

ESTUDO E APLICAÇÃO DA AMÊNDOA DO TUNGUE (*Aleurites fordii*) NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Deisy Camila Golfetto¹, Renato André Zan², Nathália Vieira Barbosa³, Filomena Maria Minetto Brondani⁴, Dionatas Ulises de Oliveira Meneguetti⁵.

1. Química, Mestre em Agronomia.

2. Químico, Mestre em Química, Docente da Faculdade de Educação e Meio Ambiente (FAEMA).

3. Química, Mestre em Química, Docente da Faculdade de Educação e Meio Ambiente (FAEMA).

4. Química, Mestre em Biologia Experimental, Docente e Coordenador de Química da Faculdade de Educação e Meio Ambiente (FAEMA).

5. Biólogo, Mestre em Genética e Toxicologia Aplicada, Docente e Coordenador de Extensão da Faculdade de Educação e Meio Ambiente (FAEMA).

rzan@upf.br

RESUMO:

O biodiesel de tungue (*Aleurites fordii*) foi sintetizado por via metanólica. O biodiesel foi obtido pela transesterificação do óleo de tungue em metanol anidro, utilizando KOH como catalisador. Os produtos obtidos foram caracterizados por análise físico-química. Pode-se concluir que as propriedades do biodiesel (metanol) são muito semelhantes quando comparados com o óleo diesel.

Palavras – Chave: *Aleurites fordii*, Biodiesel e Transesterificação

ABSTRAT:

Biodiesel from tungue (*Aleurites fordii*) synthesized via methanolic route. Biodiesel was obtained by transesterification of tungue oil in anhydrous methanol, employing KOH as catalyst. The products obtained were characterized by physico-chemical analysis. It could be concluded that the properties of the biodiesel (methanolic) are very similar when compared with diesel oil.

Key-word: *Aleurites fordii*, Biodiesel e Transesterification

1. INTRODUÇÃO

Aleurites fordii Hemsl. e *A. montana* (Lour.) Wils., são duas

espécies que recebem o nome popular de tungue, pertencentes à família *Euphorbiaceae*, (LING *et*

Artigo/Article

al.,1995), as quais tem o objetivo de se extrair por prensagem ou com o uso de solventes, o seu óleo, o qual é denominado como “óleo de tungue” ou “óleo de madeira”, tendo como principal característica seu poder secativo, o qual é um dos produtos preliminares principais usados na indústria da laca, tendo muitas aplicações industriais, tais como: na manufatura dos vernizes, das resinas, do couro artificial, sendo aplicado nas pinturas artísticas, nas tintas industriais, na proteção da madeira, usado também para revestir recipiente para o alimento, as bebidas, e para os fios elétricos e outras superfícies metálicas como: no rádio, no radar, e na tecnologia do telefone, entre muitos outros (AZAM *et al.*, 2005).



Figura 1. Óleo de tungue (A) Óleo de Tungue; (B) Óleo de tungue seco.

Atualmente a utilização do óleo de tungue é o maior concorrente do óleo de linhaça. Esse óleo

também apresenta toxicidade em suas sementes através da toxialbulmina, causadora de náuseas, cólicas abdominais violentas, vômitos e diarreia, a seguir, sede intensa, secura das mucosas, letargia e desorientação. Nos casos mais graves, desidratação, midríase, taquicardia (OLIVEIRA *et al.*, 2003). O tungue é uma árvore originária da Ásia, tendo sua predominância na China. Hoje, o óleo de tungue é produzido em diversos países, particularmente na América do Sul, nos Estados Unidos e na África. (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

A palavra “Tung” significa na língua chinesa “coração”, nome inspirado no formato das folhas dessas plantas (GRUSZYNSKI, 2002).



Figura 2. Folhas da árvore de Tungue.

Artigo/Article

A *A. fordii* é a espécie cultivada na região colonial da Serra do Nordeste, no estado do Rio Grande do Sul (RS), a qual é mais adaptada ao clima frio, encontrado nesta região, tendo sua industrialização centralizada no município de Fagundes Varela, pela Indústria de óleos Varela. Em 1996 segundo IBGE, o Rio Grande do Sul obteve uma produção de 1.359 toneladas do produto, o que representou 98% da produção nacional. (GRUSZYNSKI, 2002), já em 2001 o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) registrou 591 toneladas do produto (IBGE, 2001).

