura de 35°C.

A Figura 34 mostra o efeito do tempo e da razão de mistura no teor de óleo obtido, à temperatura de 35°C. Verifica-se que para qualquer faixa da razão de mistura (1:4 a 1:11), é possível obter bons teores de óleo, se o tempo de extração for próximo de 80 min. No entanto, para tempos inferiores a 20 min, também, é possível obter bons resultados, desde que aumente a razão de mistura para 1:12. De acordo com a Figura 34, o maior teor de óleo (>40%) pode ser obtido no tempo máximo (80 min) e para maior razão de mistura (1:12).

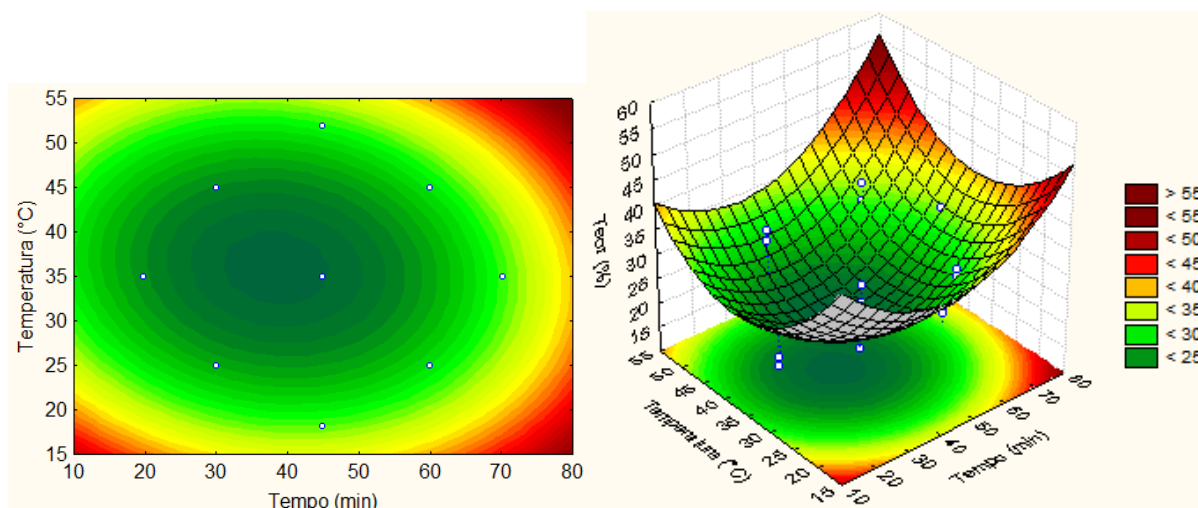


Figura 35 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando tempo e temperatura, para extração por ultrassom com acetona com razão de mistura de 1:8.

A Figura 35 relaciona o efeito do tempo e da temperatura no teor de óleo, com a razão fixa de 1:8. Verifica-se que para um tempo de extração próximo de 80 min, é possível obter teores bons na faixa de temperatura de 15 a 55°C. No entanto, nas condições medianas, em torno de 45 min e 35°C, obtém-se os menores teores de óleo (<25%), indicando que estas condições não favorecem a extração de óleo. De acordo com a Figura 35, o maior teor de óleo (>55%) pode ser obtido na maior temperatura (55°C) e tempo de extração máximo (80 min).

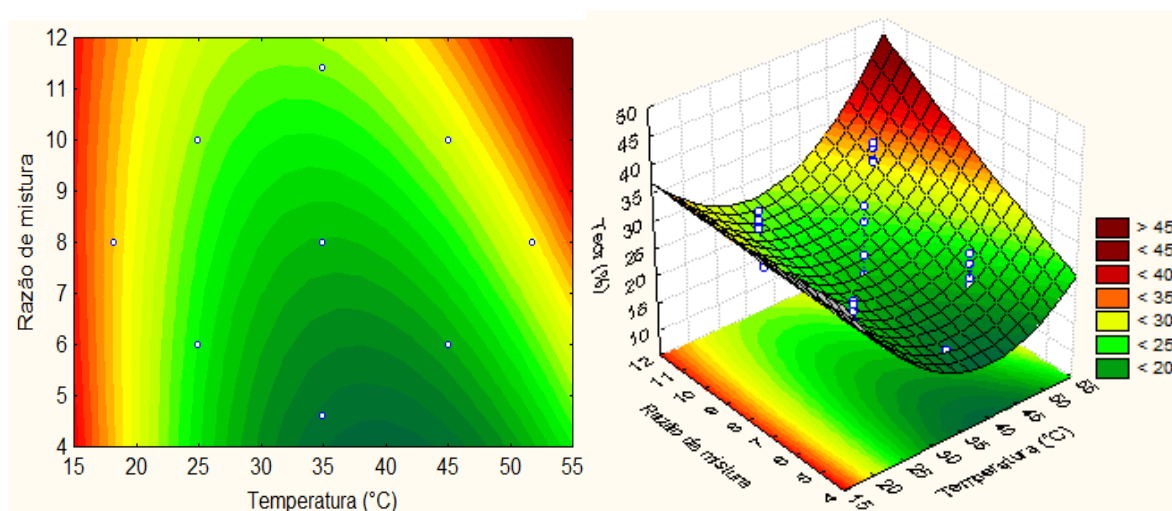


Figura 36 – Gráfico de contorno e curva de superfície de resposta relacionando razão de mistura e temperatura, para extração por ultrassom com éter de petróleo para o tempo de 45 min.

A Figura 36 mostra o efeito do tempo e razão de mistura no teor de óleo obtido, para o tempo de 45 min. Observa-se que nas condições em que a temperatura está acima de 50°C e a razão de mistura acima de 1:10, é possível obter teores acima de 45%.

Por fim, com auxílio do *software Statistica 8.0*, obteve-se a condição ótima para o modelo (Equação 23) de extração do óleo de moringa por banho ultrassônico, utilizando solvente acetona, para o tempo de 70,23 min, temperatura de extração de 51,82°C e razão de mistura 1:11,4.

De um modo geral, o planejamento experimental não favoreceu a obtenção das superfícies de resposta e os gráficos de contornos para a solvente acetona, uma vez que os dados experimentais se encontram, predominantemente, nas regiões verdes. Isto deve-se ao fato, de que os intervalos dos parâmetros foram baseados em estudos de outras oleaginosas, e na maioria dos casos, o solvente utilizado era o hexano.

#### 4.3.5. Comparação entre os teores de óleo obtido para os diferentes métodos de extração

Como pode ser observado, para os solventes acetona e hexano, algumas curvas de superfície de resposta apresentaram regiões com teores de óleo acima de 50%, valor que é relativamente maior dos teores de óleo apresentados na revisão bibliográfica. Para melhor análise, seria necessário realizar outro planejamento experimental nestas regiões, pois de acordo com Barros Neto *et al.* (2003), a metodologia de superfície de resposta é composta de duas etapas: modelagem e deslocamento. A primeira ajusta modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos de planejamentos experimentais. A segunda busca o caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é o caminho no qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

A Figura 37 apresenta o teor de óleo de moringa obtido nos ensaios, numerados de acordo com o planejamento experimental (Tabela 13, 15 e 17), para os solventes hexano, éter de petróleo e acetona, utilizando o método de ultrassom.



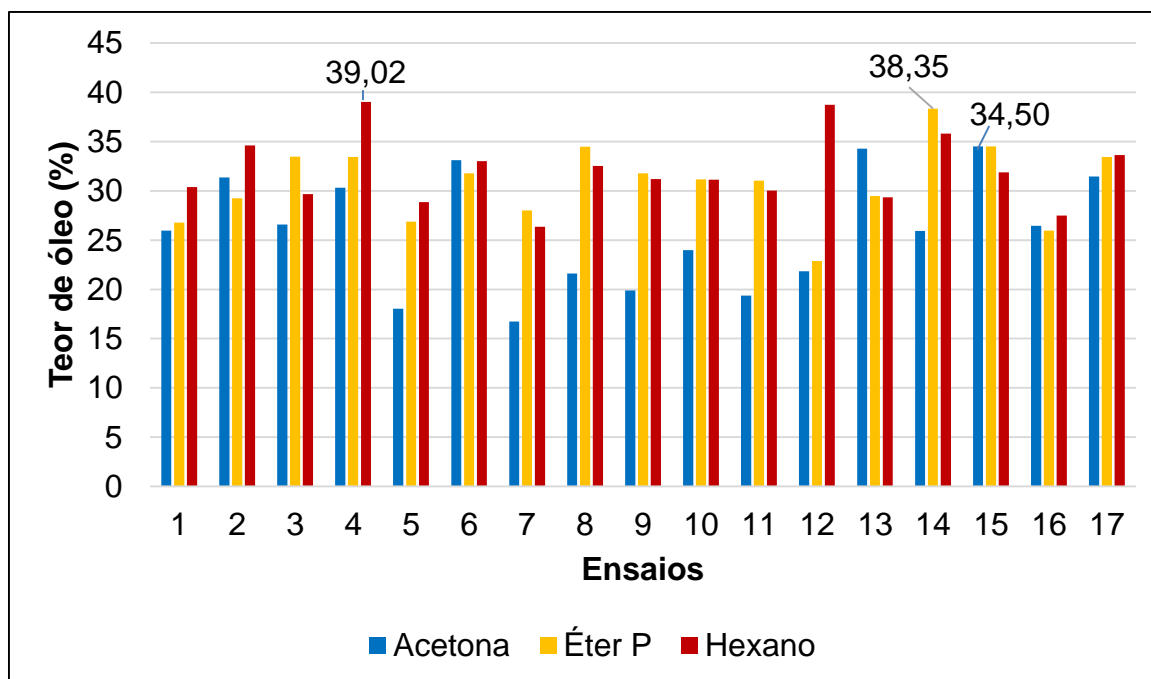


Figura 37 – Teor de óleo (%) obtido para extração do óleo da semente de moringa por meio do método de ultrassom, de acordo com os ensaios do planejamento experimental.

De acordo com a Figura 37, o hexano apresentou um maior teor de óleo em 7 ensaios, seguido do éter de petróleo em 4 e acetona em 3. Os pontos centrais, referentes aos ensaios 9, 10 e 11, apresentaram teores similares para o hexano e éter de petróleo. Uma análise interessante, é que cada solvente se comporta de forma diferente, quando expostos as mesmas condições. Isto favorece quando há limitações no laboratório, por exemplo, se não for possível trabalhar com altas temperaturas, extrações com tempo longo ou com razões de misturas altas, possibilitando a escolha do solvente que se adequa a condição real.

