

## PERSPECTIVA DA UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA MANIÇOBA DO CEARÁ (*MANIHOT GLAZIOVII* MUELL. ARG.) NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Francisco Furtado Tavares Lins\*, Antonio Savio Gomes Magalhães, Luiz Eduardo Torres dos Santos, Maria Daliane Ferreira Barroso.

Universidade Estadual do Ceará (UECE) / Faculdade de Educação de Itapipoca (FACEDI) /  
Laboratório de Pesquisa em Química (LPQ-FACEDI) / Curso de Química / Itapipoca-CE.

### RESUMO

Nos dias atuais a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito, desta forma o biodiesel surgiu como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que seu uso emite menos poluentes atmosféricos. Através do seu efeito multiplicador, os biocombustíveis representarão no mercado uma nova etapa para a agroindústria, envolvendo óleos vegetais, álcool, biodiesel e mais os insumos e subprodutos da produção dos ésteres vegetais. Este trabalho verificou a perspectiva da produção de biodiesel derivado de óleo da Maniçoba do Ceará (*Manihot Glaziovii* Muell. Arg.) através da sua transesterificação pelas rotas metílica e etílica. O óleo foi extraído a partir dos métodos: a frio, refluxo e contínuo. As transesterificações metílicas e etílicas foram catalisadas com NaOH e KOH. Os ésteres obtidos foram identificados por RMN  $^1\text{H}$ . O rendimento das extrações foi de até 45% quando utilizou-se refluxo. A produção de biodiesel partindo da *Manihot glaziovii* Muell. Arg. apresentou rendimentos máximos de 72 e 81% para as rotas com etanol e metanol respectivamente, sendo uma alternativa para produção do biocombustível.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Transesterificação; Maniçoba do Ceará; Rotas metílicas e etílicas.

\*E-mail: [furtadolins@yahoo.com.br](mailto:furtadolins@yahoo.com.br)

## PERSPECTIVE OF THE USE OF MANIÇOBA OF CEARÀ OIL (*MANIHOT GLAZIOVII* MUELL. ARG.) IN BIODIESEL PRODUCTION

### ABSTRACT

At the present days, the demand for renewable fuels has increased, so the biodiesel emerged as an alternative to petroil and its derivatives due its production has a lower emission of atmospheric pollutants. This research investigated the prospect of derivative biodiesel production of Maniçoba of Ceará (*Manihot Glaziovii* Muell. Arg.) oils through transesterification by methylic and ethylic routes. The production of biodiesel from the (nome em italico) presented itself as a viable alternative, obtaining esters in good and moderated yields by those routes. The oil was extracted from the methods: cold, reflux and continuous. The methyl ethyl transesterification were catalyzed with NaOH and KOH. The esters obtained were identified by  $^1\text{H}$  NMR. The yield of extraction were up to 45% was used when reflux. The production of biodiesel from *Manihot glaziovii* Muell. Arg. has demonstrated maximum yields of 72 and 81% for the routes with methanol and ethanol respectively, implying in a potential alternative for the production of the biofuel.

**Keywords:** Biodiesel. Transesterification. Maniçoba do Ceará. Methylic and ethylic routes.

### INTRODUÇÃO

Atualmente a produção energética mundial provém em sua grande maioria de fontes não-renováveis, sobretudo de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) cujo esgotamento é previsto ainda nesse século. A alta demanda energética no mundo industrializado, bem como no setor doméstico e os problemas ambientais causados por estes combustíveis requerem estudos de desenvolvimento de energia renovável de fontes ilimitadas com menor impacto ambiental que os tradicionais combustíveis fósseis<sup>1</sup>. Para isso, o uso de biocombustíveis derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, também conhecidos como biodieseis, são vistos hoje como uma alternativa viável. O biodiesel é um combustível de

queima limpa, constituindo uma alternativa renovável que resolve dois problemas ambientais ao mesmo tempo: aproveita um resíduo aliviando os aterros sanitários e reduz a poluição atmosférica. Trata-se de uma fonte energética renovável que além de trazer benefícios ambientais, também possibilita a geração de empregos, tanto na fase de processamento, como promovendo o desenvolvimento da agricultura nas zonas rurais.<sup>2,3</sup>