As sementes de *A. fordii* possuem em torno de 33% de óleo. Esse óleo contém uma alta porcentagem de ácido oleosteárico, sendo o único óleo vegetal produzido comercialmente que possui esse componente, ao qual é atribuída a alta qualidade do tungue como óleo de secagem rápida (List & Horhammer *apud* Duke, 1983) afirmam que os teores de óleo na semente podem variar entre 30 e 40%, sendo esse composto por 75-80% de óleo alfa-esteárico, 15%

oleico, 4% palmítico e 1% ácido esteárico. Taninos, fitoesteróis e uma saponina tóxica também são encontrados (GRUSZYNSKI, 2002)

O tungue no RS é cultivado em áreas pouco produtivas (imprópria para culturas anuais), pois exige um solo pedregoso. A colheita é realizada à medida que os frutos, contendo de quatro a cinco sementes, caem no chão, pois sua maturação não é uniforme, sendo realizada manualmente. Antes da comercialização, os frutos devem atingir uma umidade de 30%, por isso são deixados secar a luz do sol em sacos plásticos. *A. fordii* é uma árvore que mede de 3 a 9 metros de altura com ramos robustos, glabros, com superfície lenticelada e folhas glabras, ovadas ou cordadas de 7 a 12 cm de comprimento. Suas flores aparecem antes das folhas, após o período de dormência hiberna, com pétalas brancas com estrias roxas de oito a dez estames (REITZ, 1988). Os frutos são do tipo drupóide, com pericarpo nitidamente diferenciado em epicarpo, mesocarpo e endocarpo. (BARROSO *et al.*, 1999).

Artigo/Article

1.1. Aspectos botânicos e agrônômicos de *Aleurites fordii* Hemsl

A. fordii é uma árvore caducifólia de 3 a 9 metros de altura com ramos robustos, glabros, com superfície lenticelada e folhas glabras, ovadas ou cordadas de 7 a 12 cm de comprimento. Suas flores aparecem antes das folhas, após o período de dormência hiberna, com pétalas brancas com estrias roxas de oito a dez estames (REITZ, 1988).

O comprimento das sementes de *A. fordii* têm entre 14 e 35 mm. O formato é próximo a triangular na sua seção transversal, com superfície convexa. A testa ou “casca” é espessa (1 a 5 mm) e o endosperma de cor creme. Podendo chegar a 880 µm, de comprimento das fibras da testa (GRUSZYNSKI, 2002).



Figura 3. Frutos de Tungue.

O tungue floresce em setembro e outubro no sul do Brasil, em ramos de crescimento da estação anterior. Seu desenvolvimento é propiciado em regiões com verões longos, quentes e com precipitação abundante (1.120 mm de chuva anual). Necessitando de 350 a 400 horas de frio (< 7,2°C) para a dormência hiberna. Essas árvores desenvolvem-se melhor em áreas de encosta bem drenadas, onde o risco de geada na primavera é reduzido, e em solo com valor de pH entre 6,0 a 6,5, tolerando entre 5,4 e 7,1. (DUKE 1988).

A propagação pode ser realizada por sementes ou enxertia. Em cultivos comerciais intensivos, como os existentes nos Estados Unidos da América, a produção é realizada com plantas enxertadas, com copa selecionada de plantas matrizes mais produtivas, e com porta-enxerto originário de mudas de um ano produzidas a partir de sementes de plantas também selecionadas para esse fim. Isso gera maior uniformidade no cultivo e na maturação, além de maior teor de óleo nos frutos. (DUKE, 1988).

Artigo/Article

O sistema de produção do tungue no RS difere do sistema norte-americano, nas propriedades da Serra Gaúcha, não há enxertia, muitas vezes a partir de plantas espontâneas, dos frutos que ficaram no chão sob as árvores de produção. As adubações não são feitas e o custo direto se resume aos serviços de roçada sob as árvores, à colheita e ao ensacamento para a pré-secagem. Por não ter adubação adequada a produção de frutos, e conseqüentemente de óleo se reduzem.