Entre os três solventes, hexano extraiu um maior teor de óleo. O valor ideal de temperatura de extração do hexano, também foi inferior aos outros dois solventes, o mesmo resultado foi relatado por Mani *et al.* (2007) para extração do óleo da semente moringa por meio do método de Soxhlet.

A extração utilizando ultrassom que apresentou maior teor de óleo (39,02%), foi com o solvente hexano, nas condições de 60 min, 25°C e razão de mistura 1:10.

A comparação entre os métodos de extração foi feita por meio do cálculo da eficiência, comparando com o teor de óleo extraído para o método de prensa e ultrassom com o Soxhlet, os resultados são apresentados na Tabela 19.



Tabela 19 – Comparação entre os teores de óleo (%) e eficiência (%) obtido para a extração do óleo de moringa, por meio dos métodos de Soxhlet, prensa e ultrassom.

<b>Método</b>	<b>Condição</b>	<b>Teor de óleo (%)</b>	<b>Eficiência (%)</b>
Soxhlet	hexano, 2 horas, razão de mistura 1:30, temperatura de ebulição (58°C)	40,52	-
Prensa	14 ton/cm <sup>2</sup> , 4 horas	25,60	63,18
Ultrassom	hexano, 1 hora, razão de mistura 1:10 e temperatura 25°C	39,02	96,30

O método de prensa foi o menos eficiente, e o do ultrassom foi bem próximo ao do Soxhlet. Entretanto vale ressaltar, que apesar do ultrassom ter apresentado teor de óleo menor, neste método há uma economia de 50% no tempo, de 66 % quantidade de solvente e na energia, uma vez que é utilizada temperatura ambiente (25°C), demonstrando ser o método de extração mais vantajoso. Porém em escala industrial, a extração por ultrassom é ainda pouco utilizada por requerer alto investimento inicial.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA

A Figura 38 ilustra os óleos extraídos para as melhores condições de cada método de extração, conforme apresentado na Tabela 19.

Como pode ser observado na Figura 38, o óleo extraído pelo método de Soxhlet, foi o que se apresentou mais límpido e com a coloração amarelo mais escura. Já o óleo extraído por ultrassom e prensa apresentaram aspecto turvo, devido à presença de materiais particulados, decorrentes da extração. O óleo extraído por ultrassom apresentou coloração amarelo-esverdeado claro.



Figura 38 – Óleos de moringa extraídos por meio dos métodos de prensa, ultrassom e Soxhlet.

A caracterização físico-química do óleo utilizado para a produção de biodiesel é primordial para atestar a sua qualidade, pois é por estes resultados que se estabelece a técnica que deverá ser utilizada para produção do biodiesel. Os resultados referentes à composição em ácidos graxos, índices de acidez e saponificação, teor de umidade, densidade e viscosidade, de cada método, são apresentados a seguir.

#### 4.4.1 Composição em ácidos graxos

A composição química dos principais ácidos graxos presentes nos óleos obtidos pelos métodos de Soxhlet, prensa e ultrassom, foram determinadas por cromatografia em fase gasosa, e estão apresentadas em termos de ácidos graxos saturados (AGS), monoinsaturados (AGMS) e poli-insaturados (AGPS), conforme a Tabela 20.

Como o ultrassom variou significativamente, quando comparado aos outros métodos e a literatura, as possíveis causas serão discutidas mais à frente. Primeiramente, será discutido os resultados referentes a composição de ácidos graxos, dos métodos de prensa e Soxhlet, que foram concordantes entre si e com a literatura.

O óleo obtido na prensagem e na extração por Soxhlet apresentaram baixo percentual de AGS, sendo o ácido palmítico o dominante. Para produção de biodiesel, sabe-se que quanto maior o número de AGS, maior o número de cetano do combustível, entretanto aumenta, também, o ponto de névoa e de entupimento (RAMADHAS *et al.*, 2005). Conforme Lalas e Tsankins (2002), devido ao seu teor de ácido behênico (22:0) possui uma resistência significativa à degradação oxidativa. O conteúdo de AGPI foi pouco notado. Já o percentual de AGMI foi elevado, tal que a composição de ácido oleico (18:1;9) foi a predominante, cerca de 76%, e não apresentaram diferenças estatísticas entre os métodos. Segundo Knothe (2005), o percentual elevado de oleico produziria um biodiesel com um equilíbrio razoável de propriedades do combustível.

Tabela 20 - Composição em ácidos graxos do óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom.

Composição ácido graxo	Soxhlet	Prensa	Ultrassom	Anwar e Bhangar, (2003)
Mirístico (14:0)	0,16±0,04 <sup>a</sup>	0,11±0,02 <sup>a</sup>	5,43±1,02 <sup>AC</sup>	
Palmítico (16:0)	7,24±0,09 <sup>a</sup>	6,37±0,02 <sup>Ac</sup>	6,11±1,01 <sup>Ac</sup>	6,50
Palmitoleico (16:1)	1,84±0,06 <sup>a</sup>	1,73±0,07 <sup>ac</sup>	9,46±1,11 <sup>AC</sup>	1,00
Estearico (18:0)	5,14±0,09 <sup>a</sup>	5,32±0,07 <sup>Ac</sup>	2,40±1,05 <sup>aC</sup>	5,67
Oleico (18:1;9)	76,43±0,39 <sup>a</sup>	75,98±0,05 <sup>ac</sup>	45,99±1,03 <sup>AC</sup>	76,00
Linoleico (C18:2;9,12)	1,49±0,08 <sup>a</sup>	1,00±0,07 <sup>Ac</sup>	10,25±1,13 <sup>AC</sup>	1,29
Araquídico (C20:0)	2,47±0,02 <sup>a</sup>	2,96±0,05 <sup>Ac</sup>	9,68±1,16 <sup>AC</sup>	3,00
Ácido gadoleico (C20:1)	1,72±0,02 <sup>a</sup>	2,02±0,03 <sup>Ac</sup>	5,09±1,01 <sup>aC</sup>	1,20
Behênico (C22:0)	3,64±0,02 <sup>a</sup>	4,63±0,26 <sup>Ac</sup>	5,60±1,07 <sup>ac</sup>	5,00
AGS	11,57	13,32	29,22	
AGMI	79,69	79,57	60,54	
AGPI	1,41	0,82	10,24	

\*Médias seguidas de letras diferentes na linha, diferem estatisticamente e entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ).

Essa maior razão entre os ácidos graxos insaturados e os ácidos graxos saturados, proporciona um menor ponto de liquefação, elevando a fluidez, que é um

parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização, proporcionando ao biocombustível bom desempenho a baixas temperaturas. Segundo Knothe (2005), óleos com alto teor de ácido oleico estão sendo empregados na produção de biocombustíveis com sucesso, por conseguirem equilibrar as propriedades necessárias para geração do biocombustível ideal.

Voltando a composição de ácido graxo do óleo extraído pelo ultrassom, um dos possíveis motivos para esta diferença é com relação a origem da semente, já que a semente utilizada para extração no ultrassom foi a comprada de um pequeno agricultor e a utilizada na extração por prensa e Soxhlet foi colhida na Fazenda Experimental da UEM.

A fim de confirmar, se o motivo da diferença de composição de ácido graxo era decorrente do método de ultrassom ou da origem da semente, extraiu-se óleo da semente comprada pelo método de prensa e Soxhlet. Os resultados para composição em ácido graxo do óleo da semente comprada são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Composição em ácidos graxos do óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom, para óleo da semente comprada

<b>Composição ácido graxo</b>	<b>Soxhlet</b>	<b>Prensa</b>	<b>Ultrassom</b>
Mirístico (C14:0)	6,04±1,03 <sup>a</sup>	6,03±1,51 <sup>ab</sup>	5,43±1,02 <sup>ab</sup>
Palmítico (C16:0)	5,12±1,01 <sup>a</sup>	5,89±1,78 <sup>ab</sup>	6,11±1,01 <sup>ab</sup>
Palmitoleico (C16:1)	9,71±1,89 <sup>a</sup>	10,81±2,08 <sup>ab</sup>	9,46±1,11 <sup>ab</sup>
Esteárico (C18:0)	2,66±2,05 <sup>a</sup>	2,18±2,23 <sup>ab</sup>	2,40±1,05 <sup>ab</sup>
Oleico (C18:1)	44,29±2,21 <sup>a</sup>	44,97±2,56 <sup>ab</sup>	45,99±1,03 <sup>ab</sup>
Linoleico (C18:2)	10,51±2,25 <sup>a</sup>	9,78±2,43 <sup>ab</sup>	10,25±1,13 <sup>ab</sup>
Araquídico (C20:0)	9,63±2,31 <sup>a</sup>	10,44±2,07 <sup>ab</sup>	9,68±1,16 <sup>ab</sup>
Ácido gadoleico (C20:1)	5,42±2,89 <sup>a</sup>	5,20±2,59 <sup>ab</sup>	5,09±1,01 <sup>ab</sup>
Behênico (C22:0)	6,62±2,01 <sup>a</sup>	4,70±2,54 <sup>ab</sup>	5,60±1,07 <sup>ab</sup>

\*Médias seguidas de letras diferentes na linha, diferem estatisticamente e entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ).

É possível verificar que os resultados ficaram próximos para os três métodos. Comparando com o óleo da semente da UEM, houve um aumento acentuado dos ácidos linoleico e araquídico, elevando a percentagem de ácidos

graxos de cadeia carbônica longa. O aumento de ácido linoleico também, elevou o percentual de ácidos graxos poli-insaturados.

Possivelmente, a diferença de caracterização é decorrente da semente em virtude das diferentes características do solo, condições climáticas, tempo de maturação e período de colheita nas quais as sementes foram submetidas. Segundo Anwar *et al.* (2005), a quantificação dos compostos presentes na semente pode variar de acordo com as condições ambientais e geológicas da região e de cultivo da planta.

Souza (2014) ao estudar a composição em ácidos graxos mensal do óleo da amêndoa da macaúba, de junho/2012 a fevereiro/2013, verificou que houve diferenças significativas. O óleo apresentou um teor de AG insaturados superiores no fruto verde, e inferior no fruto maduro. As diferentes épocas de colheita também influenciaram na composição de AG do óleo.