Biodieseis são ésteres monoalquilados de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, através de um processo químico denominado transesterificação.<sup>4</sup> Segundo a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), biodiesel é um combustível constituído de ésteres de monoalquila de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais ou gordura animal.<sup>5</sup> Os óleos vegetais podem reagir quimicamente com um álcool (metanol ou etanol), para produzir ésteres. Esses ésteres quando usados como combustíveis levam o nome de biodiesel. O óleo vegetal é filtrado, processado com material alcalino para remover gorduras ácidas e depois misturado com um álcool e um catalisador ácido ou básico. Na reação formam-se, principalmente, ésteres monoalquilados (biodiesel) e glicerol, que são posteriormente separados.<sup>6</sup>

A transesterificação ou alcoolize é a transformação de um álcool para um éster. É uma reação reversível, porém a conversão pode ser acelerada na presença de um catalisador (ácidos fortes ou bases). Este processo é largamente usado para reduzir a alta viscosidade de triglicerídeos. Os catalisadores empregados na transesterificação de triglicerídeos são classificados em alcalinos,<sup>7</sup> ácidos,<sup>8</sup> enzimáticos,<sup>9</sup> e catalisadores heterogêneos,<sup>10</sup> sendo os catalisadores alcalinos como NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, KOH e KOCH<sub>3</sub> os mais empregados comercialmente.<sup>11</sup> Outros fatores que podem interferir na transesterificação de óleos vegetais são: presença de ácidos graxos livres, tipo de álcool, tempo de reação, temperatura, razão solvente/reagente e intensidade da agitação.<sup>12-14</sup>

Várias são as alternativas de cultivos com potencial agrônômico positivo que podem promover a inclusão da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel, levando em consideração as especificidades de cada região brasileira, sendo as oleaginosas de maior destaque: dendê, coco, babaçu, girassol, canola, mamona, pinhão manso e gergelim.<sup>15</sup>

As maniçobas são espécies nativas da família *Euphorbiaceae*, bastante difundidas no Nordeste brasileiro, aparecendo também nas regiões Centro Oeste até o Mato Grosso do Sul.

Existe uma grande variedade de espécies que recebem o nome vulgar de maniçoba ou “mandioca brava”, sendo as principais a maniçoba do Ceará (*Manihot glaziovii* Muell. Arg.), maniçoba do Piauí (*M. piauhyensis* Ule.) e maniçoba da Bahia (*M. dichotoma* Ule e *M. caerulescens* Pohl). Seus frutos pesam em média 2,4 g e contém três sementes com peso médio de 0,72 g cada. Assim, apenas 22 % do peso se refere à amêndoa, onde está concentrado todo óleo. Levando em conta esses dados, a amêndoa apresenta o teor aproximado de 52 % de óleo.<sup>16</sup> Seu cultivo acomoda até 10.000 plantas/ha, podendo-se estimar uma produção 1,7 toneladas de óleo/ha. O óleo da maniçobeira é composto dos ácidos graxos palmitico 8,5%, esteárico 1,3%, oléico 8,4%, linoléico 81,6% e linolênico 0,3%. Composição muito semelhante, quanto aos ácidos graxos, ao óleo das sementes da *Jatropha podagrica*, por seu alto teor de ácido linoléico (82%), e cujo aspecto é similar aos das sementes de *Ricinus* e *Jatropha*.<sup>17</sup>

As oleaginosas promissoras para a produção do biodiesel, devem ter avaliadas suas reais potencialidades técnicas e seus efeitos secundários como o aproveitamento dos seus subprodutos e em função desse diagnóstico, modelar essa produção, considerando as características da regionalização, como sazonalidade e escala periódica, para definição de qual tecnologia é aplicável, qual o tamanho das unidades produtoras e principalmente os aspectos relacionados à qualidade do biodiesel, fatores que implicam na sua aceitação pelo mercado.<sup>12</sup>