A planta de tungue apresenta resistência a pragas e moléstias nas condições ambientais do estado do Rio Grande do Sul e seu fruto é um produto de fácil armazenagem. O cultivo do tungue é perene de baixo custo de manutenção se comparado com a fruticultura. Essas características sugerem seu cultivo como alternativa de renda para grupos de pequenos produtores com dificuldade de inserção no mercado de produtos hortícolas, com solos impróprios para cultivos anuais e com disponibilidade de mão-de-obra. A sua produção pode ser enquadrada em um sistema sustentável de

agricultura, definida como "aquela agricultura que reconhece a natureza sistêmica da produção de alimentos, forragens e fibras, equilibrando, com eqüidade, preocupações relacionadas à saúde ambiental, justiça social e viabilidade econômica, entre os diferentes setores da população". Há, no entanto a necessidade de investimento na pesquisa de variedades mais produtivas e de aperfeiçoamento nas técnicas de cultivo (GRUSZYNSKI, 2002).

O presente estudo objetivou averiguar a aplicabilidade da amêndoa do tungue (*Aleurites fordii*) na produção do biodiesel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo de tungue (vegetal) utilizado foi adquirido nas Indústrias de Óleos Varela Ltda localizada na cidade de Fagundes Varela no estado do Rio Grande do Sul, Brasil tendo sido retirado do fundo do tanque onde estava armazenado. Foram recolhidos cinco litros de óleo, referente a produção de frutos da safra 2005.

2.1. Obtenção do biodiesel através do metanol

O processo utilizado para a realização do presente estudo inclui a extração do óleo, rotaevaporação, filtração e secagem do óleo vegetal usado, a mistura do álcool com o catalisador, a reação do óleo com a

mistura álcool/catalisador, separação da fase rica em ésteres e da fase rica em glicerina, lavagem do biodiesel (efetuada em sete etapas) e secagem do biodiesel, seguida de duas filtrações e por fim secagem com sulfato de magnésio anidro, (Figura 4).

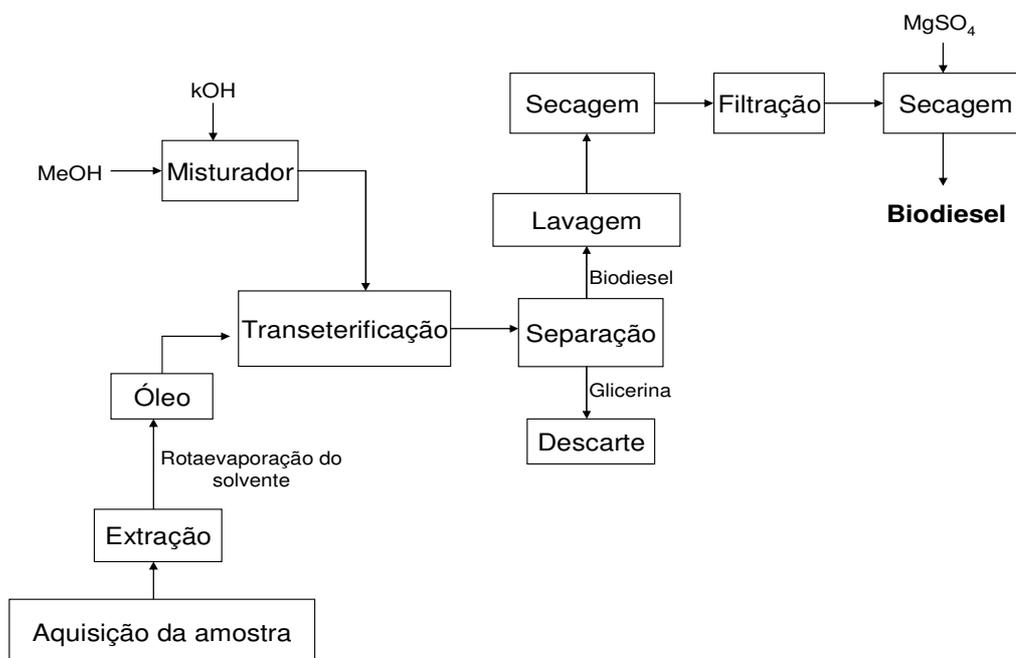


Figura 4. Esquema do procedimento utilizado para a produção de biodiesel.