#### 4.4.2 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) foi realizado para os seguintes óleos:

- Óleo extraído por prensa, com a semente da Fazenda da UEM;
- Óleo extraído por Soxhlet, com a semente da Fazenda da UEM;
- Óleo extraído por prensa, com a semente comprada;
- Óleo extraído por Soxhlet, com a semente comprada;
- Óleo extraído por ultrassom, com a semente comprada;

Como pode ser observado, nos resultados apresentados na Figura 39, a extração por Soxhlet foi a que apresentou maior IA comparando os óleos extraídos da mesma semente de origem. Esse aumento pode ser atribuído ao uso da temperatura na extração, uma vez que a prensagem e o ultrassom ocorreram à temperatura ambiente. Altas temperaturas provocam a degradação dos triacilglicerídeos, favorecendo a formação de ácidos graxos livres.

O IA das sementes compradas foi maior que o da semente da UEM. A acidez dos óleos e gorduras brutas é decorrente da hidrólise enzimática que ocorre na semente ou no fruto em condições de alta umidade, concordando com os

resultados obtidos, já que a semente comprada apresentou uma umidade inicial de 8,2% e a da fazenda da UEM, em torno de 7,2%.

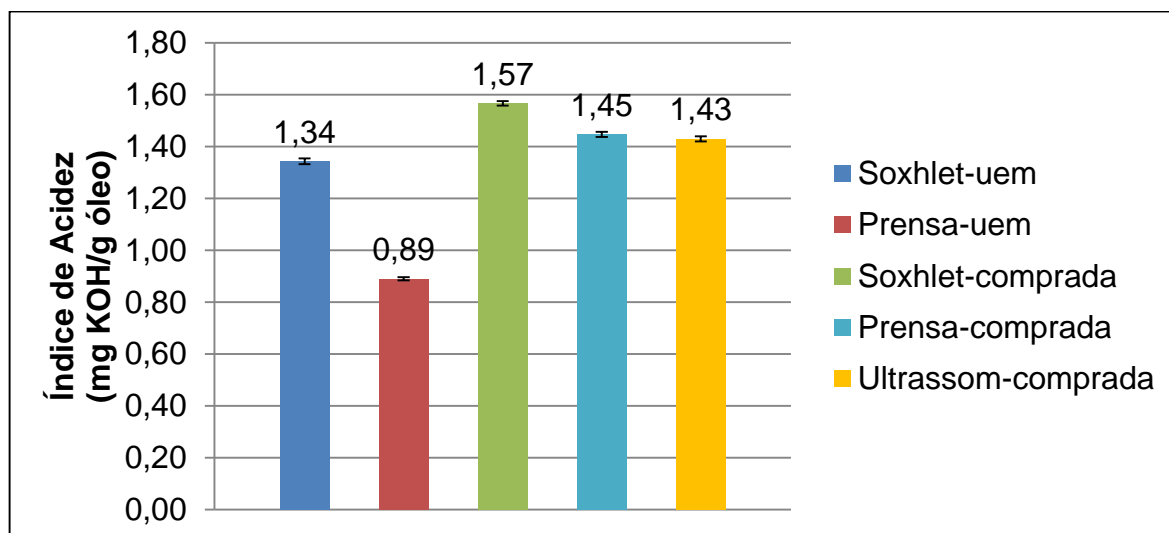


Figura 39 – Índice de acidez para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom.

Tsankins *et al.* (1998) relataram que o óleo extraído da semente de moringa, por meio do método de Soxhlet com o solvente hexano, apresentou IA de 2,28 mg KOH/g e de 1,64 mg KOH/g para extração com prensa. Anwar e Bhanger (2003) relataram um IA de 0,79 mg KOH/g para o óleo de moringa.

A determinação da acidez é uma das análises mais relevantes para produção de biocombustíveis, visto que o excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de transesterificação, na presença de catalisadores básicos. Óleos com elevada acidez, se aplicados diretamente no processo de transesterificação etílica inviabilizam a separação de fases, éster e glicerina, mesmo com a remoção do excesso de álcool (KNOTHE, 2005).

O ideal é que os valores para o índice de acidez sejam os menores possíveis, para Zagonel (2000), o óleo ideal para a produção de biodiesel deve apresentar uma acidez abaixo de 2 mg KOH/g, reduzindo, assim, etapas de tratamento da matéria-prima, as quais geralmente demandam tempo, custos e geração de resíduos para o descarte. Todos os óleos apresentaram o valor do IA dentro do limite máximo estabelecido. A acidez normalizada pela ANP, para biocombustíveis, é de no máximo 0,5 mg KOH/g.

#### 4.4.3 Índice de Saponificação

Os valores de índice de saponificação para os óleos extraídos são apresentados na Figura 40.

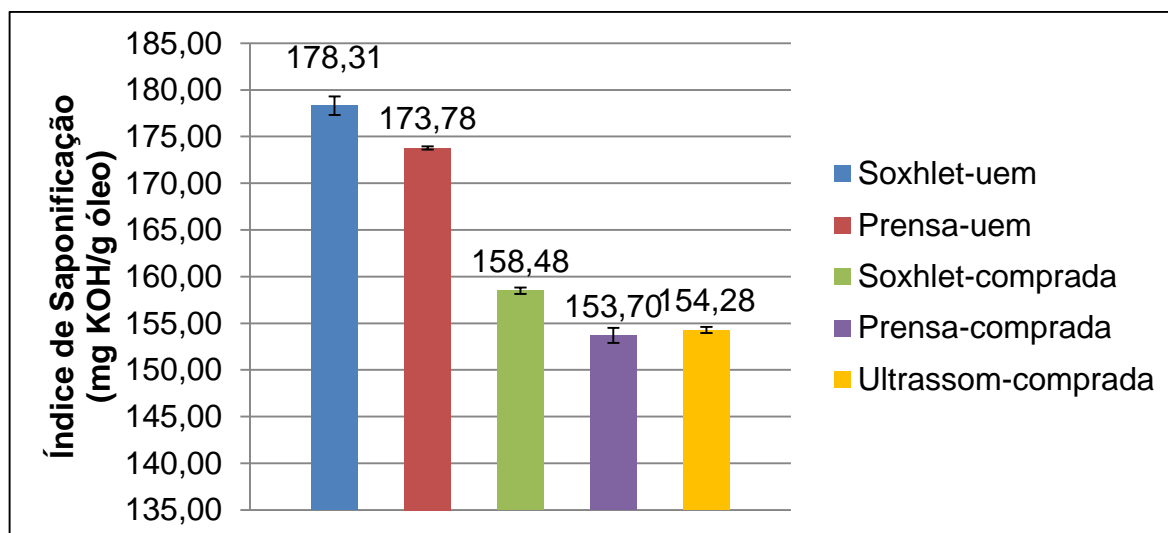


Figura 40 – Índice de saponificação para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom.

A reação de saponificação pode estabelecer o grau de estabilidade do óleo, no qual valores elevados indicam a redução da massa molecular, devido à quebra das cadeias de triacilglicerídeos, em decorrência da exposição à luz e altas temperaturas.

O óleo da semente da UEM apresenta índice de saponificação elevado, comparado ao da semente comprada. Ao analisar a composição em ácidos graxos, verificou-se que a semente comprada apresentou um percentual maior de ácidos graxos de cadeia longa (18:2;9,12, 20:0, 20:1 e 22:0) do que a semente da UEM. Como o IS é inversamente proporcional à massa molecular do óleo, então espera-se que quanto menor o IS maior será a quantidade de AG de cadeia longa, concordando com os resultados obtidos.

Desta forma, possivelmente, a semente de moringa comprada pode ter sido colhida em um tempo de maturação menor, de tal modo que os triacilglicerídeos foram pouco expostos a luz e variações de temperaturas, logo por este motivo, apresentavam-se, ainda, com cadeias carbônicas maiores e com mais insaturações do que o óleo da semente da Fazenda da UEM.

Comparando os métodos de extração, o método de Soxhlet apresentou IS maiores em relação a prensa e ultrassom, evidenciando que o uso da temperatura provoca a degradação dos triacilglicerídeos, favorecendo a formação de ácidos graxos de cadeias carbônicas menores, reduzindo a massa molecular e aumentando o IS.

Tsankins *et al.* (1998) relataram que o óleo extraído da semente de moringa, por meio do método de Soxhlet com o solvente hexano, apresentou IS de 188,70 mg KOH/g e de 184,16 mg KOH/g para extração com prensa. Anwar e Bhangar (2003) relataram um IS de 186,67 mg KOH/g para o óleo de moringa.

#### 4.4.4 Teor de umidade

Os teores de umidade obtidos para os métodos de extração são apresentados na Figura 41.

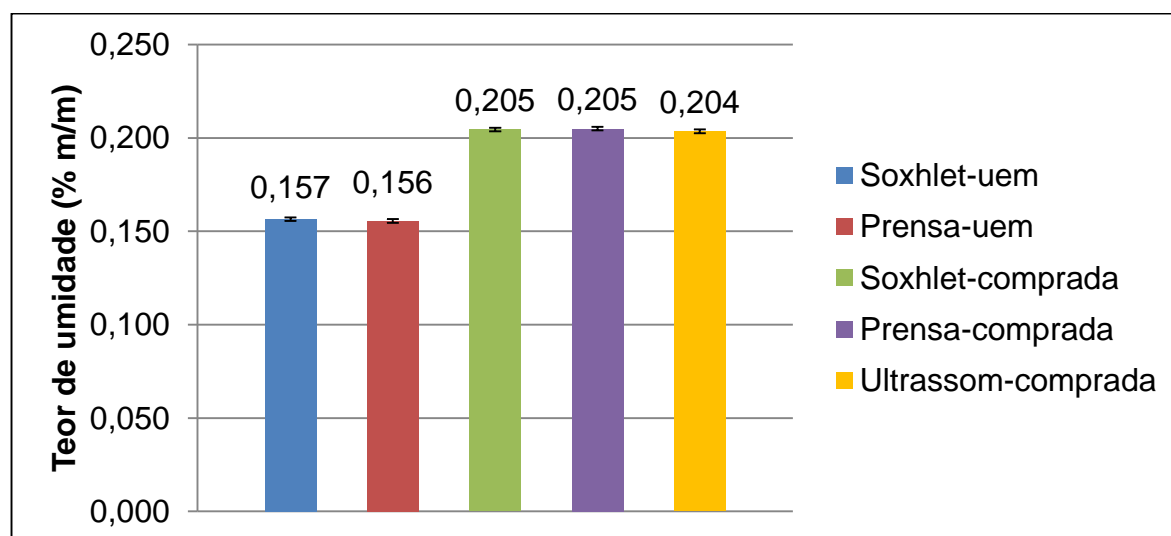


Figura 41 – Teor de umidade para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom.