Com o presente estudo busca-se levantar dados que possibilite avaliar o potencial do óleo das sementes da maniçoba do Ceará como matéria prima na produção de biodiesel, com a finalidade de englobá-la dentro do conjunto de matérias primas aptas para produção de biodiesel.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, fez-se a extração do óleo da semente da maniçoba do Ceará a frio, na qual as sementes foram trituradas e postas em contato com hexano, suficiente para que as mesmas ficassem totalmente imersas. Após 24 horas a fase líquida é separada das sementes por filtração. Este processo é repetido duas vezes com a mesma fração de sementes. Na extração por refluxo, as sementes trituradas são postas num balão de destilação acoplado a um

condensador de refluxo. O sistema é aquecido sob refluxo por 4 horas. Em seguida a fase líquida é separada das sementes por filtração. No processo contínuo empregou-se um sistema soxhlet utilizando hexano como solvente. Este método de extração é um dos mais empregados em pesquisas científicas<sup>18</sup>. O processo de extração foi considerado finalizado quando o solvente permaneceu incolor na câmara de extração. Para os três processos, o hexano foi recuperado via evaporação sob pressão reduzida em sistema de rotaevaporação.

O óleo bruto foi tratado, submetendo-o a um processo de neutralização através de lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio 1mol/L, seguida de operação de secagem com a finalidade de obter o mínimo de umidade e acidez. As amostras dos óleos, bruto e tratado, foram analisadas para se verificar os índices de acidez, umidade e saponificação, seguindo as normas do Instituto Adolfo Lutz.<sup>19</sup>

Para a reação de transesterificação, adicionou-se a um balão reacional acoplado a um agitador mecânico e mantido em um banho aquecido (60°C) uma mistura do óleo de maniçoba tratado e o álcool (metanol ou etanol) na proporção de 1:6 respectivamente e 0,2 g da base sólida (NaOH ou KOH) para cada 10 g de óleo. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa em torno de 600 rpm por 1 hora. Decorrido esse tempo, transferiu-se a mistura reacional para um funil de decantação e deixou-se em repouso por 24 horas, sendo que neste período ocorre a formação de duas fases, a glicerina (mais densa) e a fase dos ésteres monoalquilados, a qual foi separada por decantação. Aos ésteres adicionou-se 7,0 mL de solução HCl 5 % (v/v), agitou-se e deixou-se em repouso por 30 minutos. Recolheu-se novamente a fase menos densa e lavou-se 2 vezes com 10 mL de água destilada. Após as lavagens adicionou-se aos ésteres sulfato de sódio anidro, filtrou-se, e desumificou-se a 110°C em uma estufa por 1 hora, obtendo-se os biodiesel com os respectivos rendimentos, calculados a partir da Equação 1, onde  $m$  é a massa do material após desumidificação e  $M$  a massa inicial do óleo empregada na transesterificação.

$$R (\%) = \frac{m}{M} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O óleo purificado e os produtos das transesterificações foram caracterizados por ressonância magnética de próton (RMN <sup>1</sup>H). Os espectros foram registrados em um espectrômetro Bruker DRX 500 MHz, operando a 500 MHz para hidrogênio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo vegetal das sementes da maniçoba foi extraído por três processos: à frio, por refluxo e contínua. Os teores de óleo obtidos por estes três processos encontram-se sumariados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Teores de óleo extraídos das sementes da maniçoba do Ceará via três processos.

Processos	A frio	Refluxo	Contínua
Teor de óleo (%)	30,8	45,0	43,9

Os dados contidos na Tabela 1 mostram que os rendimentos em relação ao percentual de óleo obtidos das sementes da maniçoba ficaram abaixo do esperado, quando comparados aos resultados obtidos por Peres, Freitas e Gazzone, os quais encontraram teores em torno de 52%.<sup>17</sup> Os valores abaixo de 52% obtidos no presente trabalho podem ser justificados pela umidade das sementes retida durante a coleta e estocagem. Em trabalho desenvolvido com sementes de *Annona diversifolia*, os autores encontraram um percentual de óleo de 21% após a extração e os mesmos consideraram o material adequado para transesterificação alcalina.<sup>20</sup> Com sementes de *Yucca aloifolia* Linn, pesquisadores conseguiram obter um material com 16% em óleo com características potenciais para produção de biodiesel.<sup>21</sup> Fazendo um paralelo entre os dados obtidos neste trabalho com os das literaturas supracitadas, pode-se inferir que a maniçoba do Ceará tem potencial como fonte de matéria prima para a produção do biodiesel,

Considerando a existência de um erro durante a determinação do teor de óleo, pode-se afirmar que os valores dos percentuais para os processos de extração via refluxo e contínuo estão próximos, desta forma acredita-se que o processo contínuo seja mais viável por eliminar a etapa de filtração.