Tal como mostra o esquema anterior a primeira etapa realizada neste processo foi coletar a amostra (frutos de tungue) para extrair o óleo, a qual foi realizada com sistema de soxhlet usando como extrator

hexano, após a extração foi utilizado o rotaevaporador com o objetivo de evaporar o hexano da amostra de óleo extraída. Este feito com intuito apenas de calcular o rendimento do óleo no fruto de tungue.

Artigo/Article

Com o óleo adquirido na Indústria Varela Ltda, foi utilizada uma amostra com medida conhecida de óleo, colocado sob um agitador magnético com aquecimento (utilizado entre os 60°C e 70°C) sob agitação magnética forte, tendo um termômetro como auxílio na temperatura, enquanto em outro béquer o catalisador (KOH), 1,5% em relação ao óleo foi dissolvido em metanol 25% em relação ao óleo. (PARENTE, 2003)

Após dissolução total do catalisador, a mistura catalisador/álcool foi adicionada ao óleo, sendo a reação efetuada durante 20 minutos, a uma temperatura entre os e os 60°C e 70°C.

No final da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde foi permitida a separação de fases, que ocorre enquanto a temperatura baixa desde a temperatura de reação até à temperatura ambiente. Ao fim de cerca de 30 minutos foi possível ver duas fases bem distintas: uma fase rica em metilésteres de ácidos graxos, menos densa e mais clara, e uma fase rica em glicerina, mais

densa e mais escura, sendo a mesma recolhida para um béquer (descarte).

O biodiesel, então sofreu um processo de lavagem. Este consistiu em oito lavagens consecutivas com ácido clorídrico e água destilada, novamente com água (10% do volume inicial do biodiesel).

O processo foi realizado utilizando apenas um funil de separação, o qual se encontrava o biodiesel após a separação da glicerina, sendo feito com agitação (chamada “turbilhão”).

Em seguida, deixou-se a mistura em repouso até existir uma separação de fases. Nesta etapa, assim como nas etapas seguintes, por vezes existem duas fases distintas. A fase superior é biodiesel, a segunda fase inferior é água de lavagem contendo glicerina, catalisador e metanol. Na primeira lavagem foi utilizada a solução e retirou-se a fase inferior, ou seja, a água de lavagem, deixando no funil a outra fase. Ao sair à água de lavagem foi medido o pH (utilizado fita pH), e consecutivamente nas outras sete lavagens também foi medido o pH até este atingir a

Artigo/Article

neutralização (pH=7). Sendo feito a primeira lavagem com a solução de ácido clorídrico o qual reage com os vestígios de catalisador (KOH) originando um sal (KCl) e água, facilmente removidos da fase de biodiesel.

Após a última lavagem, o biodiesel foi submetido a uma secagem deixando o biodiesel por 4 horas sob aquecimento a 110°C com temperatura controlada por termômetro.

Com o biodiesel seco foi filtrado e adicionado sulfato de magnésio anidro, essa mistura foi agitada durante 1 minuto e colocada em uma centrífuga por 10 minutos para a separação e utilizado o sobrenadante para as análises.

2.2. Caracterização do biodiesel como combustível

O combustível produzido foi submetido aos seguintes testes para caracterização e determinação da sua qualidade:

Densidade relação massa por volume; Viscosidade (viscosímetro de Hoppler); Índice de iodo pelo método de Wijs; Índice de acidez pelo

método titrimétrico; Umidade à 105°C; Sódio por fotometria de chama; Composição em metilésteres e composição em metilésteres por cromatografia gasosa; Cinzas sulfatadas; Índice de refração, sendo essas análises baseadas nas metodologias descritas em (AOCS, 1990) e (LUTZ,1985).

No presente trabalho, a cromatografia gasosa permitiu separar quantitativamente os metilésteres, calcular a percentagem dos mesmos existentes no combustível (FELIZARDO, 2003). A determinação foi efetuada num *Varian Star 3400CX Gas Chromatograph*, da *Varian Inc.*, as análises foram feitas em coluna CP Sil 8850m × 0,25 mm × 0,20 µm, pressão 11,5 psi, com programa de temperatura de 140° C (0 min), a 1° C/min até aos 185° C (0 min), injetor Split, 250 °C, detector 300 °C (FID), SPSIL 88, gas de arraste Hidrogênio UP e volume de injeção de 1 µL.