O ideal é que o óleo apresente baixo teor de umidade, para não favorecer as reações de hidrólises, interferindo na reação de transesterificação. A presença de água dificulta a separação do produto, reduzindo o rendimento da reação e aumentando o custo de produção provocado pela purificação da matéria-prima



Os óleos da semente comprada apresentaram maior teor de umidade do que o óleo da semente da UEM, possivelmente, pode ser devido ao fato de que a semente comprada apresentou maior teor de umidade (8,0%) do que a semente da UEM (7,0%).

Silva (2013) relatou que o óleo extraído da semente de moringa, por meio do método de Soxhlet com o solvente hexano, apresentou teor de umidade de 0,343 % (m/m) e de 0,186 % (m/m) para extração com prensa.

Para o biodiesel, segundo a ANP, o conteúdo máximo de água é 0,05%, pois a sua presença aumenta acidez do combustível e a sua corrosividade.

#### 4.4.5 Massa específica

As massas específicas determinadas a 20°C, para os óleos extraídos pelos métodos de prensagem, Soxhlet e ultrassom encontram-se na Figura 42.

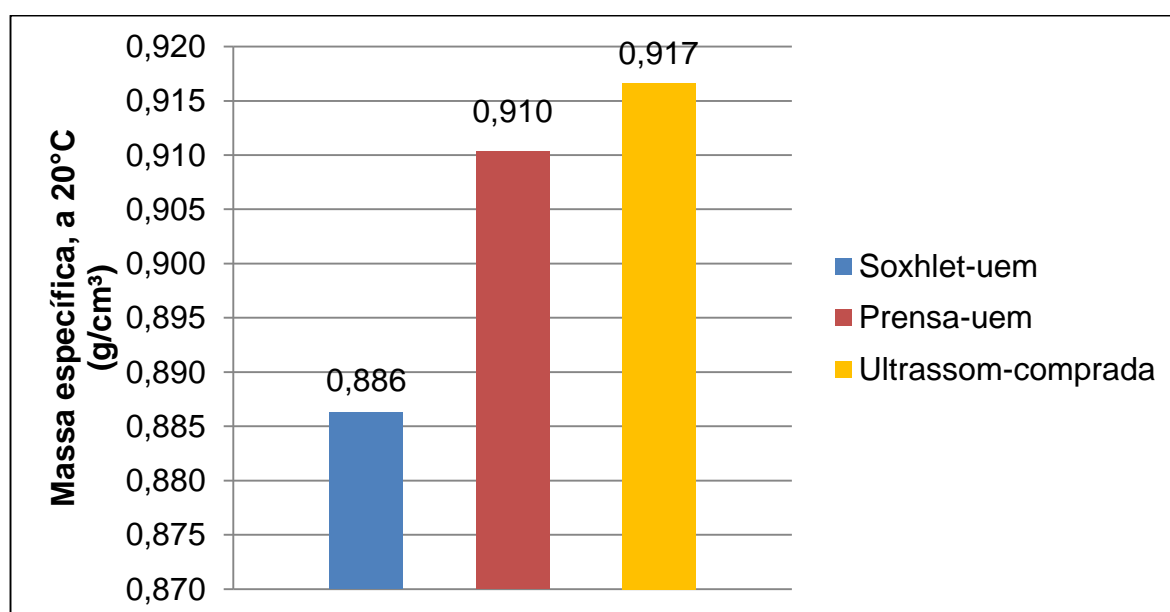


Figura 42 – Densidade a 20°C para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom.

Os óleos extraídos por ultrassom e prensa apresentaram uma massa específica maior do que o Soxhlet, devido à presença dos materiais particulados.

O maior resultado para a massa específica, foi referente ao óleo da semente comprada, pois este apresentou uma maior quantidade de ácidos graxos de cadeia longa e a massa específica sofre variações de acordo com o tamanho das cadeias de ácido graxos presentes no óleo.

Em geral, a massa específica do óleo vegetal é maior do que a do biocombustível. Segundo a ANP, a densidade do biodiesel, a 20°C, deve variar de 0,850 a 0,900 g/mL.

Tsankins *et al.* (1998) relataram que o óleo extraído da semente de moringa, por meio do método de Soxhlet com o solvente hexano, apresentou massa específica, a 24°C, de 0,8882 g/mL e 0,9016 g/mL para extração com prensa. Anwar e Bhangar (2003) relataram teor de umidade de 0,8809 g/mL para o óleo de moringa.

#### 4.4.6 Viscosidade cinemática

Os resultados para a viscosidade cinemática a 40°C são apresentados na Figura 43.

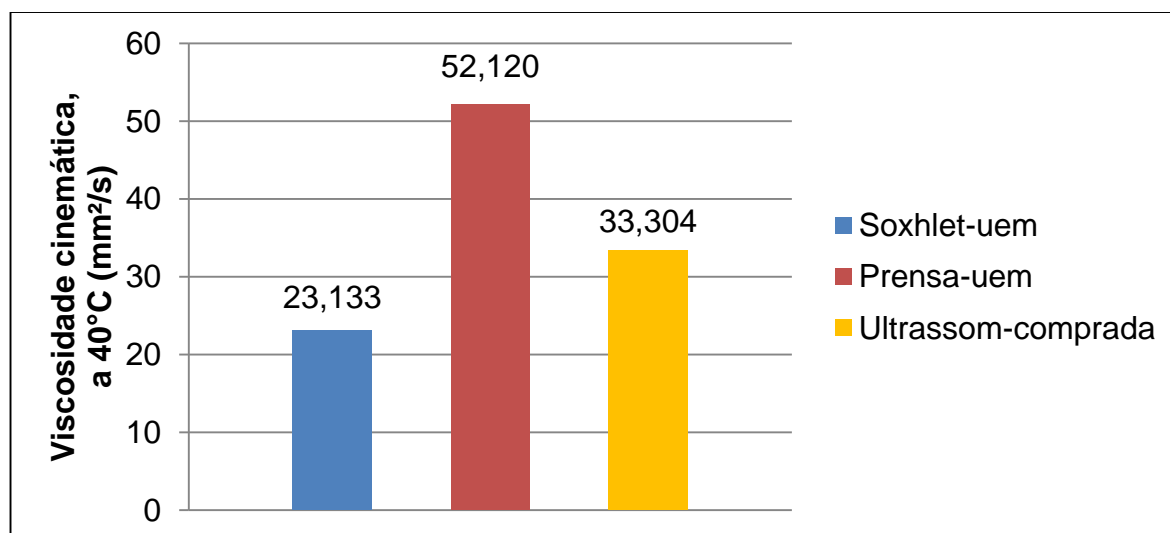


Figura 43 – Viscosidade cinemática 40°C para o óleo de moringa extraído por Soxhlet, prensa e ultrassom.

Nota-se que a extração por prensa apresentou o óleo com maior viscosidade, pelo fato desta extração possuir uma quantidade maior de partículas resultantes do seu processo.

A viscosidade representa um parâmetro importante para avaliar a facilidade do fluxo de combustível pelos compartimentos dos motores, tal que a reação de transesterificação reduz em aproximadamente 10 vezes esta característica do óleo para o biocombustível (RAMADHAS *et al.*,2005). De acordo com a ANP, a viscosidade cinemática do biodiesel a 40°C deve estar na faixa de 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s.

Tsankins *et al.* (1998) relataram que o óleo extraído da semente de moringa, por meio do método de Soxhlet com o solvente hexano, apresentou viscosidade dinâmica, de 62 cP e 91 cP para extração com prensa.

#### 4.4.7. Comparação entre a caracterização química dos óleos de moringa extraído por meio dos diferentes métodos

A Tabela 22 apresenta uma comparação entres as características químicas do óleo de moringa obtidos neste trabalho com os óleos de moringa utilizados na produção de biodiesel, relatados na literatura. Silva *et al.* (2010), Rashid *et al.* (2011) e Fernandes *et al.* (2015).

Tabela 22 – Comparação do óleo de moringa do presente trabalho com relatados na literatura, para produção de biodiesel.

Análises	Literatura			Presente trabalho		
	Fernandes <i>et al.</i> (2015)	Rashid <i>et al.</i> (2011)	Silva <i>et al.</i> (2010)	Soxhlet	Prensa	Ultrassom
IA (mg/KOH)	13,2	0,94	4	1,34	0,89	1,43
IS (mg/KOH)	179	182,48	-	178,31	173,78	154,28
Viscosidade cinemática, a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	44,5	-	43,4	17,43	42,75	33,30
TU (%m/m)	0,84	-	-	0,156	0,157	0,204
Massa específica, a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	-	-	0,912	0,886	0,910	0,917

Os resultados obtidos para a caracterização físico-química do óleo de moringa do presente trabalho são similares com os relatos na literatura. Com exceção do IA apresentado por Fenandes *et al.* (2015), que devido ao fato do óleo apresentar alta acidez, realizou tratamento de esterificação reduzindo a acidez do óleo, para então realizar a transesterificação alcalina para a produção de biodiesel.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados e dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- Quanto a caracterização física e química da semente:

A semente de moringa *in natura* apresentou, em média, 7,7 mm de largura, 7,9 mm de comprimento, 6,8 mm de espessura e 0,93 de esfericidade. O ângulo de repouso para a semente ficou em torno de  $35,97^\circ$  e a massa aparente específica foi de aproximadamente  $0,605 \text{ g/cm}^3$ .

Pela análise química, pode-se observar que a semente de moringa contém elevadas quantidades de óleo (36,28 %), fazendo desta semente uma potencial matéria-prima para produção de biodiesel. A análise também revelou um elevado teor de proteínas (33,03 %), favorecendo o emprego da torta resultante da extração, coproduto. Além disso, a semente apresentou um baixo teor de umidade (7,11%) e 1,85% de carboidratos, 18,84% de fibras e 2,89% cinzas.