### Análises dos óleos da maniçoba

As análises do óleo bruto e tratado foram realizadas segundo as normas da resolução 42 da ANP<sup>22</sup> e estão sumariadas na Tabela 2. Apenas foram analisados os índices de umidade, acidez e saponificação por serem estes parâmetros que mais influenciam na transesterificação do óleo.

**Tabela 2** – Índices de umidade, acidez e saponificação do óleo de maniçoba bruto e tratado.

Parâmetro (unidade)	Óleo Bruto	Óleo purificado	Padrões ANP
Índice de umidade (%)	6,38	2,85	5%
Índice de acidez (%)	1,11	1,11	3%
Índice de sap.(mgKOH/g)	234,4	156,7	150

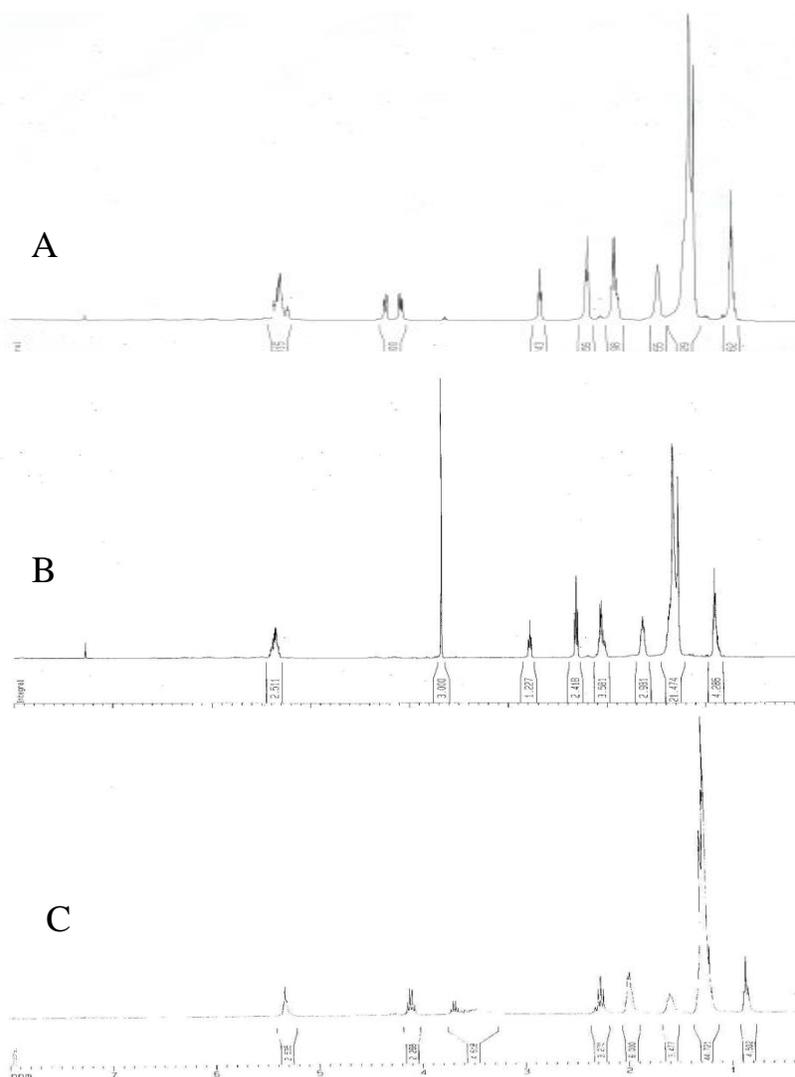
Os resultados mostram que para o óleo bruto apenas o índice de acidez encontra-se dentro do padrão da ANP que é de até 3%. Acredita-se que esses índices de umidades e saponificação estão fora dos padrões da ANP devido às irregularidades na estocagem das sementes.

Depois de submeter o óleo bruto ao processo de neutralização, através de lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio, e uma operação de secagem ou desumidificação, repetiu-se as análises de umidade, acidez e saponificação (Tabela 2) para verificar se os índices analisados se encontravam dentro dos padrões indicados como adequados para realizar a transesterificação do óleo com o mínimo de interferência no processo reacional.