3. RESULTADOS

3.1. Extração do óleo

A extração foi efetuada em um sistema de soxhlet medido em

Artigo/Article

proveta 80 mL de hexano, pesado uma massa de 38,4934g. Este sistema ficou por 4 horas extraíndo o óleo de tungue. Após foi evaporado em rotaevaporador deixado esfriar em dessecador e pesado novamente.

3.2. Purificação do biodiesel

O biodiesel foi lavado inicialmente com uma solução de HCl e posteriormente água até atingir um pH igual a sete (8 lavagens). Para se obter um biodiesel com qualidade para a realização das análises físico-químicas foi efetuada uma purificação do mesmo através de uma filtração com um papel filtro de baixa porosidade.

3.3. Determinação da densidade massa por volume

O projeto de Norma para biodiesel, prEN14214, impõe que este combustível apresente uma densidade entre 0.860 e 0.900g. mL¹.

3.4. Viscosidade com viscosímetro de Hoppler

Cálculo da densidade da viscosidade foi de $\eta = 61,49 \text{ mm}^2/\text{s}$ e $\eta = 600 (2,233 - 0,88) \cdot 0,075750$.

3.5. Índice de iodo pelo método de Wijs

O índice de iodo no biodiesel foi de 131,82mg I/g de biodiesel.

3.6. Índice de acidez

$I_{\text{acidez}} = 0,26 \text{ mg NaOH/g}$.

$A_{\text{sol M}} (\%) = 0,47\%$

$A_{\text{oleico}} (\%) = 0,13\%$

3.7. Determinação da umidade

A umidade foi de $U_{\text{água}} = 0,0085\%$

3.8. Índice de Saponificação

O índice de saponização foi de $I_{\text{sapon}} = 56,04 \text{ mg KOH/g}$.

Artigo/Article

3.9. Determinação de sódio por fotometria de chama

O resultado obtido foi 1001,37mg/Kg. O limite imposto pelo projeto de Norma é 5mg/Kg. Na ANP é estabelecido um limite de 10mg/Kg.

3.10. Determinação de Metilésteres por cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi realizada no laboratório de Cromatografia da Universidade de Passo Fundo.