- Quanto ao processo secagem da semente de moringa:

Para o processo de secagem das sementes, verificou-se que o aumento da temperatura de secagem exerce influência positiva no processo, provocando o aumento da taxa de secagem, da difusividade efetiva e a energia de ativação, e diminuindo o tempo de secagem.

A aplicação dos modelos matemáticos de Aproximação da Difusão, Logarítmico, Verna, Thompson, Newton, Page, Henderson, Henderson Modificado e Dois Termos aos dados experimentais de secagem, mostrou que os modelos de Aproximação da difusão e Verna foram os que melhores se ajustaram as temperaturas de  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ . Para a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , o modelo que melhor se ajustou foi o Logarítmico.

- Quanto ao processo de extração do óleo da semente de moringa:

O processo de secagem não influenciou, positivamente, na extração do óleo de moringa, por meio do método de Soxhlet, uma vez que o teor obtido para semente *in natura* foi significativamente maior, do que os das sementes secas. Quanto aos métodos de ultrassom e prensa, o teor de óleo obtido foi, estatisticamente, igual para as sementes secas e *in natura*. Por este motivo, o processo de secagem da semente é dispensável, com finalidade de aumentar o teor de óleo extraído.

Verificou-se que os solventes isopropanol e etanol não apresentaram bons teores e os óleos obtidos apresentavam incrustações e coloração escura. Entre os três solventes, o hexano é o solvente mais barato e foi o que apresentou maior seletividade para a extração do óleo de moringa para o método de Soxhlet e ultrassom.

Na extração por Soxhlet os resultados ficaram semelhantes aos da literatura. Verificou-se que o aumento do tempo de extração aumentou o teor de óleo. Apesar, do maior teor de óleo (47,05%) ter sido obtido para um tempo de extração de 8h, com o solvente hexano, a extração do óleo por um período de 2h forneceu teor de óleo satisfatório (40,52%).

Na extração por prensa os resultados ficaram semelhantes ao da literatura. Verificou-se que o aumento da pressão e do tempo e extração aumentaram o teor de óleo obtido. O maior teor de óleo (25,60%) foi obtido aplicando uma pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup>, por um período de 4 horas. A partir de 4 horas o teor de óleo permaneceu constante para todas as pressões.

A extração por ultrassom, utilizando o solvente hexano, foi a que forneceu maior teor de óleo (39,02%) para o tempo de 60 minutos, temperatura de 25°C e razão de mistura 1:10. Verificou-se que a condição ótima para extração foi no maior tempo (70,23 min) e razão de mistura (1:11,4) e na menor temperatura (18°C), na qual verificou-se que o aumento da temperatura influenciou negativamente no processo de extração.

Apesar da extração por Soxhlet ter apresentado um maior teor de óleo, para todas as condições, o método de ultrassom é o mais econômico, uma vez que com menor tempo de residência, quantidade de solvente e temperatura, apresentou uma eficiência próxima ao do Soxhlet.

- Caracterização química do óleo extraído

O método de extração não influenciou na composição em ácido graxo do óleo. Entretanto, as sementes de regiões diferentes apresentaram óleos com a composição em ácido graxo, significativamente, diferentes.

O óleo extraído da semente da Fazenda experimental da UEM apresentou elevado teor de ácido oleico (75,98 a 76,43%), palmítico (6,37 a 7,24%), araquídico (2,96 a 2,47%) e behênico (4,63 a 3,64%), estando de acordo com a literatura. Já o óleo da semente comprada apresentou predominância do ácido oleico (44,49 a 45,99%), com elevadas quantidades do ácido linoleico (9,78 a 10,51%) e araquídico (9,63 a 10,44%).

O óleo da semente de moringa extraído pelos três métodos pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel, uma vez que a caracterização do óleo apresentou características propícias para a produção de biodiesel.

**CAPÍTULO 6****BIBLIOGRAFIA**

ABDULKARIM, S. M.; LONG, K.; LAI, O. M.; MUHAMMAD, S. K. S., & GHAZALI, H. M. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 253-263, 2005.

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, p.349-353,1999.

AGRA NETO, A. C. **Avaliação do potencial inseticida de lectinas de sementes de *Moringa oleifera* contra larvas de *Aedes aegypti* resistentes e susceptíveis a organofosfato e adultos de *Sitophilus zeamais***. 2014. 97 p. Tese de Doutorado. Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

ANDRADE, A.G.; JUNIOR, L.A.R.; SANTOS, R.B.; SOLETT, J.I.; CARVALHO, S.H.V. **Estudo do processo de extração do óleo da *Moringa oleifera***, In: Encontro Nacional de Moringa, 2009, Aracaju Sergipe, Anais.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 28 nov. 2013.

ANWAR, F.; ASHRAF, M.; BHANGER, M.I. Interprovenance variation in the composition of *Moringa oleifera* oilseeds from Pakistan. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 82, n. 1, p. 45–51, 2005.

ANWAR, F.; BHANGHER, M.I. Analytical Characterization of *Moringa oleifera* Seed Oil Grown in Temperate Regions of Pakistan. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 6558-6563, 2003.

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M.; GILANI, A. H. *Moringa oleifera*: a food plant with multiple medicinal uses. **Phytotherapy research**, v. 21, n. 1, p. 17-25, 2007.

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M.; GILANI, A.H. *Moringa oleifera*: A food plant with multiple medicinal uses. **Phytotherapy Research**, v. 21, p. 17-25, 2007.



AOAC: ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 17th ed, 2000.

AQUINO, L. P. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Alimento). Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, 2007.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos**. 6 Ed. Editora FGV, 2015.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211-245, 2013.

AVIARA, N. A.; PODER, P. P.; ABBAS, T. Moisture-dependent physical properties of Moringa oleifera seed relevant in bulk handling and mechanical processing. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 96-104, 2013.

AYERZA, R. Seed yield components, oil content, and fatty acid composition of two cultivars of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) growing in the Arid Chaco of Argentina. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 389-394, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 299 p.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A.L. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 120-126, 2007.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLEY, A. E. V. **Food Engineering Operations**. Linton Road, England: Elsevier Applied Science, 1990.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company. 1992.

CASTRO, M. L.; GARCIA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. **Analytica chimica acta**, v. 369, n. 1, p. 1-10, 1998.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Convers Manag**, v. 50 , p. 14-34, 2009.

DOYMAZ, I. Drying behaviour of green beans. **Journal of Food Engineering**, v.66, p. 161-165, 2005.

DOYMAZ, I.; PALA, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, v.60, p. 125-130, 2003.

DUNFORD, N. T.; ZHANG, M. Pressurized solvent extraction of wheat germ oil. **Food Research International**, v. 36, n. 9, p. 905-909, 2003.

EMBRAPA PANTANAL. **Moringa: alternativa para alimentação do gado em época de seca**. Corumbá-MS, 2010. Disponível em: <http://www.cpap.embrapa.br/destaques/2010materia05.html>. Acesso em: 06/01/2014.

FARIA, R.Q.; TEIXEIRA, I.R.; DEVILLA, I.A.; ASCHERI, D.P.; RESENDE, O. Cinética de secagem de sementes de crambe. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.

FERNANDES, D. M.; SOUSA, R. M.; DE OLIVEIRA, A.; MORAIS, S. A.; RICHTER, E. M.; & MUÑOZ, R. A Moringa oleifera: A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives. **Fuel**, v. 146, p. 75-80, 2015.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

FREITAS, L. S. **Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos**. 2007. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FRIGHETTO, R.T.S.; FRIGHETTO, N.; SCHNEIDER, R.P.; LIMA, P.C.F. O potencial da espécie Moringa oleifera (Moringaceae).I. A planta como fonte de coagulante natural no saneamento de águas e como suplemento alimentar. **Revista Fito**, v. 3, n. 2, p. 78-88, 2007.

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.

GARCIA, D. C.; BARROS, A. C. S. A.; PESKE, S. T.; MENEZES, N. L. A secagem de sementes. **Ciência Rural**, v. 34, n. 2, p. 603-608, 2004.

GEANKOPLIS, C. **J.Transport Processes and Unit Operations**, 3ª ed., Prentice-Hall, p. 754-794, 1993.

GOPALAN, C., SASTRI, B. V. R.; BALASUBRAMANIAN, S. C. **Nutritive value of Indian foods**. National Institute of Nutrition, Hyderabad, India, 1971.

GOULA, A. M. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil– Kinetic modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 492-498, 2013.

GUEDES, A. M. M. **Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO<sub>2</sub> supercrítico**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

GUTIÉRREZ, L.F.; RATTI, C.; BELKACEMI, K. Effects of drying method on the extraction yields and quality of oils from quebec sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) seeds and pulp. **Food chemistry**, v. 106, n. 3, p. 896-904, 2008.

HELDMAN, D.R.; HARTEL, R.W. **Principles of food processing**. New York: Chapman & Hall, 2000.

HENDERSON, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. **Transactions of the ASAE**, v. 17, p. 1167- 1168, 1974.

HENDERSON, S. M.; PABIS, S., Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agriculture Engineering**, v.33, p. 169-174, 1961.

JESUS, A.R.; MARQUES, N.S.; SALVI, E.J.N.R.; TUYUTY, P.L.M.;PEREIRA, S.A. **Dossiê técnico: Cultivo da Moringa Oleífera**. Instituto Euvaldo Lodi – IEL/BA, 2013.

JIANYONG, W.; LIDONG, L.; FOO-TIM, C. Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, p. 347-352, 2001.

JOLY, A.B. **Botânica: Introdução a taxonomia vegetal**. 13 ed. São Paulo: Ed. Nacional, 2005.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 98-108, 2007.

KEEY, R.B. **Introduction to industrial drying operations**. Oxford: Pergamon Press, 1978.

KHAN, Y.T.M.; ATABANI, A. E., BADRUDDIN, I. A., BADARUDIN, A., KHAYOON, M. S., & TRIWAHYONO, S. Recent scenario and technologies to utilize

non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 840-851, 2014.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KORN, MAURO; PEREIRA, M. G.; BORGES, S. S. Algumas aplicações analíticas dos ultra-sons. **Bol. Soc. Port. Quimica. Lisb**, v. 96, p. 51-56, 2005.

LALAS, S.; TSAKINS, J. Characterization of Moringa oleifera seed oil variety “Periyakulam 1”. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, p. 65-77, 2002.