Após o tratamento de purificação, neutralização e desumidificação, os parâmetros analisados, índice de umidade, acidez e saponificação, se enquadraram, dentro do erro experimental, nos padrões exigidos pela ANP, como pode ser visualizado na Tabela 2. Os resultados das análises físico-químicas do óleo de maniçoba do Ceará que foi submetido a tratamento, apontaram para viabilidade técnica da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

### Obtenção de biodiesel

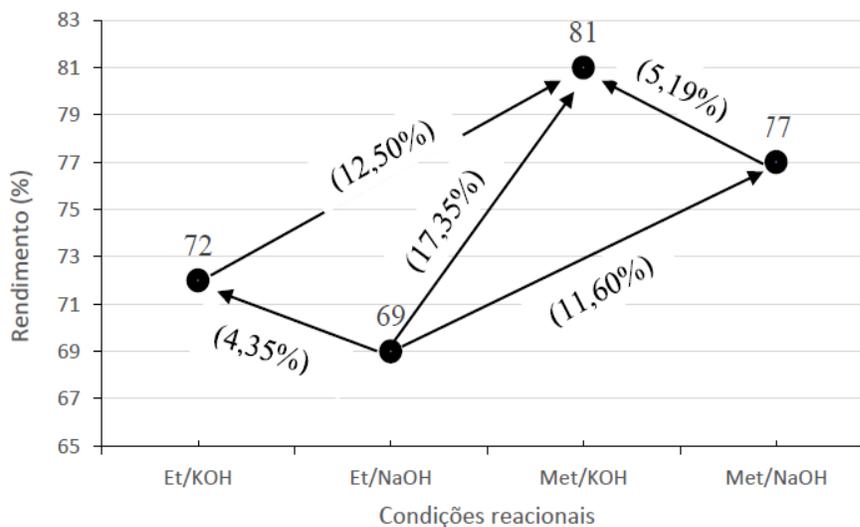
As reações de transesterificações foram confirmadas através da espectroscopia de ressonância magnética. Na Figura 1- B pode-se verificar a presença de um singleto em 3,67 ppm, pico característico aos prótons da metoxila e na Figura 1- C verifica-se a presença de um quarteto em 4.10 ppm, característico do grupo etoxi, o que não se observa na Figura 1-A, confirmando a presença dos ésteres metílicos e etílicos no biodiesel. Resultados semelhantes foram obtidos por Muhammad *et al.*<sup>23</sup>



**Figura 1.** Espectros de ressonância de próton RMN  $^1\text{H}$  : **A** – óleo da maniçoba purificado; **B** – produto da transesterificação do óleo com metanol; **C** – produto da transesterificação do óleo com etanol.

As transesterificações do óleo derivado da maniçoba purificado apresentaram bons rendimentos. A partir do gráfico da **Figura 2** observa-se um aumento no rendimento de 72 para 81% quando muda-se de um sistema etanol/KOH para metanol/KOH respectivamente. Saindo do sistema etanol/NaOH para metanol/NaOH há um aumento respectivamente de 69 para 77%. Em síntese verifica-se que os percentuais de aumentos nos rendimentos são muito próximos, quando variamos apenas um parâmetro, como o álcool ou a base. O maior aumento

observado foi obtido quando se varia de um sistema etanol/NaOH para metanol/KOH, obtendo-se um aumento de 17,35% no rendimento.



**Figura 2.** Gráfico da variação dos rendimentos das transesterificações em função dos parâmetros reacionais. Os valores em parênteses representam os percentuais de aumento entre um sistema e outro.

Os resultados também apontam que as rotas catalisadas com KOH mostraram-se mais eficientes em relação aos rendimentos reacionais e as rotas metílicas são favorecidas. O metanol e o etanol são usados com mais frequência, porém sabe-se que o metanol apresenta vantagens físicas e químicas como maior polaridade e cadeia mais curta em relação ao etanol, o que faz com que reaja mais eficientemente com triglicerídeos.<sup>24</sup> Os melhores rendimentos na presença da base forte KOH quando comparados com a base NaOH, podem ser justificados em função da primeira ser mais solúvel e conseqüentemente uma base mais forte.