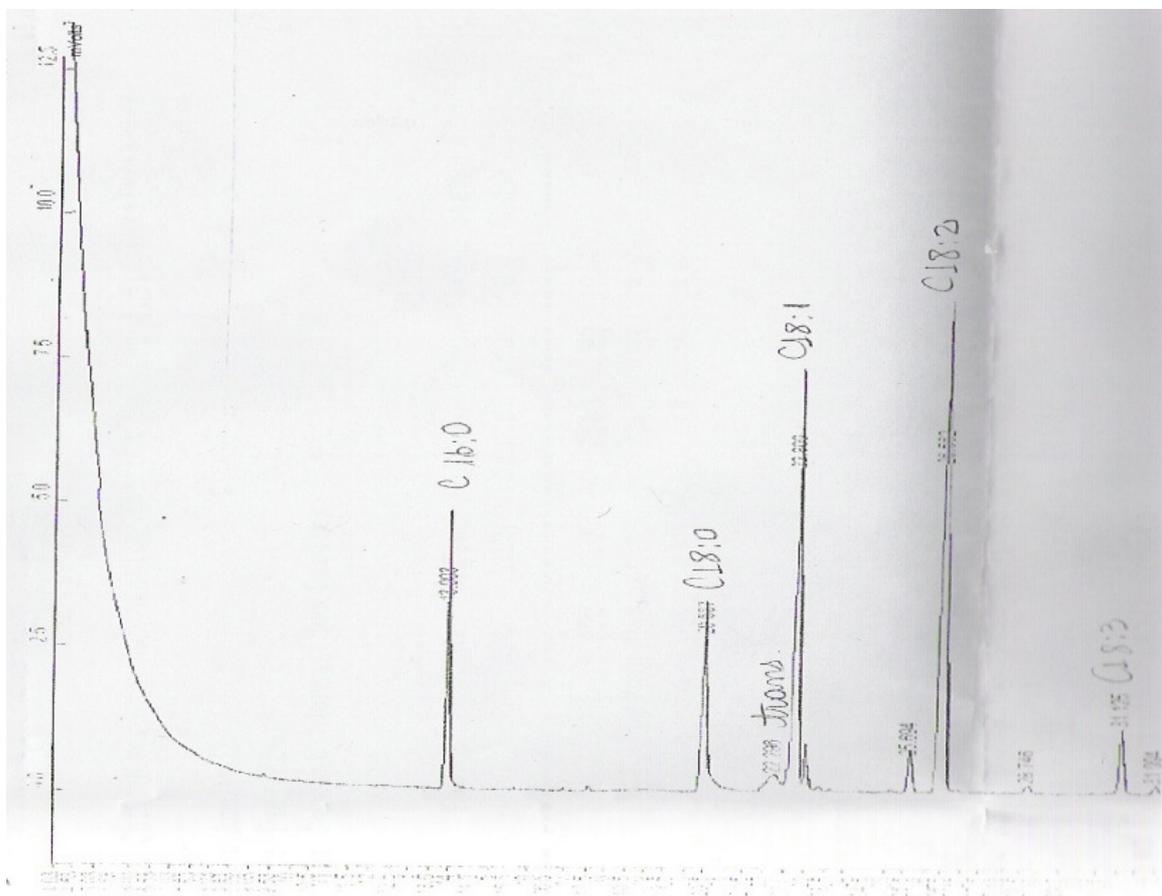


Figura 5. Cromatograma do biodiesel de Tungue.

Tabela 1. Composição do biodiesel de Tungue

Ácidos graxos	Composição dos ácidos graxos (%)
Palmítico	13,332
Esteárico	20,638
Oléico	30,946
Linoléico	30,029
Linolênico	1,489
Total	*96,434

*Houve identificação de 96,434 % pois o laboratório não disponibilizava de outros padrões para identificação das substâncias.

3.11. Índice de refração

O resultado do índice de refração foi de 1,4935.

3.13. Infravermelho

Os resultados foram os seguintes:

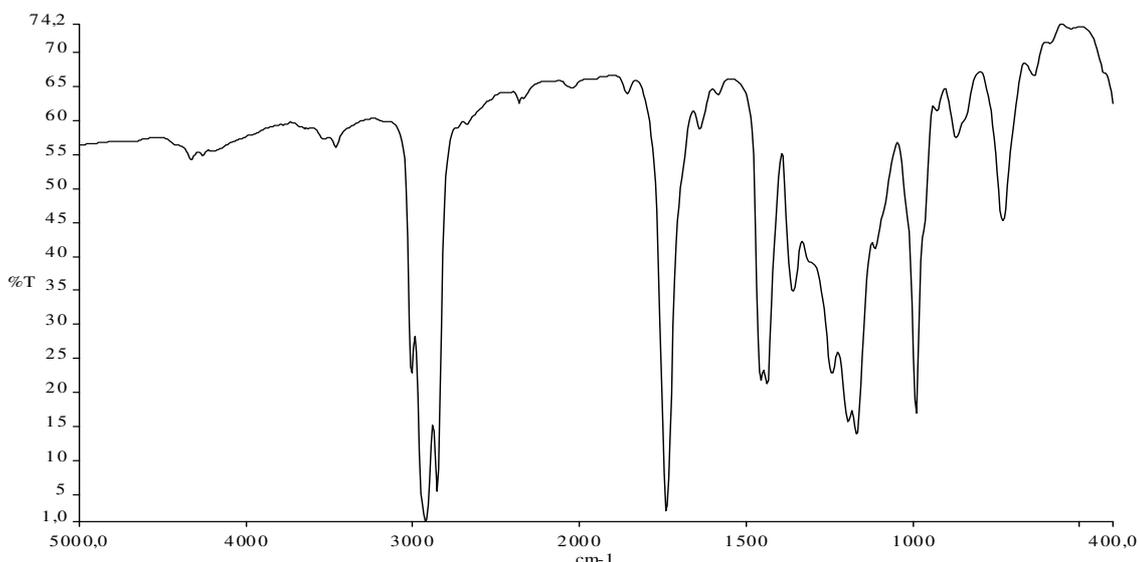


Figura 6. Infravermelho do biodiesel de tungue. Apresenta os seguintes sinais: Abaixo de 3000 até 2855 cm^{-1} - apresenta estiramento $\text{Csp}^3\text{-H}$; Em 725 cm^{-1} cadeia longa de CH_2 ; Em 1700 cm^{-1} Presença de ésteres.