LI, H. **Ultrasound and Microwave Assisted Extraction of Soybean Oil**. 2002. 77 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia da Engenharia de Biosistemas). Universidade do Tennessee, Tennessee, 2002.

LOU, Z.; WANG, H.; ZHANG, M.; WANG, Z. Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 1, p. 13-18, 2010.

LUZ, G. R. **Modelagem Matemática e Análise do Secador Rotativo de Farelo de Soja**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of food engineering**, v. 29, n. 1, p. 75-97, 1996

MANI, S.; JAYA, S.; VADIVAMBAL, R. Optimization of solvent extraction of Moringa (Moringa oleifera) seed kernel oil using response surface methodology. **Food and Bioproducts Processing**, v. 85, n. 4, p. 328-335, 2007.

MARQUES, E.R. **Alterações químicas, sensoriais e microscópicas do café cereja descascado em função da taxa de remoção de água**. 2006. 85 p. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. D. C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2007.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5 Ed., New York: McGraw-Hill, 1993.

MCLAUGHLIN, C. P., & MAGEE, T. R. A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 35, n. 3, p. 267-280, 1998.

MELECCHI, M.I.S.; PÉRES, V.F.; DARIVA, C.; ZINI, C.A.; ABAD, F.C.; MARTINEZ, M.M.; CARAMÃO, E.B. Optimization of the sonication extraction method of *Hibiscus tiliaceus* L. flowers. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 13, n. 3, p. 242-250, 2006.

MENEZES, M. L. .2014. **Estudo dos Processos de Secagem e de Extração para Produção do Óleo Bruto de Semente de Uva**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá,2014.

MENON, A.S.; MUJUNDAR, A.S. Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A.S. **Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcel Dekker Inc., 1987.

**MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE**. Disponível em: <http://http://www.ministeriodomeioambiente.gov.br>. Acesso em: 28 nov. 2013.

MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York, Gordon and Breach Pub, 1978.

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

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

MOTTA LIMA, O. C. **Estudo sobre a secagem de folhas de celulose**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

NNAN Y.; KAMARUDIN, S.K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Convers Manag**, v. 52, p. 2741-2751, 2011.

OLSEN, A. Low technology water purification by bentonite clay and Moringa oleifera seed flocculation as performed in Sudanese villages: effects on *Schistosoma mansoni cercariae*. **Water research**, v. 21, n. 5, p. 517-522, 1987.

PAGE, G.E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. Indiana, 1949, Thesis (M. Sc.), Purdue University.

PARK, K. J.; COLATO, A.; OLIVEIRA, R. A. Conceitos e equipamentos de secagem. Campinas, v.1, 2007.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1302-1306, 2009.

PEREIRA, C. S. S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo de pinhão-mansão (*Jatopa curcas* l)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.

PIGHINELLI, A. L. M. T., PARK, K. J., RAUEN, A. M., BEVILAQUA, G., & FILHO, J. A. G. Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 66-71, 2008.

PONCIANO, S.M.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The Thin-layer Drying Characteristics of Garlic Slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996.

RAMACHANDRAN, C.; PETER, K. V.; GOPALAKRISHNAN, P. K. Drumstick (*Moringa oleifera*): a multipurpose Indian vegetable. **Economic Botany**, v. 34, n.3, p. 276-283, 1980.

RAMADHAS, A.; JAYARAJ, S.; MURALLEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**. v.84, n.4, pp. 335-3340, 2005.

RAMOS, L. P.; DA SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RANGEL. M.S.A. **Moringa oleifera; uma planta de uso múltiplo**. Cicular Técnica, 9. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 1999.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ASHRAF, M.; SALEEM, M.; YUSUP, S. Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleifera* oil: Biodiesel production. **Energy conversion and Management**, v. 52, n. 8, p. 3034-3042, 2011.

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

RATHAMANN, R.; SANTOS, O. I. B.; PADULA, A. D. ;PLÁ, J. V. J. A. **Biodiesel: Uma Alternativa Estratégica Na Matriz Energética Brasileira?** Página Oficial do Biodiesel do Governo Federal do Brasil. Brasília - DF 2005.

ROBERTS, J.S.; KIDD, D.R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 460-465, 2008.

ROCHA, R. P.; MELO, E.C.; RANDUNZ, L. Influence of drying process on the quality of medicinal plants: A review. **Journal of Medicinal Plants Research**, v.5, n.33, p. 7076-7084, 2011.

SCHNEIDER, R. C. S. Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino. 2003. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Rio grande do Sul, 2003.

SILVA, F.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, R.; JÚNIOR, P. Efeito do beneficiamento nas propriedades físicas e mecânicas dos grãos de arroz de distintas variedades. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 5, n. 1, p. 33-41, 2003.

SILVA, J. P.; SERRA, T. M.; GOSSMANN, M.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. Moringa oleifera oil: studies of characterization and biodiesel production. **Biomass and bioenergy**, v. 34, n. 10, p. 1527-1530, 2010.

SILVA, M.O. **Caracterização física e química da semente de *Moringa oleífera* e estudo do processo de obtenção de óleo**. 2013. 50 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

SILVA, P.C.G.; VASCONCELOS, V.M.; VIEIRA, A.C.; OLEIVEIRA, R.P.S.; SILVA, G.F. **Estudo da eficiência de extração de óleo de semente de *Moringa oleífera* Lam por diferentes solvente**, In: Encontro Nacional de Moringa, 2009, Aracaju Sergipe, Anais.

SILVA, W. R. Seed performance after exposure to high temperatures. **Scientia Agricola**, v.55, p.102-109, 1998.

SIMOES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. UFRGS; Florianópolis: UFSC, 2001.

SINGH, J.; BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**, v. 1, 6 Ed. Rio de Janeiro: Ltc, 1996.

SOUZA, G.K. **Extração e obtenção de ésteres etílicos por reação de esterificação a partir do óleo de macaúba**. 2014. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. CRC Press, 1986.

TANDY, D. C. **Oilseed extraction**. In: WAN, P. J. Introduction to fats and oils technology. Champaign, Illinois: American il Chemists' Society, 1991.

TANGO, J.S.; CARVALHO, C.R.L.; SOARES, N.B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 1, p. 17-23, 2004.

THOMPSON, T. L; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying – A new model. **Transaction of the ASAE**, v. 11, n. 4, p. 582-586, 1968.

TIAN, Y.; XU, Z.; ZHENG, B.; LO, Y. M. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 202-208, 2013.

TOĞRUL, İ. T.; PEHLIVAN, D. Modelling of thin layer drying kinetics of some fruits under open-air sun drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 3, p. 413-425, 2004.

TREYBAL, E. R. **Mass-transfer operations**. McGraw-Hill Book Company, 1981.

TSAKNIS, J.; LALAS, S.; GERGIS, V.; SPILIOTIS, V. A total characterisation of Moringa oleifera Malawi seed oil. **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v. 75, p. 21-28, 1998.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel processing technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005

VERNA, L. R.; BUCKLIN, R. A.; ENDAN, J. B.; WRATTEN, F. T. Effects of drying air parameters on rice drying models. **Transactions of the ASAE**, v. 28, p. 296-301, 1985.

VISENTAINER, J.V.; JÚNIOR SANTOS, O. O. **Produção e controle de qualidade do biodiesel de óleos e gorduras**. Maringá: Eduem, 2013.

WEI, F.; GAO, G. Z.; WANG, X. F.; DONG, X. Y.; LI, P. P.; HUA, W.; CHEN, H. Quantitative determination of oil content in small quantity of oilseed rape by ultrasound-assisted extraction combined with gas chromatography. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 15, n. 6, p. 938-942, 2008.

YALDIZ, O.; ERTEKIN, C.; UZUN, H. I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. **Energy**, v. 26, n. 5, p. 457-465, 2001.



ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

ZHANG, Z. S.; WANG, L. J.; LI, D.; JIAO, S. S.; CHEN, X. D.; MAO, Z. H. Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 192-198, 2008.

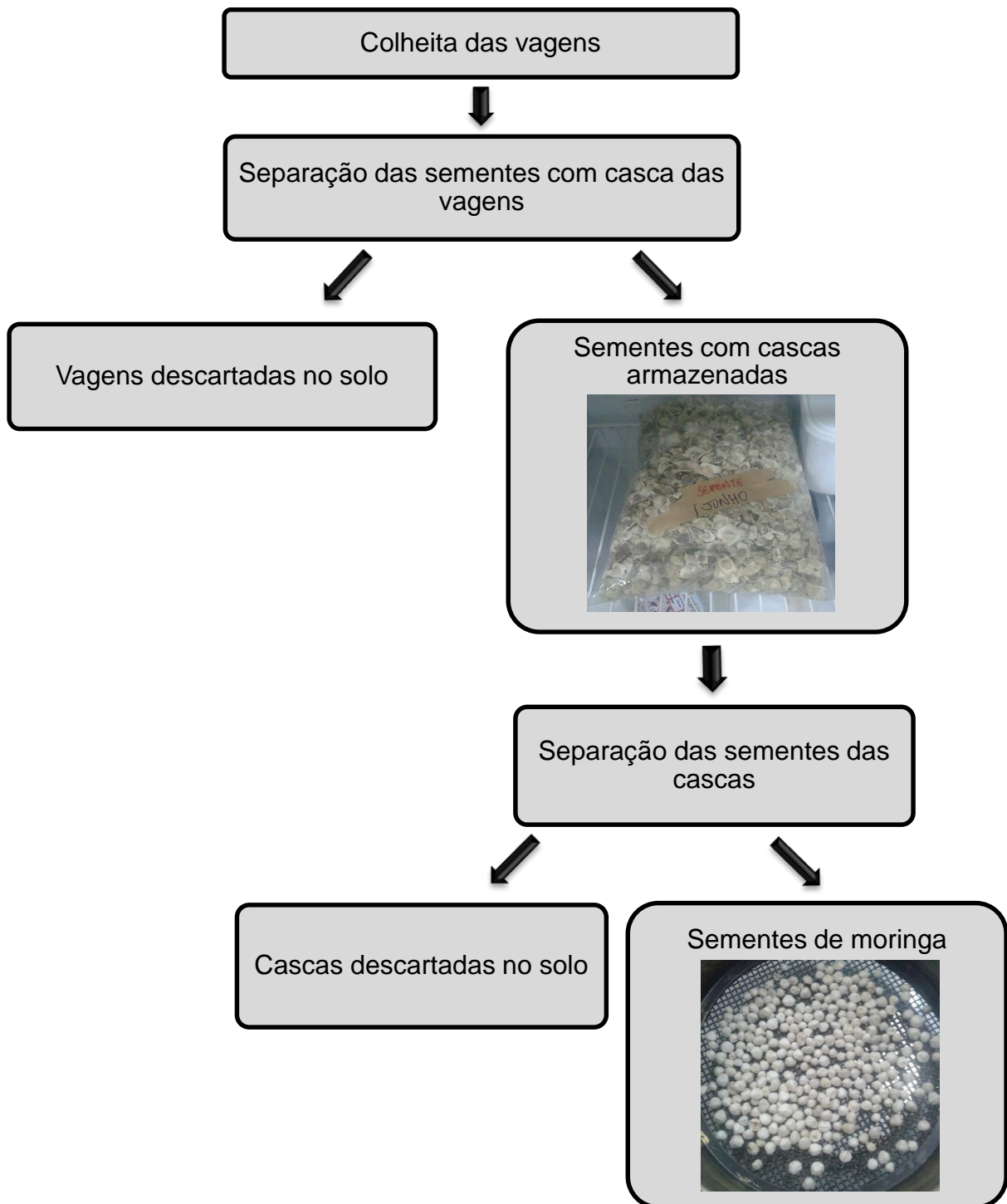
ZHAO, S.; ZHANG, D. A parametric study of supercritical carbon dioxide extraction of oil from Moringa oleifera seeds using a response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 9-17, 2013.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying technology**, v. 14, n. 10, p. 2225-2253, 1996.