## CONCLUSÕES

A obtenção de materiais oleaginosos a partir da maniçoba do Ceará (*Manihot glaziovii* Muell. Arg.) por três vias de extração, mostraram resultados que variaram de 30,8 a 45,0% quanto ao rendimento em óleo. Estes resultados preliminares credenciam a maniçoba do Ceará como uma planta com potencial para a produção de biodiesel, quando comparada a outras

oleaginosas já pesquisadas com este propósito. Os rendimentos das reações de transesterificação realizadas via catálise alcalina com KOH e NaOH e rotas metálicas e etílicas, mostraram valores que variaram de 69 a 81%, com predominância para as rotas metálicas catalisadas com KOH. Considerando estes bons rendimentos, e se a planta for cultivada de forma adequada, a maniçoba pode ser uma excelente fonte de renda para o povo do Nordeste do Brasil.

### **AGRADECIMENTOS**

À FUNCAP-CE pela bolsa concedida, ao CENAUREM pelas análises de RMN.

### **REFERÊNCIAS**

- [1] PANDEY, A.; Handbook of Plant-Based Biofuels. CRC Press, Boca Raton, Florida - USA. 2009.
- [2] PARENTE, E. J. S.; Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. 2003. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em 9 janeiro 2015.
- [3] TEIXEIRA, M. C.; TAQUI, D. S. G.; Vértices, 2010, 12(3), p. 17-40.
- [4] KNOTHE, G.; Journal of the American Oil Chemists Society, 2006, 10, 823 – 833.
- [5] ASTM - American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D 6751, Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, 2002.
- [6] GHESTI, G. F.; Quim. Nova, 2012, 35(1), 119-123.
- [7] MARTINS, M. I.; PIRES, R. F.; ALVES, M. J.; HORI, C. E.; REIS, M. H. M.; CARDOSO, V. L.; Chemical Engineering Transactions, 2013, 32, 817-822. DOI: 10.3303/CET1332137

- [8] YIJUN LIU, E. L.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G.; Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 5353-5363. CANAKCI, M.; GERPEN, J. V.; Transactions of the ASAE, 1999, 42(5): 1203-1210.
- [9] GHALY, A. E.; DAVE, D.; BROOKS, M. S.; BUDGE, S.; American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2010, 6 (2) 54-76.
- [10] LEE, H. V.; JUAN, J. C. J.; ABDULLAH, N. F. B.; NIZAH, R.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; Chemistry Central Journal, 2014, 8(30), 2-9.
- [11] MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2004, 1-21.
- [12] MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; Bioresour Technol, 1999, 289-293.
- [13] STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKAL, D. U.; Bioresource Technology, 2007, 98, 2688–2699.
- [14] MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; Transactions of the ASAE, 1998, 41(5), 1261-1264.
- [15] HOLANDA, A.; Biodiesel e Inclusão Social; Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicação (Cadernos de Altos Estudos), Brasília, DF, 2004.
- [16] PERES, J. R. R.; FREITAS Jr, E.; GAZZONI, D. L.; Revista de Política Agrícola, 2005, 5, 31-41.
- [17] TEIXEIRA, J. P. F.; Bragantina, 1987, 46(2), 431-434.

[18] ALVES, G. S.; OLIVEIRA, L. C. P.; PORTO, A. G.; SILVA, F. S.; SILVA, F. T. C.; NEVES, E.; Revista Hestia Citino – Ciência, Tecnologia, Inovação e Oportunidade , 2012, 2(3), 30.

[19] IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz. 4.ed. São Paulo-SP, 2008.

[20] REYES-TREJO, B.; GUERRA-RAMÍREZ, D.; HOLBER ZULETA-PRAD, H.; CUEVAS-SÁNCHEZ, J. A.; REYES, L.; REYES-CHUMACERO, A.; RODRÍGUEZ-SALAZAR, J. A.; Industrial Crops and Products, 2014, 52, 400– 404.

[21] NEHDI, I. A.; SBIHI, H. M.; MOKBLI, S.; RASHID, U.; AL-RESAYES, S. I.; Industrial Crops and Products, 2015, 69, 257–262.

[22] ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Brasília 2005. <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> Acessado em 30 de janeiro de 2015.

[23] TARIQ, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; KHALID, N.; KHAN, M. A.; Fuel Processing Technology, 2011, 92, 336–341.

[24] MA, F.; HANNA, A. M.; Bioresource Technology, 1999, 70, 1-15.