Artigo/Article

Apresentando cadeia longa comprova que é um óleo fixo, pois seu peso molecular é alto, e os

ésteres os quais são necessários para a reação de transesterificação.

Tabela 8. Resultados comparativos com a ANP

Análises	Resultados	Limites ANP	ISO prEN14214
Densidade	0,88g.mL ⁻¹	--	0,860 a 0,900g.mL ⁻¹
Viscosidade			
	131, 82mg l/g de biodiesel		120mg l/g de biodiesel
Índice de Iodo		Anotar	
Índice de acidez	0,26 mg NaOH/g de biodiesel	0,80 mg NaOH/g de biodiesel	0.50 mg NaOH/g de biodiesel
Umidade	< 0,01%	0,050%	--
Índice de Saponificação	56,04 mg KOH/g.	--	--
Sódio	101,37mg.Kg ⁻¹	10mg.Kg ⁻¹	5mg/Kg
Índice de Refração	1,4935	--	--

Quando se analisa os resultados obtidos pelas análises realizadas no biodiesel obtido do tungue observa-se que ele comparado aos padrões da ANP, esta dentro dos padrões aceitáveis e se torna uma nova alternativa na produção de biodiesel, apesar de ser ele uma grande matéria prima na

indústria de tintas e seu valor agregado nessa indústria,

4. CONCLUSÃO

O fruto de tungue apresenta-se como uma alternativa para a produção de biodiesel viável para o

Artigo/Article

estado do Rio Grande do Sul, pois é facilmente adaptado ao clima frio, e a solos pedregosos, e seu plantio é bastante viável ao pequeno agricultor, além de ser uma planta perene, com médio prazo para começo de produtividade e longa produtividade dos frutos. Também apresenta um alto rendimento de óleo, sendo este óleo fixo, ou seja tem alto peso molecular.

O biodiesel do óleo de tungue encontra - se dentro das normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2006), exceto o sódio.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria de Qualidade, 2000.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>> Acesso em: 14 de abril de 2006.
2. AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. **Champaign, USA, 1990.**
3. AZAM, M.M., WARIS, A., NAHAR, N.M. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. **Science Direct**, 29, p. 293-302, October, 2005.
4. BARROSO, G. M., MORIM, M.P., PEIXOTO, A.L., ICHASO, C.L.F. **Frutos e sementes: morfologia aplicada à sistemática de dicotiledôneas.** Viçosa: Editora da Universidade Federal de Viçosa, 1999. 443 p.
5. DUKE, J.A., HANDBOOK, O.F., ENERGY., CROPS. Lafayette: Purdue University: Center for New . **Crops & Plant Production**, 1983.
6. FELIZARDO, M. G. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura.** Relatório (Estágio Conclusivo em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa ,2003.
7. GRUSZYNSKI, C. **Resíduo Agro-Industrial "Casca De Tungue" Como Componente De Substrato Para Plantas.** Dissertação (Mestre em Fitotecnia)- Faculdade de Agronomia, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2002.
8. IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e estatística.** Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/home/>> acesso em 20/08/2006.
9. LING, J., ZHANG, X., CHEN, Y. **The comparative wood anatomy of Vernicia fordii, Vernicia montana and Aleurites moluccana (Euphorbiaceae).** Beijing:College of Life Science, Peking University, 1995.

Artigo/Article

10. OLIVEIRA, R. B., GODOY, S. A.P., COSTA, F.B. **Plantas Tóxicas: conhecimento e preservação de acidentes**. Editora Holos. Ribeirão Preto- SP, p. 64, 2003.

11. PARENTE, E. J. S., BRANCO, P. T. Análise comparativa entre etanol e metanol visando utilização como coadjuvante químico na produção de biodiesel. In: **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Videoconferência, 2003.

12. REITZ, R. Flora Ilustrada Catarinense: **Euforbiáceas** (EUFO). Florianópolis, (1988).

13. SÁ FILHO, H. L. **Diagnóstico da Viabilidade Técnica de Utilização dos Óleos Vegetais Brasileiros como Combustível Lubrificantes**. Informativo INT, v.12, n.22, p.29-40, Maio/Ago, 1979.