**CAPÍTULO 7**

**APÊNDICES**

7.1 Fluxograma da preparação da matéria-prima.



## 7.2 Laudo da caracterização química da semente de moringa

	<b>Universidade Estadual de Maringá</b> <b>Centro de Ciências Exatas</b> <b>Departamento de Química</b>	
	<b>LABORATORIO DE ÁGUAS E ALIMENTOS</b> <b>Avenida Colombo, 5790 87020-900 Maringá-PR Fone / Fax ( 44 ) 3011-4389</b> <b>ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS – PRESTAÇÃO DE SERVIÇO Nº : 1291/2014-DQI</b>	
<b>INTERESSADO:</b> Fernanda Naiara de Almeida		
<b>ENDEREÇO:</b> Maringá – PR		
<b>DATA:</b> 18/06/2014		
<b>AMOSTRA:</b> Semente de Moringa Nova		

**RESULTADOS**

UMIDADE E SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS ( 105 °C ) : 7,11 por cento m/m  
( 7,10/7,09/7,14)

RESÍDUO MINERAL FIXO : 2,89 por cento m/m  
( 2,89/2,89/2,89)

EXTRATO ETÉREO: 36,28 por cento m/m  
( 36,35/36,26/36,23)

PROTEÍNA BRUTA ( N x 6,25 ) : 33,03 por cento m/m  
( 33,0/33,08/33,01)

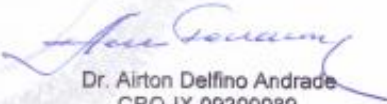
FIBRA BRUTA : 18,84 por cento m/m  
( 18,84/18,84/18,84)

CARBOIDRATOS TOTAIS ( Por Diferença ) : 1,85 por cento m/m

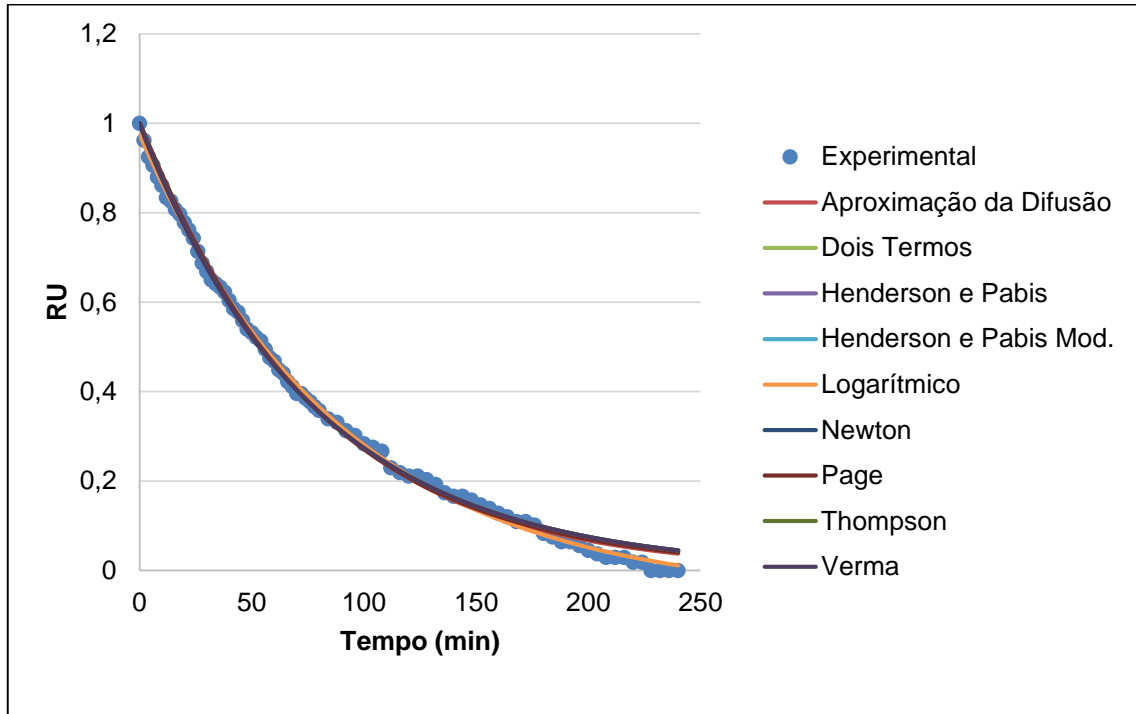
**OBSERVAÇÕES :**

- A amostra foi coletada pelo interessado;
- Os resultados referem – se somente a amostra entregue em nosso laboratório;
- Cálculos Efetuados em base úmida;
- Metodologia : AOAC 16ª Edição.

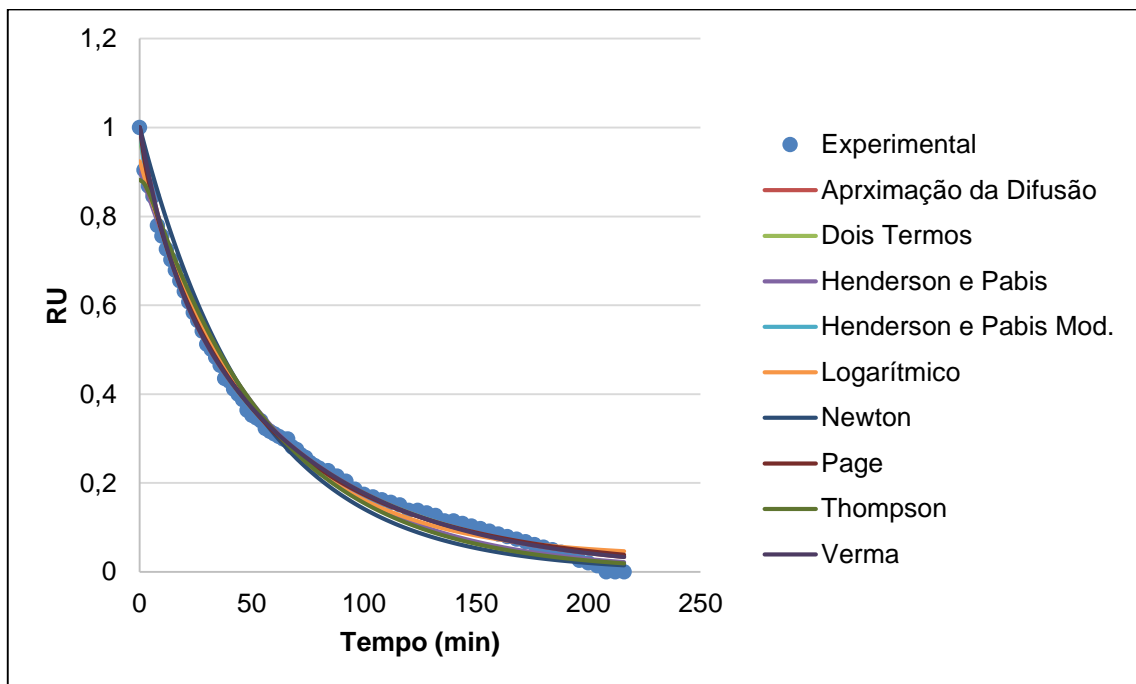
Maringá, 30 de Junho de 2014.

  
 Dr. Ailton Delfino Andrade  
 CRQ-IX 09200089  
 Químico Responsável

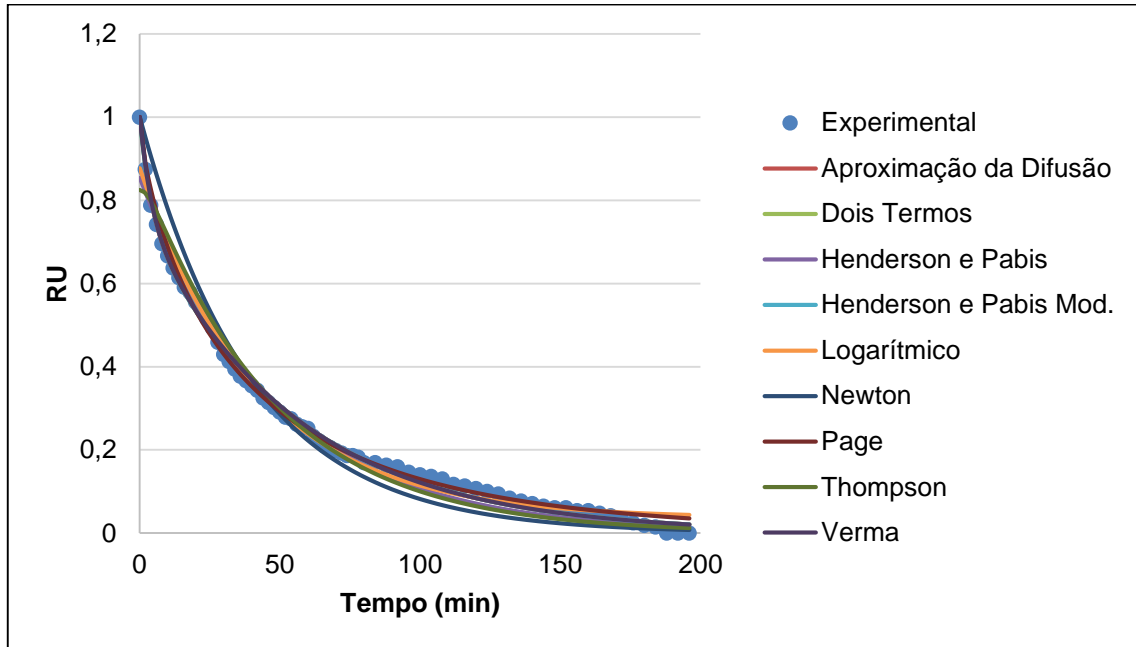
7.3 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa, com temperatura do ar de 40°C.



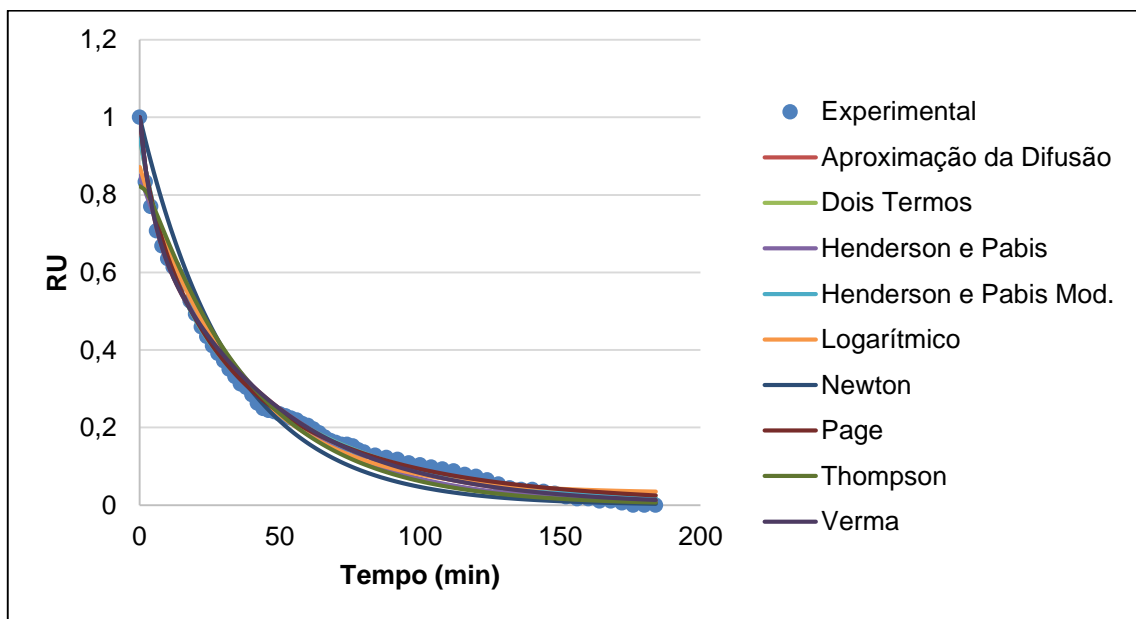
7.4 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 50°C.



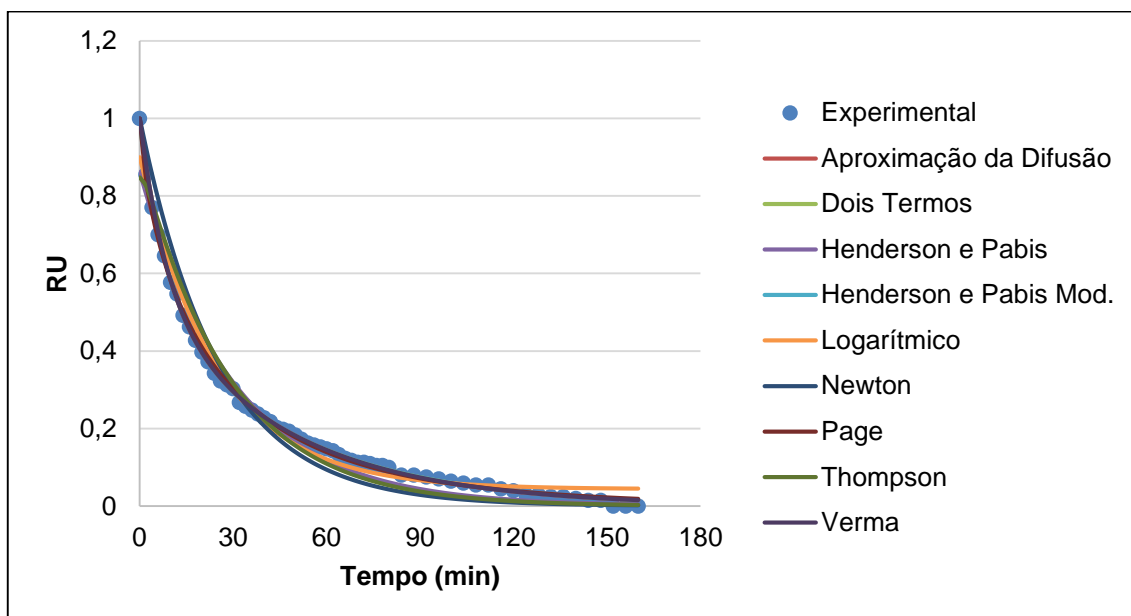
7.5 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 60°C.



7.6 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 70°C.



7.7 Modelos matemáticos ajustados para as curvas de secagem semente de moringa com temperatura do ar de 80°C.



7.8 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 40°C.

Modelos	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	RQMR	PE (%)
Aproximação da Difusão	0,9983	0,00028	0,016	12,23
Dois Termos	0,9980	0,00034	0,018	14,89
Henderson e Pabis	0,9980	0,00033	0,018	14,83
Henderson e Pabis Mod.	0,9980	0,00035	0,018	14,83
Logarítmico	0,9994	0,00011	0,010	5,36
Newton	0,9980	0,00033	0,018	14,69
Page	0,9982	0,00031	0,017	13,28
Thompson	0,9980	0,00033	0,018	14,81
Verna	0,9980	0,00034	0,018	14,84

7.9 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 50°C.

<b>Modelos</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>X<sup>2</sup></b>	<b>RQMR</b>	<b>PE (%)</b>
Aproximação da Difusão	0,9986	0,00019	0,0134	8,91
Dois Termos	0,9987	0,00017	0,0126	8,99
Henderson e Pabis	0,9957	0,00055	0,0232	12,15
Henderson e Pabis Mod.	0,9989	0,00015	0,0119	9,04
Logarítmico	0,9967	0,00042	0,0201	13,95
Newton	0,9893	0,00134	0,0364	17,77
Page	0,9986	0,00017	0,0130	10,01
Thompson	0,9939	0,00078	0,0275	13,77
Verna	0,9986	0,00019	0,0134	8,91

7.10 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 60°C.

<b>Modelos</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>X<sup>2</sup></b>	<b>RQMR</b>	<b>PE (%)</b>
Aproximação da Difusão	0,9980	0,00023	0,0148	9,70
Dois Termos	0,9980	0,00023	0,0148	9,66
Henderson e Pabis	0,9929	0,00078	0,0276	12,96
Henderson e Pabis Mod.	0,9980	0,00024	0,0148	9,66
Logarítmico	0,9947	0,00060	0,0239	13,41
Newton	0,9777	0,00241	0,0488	24,71
Page	0,9980	0,00022	0,0148	9,77
Thompson	0,9889	0,00122	0,0344	15,88
Verna	0,9980	0,00023	0,0148	9,70

7.11 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 70°C.

<b>Modelos</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>X<sup>2</sup></b>	<b>RQMR</b>	<b>PE (%)</b>
Aproximação da Difusão	0,9974	0,00029	0,0165	14,51
Dois Termos	0,9977	0,00026	0,0155	16,92
Henderson e Pabis	0,9921	0,00084	0,0286	16,21
Henderson e Pabis Mod.	0,9954	0,00027	0,0155	16,92
Logarítmico	0,9938	0,00067	0,0254	32,28
Newton	0,9773	0,00237	0,0483	27,43
Page	0,9979	0,00022	0,0146	23,70
Thompson	0,9880	0,00128	0,0352	18,98
Verna	0,9974	0,00029	0,0165	14,51

7.12 Análises estatísticas para os modelos ajustados para a temperatura do ar de secagem de 80°C.

<b>Modelos</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>X<sup>2</sup></b>	<b>RQMR</b>	<b>PE (%)</b>
Aproximação da Difusão	0,9994	0,00006	0,0074	5,09
Dois Termos	0,9995	0,00005	0,0070	5,17
Henderson e Pabis	0,9888	0,00114	0,0333	23,90
Henderson e Pabis Mod.	0,9995	0,00005	0,0070	5,17
Logarítmico	0,9932	0,00071	0,0259	22,63
Newton	0,9774	0,00227	0,0472	35,56
Page	0,9991	0,00009	0,0093	7,33
Thompson	0,9845	0,00158	0,0391	28,46
Verna	0,9994	0,00006	0,0074	5,09



7.13 Parâmetros para o modelo de Aproximação da difusão para cada temperatura do ar de secagem.

Temperatura (°C)	a	k	B
40	-29,1485	0,016743	0,995498
50	0,257189	0,074166	0,193319
60	0,227966	0,249211	0,074312
70	0,255584	0,235504	0,093453
80	0,448741	0,117608	0,189878

7.14 Parâmetros para o modelo de Verna para cada temperatura do ar de secagem.

Temperatura (°C)	a	k1	k2
40	0,003734	11,71	0,01293
50	0,257186	0,074167	0,01434
60	0,22796	0,249215	0,01852
70	0,255554	0,235572	0,02201
80	0,44873	0,11761	0,02233

7.15 Parâmetros para o modelo de Logarítmico para a temperatura do ar de secagem, a 40°C.

Temperatura (°C)	a	k	c
40	1,0354	0,01109	-0,0613